



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE CIENCIAS



**ESTUDIO TEÓRICO DE PROPIEDADES MAGNÉTICAS  
EN [Pt,V] (Se,S)<sub>2</sub> Y EXPERIMENTACIÓN DE EFECTO  
KERR EN CoFeB**

TESIS

PARA OBTENER EL GRADO DE:

**MAESTRO EN CIENCIAS APLICADAS**

PRESENTA:

**GABRIEL ADONAÍ MARTÍNEZ ZEPEDA**

DIRECTOR DE TESIS:

**DR. RAÚL EDUARDO BALDERAS NAVARRO**

SAN LUIS POTOSÍ, S.L.P

AGOSTO 2021

# **Declaración de autoría**

Yo, Gabriel Adonaí Martínez Zepeda, estudiante del Posgrado en Ciencias Aplicadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, como autor de la tesis “Estudio teórico de propiedades magnéticas en [Pt,V] (Se,S)<sub>2</sub> y experimentación de efecto Kerr en CoFeB”, declaro que la tesis es una obra original, inédita, auténtica, personal, que se han citado las fuentes correspondientes y que en su ejecución se respetaron las disposiciones legales vigentes que protegen los derechos de autor y de propiedad intelectual e industrial. Las ideas, doctrinas, resultados y conclusiones a los que he llegado son de mi absoluta responsabilidad

# Resumen

En este trabajo se presenta un estudio teórico de propiedades magnéticas de cuatro materiales bidimensionales: PtSe<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>, VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub> por medio de técnicas de primeros principios. Los materiales basados con Platino (PtSe<sub>2</sub> y PtS<sub>2</sub>) son materiales no magnéticos pero que tienen un acople spin-órbita muy grande ( $\approx 230 \text{ meV}$ ) y los materiales basados en Vanadio (VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub>) son ferromagnéticos. Posteriormente, además, se estudian el efectos que tienen, tanto la aplicación de una deformación mecánica y la inclusión de una vacancia (Pt o V), en la actividad magnética de estos materiales.

Por el lado experimental, una de las herramientas mas utilizadas para estudiar las propiedades magnéticas de los materiales es el efecto Kerr magneto-óptico, el cual está correlacionado con los cambios en la luz reflejada por la actividad magnética de un material y que se refleja principalmente con los cambios en la polarización e intensidad de la luz. Este fenómeno es utilizado principalmente para obtener la histéresis del material ferromagnético y de la cual se puede medir la anisotropía magnética y los campos de cohesión, principalmente. Más aún, si el efecto Kerr se mide en función de la longitud de onda del haz incidente, éste provee información valiosa acerca de los efectos del campo magnético en la estructura electrónica del material.

Dado la motivación teórica y experimental mencionadas arriba, en este trabajo además, se presenta la implementación de un sistema de espectroscopía de efecto Kerr magneto-óptico en configuración longitudinal y se aplica en una película de CoFeB depositada en un substrato de SiO<sub>2</sub>.

# Abstract

In this work we present a theoretical study of some magnetic properties of four two-dimensional materials: PtSe<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>, VSe<sub>2</sub> and VS<sub>2</sub> by means of first-principles techniques. Platinum-based materials (PtSe<sub>2</sub> and PtS<sub>2</sub>) are nominally non-magnetic materials but exhibit a very large spin-orbit coupling ( $\approx 230 \text{ meV}$ ) whereas Vanadium-based materials (VSe<sub>2</sub> and VS<sub>2</sub>) are ferromagnetic. Subsequently, the effects of the application of a mechanical deformation and the inclusion of a vacancy (Pt or V) on the magnetic activity of these materials are also studied.

On the experimental side, the most employed experimental technique to study the magnetic properties of materials is the magneto-optical Kerr effect, which is correlated with the changes in the light reflected by the magnetic activity of a material and which is mainly reflected with the changes in the polarization and intensity of the light. This phenomenon is mainly used to measure the hysteresis of the ferromagnetic material and from which the magnetic anisotropy and the cohesive fields are retrieved. Furthermore, if the Kerr effect is measured as a function of the wavelength of the incident light beam, it provides valuable information about the effects of the magnetic field on the electronic structure of the material.

Given the theoretical and experimental motivations mentioned above, this work also presents the implementation of a magneto-optical Kerr effect spectroscopy system in longitudinal configuration and is applied to a CoFeB film deposited on a SiO<sub>2</sub> substrate.

# Agradecimientos

Para la elaboración de este trabajo agradezco al Dr. Raúl Balderas por permitirme trabajar en su laboratorio y por sus consejos y correcciones a este trabajo. Al Dr. Jorge Puebla por la muestra utilizada en el trabajo experimental y por sus comentarios sobre las simulaciones. Al Dr. Miguel Lastras pro facilitarnos el equipo de cómputo de su laboratorio. Al Dr. Francisco Rocha por sus comentarios acerca del efecto Kerr. Al M.C. Óscar Ruiz por sus comentarios sobre las simulaciones y al manejo del sistema operativo Ubuntu. A los sinodales de este trabajo por sus comentarios. Y por último al Sr. Ezequiel Ontiveros por su apoyo técnico que fue decisivo en el desarrollo de este trabajo.

Agradezco al CONACYT por el apoyo económico durante este trabajo.

# Índice general

<b>Resumen</b>	<b>III</b>
<b>Abstract</b>	<b>IV</b>
<b>Agradecimientos</b>	<b>v</b>
<b>Índice de figuras</b>	<b>ix</b>
<b>Introducción</b>	<b>1</b>
<b>1. Teoría funcional de la densidad</b>	<b>3</b>
1.1. Introducción a la teoría funcional de la densidad . . . . .	3
1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn . . . . .	9
1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham . . . . .	12
1.3.1. Evaluación no auto consistente . . . . .	16
1.4. Funcional de intercambio y correlación ( $E_{XC}$ ) . . . . .	16
1.4.1. Propiedades del funcional $E_{XC}$ exacto . . . . .	16
1.5. Formalismo en el espacio K . . . . .	21
1.6. Cálculo de la Fuerza . . . . .	24
1.6.1. El teorema de Hellman-Feynman . . . . .	24
1.6.2. Cálculo auto consistente de fuerzas . . . . .	25
1.7. Pseudopotenciales . . . . .	28
1.7.1. Introducción a los pseudopotenciales . . . . .	28
1.7.2. Pseudopotenciales atómicos . . . . .	30
1.7.3. Método PAW . . . . .	33

<b>2. Efecto Kerr magneto-óptico</b>	<b>35</b>
2.1. Introducción al efecto Kerr magneto-óptico . . . . .	35
2.2. Efecto Kerr longitudinal . . . . .	38
<b>3. Métodos Computacionales y Experimentales</b>	<b>39</b>
3.1. Métodos computacionales . . . . .	39
3.1.1. Supercelda . . . . .	39
3.1.2. Detalles computacionales . . . . .	40
3.2. Métodos experimentales . . . . .	45
3.2.1. Montaje experimental . . . . .	45
3.2.2. Análisis de los datos experimentales . . . . .	47
3.2.3. Muestras . . . . .	48
<b>4. Resultados de simulaciones</b>	<b>50</b>
4.1. Análisis de materiales sin defectos . . . . .	50
4.1.1. PtSe <sub>2</sub> . . . . .	50
4.1.2. PtS <sub>2</sub> . . . . .	53
4.1.3. VSe <sub>2</sub> . . . . .	55
4.1.4. VS <sub>2</sub> . . . . .	59
4.2. Análisis de la introducción de una vacancia de metal de transición . . . . .	63
4.2.1. Vacancia de Platino en PtSe <sub>2</sub> y PtS <sub>2</sub> . . . . .	64
4.2.2. Vacancia de Vanadio en VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> . . . . .	72
4.3. Estudio del efecto de las deformaciones en la magnetización . . . . .	82
4.3.1. Efecto en VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> . . . . .	82
4.3.2. Efecto de una vacancia de Platino en PtSe <sub>2</sub> y PtS <sub>2</sub> . . . . .	91
<b>5. Resultados experimentales</b>	<b>103</b>
5.1. Histéresis en la medición de rotación y elipticidad Kerr en una muestra de CoFeB . . . . .	103
5.2. Medición de espectro de efecto Kerr magneto-óptico . . . . .	105
<b>6. Conclusiones</b>	<b>107</b>

<b>A. Correcciones relativistas</b>	<b>110</b>
A.1. Componentes relativistas y no relativistas . . . . .	114
A.2. Tratamiento de las correcciones relativistas . . . . .	116
<b>B. Análisis óptico con matrices de Jones</b>	<b>119</b>
<b>C. Programas de control del sistema de espectroscopía Kerr</b>	<b>122</b>
C.1. Adquisición continua . . . . .	122
C.2. Programa para medición de histéresis . . . . .	123
C.3. Programa para adquirir el espectro Kerr . . . . .	124
<b>D. Programas para obtener el ángulo y la elipticidad Kerr</b>	<b>126</b>
D.1. Programa utilizado para obtener las histéresis . . . . .	126
D.2. programa utilizado para obtener el espectro Kerr . . . . .	128
<b>Bibliografía</b>	<b>132</b>

# Índice de figuras

1.1.	Perspectiva de la teoría Funcional de la Densidad. . . . .	10
1.2.	Primer teorema de Hohenberg-Kohn . . . . .	11
1.3.	Diagrama de evaluación auto consistente . . . . .	15
1.4.	Mapeo espacio recíproco . . . . .	23
1.5.	Cálculo auto consistente de fuerzas. . . . .	27
2.1.	Configuraciones de Efecto Kerr magneto-óptico. . . . .	36
3.1.	Supercelda de los materiales estudiados . . . . .	40
3.2.	Estructura de la supercelda. . . . .	41
3.3.	Deformaciones estudiadas. . . . .	43
3.4.	Puntos especiales en la zona de Brillouin. . . . .	44
3.5.	Montaje experimental de espectroscopía de efecto kerr magneto-óptico.	46
3.6.	Gráficas de $\Psi$ y $\Delta$ del beamsplitter a $70^\circ$ . . . . .	48
3.7.	Gráficas de $\Psi$ y $\Delta$ del beamsplitter a $70^\circ$ . . . . .	49
4.1.	Vista de la supercelda de $\text{PtSe}_2$ . . . . .	51
4.2.	Diagrama de bandas y densidad de estados de la celda unitaria del $\text{PtSe}_2$ . .	52
4.3.	Distribución de orbitales $d$ y $p$ del Platino y Selenio respectivamente el ep $\text{PtSe}_2$ . . . . .	53
4.4.	Diagrama de bandas y densidad de estados de la celda unitaria del $\text{PtS}_2$ . .	55
4.5.	Distribución de orbitales $d$ y $p$ del Platino y Selenio respectivamente el ep $\text{PtS}_2$ . . . . .	56
4.6.	Diagrama de bandas y densidad de estados de la celda unitaria del $\text{VSe}_2$ . .	57
4.7.	Densidad de estados proyectada de los orbitales $d$ del vanadio en $\text{VSe}_2$ . .	58

4.8. Densidad de estados proyectada de los orbitales <i>p</i> del Selenio en VSe <sub>2</sub> . . . . .	59
4.9. Distribución de spin en VSe <sub>2</sub> . . . . .	59
4.10. Diagrama de bandas y densidad de estados de la celda unitaria del VS <sub>2</sub> . . . . .	61
4.11. Densidad de estados proyectada de los orbitales <i>d</i> del Vanadio en el VS <sub>2</sub> . . . . .	62
4.12. Densidad de estados proyectada de los orbitales <i>p</i> del Azufre en el VS <sub>2</sub> . . . . .	63
4.13. Densidad de spin en el VS <sub>2</sub> . . . . .	63
4.14. Superceldas de PtSe <sub>2</sub> y PtS <sub>2</sub> con vacancia de Platino. . . . .	64
4.15. Distribución de carga en alrededor de la vacancia de platino en PtSe <sub>2</sub> y PtSe <sub>2</sub> . . . . .	65
4.16. Diagrama de bandas y densidad de estados del PtSe <sub>2</sub> con vacancia de Platino y efecto spin-órbita. . . . .	66
4.17. Diagrama de bandas y densidad de estados del PtSe <sub>2</sub> con vacancia de Platino. . . . .	67
4.18. densidad de estados proyectado en el orbital <i>p</i> del átomo de Selenio en el PtSe <sub>2</sub> con vacancia de Platino. . . . .	67
4.19. densidad de estados proyectado del orbital <i>d</i> del Platino en el PtSe <sub>2</sub> con vacancia de Platino. . . . .	68
4.20. Diagrama de bandas y densidad de estados incluyendo el efecto de spin-órbita en PtS <sub>2</sub> con una vacancia de Platino . . . . .	69
4.21. Diagrama de bandas y densidad de estados del PtS <sub>2</sub> con una vacancia de Platino. . . . .	69
4.22. Densidad de estados proyectada en los orbitales <i>p</i> del átomo de Azufre en el PtS <sub>2</sub> con una vacancia de Platino. . . . .	70
4.23. Densidad de estados proyectada en los orbitales <i>p</i> del átomo de Azufre vecino a la vacancia en el PtS <sub>2</sub> con una vacancia de Platino. . . . .	71
4.24. Densidad de estados proyectada en los orbitales <i>d</i> del átomo de Platino en el PtS <sub>2</sub> con una vacancia de Platino. . . . .	71
4.25. Iso superficies de la densidad de carga y de spin en el PtSe <sub>2</sub> con vacancia de Platino. . . . .	72
4.26. Iso superficies de la densidad de carga y de spin en el PtS <sub>2</sub> con vacancia de Platino. . . . .	73
4.27. Superceldas de VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> con vacancia de vanadio. . . . .	73
4.28. densidad de carga en el VSe <sub>2</sub> yVS <sub>2</sub> . . . . .	74

4.29. Diagrama de bandas y densidad de estados con el efecto spin-órbita del VSe <sub>2</sub> con vacancia de Vanadio. . . . .	75
4.30. Distribución de los orbitales de los átomos en el diagrama de bandas del VSe <sub>2</sub> con vancacia de Vanadio. . . . .	75
4.31. diagrama de bandas y densidad de estados del VSe <sub>2</sub> con vacancia de Vanadio. . . . .	76
4.32. densidad de estados parcial de los orbitales <i>p</i> del átomo de Selenio en VSe <sub>2</sub> con vacancia de vanadio . . . . .	77
4.33. densidad de estados parcial de los orbitales <i>p</i> del átomo de Selenio vecino a la vacancia en VSe <sub>2</sub> con vacancia de vanadio . . . . .	77
4.34. densidad de estados parcial de los orbitales <i>d</i> del átomo de vanadio en VSe <sub>2</sub> con vacancia de vanadio . . . . .	78
4.35. Distribución de los orbitales de los átomos en el diagrama de bandas del VS <sub>2</sub> con vancacia de Vanadio . . . . .	79
4.36. Diagrama de bandas y densidad de estados en el VS <sub>2</sub> con vacancia de Vanadio . . . . .	79
4.37. Densidad de estados proyectada en los orbitales <i>d</i> del Vanadio en VS <sub>2</sub> con vacancia de Vanadio. . . . .	80
4.38. Densidad de estados proyectada en los orbitales <i>p</i> del Azufre en VS <sub>2</sub> con vancacia de Vanadio . . . . .	81
4.39. Densidad de estados proyectada en los orbitales <i>p</i> del Azufre vecino de la vacancia en VS <sub>2</sub> con vancacia de Vanadio . . . . .	82
4.40. Densidad de electrones en el VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> con vacancia de Vanadio. . . . .	82
4.41. Densidad de spin en el VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> con vacancia de Vanadio. . . . .	83
4.42. Magnetización del VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> en función de una deformación isotrópica.	84
4.43. Distancias entre átomos VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> utilizados para el estudio de una deformación isotrópica . . . . .	85
4.44. Cambio en la distancia entre átomos de Selenio o Azufre y Vanadio en VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> en función de una deformación isotrópica . . . . .	86
4.45. Cambio en la distancia entre átomos de Selenio o Azufre en VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> en función de una deformación isotrópica. . . . .	87
4.46. magnetización del VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> bajo una deformación anisotrópica. . . . .	88

4.47. Distancias entre átomos VSe <sub>2</sub> y VS <sub>2</sub> utilizados para el estudio de una deformación anisotrópica. . . . .	89
4.48. Comparación del cambio en la distancia entre átomos de vanadio bajo una deformación isotrópica y otra anisotrópica. . . . .	89
4.49. variación de las distancias entre átomos de Selenio en el VSe <sub>2</sub> y de Azufre en VS <sub>2</sub> . . . . .	90
4.50. variación de las distancias entre átomos de Selenio en el VSe <sub>2</sub> y de Azufre en VS <sub>2</sub> . . . . .	92
4.51. magnetización del átomo de vanadio y selenio o Azufre en el VSe <sub>2</sub> (4.51(a)) y VS <sub>2</sub> (4.51(b)) bajo una deformación anisotrópica. . . . .	93
4.52. magnetización del átomo de vanadio y selenio o Azufre en el VSe <sub>2</sub> (4.52(a)) y VS <sub>2</sub> (4.52(b)) bajo una deformación isotrópica. . . . .	94
4.53. Magnetización en función de una deformación isotrópica en PtSe <sub>2</sub> y PtS <sub>2</sub> con una vacancia de Platino . . . . .	95
4.54. Distancias entre átomos que se utilizan para estudiar una desinformación isotrópica, las esferas grises representan los átomos de Platino y las amarillas a átomos de Selenio o azufre. . . . .	96
4.55. Comparación del cambio entre átomos de Selenio en el PtSe <sub>2</sub> (4.55(a)) y de Azufre en PtS <sub>2</sub> (4.55(b).) . . . . .	97
4.56. Magnetización en función de una deformación isotrópica en PtSe <sub>2</sub> y PtS <sub>2</sub> con una vacancia de Platino . . . . .	98
4.57. Distancias entre átomos que se utilizan para estudiar una desinformación anisotrópica, las esferas grises representan los átomos de Platino y las amarillas a átomos de Selenio o azufre. . . . .	99
4.58. Comparación del cambio entre átomos de Selenio en el PtSe <sub>2</sub> (4.58(a)) y de Azufre en PtS <sub>2</sub> (4.58(b) )en una deformación anisotrópica. . . . .	100
4.59. magnetización correspondiente a cada átomo de PtSe <sub>2</sub> yPtS <sub>2</sub> sujetos a una deformación isotrópica . . . . .	101
4.60. magnetización correspondiente a cada átomo de PtSe <sub>2</sub> yPtS <sub>2</sub> de una deformación anisotrópica . . . . .	102
5.1. Hitéresis de $\theta_k$ y $\eta_k$ en CoFeB . . . . .	104
5.2. Espectro de efecto Kerr magneto-óptico . . . . .	105

5.3. Diferencia de mediciones de $\theta_k$ y $\eta_k$ . . . . .	106
C.1. Interfaz gráfica del software utilizado para verificar la señal. . . . .	122
C.2. Interfaz gráfica del software utilizado para obtener la histéresis. . . . .	123
C.3. Interfaz gráfica del software utilizado para obtener el espectro de efecto Kerr. . . . .	124

# Índice de tablas

3.1. Valores de la energía de corte y mapeo de Monkhorst-Pack. . . . .	42
4.1. Comparación de parámetros estructurales del PtSe <sub>2</sub> . . . . .	50
4.2. Comparación de parámetros estructurales del PtS <sub>2</sub> . . . . .	54
4.3. Comparación de parámetros estructurales del VSe <sub>2</sub> . . . . .	56
4.4. Comparación de parámetros estructurales del VS <sub>2</sub> . . . . .	60

# Introducción

Los procesos físicos basados en el spin representan una parte fundamental en el estudio de la materia condensada y, aunque existen todavía algunas cuestiones que no han sido explicadas satisfactoriamente, como el acople spin-órbita, la interacción fotón-spin, el ordenamiento de spines en bajas dimensiones [1], entre otros, se ha planteado la spintrónica como el estudio interdisciplinario de dispositivos que funcionan en base a estos fenómenos y que puedan ser utilizados en dispositivos para el guardado y procesado digital de la información así como en el desarrollo de nuevos dispositivos que no generan exceso de calor debido a que no se basan en un transporte de carga [2].

Es importante mencionar a las excitaciones colectivas de los spines llamadas ondas de spin [3], cuya cuantización se le conoce como magnón [4]. Dichas ondas se pueden propagar en un material anti- o ferromagnético y esencialmente se deben a la precesión del momento magnético cuya frecuencia se encuentra en el rango de las microondas y por este motivo pueden ser utilizados en el procesamiento de señales [4].

Desde el descubrimiento del grafeno en el 2004 [5], han aparecido distintos materiales bidimensionales con propiedades interesantes dado al confinamiento de su estructura de bandas, por lo cual es de gran interés poder desarrollar dispositivos spintrónicos o magnónicos en base a éstos [1]. Una familia de estos materiales son los denominados dicalcogenuros de metales de transición (TMDs, por sus siglas en inglés) [6], los cuales se basan en la fórmula  $MX_2$ , en donde M representa al metal de transición y X al calcógeno. Estos materiales tienen una estructura hexagonal u octaedral y su celda unitaria se puede considerar como una tricapa formada por una de metales de transición colocada entre dos capas de calcógenos [6]. Dichos materiales tienen como principal característica que

algunos presentan una brecha prohibida cuando se tiene una monocapa; además exhibir un fuerte efecto de acople spin-órbita, por lo cual los hace muy atractivos para aplicaciones para spintrónica y magnónica [7, 1]. Por lo normal estos materiales son no magnéticos, aunque es posible inducir un momento magnético por medio de defectos [7].

Una de las técnicas experimentales mas utilizadas para estudiar las propiedades magnéticas de los materiales es el efecto Kerr magneto-óptico, el cual está relacionado con los cambios en la luz reflejada por un material magnético y que se refleja principalmente con los cambios en la polarización e intensidad de la luz [8]. Este fenómeno es utilizado para obtener la histéresis del material ferromagnético y de la cual se puede medir la anisotropía magnética y los campos de cohesión, principalmente [9]. Más aún, si el efecto Kerr se mide en función de la longitud de onda del haz incidente, éste provee información valiosa acerca de los efectos del campo magnético en la estructura electrónica del material [8].

En el presente trabajo se estudiarán las propiedades magnéticas de cuatro materiales bidimensionales: PtSe<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>, VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub> por medio de técnicas de primeros principios. Los materiales basados con Platino (PtSe<sub>2</sub> y PtS<sub>2</sub>) son materiales no magnéticos pero que tienen un acople spin-órbita muy grande ( 230 meV) [7, 10] y los materiales basados en Vanadio (VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub>) son ferromagnéticos [7]. Posteriormente, se estudia el efecto de una deformación mecánica en la magnetización de estos materiales. Finalmente se trabajó en la implementación de un sistema de espectroscopía de efecto Kerr magneto-óptico en configuración longitudinal y se aplica en un apelícula de CoFeB crecida en un substrato de SiO<sub>2</sub>.

La organización de este trabajo consiste en el capítulo 1, en donde se presenta en detalle los fundamentos de la teoría funcional de la densidad, la cual es utilizada para calcular las propiedades magnéticas de los materiales mencionados anteriormente. En el capítulo 2 se explica el efecto Kerr magneto-óptico, en el capítulo 3 se muestran los métodos computacionales y experimentales utilizados en la presente tesis. Finalmente, en los capítulos 4 y 5 se muestran los resultados del estudio teórico y de las mediciones de efecto Kerr en CoFeB, respectivamente.

# Capítulo 1

## Teoría funcional de la densidad

### 1.1. Introducción a la teoría funcional de la densidad

La ecuación fundamental para la descripción de las propiedades de los materiales es la ecuación de Schrödinger para muchos cuerpos en donde el Hamiltoniano está dada por [11]:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}, \quad (1.1)$$

en donde las posiciones de los electrones en letras minúsculas y los núcleos con número atómico  $Z_I$ , en la posición  $\mathbf{R}_I$  y masa  $M_I$  se representan con letras mayúsculas, el problema es encontrar métodos para tratar con los efectos de las interacción electrón-electrón que son fundamentales para describir los fenómenos, se observa en la ecuación 1.1 que no es posible resolver la ecuación de Schrödinger ni de forma analítica ni numérica debido a que se tiene que resolver para una gran número de partículas. Por este motivo se asume que la posiciones  $\mathbf{R}_I$  están fijas y el último término de la Ec. 1.1 es una constante que recorre la energía total de los electrones.

Tomando todo esto en consideración la Ec 1.1 se puede escribir como [11]:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ext} + \hat{V}_{int} + E_{II} \quad (1.2)$$

cuyos términos expresados en unidades atómicas de Hartree ( $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$ ) corresponden al operador de energía cinética de los electrones  $\hat{T}$

$$\hat{T} = \sum_i -\frac{1}{2} \nabla_i^2, \quad (1.3)$$

$\hat{V}_{ext}$  es el potencial entre electrones y núcleo

$$\hat{V}_{ext} = \sum_{i,I} V_I(|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|), \quad (1.4)$$

$\hat{V}_{int}$  es el potencial de la interacción electrón-electrón

$$\hat{V}_{int} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.5)$$

y el último término  $E_{II}$  corresponde a la constante descrita anteriormente que muestra la interacción entre los núcleos. La Ec. 1.4 es también potencial externo con respecto a los electrones, este potencial generalmente se asume que es una interacción de Coulomb aunque puede ser remplazado por un pseudopotencial que tome en cuenta los efectos de los electrones mas cercanos al núcleo, también se pueden agregar otros "potenciales externos" tales como campos eléctricos externos o de términos Zeeman para campos magnéticos [12].

La ecuación fundamental que gobierna un sistema cuántico es la ecuación de Schrödinger

$$i\hbar \frac{d\Psi(\mathbf{r}_i; t)}{dt} = \hat{H}\Psi(\mathbf{r}_i; t), \quad (1.6)$$

en donde  $\Psi(\mathbf{r}_i; t) \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n; t)$  es la función de onda de muchos cuerpos. Si el Hamiltoniano (Ec.1.1) no depende del tiempo entonces los eigenvalores de la Ec. 1.6 se pueden escribir como  $\Psi(\mathbf{r}_i; t) = \Psi(\mathbf{r}_i)e^{(iE/\hbar)t}$ . El siguiente paso es tratar de aproximar este problema de muchos cuerpos a uno por lo que la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo toma la siguiente forma [12]:

$$\hat{H}_{eff}\Psi_{i,s}(\mathbf{r}) = \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}^s \right] \Psi_{i,s}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^s \Psi_{i,s}(\mathbf{r}), \quad (1.7)$$

en donde  $V_{eff}^s$  es el potencial de un electrón de spin  $s$  y posición  $\mathbf{r}$ , en el estado base los electrones ocupan los eigenvalores correspondientes a menor energía obedeciendo el principio de exclusión de Pauli. Conociendo que los eigenestados de la Ec. 1.7 son ortogonales, se puede formar una función de onda antisimétrica con el determinante de estos eigenestados el cual se le llama determinante de Slater [11], el cual tiene la siguiente forma [12]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{r}_1, s_1) & \phi_1(\mathbf{r}_2, s_2) & \phi_1(\mathbf{r}_3, s_3) & \cdots & \phi_1(\mathbf{r}_N, s_N) \\ \phi_2(\mathbf{r}_1, s_1) & \phi_2(\mathbf{r}_2, s_2) & \phi_2(\mathbf{r}_3, s_3) & \cdots & \phi_2(\mathbf{r}_N, s_N) \\ \phi_3(\mathbf{r}_1, s_1) & \phi_3(\mathbf{r}_2, s_2) & \phi_3(\mathbf{r}_3, s_3) & \cdots & \phi_3(\mathbf{r}_N, s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & & \vdots \\ \phi_N(\mathbf{r}_1, s_1) & \phi_N(\mathbf{r}_2, s_2) & \phi_N(\mathbf{r}_3, s_3) & \cdots & \phi_N(\mathbf{r}_N, s_N) \end{vmatrix}, \quad (1.8)$$

en donde  $\phi_i(\mathbf{r}_i s_i)$  es la función de onda de un solo orbital y  $N$  es el número de electrones en el sistema.

Utilizando esta aproximación es posible definir expresiones que son necesarias para la teoría funcional de la densidad, pudiendo definir el valor promedio con cualquier operador de la siguiente manera [12]:

$$\langle \hat{O} \rangle = \sum_i f_{i,s} \langle \Psi_{i,s} | \hat{O} | \Psi_{i,s} \rangle, \quad (1.9)$$

en donde  $\langle \Psi_{i,s} | \hat{O} | \Psi_{i,s} \rangle$  es el valor de espectación del operador  $\hat{O}$  y  $f_i^s$  es la distribución de Fermi-Dirac, definida por:

$$f_i^s = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_{i,s} - \mu)} + 1}, \quad (1.10)$$

en donde  $\beta = 1/k_B T$ ,  $\mu$  es la energía de Fermi y  $\varepsilon_{i,s}$  es la energía de una partícula dada por  $\langle \Psi_{i,s} | \hat{H} | \Psi_{i,s} \rangle$ , entonces el valor promedio de la energía está dado por [11]:

$$\langle E \rangle = \langle \hat{H} \rangle = \sum_i f_{i,s} \langle \Psi_{i,s} | \hat{H} | \Psi_{i,s} \rangle = \sum_i f_{i,s} \varepsilon_{i,s}. \quad (1.11)$$

La siguiente simplificación que se realiza es considerar la distribución de Fermi-Dirac a una temperatura de cero grados Kelvin de tal forma que se puede aproximar como 1 para los estados por debajo del nivel de Fermi y 0 para los restantes, utilizando esto se puede escribir la ecuación 1.11 como

$$E = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle, \quad (1.12)$$

en donde  $\Psi$  es el determinante de Slater (ec. 1.8).

Otra cantidad de gran importancia es la densidad, para la cual se puede definir como [12]:

$$\hat{\rho}_{s',s} = \sum_i |\psi_{i,s'}\rangle n_{i,s} \langle \psi_{i,s}|, \quad (1.13)$$

en donde  $n_{i,s}$  es el número de ocupación para el nivel  $i$  y spin  $s$  y toma valores de 1 y 0 por los motivos antes mencionados. Hay que recordar que es posible reescribir la ecuación 1.9 como  $\langle \hat{O} \rangle = Tr(\hat{\rho}\hat{O})$ , obteniéndose una expresión para la densidad:

$$n_{s',s}(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = \delta_{s',s} \sum_i \psi_{i,s}^*(\mathbf{r}') n_{i,s} \psi_{i,s}(\mathbf{r}). \quad (1.14)$$

Si se tiene que  $\mathbf{r}' = \mathbf{r}$  y  $s = s'$  se tiene una expresión para la densidad electrónica con spin  $s$ :

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i n_{i,s} |\psi_{i,s}(\mathbf{r})|^2 \quad (1.15)$$

o en el caso de que  $s \neq s'$ :

$$n_{s',s}(\mathbf{r}) = \delta_{s',s} \sum_i \psi_{i,s'}^*(\mathbf{r}) n_{i,s} \psi_{i,s}(\mathbf{r}). \quad (1.16)$$

Así mismo es posible definir la densidad de magnetización utilizando la Ec. 1.16 y tomando en cuenta que  $s, s' = \uparrow, \downarrow$  además de considerar solo la contribución del spin del electrón [13]:

$$\mathbf{m}(\mathbf{r}) = -\mu_B \sum_{s,s'} \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} n_{s',s}(\mathbf{r}), \quad (1.17)$$

en donde  $\mu_B = e\hbar/2m = 0.579 \times 10^{-4} eV T^{-1}$  es el magnetón de Bohr y  $\boldsymbol{\sigma}_{s,s'}$  es el vector formado por las matrices de Pauli; sabiendo esto es posible escribir las componentes de la ecuación 1.17 como:

$$m_x(\mathbf{r}) = -2 \mu_B \operatorname{Re} n_{\uparrow,\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (1.18a)$$

$$m_y(\mathbf{r}) = -2 \mu_B \operatorname{Im} n_{\uparrow,\downarrow}(\mathbf{r}) \quad (1.18b)$$

$$m_z(\mathbf{r}) = -\mu_B [n_{\uparrow,\uparrow}(\mathbf{r}) - n_{\downarrow,\downarrow}(\mathbf{r})]. \quad (1.18c)$$

Si la densidad de magnetización está dirigida solamente en la dirección z, entonces se dice que es colineal, en caso contrario es no colineal.

En el caso de que se tenga una configuración colineal, las funciones de los orbitales de la ecuación 1.8 se pueden representar como el producto de una función que depende de la posición  $\psi_{i,s}(\mathbf{r}_j)$  y otra que dependa del spin  $s$ ,  $\alpha_i(s_j)$  [12]; además estas funciones son ortonormales y es posible obtener una nueva expresión para la energía total :

$$\begin{aligned} E = \sum_{i,s} \int d\mathbf{r} \psi_{i,s}^*(\mathbf{r}) & \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) \right] \psi_{i,s}(\mathbf{r}) + E_{II} \\ & + \frac{1}{2} \sum_{i,j,s_i,s_j} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{i,s_i}^*(\mathbf{r}) \psi_{j,s_j}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{i,s_i}(\mathbf{r}) \psi_{j,s_j}(\mathbf{r}') \\ & - \frac{1}{2} \sum_{i,j,s} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \psi_{i,s}^*(\mathbf{r}) \psi_{j,s}^*(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{j,s}(\mathbf{r}) \psi_{i,s}(\mathbf{r}'). \end{aligned} \quad (1.19)$$

El primer término engloba la suma de los valores de expectación de energías de un cuerpo, el tercer y cuarto términos representan la interacción directa y de intercambio entre electrones. En este caso no se hace la desestimación de la auto interacción ( $i = j$ ) debido a que se cancela por la resta del tercer y cuarto términos, en el caso de la interacción directa esta se relaciona con la energía de Hartree, la cual es una energía de auto interacción de la densidad descrita por la ecuación 1.15 y tratada como una densidad de carga clásica [11]:

$$E_{Hartree} = \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.20)$$

Minimizando la energía del sistema (Ec. 1.19) utilizando los multiplicadores de Lagrange con la restricción de que las funciones de onda son ortonormales se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock [14]:

$$\begin{aligned} \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_{j,s_j} \int d\mathbf{r}' \psi_{j,s_j}^*(\mathbf{r}') \psi_{j,s_j}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \right] \psi_{i,s}(\mathbf{r}) \\ - \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_{j,s}^*(\mathbf{r}') \psi_{i,s}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \psi_{j,s}(\mathbf{r}) = \varepsilon_{i,s} \psi_{i,s}(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.21)$$

Este sistema de ecuaciones se puede escribir de forma análoga a la Ec. 1.7 si el último elemento correspondiente al potencial de intercambio se multiplica y divide por  $\psi_{i,s}$  de tal forma que se obtiene la siguiente expresión para el potencial efectivo [12]:

$$V_{eff}^{i,s}(\mathbf{r}) = V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_x^{i,s}(\mathbf{r}), \quad (1.22)$$

con el potencial de intercambio  $V_x^{i,s}(\mathbf{r})$  definido por [12]

$$V_x^{i,s}(\mathbf{r}) = - \sum_j \int d\mathbf{r}' \psi_{j,s}(\mathbf{r}') \psi_{i,s}(\mathbf{r}') \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \frac{\psi_{j,s}(\mathbf{r})}{\psi_{i,s}(\mathbf{r})}, \quad (1.23)$$

el cual se puede describir como un potencial de Coulomb provocado por el intercambio de la densidad de carga de un nivel j a un nivel i, representado por  $\sum_j \psi_{j,s}(\mathbf{r}') \psi_{i,s}(\mathbf{r}')$ .

El significado de los eigenvalores de la ecuación 1.21 está dado por el teorema de Koopmans, el cual dice que se relaciona con la adición o remoción de electrones para los niveles vacíos o llenos, respectivamente [13, 15].

El principal problema con la teoría de Hartree-Fock es que no toma en cuenta los efectos de correlación entre los electrones y es por esta razón que es importante definir la matriz de densidad de dos partículas [13]:

$$\begin{aligned} n(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') &= \left\langle \sum_{I \neq J} \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(s - s_i) (\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \delta(s' - s_i) \right\rangle \\ &= N(N-1) \sum_{s_3, s_4, \dots} \int d\mathbf{r}_3 \cdots d\mathbf{r}_N |\Psi(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s'; \mathbf{r}_3, s_3; \dots, \mathbf{r}_N, s_N)|^2, \end{aligned} \quad (1.24)$$

en donde  $\Psi$  está normalizado. Para partículas que no están correlacionadas, la probabilidad descrita por la ecuación 1.24 es igual a la multiplicación de las probabilidades de las partículas individuales, entonces una medición de la correlación es  $\Delta n(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = n(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') - n(\mathbf{r}, s)n(\mathbf{r}', s')$  de tal forma que se puede decir que:

$$n(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s') = n(\mathbf{r}, s)n(\mathbf{r}', s') + \Delta n(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s'). \quad (1.25)$$

Es conveniente definir una función de correlación de pares [13]:

$$g_{s,s'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \frac{n(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s')}{n(\mathbf{r}, s)n(\mathbf{r}', s')} = 1 + \frac{\Delta n(\mathbf{r}, s; \mathbf{r}', s')}{n(\mathbf{r}, s)n(\mathbf{r}', s')} \quad (1.26)$$

de tal forma que para electrones que no están correlacionados,  $g_{s,s'} = 1$ . Dicha función de correlación determina propiedades importantes en un sistema de electrones que interactúan entre sí; en particular afecta la energía del sistema. Además de la repulsión clásica entre electrones la ecuación 1.26, contiene también la repulsión estadística de

electrones de tal forma que se cumpla el principio de exclusión de Pauli. Dicho efecto es descrito principalmente por el intercambio de partículas, aunque existen otros efectos cuánticos que están incluidos en el fenómeno de la correlación. En resumen, la ecuación 1.26 representa la probabilidad de encontrar un electrón con un spin  $s$  en  $\mathbf{r}$  dado que hay otro en  $\mathbf{r}'$  con spin  $s'$  y se puede definir la energía de intercambio y correlación como [13]:

$$E_{XC} = \frac{1}{2} \sum_{s,s'} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} n_{s,s}(\mathbf{r}) n_{s',s'}(\mathbf{r}') [g_{s,s'}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') - 1]. \quad (1.27)$$

Esta energía caracteriza los efectos no clásicos de la interacción electrón-electrón en la energía total. Una vez que se conoce de forma exacta la función de correlación de pares (Ec. 1.26) entonces se tiene la energía total del sistema.

## 1.2. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Como se ha dicho en la sección anterior, el problema fundamental en la descripción de las propiedades de los materiales consiste en resolver la Ec. 1.6 y utilizando el Hamiltoniano de un sistema de muchos cuerpos (Ec. 1.1), siendo el problema muy complicado por lo que es necesario realizar aproximaciones, tales como no considerar el movimiento de los iones y realizando una aproximación a un problema de un solo cuerpo (Ec. 1.7). Utilizando la teoría de Hartree-Fock se encuentra que el funcional de la energía está dado por la ecuación 1.19 aunque aun existen  $3N$  grados de libertad lo cual haría imposible la resolución del problema. La siguiente aproximación consiste en expresar el funcional de la Ec. 1.12 en función de la densidad electrónica para tener solamente 3 grados de libertad. Dicha aproximación implica sustituir las interacciones individuales de los cuerpos por una sola, en donde el ensamble de electrones es representado por su densidad y ésta es la base de la teoría funcional de la densidad (DFT) la cual se ilustra en la figura 1.1.

La teoría desarrollada por Hohenberg y Kohn [16] para una formulación de DFT como una teoría exacta de un sistema de muchos cuerpos solo es válida para su estado base por lo tanto es importante encontrar los valores de expectación en función los estados base  $\Psi_0$  para la energía, la densidad electrónica y la magnetización (Ecs. 1.12, 1.16 y 1.17, respectivamente). Es importante separar el Hamiltoniano de la ecuación

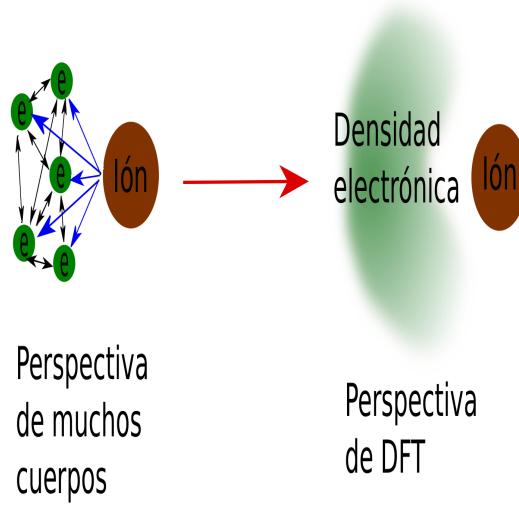


Figura 1.1: Idea de la Teoría Funcional de la Densidad que consiste en sustituir las interacciones de muchos cuerpos con una interacción promedio por medio de una densidad electrónica.

1.2 como:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{ext}, \quad (1.28)$$

en donde  $\hat{H}_0 = \hat{T} + \hat{V}_{int}$  y  $\hat{H}_{ext} = \hat{V}_{ext} + E_{II}$ . Cuando se desea considerar el aporte de la magnetización es necesario agregar una interacción de estilo Zeeman de un campo magnético externo  $-\mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r})\mathbf{m}(\mathbf{r})$ .[12] Este potencial es valido debido a que solo se considera el aporte de la magnetización del spin y se puede considerar el potencial de interacción debido a fuentes externas [13, 12] como

$$\hat{H}_{ext} = \hat{V}_{Ex}^{s',s} = \hat{V}_{ext}\delta_{s',s} - \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r})\mathbf{m}(\mathbf{r}) + E_{II}. \quad (1.29)$$

En caso de que se trabaje con una orientación no colineal, es necesario agregar el término de acople spin-órbita al campo magnético externo [13]:

$$\mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) \rightarrow \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{i\hbar^2}{\mu_B(2mc)^2} \{[\nabla V_{ext}] \times \nabla\}. \quad (1.30)$$

La teoría desarrollada muestra que el funcional de la energía está caracterizado por la densidad de electrones (Ec. 1.14) y la magnetización (Ec. 1.17) [17]:

$$E = E_{V_{ext}, \mathbf{B}_{ext}}[n, \mathbf{m}]. \quad (1.31)$$

El primer teorema de Hohenberg y Kohn se relaciona con el hecho de que el potencial externo dado por la Ec. 1.29 está determinado únicamente por la densidad y la magnetización en el estado base  $n_0$  y  $\mathbf{m}_0$ . Esto se muestra en la figura 1.2, en donde las flechas azules muestran la solución que usualmente se sigue para resolver la ecuación de Schrödinger y la flecha roja indica la relación establecida por el primer teorema de Hohenberg-Kohn. Como consecuencia de este teorema dos estados base distintos  $\Psi_0$  y  $\Psi'_0$  dan lugar a dos matrices de densidad de spines diferentes  $n_{s',s} \neq n'_{s',s}$  y por lo tanto  $n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r}) \neq n'(\mathbf{r}), \mathbf{m}'(\mathbf{r})$ . Debido a este teorema es posible determinar las funciones de muchos cuerpos para todos los niveles sin importar que estén desocupados y entonces todas las propiedades del sistema se pueden determinar teniendo sólo la densidad de electrones en el estado base [16, 17].

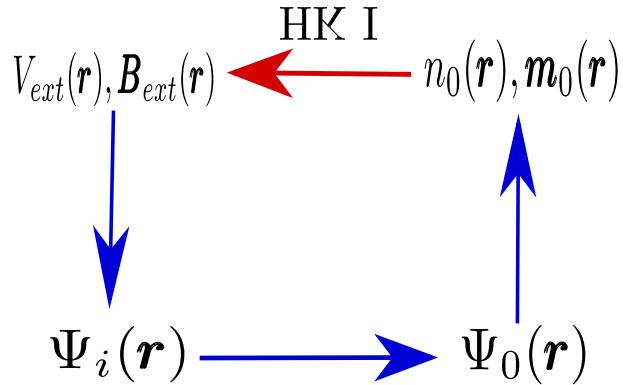


Figura 1.2: Representación esquemática del primer teorema de Hohenberg-Kohn

El segundo teorema esta relacionado con la posibilidad de determinar un funcional para la energía  $E_{V_{ext}, \mathbf{B}_{ext}}[n, \mathbf{m}]$  en términos de la densidad y la magnetización que es válido para cualquier potencial externo  $\hat{V}_{Ex}^{s',s}$ . Para un  $\hat{V}_{Ex}^{s',s}$  particular, la energía del estado base del sistema es el mínimo global de este funcional y la densidad  $n(\mathbf{r})$  y la magnetización  $\mathbf{m}(\mathbf{r})$  que minimizan el funcional son los parámetros exactos para el estado base  $n_0(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{m}_0(\mathbf{r})$ . Este potencial se puede escribir como [17]

$$E_{V_{ext}, \mathbf{B}_{ext}}[n, \mathbf{m}] = F[n, \mathbf{m}] + \int d\mathbf{r} \{ V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) \mathbf{m}(\mathbf{r}) \} + E_{II}, \quad (1.32)$$

en donde  $F[n, \mathbf{m}]$  es el llamado funcional universal el cual incluye las energías cinéticas y potencial del sistema de electrones:

$$\begin{aligned} F[n, \mathbf{m}] &= \langle \Psi_0[n, \mathbf{m}] | \hat{T} + \hat{V}_{int} | \Psi_0[n, \mathbf{m}] \rangle \\ &= T[n, \mathbf{m}] + V_{int}[n, \mathbf{m}]. \end{aligned} \quad (1.33)$$

Si se considera la densidad  $n_0(\mathbf{r})$  y la magnetización  $\mathbf{m}_0(\mathbf{r})$  del estado base, se puede determinar la energía

$$E_0 = E_{V_{ext}, \mathbf{B}_{ext}}[n_0, \mathbf{m}_0], \quad (1.34)$$

la cual obedece la desigualdad

$$E_0 < E_{V_{ext}, \mathbf{B}_{ext}}[n, \mathbf{m}], \quad (1.35)$$

en donde  $n(\mathbf{r}), \mathbf{m}(\mathbf{r}) \neq n_0(\mathbf{r}), \mathbf{m}_0(\mathbf{r})$ . Tomando esto en consideración se puede establecer el segundo teorema de Hohenberg-Kohn como sigue [13]:

$$E_0 = \min_{n \rightarrow n_0, \mathbf{m} \rightarrow \mathbf{m}_0} E_{V_{ext}, \mathbf{B}_{ext}}[n, \mathbf{m}]. \quad (1.36)$$

Por consecuencia de este segundo teorema, el funcional de la Ec. 1.32 es suficiente para determinar la energía del estado base así como su densidad y magnetización. En la siguiente sección se mostrará el proceso general para encontrar estos valores por medio de las ecuaciones de Kohn-Sham, además que se mostrará la razón por la que se les llama evaluación auto consistente.

### 1.3. Ecuaciones de Kohn-Sham

Las ecuaciones de Kohn-Sham representan un sistema de ecuaciones auxiliares para resolver el problema de muchos cuerpos que representa el Hamiltoniano de la Ec. 1.1. Estos autores propusieron que la densidad y la magnetización del estado base pueden ser representados con un sistema auxiliar para partículas sin interacción, en donde el Hamiltoniano auxiliar se elige de tal forma que el operador de energía cinética  $\hat{T}$  y el potencial local  $V_{eff}^s$  actúan sobre un electrón con spin  $s$  en la posición  $\mathbf{r}$ . Tal Hamiltoniano del sistema auxiliar se puede escribir como (en unidades de Hartree) [12]:

$$\hat{H}_{aux}^s = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}^s(\mathbf{r}). \quad (1.37)$$

Si se considera un sistema de spines colineales, el número de electrones independientes es  $N = N_\uparrow + N_\downarrow$  y la densidad de electrones en este sistema está dada por la Ecuación 1.16 con  $s' = s$  de tal forma que la energía cinética de una sola partícula  $T_{sp}$ , en donde no existe ningún potencial, se define como [13]:

$$T_{sp} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_i n_{i,s} \int d^3r \psi_{i,s}^*(\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_{i,s}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_s \sum_i n_{i,s} \int d^3r |\nabla \psi_{i,s}(\mathbf{r})|^2. \quad (1.38)$$

Por lo tanto se puede reescribir la funcional de la Ec. 1.32 sin considerar campos magnéticos externos como:

$$E_{KS}[n] = T_{sp}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n_s(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{XC}^s[n] + E_{II}. \quad (1.39)$$

Los efectos de intercambio y correlación se agrupan en  $E_{XC}^s[n]$ , el cual se puede escribir en términos del funcional de Hohenberg-Kohn (ec. 1.32) [12] :

$$E_{XC}^s[n] = \langle \hat{T} \rangle - T_{sp}[n] + \langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n], \quad (1.40)$$

en donde se observa que la energía de intercambio y correlación no solo depende de la diferencia entre las interacciones de Coulomb ( $\langle \hat{V}_{int} \rangle - E_{Hartree}[n]$ ), sino que también por la diferencia entre la energía cinética entre el sistema con interacciones y el que no las tiene ( $\langle \hat{T} \rangle - T_{sp}[n]$ ) [13].

Para cumplir con el segundo teorema de Hohenberg y Kohn, se minimiza el funcional de la energía (ec. 1.39) con respecto a las funciones de los orbitales  $\psi_{i,s}$ :

$$\frac{\delta E_{KS}[n_s]}{\delta \psi_{i,s}^*(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_{sp}}{\delta \psi_{i,s}^*(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta E_{ext}}{\delta n_s(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n_s(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}^s}{\delta n_s(\mathbf{r})} \right] \frac{\delta n_s(\mathbf{r})}{\delta \psi_{i,s}^*(\mathbf{r})} = 0. \quad (1.41)$$

Utilizando las ecuaciones 1.16 y 1.38 se obtiene lo siguiente:

$$\frac{\delta T_{sp}}{\delta \psi_{i,s}^*(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_{i,s}(\mathbf{r}); \quad \frac{\delta n_s(\mathbf{r})}{\delta \psi_{i,s}^*(\mathbf{r})} = \psi_{i,s}(\mathbf{r}); \quad (1.42)$$

además sustituyendo la Ec. 1.42 en 1.41 y utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange sujeto a la condición  $\langle \psi_{i,s} | \psi_{j,s'} \rangle = \delta_{i,j} \delta_{s',s}$ , se obtiene la ecuación de Kohn-Sham:

$$(H_{KS}^s - \epsilon_{i,s}) \psi_{i,s}(\mathbf{r}) = 0, \quad (1.43)$$

en donde  $H_{KS}^s$  es el Hamiltoniano efectivo definido por [18]:

$$H_{KS}^s = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^s(\mathbf{r}), \quad (1.44)$$

con

$$\begin{aligned} V_{KS}^s(\mathbf{r}) &= V_{ext}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{Hartree}}{\delta n_s(\mathbf{r})} + \frac{\delta E_{XC}^s}{\delta n_s(\mathbf{r})} \\ &= V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}^s(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.45)$$

Las Ecs. 1.43 y 1.45 conforman las ecuaciones de Kohn-Sham y las cuales tienen que ser resueltas auto consistentemente con el cálculo de la densidad (Ec. 1.16) y la energía total (Ec. 1.39). La evaluación auto consistente para el caso de spines colineales se muestra en la figura 1.3, en donde se resuelven para dos orientaciones de spines  $\uparrow, \downarrow$ . El proceso inicia calculando la densidad de electrones considerando que los átomos están aislados, después se compara la energía de Kohn-Sham con la iteración anterior y, si la diferencia es casi cero entonces se dice que el calculo de energía ha convergido y termina la ejecución, en caso contrario se vuelve a calcular la densidad con las funciones de onda calculadas anteriormente y se repite el proceso.

En el caso de los spines no colineales no es posible separar la función de onda  $\phi_\Lambda(\mathbf{r}, s) \neq \psi_{i,s}(\mathbf{r}_j)\alpha_i(s_j)$ , en donde  $\Lambda$  representa los números cuánticos del orbital. También es necesario agregar un nuevo término a la ecuación 1.43 llamado campo magnético de intercambio y correlación [17]:

$$B_{XCj}(\mathbf{r}) = -\frac{\delta E_{XC}[n, \mathbf{m}]}{\delta m_j(\mathbf{r})},$$

el cual representa un campo magnético interno inducido por los efectos de intercambio y correlación y en lugar de un sistema de dos ecuaciones para el caso colineal, se tiene que resolver un sistema de cuatro ecuaciones [13]:

$$\begin{aligned} \sum_s \left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{ext}(\mathbf{r}) + V_{Hartree}(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] \delta_{s',s} \phi_\Lambda(\mathbf{r}, s) \\ - \mu_B \sum_s [\mathbf{B}_{ext}(\mathbf{r}) + \mathbf{B}_{XC}(\mathbf{r})] \boldsymbol{\sigma}_{s,s'} \phi_\Lambda(\mathbf{r}, s) = \varepsilon_\Lambda \phi_\Lambda(\mathbf{r}, s), \end{aligned} \quad (1.46)$$

en donde  $s$  toma los valores de  $\uparrow, \downarrow$  y las dos componentes del spinor correspondiente a cada orientación. Así mismo hay que considerar el acople spin órbita tal como se muestra en la sección 1.2.

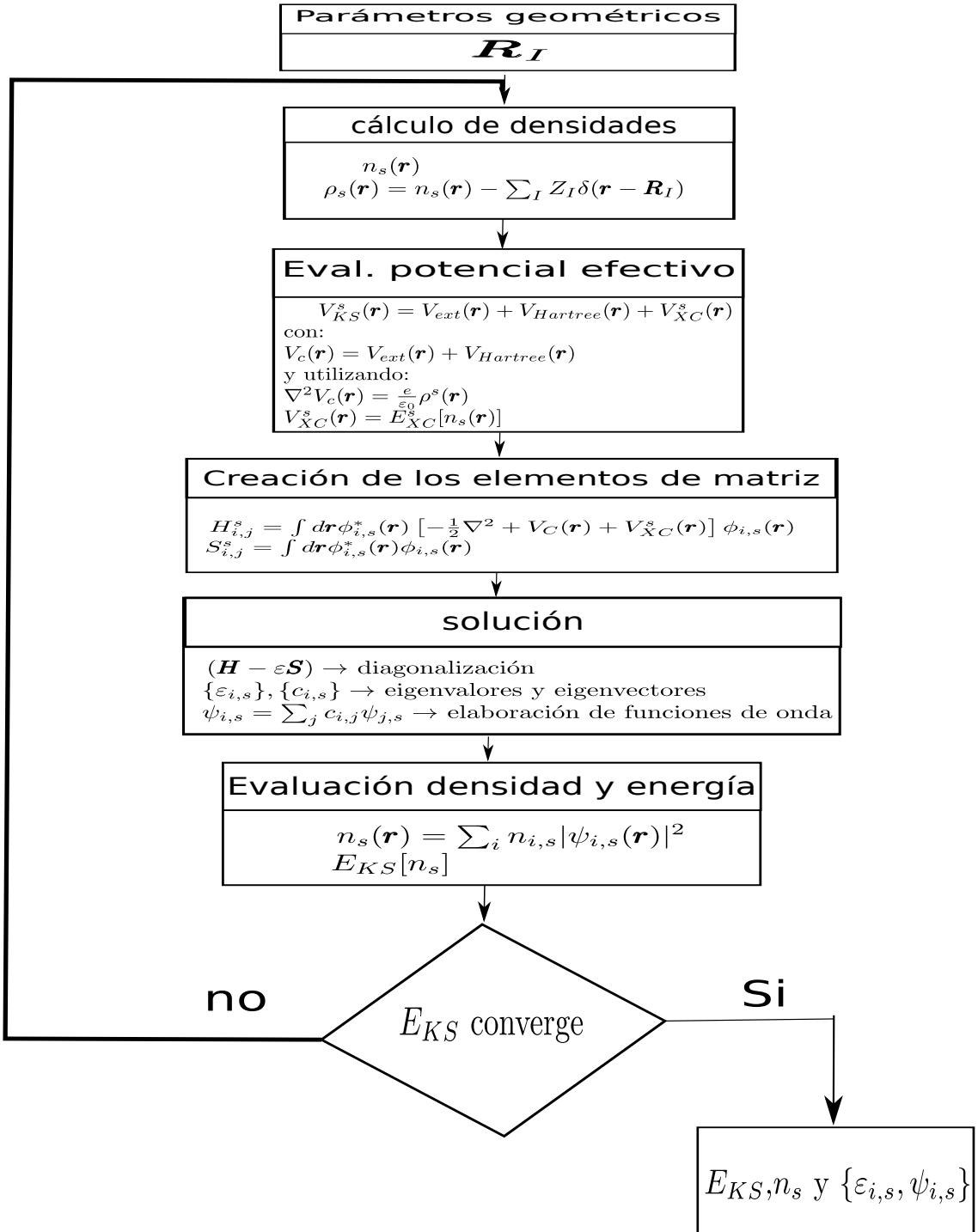


Figura 1.3: Ciclo para resolver de forma auto consistente las ecuaciones de Kohn-Sham.

### 1.3.1. Evaluación no auto consistente

Cuando es necesario calcular estructuras de bandas o la densidad de estados, se utiliza una red mas densa en el espacio recíproco (Sec. 1.5). En este caso no es práctico realizar el ciclo auto consiente y entonces lo que se hace es tomar la densidad de carga obtenida por la evaluación auto consistente con un número menor de puntos en el espacio recíproco y resolver la ecuaciones de Kohn-Sham (Ecs. 1.43-1.45), con el número de puntos en el espacio recíproco deseado y obteniéndose así una nueva densidad  $n_0$ , dado que puede variar la magnitud de la densidad obtenida por este método con respecto al que se obtiene con una evaluación auto consistente, se utiliza el funcional de Harris para evaluar la energía total del sistema debido a que es menos sensible a los cambios en  $n_0$  que el potencial de Kohn-Sham. Este funcional está dado por[19]:

$$E_{Harris}[n_0] = \sum_i \varepsilon_i - \int d^3r V_{ext}[n_0] n_0(\mathbf{r}) - \frac{1}{2} \int d^3r V_{Hartree}[n_0] n_0(\mathbf{r}) + E_{XC}[n_0]. \quad (1.47)$$

## 1.4. Funcional de intercambio y correlación ( $E_{XC}$ )

### 1.4.1. Propiedades del funcional $E_{XC}$ exacto

El funcional de la energía de intercambio y correlación (Ec. 1.40 ) se puede escribir como [13]:

$$E_{XC}^s[n_s] = \int d\mathbf{r} n_s(\mathbf{r}) \epsilon_{XC}(\mathbf{r}; [n_s]), \quad (1.48)$$

donde  $\epsilon_{XC}(\mathbf{r}; [n_s])$  es la energía de intercambio y correlación por partícula; en el caso de que los spines no estén orientados colinealmente se tiene que considerar la magnetización y la polarización.

Para analizar la contribución de  $E_{XC}$  se utiliza el método de conexión adiabática [20], en el que el cambio de la energía del sistema con respecto al parámetro  $\lambda$  es igual al elemento de matriz de la derivada del Hamiltoniano con respecto al mismo parámetro. Entonces se puede calcular la energía entre dos estados  $\lambda_1$  y  $\lambda_2$  a través de una integral sobre una variación del Hamiltoniano, que varíe de  $\lambda_1$  a  $\lambda_2$ . La denominación de conexión adiabática se debe a que se asume que el Hamiltoniano que conecta los dos estados está

en el estado base para el valor de  $\lambda$  y las expresiones generales son dadas por [12]:

$$\frac{\partial E_0}{\partial \lambda} = \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\langle \Psi_0^\lambda \left| \hat{H}_0^\lambda \right| \Psi_0^\lambda \right\rangle = \left\langle \Psi_0^\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_0^\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_0^\lambda \right\rangle \quad (1.49)$$

o escrito en forma de integral:

$$\Delta E_0 = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \frac{\partial E_0}{\partial \lambda} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} d\lambda \left\langle \Psi_0^\lambda \left| \frac{\partial \hat{H}_0^\lambda}{\partial \lambda} \right| \Psi_0^\lambda \right\rangle. \quad (1.50)$$

Se escala el término de la interacción entre electrones  $\lambda \hat{V}_{int}$  con el parámetro  $\lambda (0 \leq \lambda \leq 1)$  entre un sistema sin interacción ( $\lambda = 0$ ) y uno con interacción ( $\lambda = 1$ ) y se asume que  $n(\mathbf{r}) = n^\lambda(\mathbf{r})$ , entonces es posible definir el siguiente Hamiltoniano [21]:

$$\hat{H}_0^\lambda = \hat{T} + \hat{V}_{ext}^\lambda + \lambda \hat{V}_{int}, \quad (1.51)$$

en donde se reemplaza el potencial externo  $\hat{V}_{ext}$  con  $\hat{V}_{ext}^\lambda$  para garantizar que no cambie la densidad, utilizando las ecuaciones 1.49 y 1.50 se puede escribir el funcional de la energía del estado base (Ec. 1.32 con  $\mathbf{B}_{ext} = 0$ ) como [13]:

$$\begin{aligned} E_0 &= E_{V_{ext}}[n] = \langle \Psi_0^1 | \hat{H}_0^1 | \Psi_0^1 \rangle \\ &= \langle \Psi_0^0 | \hat{H}_0^0 | \Psi_0^0 \rangle + \int_0^1 d\lambda \frac{\partial}{\partial \lambda} \left\langle \Psi_0^\lambda \left| \hat{H}_0^\lambda \right| \Psi_0^\lambda \right\rangle \\ &= \langle \Psi_0^0 | \hat{H}_0^0 | \Psi_0^0 \rangle + \int d\mathbf{r} [V_{ext}^1(\mathbf{r}) - V_{ext}^0(\mathbf{r})] n(\mathbf{r}) + \int_0^1 d\lambda \left\langle \Psi_0^\lambda \left| \hat{V}_{int} \right| \Psi_0^\lambda \right\rangle \end{aligned}$$

y asumiendo que  $V_{ext}^1(\mathbf{r}) \equiv V_{ext}(\mathbf{r})$ :

$$E_0 = E_{V_{ext}}[n] = \langle \Psi_0^0 | \hat{T} | \Psi_0^0 \rangle + \int d\mathbf{r} V_{ext}(\mathbf{r}) n(\mathbf{r}) + \int_0^1 d\lambda \left\langle \Psi_0^\lambda \left| \hat{V}_{int} \right| \Psi_0^\lambda \right\rangle;$$

dado que el primer término corresponde a  $T_{sp}$ , se puede encontrar una nueva expresión para  $E_{XC}$  [12]:

$$E_{XC}[n] = \int_0^1 d\lambda \left\langle \Psi_0^\lambda \left| \hat{V}_{int} \right| \Psi_0^\lambda \right\rangle - E_{Hartree} = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \int d\mathbf{r}' \frac{\tilde{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1.53)$$

en donde  $\tilde{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  se define como [12]:

$$\tilde{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int_0^1 d\lambda n_{xc}^\lambda(\mathbf{r}, \mathbf{r}'). \quad (1.54)$$

Las ecuaciones 1.48 y 1.53 se utilizan para escribir la energía de intercambio y correlación por partícula  $\epsilon_{XC}$  como:

$$\epsilon_{XC}(\mathbf{r}; [n]) = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r}' \frac{\tilde{n}_{xc}(\mathbf{r}, \mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (1.55)$$

Se puede expresar el potencial de intercambio y correlación en función de la energía de intercambio y correlación por partícula [20] como:

$$V_{XC}(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}(\mathbf{r}; [n]) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}(\mathbf{r}; [n])}{\delta n(\mathbf{r})}. \quad (1.56)$$

La generalización para el caso de spines colineales es [12]:

$$V_{XC}^s(\mathbf{r}) = \epsilon_{XC}(\mathbf{r}; [n]) + n(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{XC}(\mathbf{r}; [n])}{\delta n_s(\mathbf{r})}, \quad (1.57)$$

en donde se toma en cuenta que  $\epsilon_{XC} \equiv \epsilon_{XC}(\mathbf{r}; [n_\uparrow, n_\downarrow])$  es un funcional de las dos densidades de spines.

Una de las primeras aproximaciones que se realizaron a la energía de intercambio y correlación fue la aproximación local de la densidad (LDA, por sus siglas en inglés) [18], la cual presenta errores tales como la sobre estimación de las energías de cohesión de casi todos los sólidos; además de la subestimación de los parámetros de red en varios casos, así como los errores al momento de describir sistemas altamente correlacionados y en especial presenta problemas con átomos de metales de transición [13]. Una forma de corregir estos inconvenientes es incluir correcciones de gradientes de la densidad para que la energía de intercambio y correlación pueda ser escrita en función de una densidad de energía de intercambio y correlación  $g_r[n]$  [13]:

$$E_{XC}[n] = \int d^3 r g_r[n] \quad (1.58)$$

y esta densidad se puede expandir en series [22]:  $g_r[n] = g_0(n(\mathbf{r})) + g_1(n(\mathbf{r}))[\nabla n(\mathbf{r})] + \dots$ . Dicha teoría fue propuesta por Kohn y Sham [18] aunque ésta no soluciona los principales problemas de LDA. Por tal motivo se implementó la aproximación de gradientes generalizados (GGA, por sus siglas en inglés) cuya expresión para la energía de inter-

cambio y correlación está dada por [23]:

$$\begin{aligned} E_{XC}^{GGA}[n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r})] &= \int d^3r \ n(\mathbf{r})\epsilon_{XC}\left(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n_\uparrow(\mathbf{r})|^2, |\nabla n_\downarrow(\mathbf{r})|^2\right) \\ &= \int d^3r \ n(\mathbf{r})\epsilon_X^{hom}(n)F_{XC}\left(n_\uparrow(\mathbf{r}), n_\downarrow(\mathbf{r}), |\nabla n_\uparrow(\mathbf{r})|^2, |\nabla n_\downarrow(\mathbf{r})|^2\right), \end{aligned} \quad (1.59)$$

en donde  $\epsilon_X^{hom}(n) = -3k_F/4\pi$  es la energía de intercambio por partícula de un gas de electrones homogéneo no polarizado y  $k_F = (3\pi^2n)^{1/3}$  es el vector de onda de Fermi y  $F_{XC}$  es una función adimensional de las densidades y sus gradientes [12]. Dicha funcional 1.59 se denota un funcional XC semilocal. Es importante tomar en cuenta que es posible separar la parte correspondiente a la correlación de la de intercambio de la siguiente manera:  $\epsilon_{XC}(\mathbf{r}; [n]) = \epsilon_X(\mathbf{r}; [n]) + \epsilon_C(\mathbf{r}; [n])$  y por lo tanto también es válido realizar la siguiente división  $F_{XC} = F_X + F_C$  [13].

Una de las aproximaciones mas utilizadas es la desarrollada por Perdew, Burke y Enzerhof (PBE) en donde la parte correspondiente a el intercambio puede ser escrita de la siguiente forma [24, 25]:

$$E_X[n_\uparrow, n_\downarrow] = \frac{1}{2} [E_X[2n_\uparrow] + E_X[2n_\downarrow]]. \quad (1.60)$$

Además se puede definir el gradiente de densidad reducida como:

$$s(\mathbf{r}) = \frac{|\nabla n(\mathbf{r})|}{2k_F n(\mathbf{r})}. \quad (1.61)$$

Por tanto  $F_X(s)$  queda dada por:

$$F_X^{PBE} = 1 + \kappa - \frac{\kappa}{1 + \mu s^2/\kappa}, \quad (1.62)$$

donde  $\mu = 0.21951$  y  $\kappa = 0.804$ . La energía de correlación está dada por [25]:

$$E_C^{PBE} = \int d^3rn \left\{ \epsilon_C(r_s, \zeta) + H^{PBE}(r_s, \zeta, t), \right\}, \quad (1.63)$$

donde  $r_s = (3/4\pi n)^{1/3}$ ,  $\zeta = (n_\uparrow - n_\downarrow)/n$ ,  $t = |\nabla n|/2k_s\phi n$ ,  $\phi = \frac{1}{2}[(1 + \zeta)^{2/3} + (1 - \zeta)^{2/3}]$ ,  $k_s = (4k_F/\pi)^{1/2}$ ,

$$H^{PBE} = \gamma\phi^3 \ln \left\{ 1 + \frac{\beta}{\gamma}t^2 \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2t^4} \right] \right\}, \quad (1.64)$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma} [\exp\{-\epsilon_C^{hom}/\gamma\phi^3\} - 1]^{-1} \quad (1.65)$$

y  $\gamma = 0.031091$ ,  $\beta = 0.066725$ . Los gradientes reducidos  $s$  y  $t$  miden qué tan rápido  $n(\mathbf{r})$  varía en las escalas de la longitud de onda de Fermi  $2\pi/k_F$  y el apantallamiento de Thomas-Fermi  $1/k_s$  respectivamente. Esta clase de funcionales mejoran los resultados obtenidos con LSDA [13].

Para calcular el potencial de intercambio y correlación encontrando el cambio  $\delta E_{XC}[n]$  con respecto a un cambio  $\delta n$  y  $\nabla\delta n$ , se usa la siguiente expresión [12]:

$$\delta E_{XC}[n] = \sum_s \int d\mathbf{r} \left[ \epsilon_{XC} + n \frac{\partial\epsilon_{XC}}{\partial n_s} + n \frac{\partial\epsilon_{XC}}{\partial \nabla n_s} \right]_{\mathbf{r},s} \delta n_s(\mathbf{r}), \quad (1.66)$$

en donde el termino dentro de los paréntesis cuadrados no se puede considerar como un potencial local debido al último término. Existen tres aproximaciones para manejar este término, la primera es encontrar el potencial local  $V_{XC}^s(\mathbf{r})$  por interacción del último término [12]:

$$V_{XC}^s(\mathbf{r}) = \left[ \epsilon_{XC} + \frac{\partial\epsilon_{XC}}{\partial n_s} - \nabla \left( n \frac{\partial\epsilon_{XC}}{\partial \nabla n_s} \right) \right], \quad (1.67)$$

el cual es el mas usado pero tiene como desventaja que requiere derivadas de mayor orden para la densidad, lo cual crea dificultades numéricas.

La segunda aproximación es usar un operador de la forma dada por ecuación 1.56 directamente para modificar las ecuaciones de Kohn-Sham. Usando el hecho de que la densidad se puede escribir en términos de las funciones de onda  $\psi_i$ , el elemento de matriz quedaría como [26]:

$$\langle \psi_i | \hat{V}_{XC} | \psi_i \rangle = \int \left[ \tilde{V}_{XC} \psi_i^* \psi_i + \psi_i^* \mathbf{V}_{XC} \cdot \nabla \psi_i + (\mathbf{V}_{XC} \cdot \nabla \psi_i^*) \psi_i \right], \quad (1.68)$$

donde  $\tilde{V}_{XC} = \epsilon_{XC} + n(\partial\epsilon_{XC}/\partial n)$  y  $\mathbf{V}_{XC} = n(\partial\epsilon_{XC}/\partial \nabla n)$ . Esta forma es mas estable en términos numéricos pero requiere la inclusión de operaciones vectoriales en la ecuación de Kohn-Sham lo cual incrementa el respectivo trabajo computacional [12].

Finalmente, la tercera aproximación fue propuesta por White y Bird [27] que consiste en tratar  $E_{XC}$  como una función de la densidad, donde los términos de los gradientes

son definidos por un operacional en función de la densidad. Entonces la ecuación 1.56 puede ser escrita usando la regla de la cadena:

$$\begin{aligned}\delta E_{XC}[n] = \sum_s \int d\mathbf{r} \left[ \epsilon_{XC} + n \frac{\partial \epsilon_{XC}}{\partial n_s} \right] \delta n_s(\mathbf{r}) \\ + \sum_s \int \int \int d\mathbf{r} \int d\mathbf{r}' n(\mathbf{r}) \left[ \frac{\partial \epsilon_{XC}}{\partial \nabla n_s} \right] \frac{\delta \nabla n(\mathbf{r}')}{\delta n(\mathbf{r})} \delta n_s(\mathbf{r}),\end{aligned}\quad (1.69)$$

donde  $(\delta n(\mathbf{r}')/\delta n(\mathbf{r}))$  denota una derivada funcional. También se puede notar que la densidad está dada por puntos discretos en una red  $n(\mathbf{r}_m)$  en donde el gradiente  $\nabla n(\mathbf{r}_m)$  puede ser determinado mediante [27]:

$$\nabla n(\mathbf{r}_m) = \sum_m \mathbf{C}_{m-m'} n(\mathbf{r}_m) \quad (1.70)$$

y la derivada funcional tiene la siguiente forma:

$$\frac{\delta \nabla n(\mathbf{r}_m)}{\delta n(\mathbf{r}'_m)} \rightarrow \frac{\partial \nabla n(\mathbf{r}_m)}{\partial n(\mathbf{r}'_m)} = \mathbf{C}_{m-m'}, \quad (1.71)$$

en donde  $\mathbf{C}_m = \{C_m^x, C_m^y, C_m^z\}$  es un vector en las coordenadas espaciales. Si se utilizan los coeficientes  $\mathbf{C}_m$  que son diferentes de cero en un rango finito y variando  $n_s(\mathbf{r}_m)$  en la expresión para  $E_{XC}$  y utilizando la regla de la cadena, se obtiene que [27]:

$$V_{XC}^s(\mathbf{r}_m) = \left[ \epsilon_{XC} + n \frac{\partial \epsilon_{XC}}{\partial n} \right]_{\mathbf{r}_m, s} + \sum_{s'} \left[ n \frac{\partial \epsilon_{XC}}{\partial |\nabla n|} \frac{\nabla n}{\partial |\nabla n|} \right]_{\mathbf{r}'_m, s} \mathbf{C}_{m'-m}. \quad (1.72)$$

Esta expresión para el potencial reduce los problemas numéricos asociados con la expresión 1.67 sin utilizar operadores vectoriales como en la ecuación 1.68. Además que se puede notar que  $V_{XC}^s(\mathbf{r}_m)$  es una función no local de  $n_s(\mathbf{r}_m)$ .

## 1.5. Formalismo en el espacio K

Debido a que generalmente los problemas que se tratan son sólidos cristalinos, entonces es conveniente utilizar como funciones base a ondas planas para la expansión de las eigenfunciones para las ecuaciones de Kohn-Sham (ec. 1.44). Para un sistema translacionalmente invariante las ondas planas están dadas por [13]

$$\phi_{\mathbf{k}, \mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{i(\mathbf{k} + \mathbf{G}) \cdot \mathbf{r}}, \quad (1.73)$$

en donde  $\Omega$  es el volumen del sistema y  $\mathbf{k}$  está en la primera zona de Brillouin y  $\mathbf{G}$  está en la red recíproca. Además éste conjunto de ondas planas es ortonormal:

$$\int d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{k},\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k},\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \delta_{\mathbf{k},\mathbf{k}'} \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} \quad (1.74)$$

y completo

$$\sum_{\mathbf{k}} \sum_{\mathbf{G}} \phi_{\mathbf{k},\mathbf{G}}(\mathbf{r}) \phi_{\mathbf{k},\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'). \quad (1.75)$$

Para un sistema translacionalmente invariante cada eigenfunción de Kohn-Sham  $\psi_{v,\mathbf{k},s}$  que cumple con el teorema de Bloch, se puede expandir como [12]:

$$\psi_{v,\mathbf{k},s}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{v,\mathbf{k},s} \phi_{\mathbf{k},\mathbf{G}}(\mathbf{r}), \quad (1.76)$$

en donde  $v$  es el índice de la banda con spin  $s$ . La densidad cumple con  $n_s(\mathbf{r}) = n(s)(\mathbf{r} + \mathbf{R})$  y toma la siguiente forma [13]:

$$\begin{aligned} n_s(\mathbf{r}) &= \sum_{\mathbf{G}} e^{-i\mathbf{Gr}} \tilde{n}_s(\mathbf{G}), \\ \tilde{n}_s(\mathbf{G}) &= \frac{1}{\Omega} \sum_{v,\mathbf{k}} n_{v,\mathbf{k},s} \sum_{\mathbf{G}'} c_{v,\mathbf{k},s}^*(\mathbf{G}' + \mathbf{G}) c_{v,\mathbf{k},s}(\mathbf{G}'). \end{aligned} \quad (1.77)$$

Por lo tanto las ecuaciones de Kohn-Sham 1.43 toman la siguiente forma [28]:

$$\sum_{\mathbf{G}'} \left\{ \left[ \frac{1}{2}(\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 - \varepsilon_{v,s}(\mathbf{k}) \right] \delta_{\mathbf{G},\mathbf{G}'} + V_{KS}^s(\mathbf{G} - \mathbf{G}') \right\} c_{v,\mathbf{k},s}(\mathbf{G}') = 0 \quad (1.78)$$

con la energía de banda  $\varepsilon_{v,s}(\mathbf{k})$ . Se consideran los coeficientes de Fourier  $V_{KS}^s(\mathbf{G} - \mathbf{G}')$  de un potencial local.

El uso de ondas planas (ec. 1.76) se puede interpretar como el uso de una red en el espacio recíproco como se ilustra en la figura 1.4(a). Para grandes volúmenes  $\Omega$  se necesita un gran número de ondas planas pero debido a que se está utilizando sistemas periódicos, se tiene que la cantidad de puntos  $\mathbf{k}$  en la primera zona de Brillouin está dado por  $\sum_{\mathbf{k}} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \Omega_{BZ}$  [13], en donde el volumen de la zona de Brillouin está dado por  $\Omega_{BZ} = \frac{(2\pi)^3}{\Omega_0}$  y  $\Omega_0$  es el volumen de la celda unitaria.

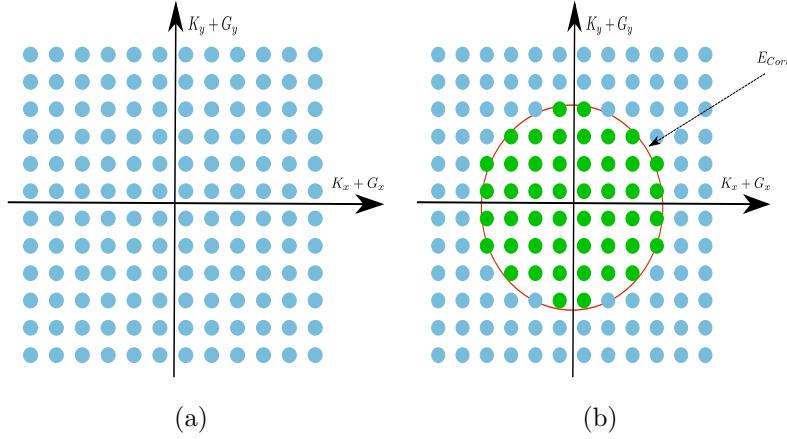


Figura 1.4: en la figura 1.4(a) se muestra el mapeo en el espacio recíproco usando ondas planas. En la figura 1.4(b) e muestra cómo se trunca el espacio recíproco por medio de la energía de corte  $E_{corte}$

En la práctica el número de ondas planas es limitado a una energía de corte  $E_{corte}$  relacionada con la energía cinética [13]:

$$\int d\mathbf{r} \phi_{\mathbf{k},\mathbf{G}}^*(\mathbf{r}) \left\{ -\frac{1}{2} \nabla^2 \right\} \phi_{\mathbf{k},\mathbf{G}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} (\mathbf{k} + \mathbf{G})^2 \leq E_{corte}. \quad (1.79)$$

Esta energía determina el número de ondas planas que se usan en el cálculo y resultan al truncar el espacio recíproco como se muestra en la figura 1.4(b), cuyo volumen es  $\frac{4\pi}{3}(2E_{corte})^{3/2}$ . Entonces el número de ondas planas por átomo  $N_{PW}$  es [29]:

$$N_{PW} \cdot N_{atomo} \approx \frac{4\pi}{3} \frac{(2E_{corte})^{3/2}}{\Omega_{BZ}}. \quad (1.80)$$

Para muchos casos sólo se necesita una cantidad muy pequeña de ondas planas tales como los átomos cuyos electrones de valencia pertenecen a los orbitales s y p si su comportamiento no se ve influido por los núcleos. En el caso de que se tengan orbitales d se necesitará una cantidad mayor de ondas planas debido a que estos estados están más localizados y por lo tanto se tienen que aumentar la energía de corte.

La densidad y la energía total implican sumas en  $\mathbf{k}$  (o integrales sobre la primera zona de Brillouin) y se utilizan un número finito de puntos en el espacio reciproco resultando en un muestreo en la zona de Brillouin. El número de puntos depende de la

dispersión de las bandas ocupadas, donde típicamente se necesitan mas puntos  $\mathbf{k}$  para metales. anteriormente se tomaba en cuenta la simetría del sistema para obtener los puntos especiales  $\mathbf{k}^*$  en la zona irreducible de Brillouin; tales puntos eran suficientes para realizar estas sumas [13]. Posteriormente se desarrolló un método para obtener estos puntos desarrollado por Monkhorst y Pack que realiza un muestreo con puntos  $\mathbf{k}$  equidistantes con pesos idénticos [30]:

$$\mathbf{k}_{n_1,n_2,n_3} = \sum_i^3 \frac{2n_i - N_i - 1}{2N_i} \mathbf{G}_i \quad (1.81)$$

en donde  $\mathbf{G}_i$  son los vectores base del espacio recíproco,  $N_i$  es el número total de puntos en la dirección  $i$  y  $n_i$  es el número de puntos  $\mathbf{k}$  entre dos puntos en el espacio recíproco conectados a través de  $\mathbf{G}_i$ .

## 1.6. Cálculo de la Fuerza

### 1.6.1. El teorema de Hellman-Feynman

Este teorema es de gran importancia en la física y el cual fue formulado Hellmann en 1937 [31] y Feynman en 1939 [32], que consiste en obtener una expresión para la fuerza que se ejerce en un núcleo y está dado estrictamente en términos de la densidad electrónica independiente de la energía cinética y de intercambio y correlación. Dicho teorema también es llamado "teorema de fuerza" [12]. La fuerza puede ser escrita de la siguiente forma

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (1.82)$$

Utilizando la expresión general de la energía se obtiene la siguiente expresión [12]

$$-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_I} \left| \hat{H} \right| \Psi \right\rangle - \left\langle \Psi \left| \hat{H} \right| \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{R}_I} \right\rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (1.83)$$

Utilizando el hecho de que se está en el estado base se conoce que este es un extremo y por lo tanto los dos términos de en medio de la ecuación 1.83 son cero. Por lo tanto la expresión para la fuerza (omitiendo el spin) queda como [13]:

$$\mathbf{F}_I = -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\int d^3r n(\mathbf{r}) \frac{\partial V_{ext}(\mathbf{r})}{\partial \mathbf{R}_I} - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_{II}}. \quad (1.84)$$

En el caso de que no se tenga un potencial local, no es posible expresar la fuerza en términos de la densidad electrónica pero aún es válida la expresión descrita anteriormente [12]

$$-\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} = -\left\langle \Psi \left| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \mathbf{R}_I} \right| \Psi \right\rangle - \frac{\partial E_{II}}{\partial \mathbf{R}_I}. \quad (1.85)$$

### 1.6.2. Cálculo auto consistente de fuerzas

Es necesario redefinir la energía total  $E_{tot}(\{\mathbf{R}_I\})$  de un sistema con diferentes especies de núcleos A,B, ..., los cuales están fijos en las posiciones  $\{\mathbf{R}_I\}$  y en donde los electrones se mueven en un campo generado por los núcleos  $V_{ext}(\mathbf{r})$ . Las dos contribuciones más importantes son la energía de los electrones en el estado base para cierta configuración  $\{\mathbf{R}_I\}$  de los núcleos, la cual está descrita por la energía de Kohn-Sham (ec. 1.39) (omitiendo la constante de interacción de los núcleos y el spin)

$$\begin{aligned} E_{KS}[n] &= E_{V_{ext}}[n] = E_{KS}([n], \{\mathbf{R}_I\}) \\ &= T_{sp}[n] + \int d\mathbf{r} V_{ext} n(\mathbf{r}) + E_{Hartree}[n] + E_{XC}[n] \end{aligned} \quad (1.86)$$

y la energía de la repulsión de Coulomb entre núcleos ( $E_{II}$ ) (Sec. 1.1, el último término es la ecuación 1.1) se puede expresar como

$$E_{II} = E_{nn}(\{\mathbf{R}_I\}) = \frac{1}{2} \sum_{\substack{I, I' = 1 \\ (I \neq I')}}^{N_n} Z_I Z_{I'} v(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}), \quad (1.87)$$

en donde  $v(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'})$  representa una interacción de Coulomb. La energía total se puede representar como

$$E_{tot}(\{\mathbf{R}_I\}) = E_{nn}(\{\mathbf{R}_I\}) + E_{KS}([n], \{\mathbf{R}_I\}), \quad (1.88)$$

en donde solo el potencial  $V_{ext}(\mathbf{r})$  depende explícitamente de las coordenadas del núcleo; así mismo tampoco se consideran las vibraciones de red.

Para encontrar las posiciones  $\{\mathbf{R}_I\}$  es necesario calcular la energía del estado base para la cierta configuración de  $\{\mathbf{R}_I\}$  y para encontrar el mínimo global de la energía total. Lejos del mínimo de la energía  $E_{tot}(\{\mathbf{R}_I\})$  existe una fuerza descrita por el teorema de Hellman-Feynman; en este caso se hace el cambio  $\frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_I} \rightarrow \nabla_{\mathbf{R}_I}$  [13]

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E_{tot}(\{\mathbf{R}_I\}). \quad (1.89)$$

Para una dada composición  $N_A, N_B, \dots$  y con cierta configuración  $\{\mathbf{R}_I\}$  la magnitud y la dirección de una fuerza atómica provee información acerca de que tan lejos está cierto átomo de su posición estable o metaestable, de tal forma que la geometría de equilibrio se determina cuando estas fuerzas netas son cero:

$$\mathbf{F}_I|_{\{\mathbf{R}_I\}=\{\mathbf{R}_I^0\}} = 0, \quad \text{para todo } I. \quad (1.90)$$

La estructura óptima  $\{\mathbf{R}_I^0\}$  de un sólido corresponde a un mínimo en la energía (ec. 1.88). Este mínimo no es necesariamente el global y para encontrarlo se tienen que realizar múltiples configuraciones y comparar la energía total. Usualmente se parte de una geometría inicial y se utiliza un segundo ciclo auto consistente para encontrar la geometría de equilibrio  $\{\mathbf{R}_I\}$ . Este ciclo se muestra en la figura 1.5, el cual encapsula el ciclo auto consistente interno del cálculo de la energía, (fig. 1.3) [13].

Calculando las fuerzas de Hellman-Feynman utilizando la energía total (ec. 1.88) se pueden obtener dos componentes [28]

$$\mathbf{F}_I = \mathbf{F}_I^n + \mathbf{F}_I^{el}, \quad (1.91)$$

en donde la contribución debida a la repulsión entre núcleos es

$$\mathbf{F}_I^n = \sum_{\substack{I, I' = 1 \\ (I \neq I')}}^{N_n} v(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}) \frac{\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_{I'}|^2}, \quad (1.92)$$

la cual es provocada por la energía de interacción entre núcleos (ec. 1.87). Estudiando la contribución electrónica (ec. 1.86) se puede observar que sólo el potencial externo  $V - ext(\mathbf{r})$  depende explícitamente de las posiciones nucleares  $\{\mathbf{R}_I\}$  y la densidad  $n(\mathbf{r})$  depende implícitamente de estas posiciones y acorde con el teorema de Hellman-Feynman (ec. 1.85), el último término en la ecuación 1.91 se puede separar en dos términos [28]:

$$\mathbf{F}_I^{el} = \mathbf{F}_I^{el(1)} + \mathbf{F}_I^{el(2)}, \quad (1.93)$$

con

$$\mathbf{F}_I^{el(1)} = - \int d\mathbf{r} n(\mathbf{r}) \nabla_{\mathbf{R}_I} V_{ext}(\mathbf{r}) \quad (1.94)$$

y

$$\mathbf{F}_I^{el(2)} = - \int d\mathbf{r} \frac{\delta E_{KS}[n]}{\delta n(\mathbf{r})} \nabla_{\mathbf{R}_I} n(\mathbf{r}). \quad (1.95)$$

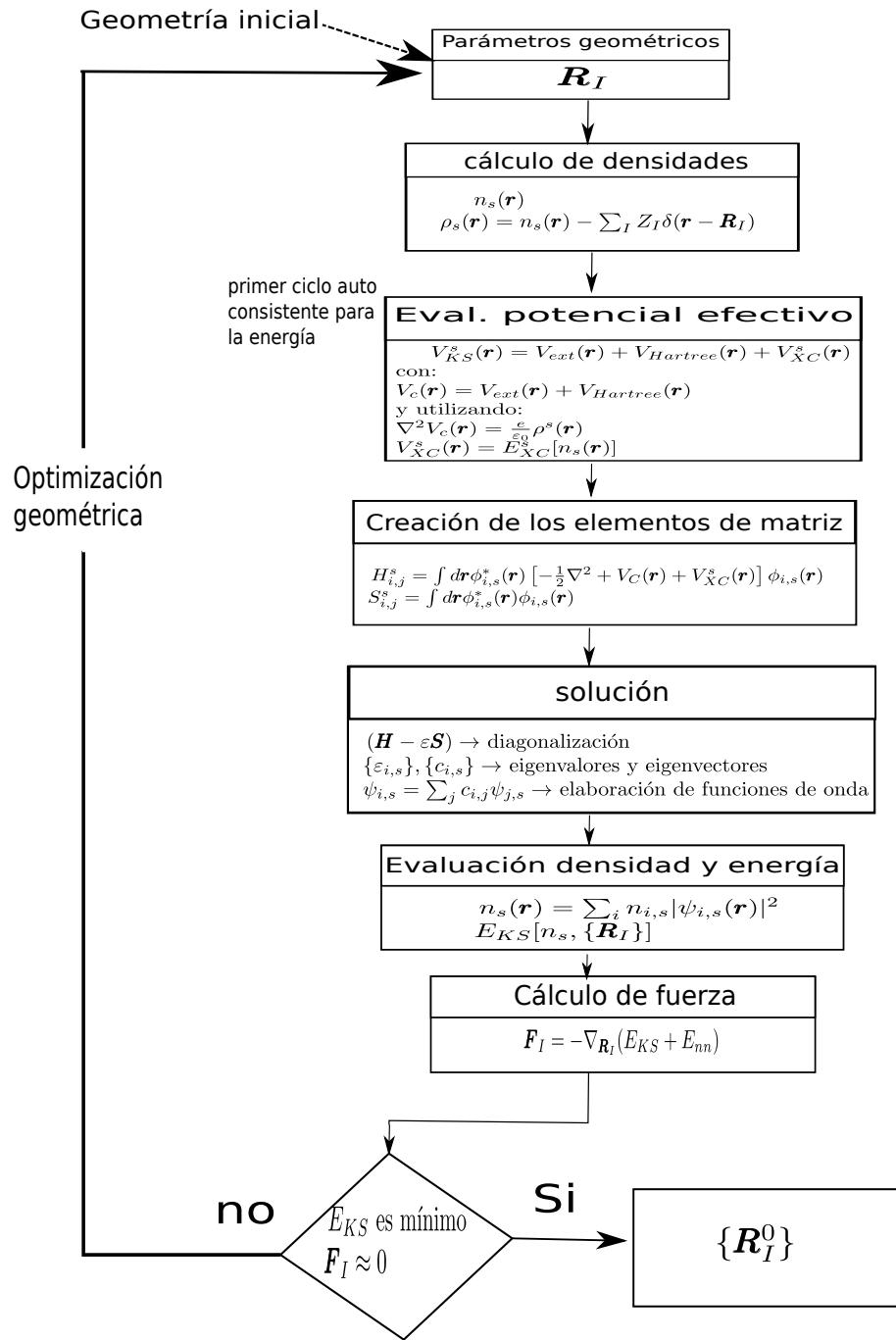


Figura 1.5: ciclo autoconsistente para encontrar la geometría de equilibrio a partir de una geometría inicial  $\{\mathbf{R}_I^i\}$ .

De acuerdo con el segundo teorema de Hohenberg-Kohn, la ecuación 1.94 se hace cero cuando se logra el estado base del sistema. En tratamientos numéricos se pueden considerar fuerzas que se rigen con la ecuación 1.95, las cuales se deben a inexactitudes numéricas en el cálculo de la densidad electrónica en el proceso observado en la figura 1.5. Usando la representación de la densidad electrónica en términos de los orbitales de Kohn-Sham  $n(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2$ , la fuerza se puede como [13]:

$$\mathbf{F}_I^{el(2)} = -2Re \sum_i n_i \int d\mathbf{r} [\nabla_{\mathbf{R}_I} \psi_i^*(\mathbf{r})] \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{KS}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) \quad (1.96)$$

o

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_I^{el(2)} = & -2Re \sum_i n_i \int d\mathbf{r} [\nabla_{\mathbf{R}_I} \psi_i^*(\mathbf{r})] \left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + \tilde{V}_{KS}(\mathbf{r}) - \varepsilon_i \right] \psi_i(\mathbf{r}) \\ & - \int d\mathbf{r} [V_{KS}(\mathbf{r}) - \tilde{V}_{KS}(\mathbf{r})] \nabla_{\mathbf{R}_I} n(\mathbf{r}). \end{aligned} \quad (1.97)$$

El primer término de la ecuación 1.97 es cero si los cambios de las funciones de onda mantienen la orto-normalidad cuando un átomo se desplaza. Esto debe cumplirse siempre cuando se utilizan ondas planas como funciones base.

## 1.7. Pseudopotenciales

### 1.7.1. Introducción a los pseudopotenciales

Es importante puntualizar que el uso de ondas planas solamente es una solución exacta si el potencial no varía en el espacio y en el caso de que esta variación sea pequeña se puede tratar como una perturbación. Por lo general el potencial externo  $V_{ext}$  presenta variaciones considerables en las regiones cercanas a las posiciones de los núcleos  $\mathbf{R}_I$  [11]; entonces la expansión necesitaría una cantidad mucho mayor de ondas planas para poder describir esta región del potencial. Es por esta razón que es conveniente dividir en dos categorías los electrones en el átomo: los electrones del núcleo y los electrones de valencia. Los primeros son llamados así debido a su cercanía al núcleo y no participan en la formación de enlaces químicos debido a que se encuentran fuertemente ligados a este. En cambio los electrones de valencia son los que determinan la mayoría de las propiedades de los materiales debido a que son los que participan en la formación

de enlaces químicos. Estos electrones están más débilmente ligados al núcleo por lo que es más fácil describirlos con una expansión de ondas planas. Por lo tanto se sustituye el efecto de los electrones de núcleo con un pseudopotencial [13].

La idea del pseudopotencial se puede explicar distinguiendo entre estados de valencia( $v$ ) y de núcleo ( $c$ ) y considerando un Hamiltoniano de un solo cuerpo  $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$  escribiendo la ecuación de Schrödinger con  $\lambda = c, v$  [33]

$$\hat{H}|\psi_\lambda\rangle = \varepsilon_\lambda|\psi_\lambda\rangle.$$

Si se utiliza el método OPW (Ortogonalized Plane Wave) [34], se puede construir una pseudo función de onda  $|\tilde{\psi}_v\rangle$  para los electrones de valencia

$$|\tilde{\psi}_v\rangle = |\psi_v\rangle + \sum_c a_{c,v}|\psi_c\rangle, \quad (1.98)$$

en la cual se mezcla con los estados de núcleo con  $a_{c,v} = \langle\psi_c|\tilde{\psi}_v\rangle \neq 0$  y aun son ortogonales con los estados de núcleo. Entonces las pseudo funciones de onda satisfacen la ecuación de Schrödinger [34]

$$\left[ \hat{H} + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\psi_c\rangle\langle\psi_c| \right] |\tilde{\psi}_v\rangle = \varepsilon_v|\tilde{\psi}_v\rangle. \quad (1.99)$$

Para los eigenvalores  $\{\varepsilon_v\}$  y  $\{|\tilde{\psi}_v\rangle\}$  son correcciones suavizadas y correalcionan el pseudo Hamiltoniano  $\hat{H}_{ps} = \hat{T} + \hat{V}_{ps}$  con el pseudopotencial  $V_{ps} = V + \sum_c (\varepsilon_v - \varepsilon_c)|\psi_c\rangle\langle\psi_c|$ , el cual es dependiente de la energía.

En el caso de que se tenga un átomo aislado en  $\mathbf{R}_I = 0$  con simetría esférica  $V(\mathbf{r}) = V(r)$  y con números cuánticos  $\lambda = n, l, m$ , la función de onda se puede separar en [13]

$$\psi_{nlm}(\mathbf{r}) = R_{nl}(r)Y_{lm}(\theta, \phi), \quad (1.100)$$

donde  $R_{nl}$  representa la parte radial y  $Y_{lm}(\theta, \phi)$  son los armónicos esféricos. Se puede esperar que el pseudopotencial actúe diferente en funciones de distinto momento angular. La forma que tendría el pseudo potencial es [34]

$$V_{ps} = \sum_{l=0}^{\infty} V_{ps}^l(r)\hat{P}_l, \quad (1.101)$$

con el pseudopotencial parcial  $V_{ps}^l(r)$  relacionado con el momento angular  $l$ , y el operador [34]

$$\hat{P}_l = \sum_{m=-l}^l |lm\rangle\langle lm|, \quad (1.102)$$

el cual opera en el espacio del  $l$ -esimo momento angular de tal forma que el pseudopotencial total (Ec. 1.101) no es local.

### 1.7.2. Pseudopotenciales atómicos

Una propiedad importante de los pseudopotenciales es que puedan ser transferibles; es decir, que un pseudopotencial que se elaboró para cierto sistema se pueda utilizar en otro. La región del núcleo tiene que estar "suavizada", es decir que se tiene que limitar la variación espacial. Para construir un pseudopotencial *ab-initio* existen algunas reglas que ayudan a resolver el problema. Se comienza con la ecuación radial de Shrödinger (en unidades de Hartree) [35]

$$\left\{ -\frac{1}{2} \left[ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} \right] + V(r) \right\} r R_l(\varepsilon, r) = \varepsilon r R_l(\varepsilon, r), \quad (1.103)$$

la cual es una ecuación de segundo orden y generalmente  $\varepsilon$  se fija a  $\varepsilon_l$ . La solución se determina por la función radial  $R_l(\varepsilon, r)$  y su derivada  $R'_l(\varepsilon, r)$  y el potencial  $V(r)$  es el potencial de Kohn-Sham (ec. 1.45), como la suma del potencial de Coulomb de los núcleos, el potencial de Hartree y el de intercambio y correlación, además de correcciones relativistas [12](vistas en el apéndice A).

Las reglas que se tienen que cumplir para construir los pseudopotenciales *ab-initio* son [36]:

1. Los pseudopotenciales reproducen los eigenvalores de energía  $\tilde{\varepsilon}_l$  en acuerdo con aquellos  $\varepsilon_l$  obtenidos por un cálculo con todos los electrones en los estados de valencia,

$$\tilde{\varepsilon}_l = \varepsilon_l.$$

2. A una distancia  $r$  mayor al radio del núcleo  $r_{cl}$  la evaluación exacta es igual con la evaluación del pseudopotencial

$$\tilde{R}_l(r) = R_l(r) \quad \text{para} \quad r \geq r_{cl}.$$

3. En el caso  $r < r_{cl}$ , la parte pseudo-radial  $\tilde{R}_l(r)$  no tiene grandes variaciones y la norma tiene que ser la misma entre el cálculo con todos los electrones y la pseudo función de onda. Esta regla es llamada la condición de la conservación de la norma

$$\int_0^{r_{cl}} dr r^2 |\tilde{R}_l(r)|^2 = \text{int}_0^{r_{cl}} dr r^2 |R_l(r)|^2.$$

4. Además una propiedad importante para describir el esparcimiento de las ondas parciales, el cual se caracteriza por la fase de esparcimiento  $\nu_l(\varepsilon)$  y cuya derivada de energía se relaciona con la derivada logarítmica [37]

$$D_l(\varepsilon, r) = \frac{1}{r} \frac{d \ln R_l(\varepsilon, r)}{d \ln r}, \quad (1.104)$$

se debe de cumplir lo siguiente en  $r = r_{cl}$ :

$$\tilde{D}_l(\varepsilon, r_{cl}) = D_l(\varepsilon, r_{cl}). \quad (1.105)$$

La última regla indica que las propiedades de esparcimiento de dos átomos son similares en el rango de energía  $\varepsilon$  de los electrones de valencia esto se relaciona con la identidad ( $r \leq r_{cl}$ )

$$\frac{d}{d\varepsilon} D_l(\varepsilon, r) = -\frac{2m}{\hbar} \frac{1}{r^2 R_l^2(\varepsilon, r)} \int_0^r dr' r'^2 R_l^2(\varepsilon, r'), \quad (1.106)$$

que corresponde a la regla de suma de Freidel [38].

El procedimiento para obtener el pseudopotencial se inicia resolviendo la ecuación radial de Schrödinger para todos los electrones (ec. 1.103) y el pseudopotencial puede ser construido con las reglas mencionadas anteriormente. De acuerdo a la regla 3 el pseudopotencial conserva la norma y existen distintos esquemas para construirlos.

En base a la ecuación de Schrödinger (ec. 1.103) para las pseudo funciones de onda  $\tilde{R}_l(r)$ , se construye el pseudopotencial apantallado que es representado por la siguiente expresión [35]:

$$V_{ps}^{(sc)l}(r) = \varepsilon_l + \frac{\hbar}{2m} \left\{ -\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{1}{r \tilde{R}_l(r)} \frac{d^2}{dr^2} [r \tilde{R}_l(r)] \right\}. \quad (1.107)$$

Los estados del núcleo se utilizan sólo a través del potencial auto consistente  $V(r)$  y la expresión 1.107 claramente indica que el pseudopotencial es continuo y la función  $\tilde{R}_l(r)$

se debe desvanecer como  $r^l$  para  $r \rightarrow 0$  para evitar la singularidad en el origen.

El pseudopotencial que actúa con los estados del momento angular  $l$  se obtiene finalmente sustituyendo el efecto de interacción con los electrones de valencia distribuidos acorde a sus pseudo funciones de onda [35]

$$v_{ps}^l(r) = V_{ps}^{sc(l)}(r) - \int d^3r \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \tilde{n}_v^{atomo}(\mathbf{r}') - V_{XC}(\mathbf{r}; [\tilde{n}_v^{atomo}(\mathbf{r}')]), \quad (1.108)$$

con densidad atómica esférica:

$$\tilde{n}_v^{atomo}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi} \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |\tilde{R}_l(r)|^2. \quad (1.109)$$

Si se substraen el efecto de los electrones de valencia se obtiene el pseudopotencial iónico (ec. 1.108) el cual es transferible.

De acuerdo con la ecuación 1.107 cada momento angular  $l$  tiene su propio pseudopotencial, acorde con la ecuación 1.101 con el operador de proyección  $\hat{P}_l$ , los potenciales parciales se pueden combinar en un pseudopotencial total no local. En el límite  $r \rightarrow \infty$  se convierte en un potencial local  $-Z^{val}e^2/(4\pi\varepsilon_0 r)$  con  $Z^{val}$  igual al número de electrones de valencia en el átomo, debido a la condición de cerradura del operador de proyección  $\hat{P}_l$  requiere el mismo comportamiento para todo  $l$  [13]:

$$V_{ps}^l(r) = -\frac{Z^{val}e^2}{4\pi\varepsilon_0 r} \quad \text{para } r \rightarrow \infty. \quad (1.110)$$

Como consecuencia es útil descomponer  $V_{ps}^l(r)$  en una contribución de largo alcance e independiente de  $l$  y otra dependiente de  $l$  y de corto alcance. La de largo alcance es local debido a  $\sum_l \hat{P}_l = 1$  y por esta razón el pseudopotencial es semilocal debido a que son no locales en coordenadas  $(\theta), (\phi)$  pero es local en la coordenada radial  $r$  [12].

Para generar un pseudopotencial que incluya la interacción spin-órbita se realiza un cálculo relativista de todos los electrones con los números cuánticos  $j = l + \frac{1}{2}$  y  $j = l - \frac{1}{2}$  y es posible definir un potencial promedio y su diferencia como [35, 39]

$$V_{ps}^l(r) = \frac{1}{2l+1} \left[ lV_{ps}^{l-\frac{1}{2}}(r) + (l+1)V_{ps}^{l+\frac{1}{2}}(r) \right], \quad (1.111)$$

$$\Delta V_{ps}^l(r) = \frac{1}{2l+1} \left[ V_{ps}^{l+\frac{1}{2}}(r) - V_{ps}^{l-\frac{1}{2}}(r) \right]. \quad (1.112)$$

Estas ecuaciones ofrecen una contribución adicional a la ecuación 1.107, la cual se puede representar como [40, 41]:

$$\Delta V_{ps}^{so} = \sum_{l,m} |lm\rangle \Delta V_{ps}^l(r) \mathbf{l} \cdot \mathbf{s} \langle lm|, \quad (1.113)$$

con el operador de momento angular  $\mathbf{l}$  y el operador de spin  $\mathbf{s}$ .

### 1.7.3. Método PAW

El método del proyector de ondas aumentadas (PAW, Projector Augmented Wave) [42, 43] es una aproximación general para la solución del problema de DFT que reformula el método OPW descrito en la sección 1.7.1. Este método introduce proyectores en la solución del pseudopotencial. El método consiste en tomar una función "suave"  $\tilde{\psi}_i^v(\mathbf{r})$  y una transformación lineal  $\psi^v = \mathcal{T}\tilde{\psi}^v$  tales que relacionen el conjunto de las funciones de onda  $\psi^v$  con la pseudo funciones de onda  $\tilde{\psi}^v$  y se sume que es unitaria excepto en la región definida por una esfera centrada en el núcleo  $\mathcal{T} = \mathbf{1} + \mathbf{T}_0$ . A continuación se omite por motivos de simplicidad, el exponente  $v$  y la etiquetas  $j$  [42]. Utilizando la notación de Dirac se puede escribir la siguiente ecuación para la pseudo función de onda [42, 12]:

$$|\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\tilde{\psi}_m\rangle, \quad (1.114)$$

y la función de onda

$$|\psi\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\psi}\rangle = \sum_m c_m |\psi_m\rangle. \quad (1.115)$$

Utilizando las ecuaciones 1.114 y 1.115 se puede escribir la función de onda en todo el espacio [42]

$$|\psi\rangle = |\tilde{\psi}\rangle + \sum_m c_m \left\{ |\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle \right\}. \quad (1.116)$$

Si la transformación  $\mathcal{T}$  es lineal, entonces se tiene que cumplir con [44]:

$$c_m = \langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi} \rangle, \quad (1.117)$$

para algún proyector  $\tilde{p}$  y cumple con la condición de ortogonalidad

$$\langle \tilde{p}_m | \tilde{\psi}_{m'} \rangle = \delta_{m,m'}. \quad (1.118)$$

Para los pseudopotenciales existen muchas opciones para los proyectores y en este método la transformación  $\mathcal{T}$  aún contiene la función de onda de todos los electrones [44]

$$\mathcal{T} = \mathbf{1} + \sum_m \left\{ |\psi_m\rangle - |\tilde{\psi}_m\rangle \right\} \langle \tilde{p}_m|. \quad (1.119)$$

Esta expresión aplica tanto para los electrones de valencia como para los electrones de núcleo.

La forma general de las ecuaciones PAW se pueden obtener en función de la transformación de la Ec. 1.119 para cualquier operador  $\hat{A}$ . Cuando se consideran todos los electrones se puede obtener un nuevo operador  $\tilde{A}$  que se proyecte en la parte suave de las funciones de onda [43]:

$$\tilde{A} = \mathcal{T}^\dagger \hat{A} \mathcal{T} = \hat{A} + \sum_{m,m'} |\tilde{p}_m\rangle \left\{ \langle \psi_m | \hat{A} | \psi_{m'} \rangle - \langle \tilde{\psi}_m | \hat{A} | \tilde{\psi}_{m'} \rangle \right\} \langle \tilde{p}_{m'}|. \quad (1.120)$$

Además se puede sumar a la ecuación 1.120 un operador de la forma

$$\hat{B} - \sum_{m,m'} |\tilde{p}_m\rangle \langle \tilde{\psi}_m | \hat{B} | \tilde{\psi}_{m'} \rangle \langle \tilde{p}_{m'}| \quad (1.121)$$

que no cambia los valores de expectación. La expresión para la densidad en la teoría PAW se puede expresar como [43]:

$$n(\mathbf{r}) = \tilde{n}(\mathbf{r}) + n^1(\mathbf{r}) - \tilde{n}^1(\mathbf{r}), \quad (1.122)$$

la cual se puede escribir en términos de los eigenestados  $i$  y con las ocupaciones  $n_i$  como

$$\tilde{n}(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\tilde{\psi}_i(\mathbf{r})|^2, \quad (1.123)$$

$$n^1(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \sum_{m,m'} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_m \rangle \psi_m^*(\mathbf{r}) \psi_{m'}(\mathbf{r}) \langle \tilde{\psi}_{m'} | \tilde{\psi}_i \rangle \quad (1.124)$$

y

$$\tilde{n}^1(\mathbf{r}) = \sum_i n_i \sum_{m,m'} \langle \tilde{\psi}_i | \tilde{\psi}_m \rangle \tilde{\psi}_m^*(\mathbf{r}) \tilde{\psi}_{m'}(\mathbf{r}) \langle \tilde{\psi}_{m'} | \tilde{\psi}_i \rangle. \quad (1.125)$$

Estos dos términos están localizados en cada átomo y las integrales pueden ser evaluadas en coordenadas esféricas.

# Capítulo 2

## Efecto Kerr magneto-óptico

### 2.1. Introducción al efecto Kerr magneto-óptico

Una manera de estudiar las propiedades magnéticas de los materiales es haciendo uso de los efectos magneto-ópticos, los cuales surgen como resultado de la interacción entre la luz y la materia que es sujeta a un campo magnético y que en el caso de materiales que tengan cierto orden magnético, tales como los materiales ferromagnéticos, se siguen observando estos fenómenos en el caso de que no se apliquen campos magnéticos externos. Dichos fenómenos provienen de la separación de niveles de energía inducidos por la aplicación de un campo magnético externo; es decir proviene del efecto Zeeman y lo cual provoca que cambie el espectro del coeficiente de absorción y tiende a la aparición o a la variación de la anisotropía magnética. La anisotropía de un medio magnetizado se puede observar en la reflexión de la luz en la superficie, el cual es el llamado efecto Kerr magneto-óptico, que fue descubierto por John Kerr en 1888 observando el cambio de polarización lineal a elíptica provocado por la reflexión de la luz en un electroimán pulido [45].

En la espectroscopia de efecto Kerr magneto-óptico generalmente se distingue entre la polarización lineal incidente entre  $s$  y  $p$ , en las cuales el campo eléctrico está normal ( $s$ ) o paralelo ( $p$ ) al plano de incidencia y estas propiedades magneto-ópticas dependen de las polarizaciones  $s$  y  $p$  [25].

Se pueden caracterizar tres tipos de efecto Kerr dependiendo de la orientación del vector de magnetización con respecto a la superficie y al plano de incidencia del haz: polar, longitudinal y transversal, los cuales se observan en la figura 2.1. La configuración polar (fig. 2.1(a)) se tiene cuando el vector de magnetización se orienta en la dirección perpendicular a la superficie del material y paralelamente al plano de incidencia. La geometría longitudinal (fig. 2.1(b)) se obtiene cuando se orienta el vector de magnetización paralelamente a la superficie del material y al plano de incidencia y la configuración transversal se da cuando se orienta perpendicularmente al plano de incidencia y paralelamente a la superficie. La influencia de la magnetización en las configuraciones polar y longitudinal provoca la rotación del plano de polarización y la aparición de la elipticidad de la luz reflejada. En cambio en la configuración transversal, solo se observa el cambio de la intensidad y la fase del haz incidente [25].

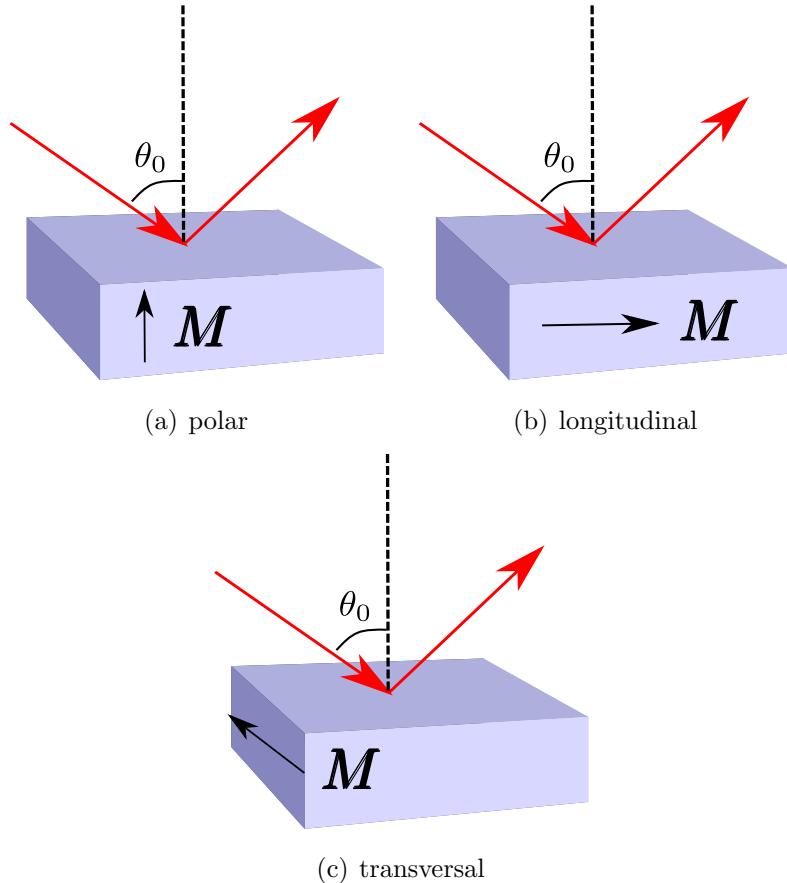


Figura 2.1: Diferentes configuraciones del efecto Kerr magneto-óptico

La constante de dieléctrica  $\hat{\epsilon}$  se puede escribir de la siguiente forma asumiendo que las componentes  $\epsilon_{xx} \approx \epsilon_{zz}$  [46]:

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{xx} \begin{pmatrix} 1 & -iQ_1m_z & iQ_2m_y \\ iQ_1m_z & 1 & iQ_3m_x \\ -iQ_2m_y & -iQ_3m_x & 1 \end{pmatrix}, \quad (2.1)$$

en donde  $m_{x,y,z}$  son los cosenos directores del vector de magnetización y

$$(Q_1, Q_2, Q_3) = \left( i\frac{\epsilon_{xy}}{\epsilon_{xx}}, -i\frac{\epsilon_{xz}}{\epsilon_{xx}}, -i\frac{\epsilon_{yz}}{\epsilon_{xx}} \right)$$

son las constantes giromagnéticas del material [25, 46]. Es importante notar que las componentes del tensor dieléctrico  $\hat{\epsilon}_{\alpha,\beta}$  tienen componentes reales e imaginarias  $\hat{\epsilon}_{\alpha,\beta} = \epsilon_{\alpha,\beta}^{(1)} + i\epsilon_{\alpha,\beta}^{(2)}$ , donde  $\alpha, \beta \equiv x, y, z$ ,  $\epsilon_{xx} = (n+k)^2$ , siendo  $n$  y  $k$  el índice de refracción y de extinción respectivamente. El tensor dieléctrico se relaciona con el de la conductividad  $\hat{\sigma}_{\alpha,\beta} = \sigma_{\alpha,\beta}^{(1)} + i\sigma_{\alpha,\beta}^{(2)}$  de la siguiente forma:

$$\hat{\epsilon}_{\alpha,\beta}(\omega) = \delta_{\alpha,\beta} + \frac{4\pi i}{\omega} \hat{\sigma}_{\alpha,\beta}(\omega). \quad (2.2)$$

De igual manera se puede definir el coeficiente de refracción complejo  $\hat{N}(\omega)$ :

$$\hat{N}(\omega) \equiv \sqrt{\hat{\epsilon}(\omega)} = n(\omega) + k(\omega). \quad (2.3)$$

Resolviendo las ecuaciones de Maxwell utilizando el tensor dieléctrico (ec. 2.1) se encuentra que la matriz de reflexión de Fresnel, la cual es utilizada en el análisis de Jones del apéndice B, se puede escribir como:

$$R = \begin{pmatrix} \tilde{r}_{pp} & \tilde{r}_{ps} \\ \tilde{r}_{sp} & \tilde{r}_{ss} \end{pmatrix}, \quad (2.4)$$

en donde  $\tilde{r}_{i,j}$  es la razón entre el campo eléctrico incidente  $j$  y el campo reflejado  $i$ , cuyas expresiones se pueden encontrar el artículo de Chun-Yeol You [46]. Los efectos magneto-ópticos se pueden definir en función de estos parámetros escribiendo el ángulo Kerr complejo [46]:

$$\Theta_K^p = \theta_K^p + i\eta_K^p \equiv \frac{\tilde{r}_{sp}}{\tilde{r}_{pp}}, \quad (2.5a)$$

$$\Theta_K^s = \theta_K^s + i\eta_K^s \equiv \frac{\tilde{r}_{ps}}{\tilde{r}_{ss}}, \quad (2.5b)$$

en donde  $\theta_K$  es el ángulo de rotación de la polarización y  $\eta_K$  es la elipticidad de el haz de luz, que ambas son utilizadas para obtener las ecuaciones para el efecto Kerr en sus tres configuraciones.

## 2.2. Efecto Kerr longitudinal

En el caso de la configuración longitudinal se asume que  $m_x = m_z = 0$  y  $m_y = 1$  y por lo tanto el tensor dieléctrico se puede escribir como:

$$\hat{\epsilon} = \begin{pmatrix} \epsilon_{xx} & 0 & \epsilon_{xz} \\ 0 & \epsilon_{xx} & 0 \\ -\epsilon_{xz} & 0 & \epsilon_{xx} \end{pmatrix}. \quad (2.6)$$

La ecuación para el ángulo Kerr complejo con la configuración longitudinal se encuentra utilizando las ecuaciones para el caso general [25]:

$$\Theta_K^{s,p} = -\frac{\hat{\epsilon}_{xz} \sin(\theta_0) \left( \sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}} - \sin^2(\theta_0) \right) \pm \sin(\theta_0) \tan(\theta_0)}{(\hat{\epsilon}_{xx} - 1)(\hat{\epsilon}_{xx} - \tan^2(\theta_0)) \sqrt{\hat{\epsilon}_{xx} - \sin^2(\theta_0)}}, \quad (2.7)$$

en donde  $\theta_0$  es el ángulo de incidencia del haz mostrado en la figura 2.1(b) y los signos (+) y (-) corresponde a la polarización  $s$  y  $p$ , respectivamente. En el caso de la aproximación  $\epsilon_{xx} \approx \epsilon_{zz}$  ya no sea válida se usa la siguiente expresión [25]:

$$\Theta_K^{s,p} = -\frac{2\hat{\epsilon}_{xz} \sin(\theta_0) \cos(\theta_0) \sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}}}{D}, \quad (2.8)$$

con

$$D = \left( \sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}(\hat{\epsilon}_{zz} - \sin^2(\theta_0))} + \sqrt{\hat{\epsilon}_{zz}(\hat{\epsilon}_{xx} - \sin^2(\theta_0))} \right) \times \\ \left( \sqrt{\hat{\epsilon}_{xx} - \sin^2(\theta_0)} \pm \cos(\theta_0) \right) \left( \sqrt{\hat{\epsilon}_{xx}\hat{\epsilon}_{zz}} \cos(\theta_0) \mp \sqrt{\hat{\epsilon}_{zz} - \sin^2(\theta_0)} \right).$$

La ecuación 2.8 y su aproximación (ec. 2.7), son las expresiones fundamentales para explicar la espectroscopia del efecto Kerr magneto-óptico.

# Capítulo 3

## Métodos Computacionales y Experimentales

### 3.1. Métodos computacionales

Para poder implementar la teoría descrita en el capítulo 1 se utiliza el software libre Quantum-Espresso [47, 48], el cual permite realizar cálculos de propiedades de materiales utilizando técnicas de primeros principios. Para poderlo emplear es necesario realizar un modelo con la estructura atómica del material en cuestión y por este motivo es necesario crear una supercelda cuya elaboración se explica en la subsección 3.1.1 y los detalles computacionales se explican en la sección 3.1.2.

#### 3.1.1. Supercelda

Para realizar una supercelda se parte de la celda unitaria del cristal que se puede obtener de bases de datos de cálculos de primeros principios [49]. Las superceldas son creadas utilizando el software VESTA [50] y para visualizar dichas estructuras y las distribuciones de carga y magnetización se utiliza XcrySDen [51]. En el presente trabajo se quieren estudiar las propiedades magnéticas inducidas por defectos y deformaciones en los siguientes materiales: Disulfuro de Vanadio  $VS_2$ [52], Diseleniuro de Vanadio  $VSe_2$ [53], Disulfuro de Platino  $PtS_2$ [54] y Diseleniuro de Platino  $PtSe_2$ [55], en primer lugar se crearon las superceldas unitarias que son utilizadas para estudiar las propiedades magnéticas de los materiales sin vacancias. Para elaborarlas simplemente

se desplaza la celda unitaria para colocar el metal de transición entre dos calcogenuros y posteriormente se la agrega una capa de vacío. En la figura 3.1 se muestra esta estructura.

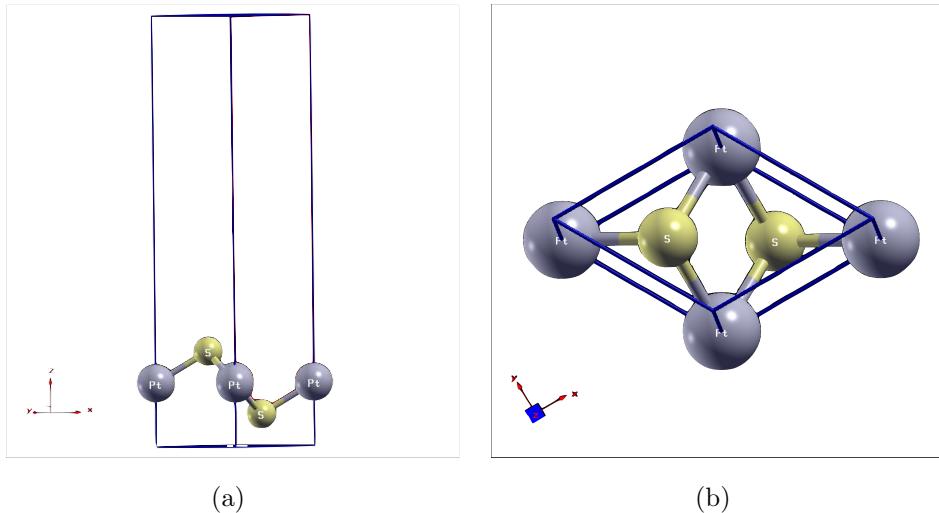


Figura 3.1: Visualización de la supercelda de  $PtS_2$  vista de canto (3.1(a)) y desde arriba (3.1(b)). Por motivos visuales se agregan tres átomos de Platino.

Para estudiar la vacancias del metal de transición, primeramente se crea una supercelda con cuatro celdas unitarias de tal forma que se tienen 12 átomos, cuatro metales de transición y ocho calcógenos y se le agrega una capa de vacío. Posteriormente se elimina un átomo del metal para crear la vacancia. En la figura 3.2 se muestran los átomos en las posiciones en las que la energía y fuerza son mínimas en una supercelda con la vacancia de Platino; es decir están optimizados (sec. 1.6).

### 3.1.2. Detalles computacionales

Se utilizó el software de Quantum-Espresso en dos computadoras que se encuentran equipadas con un procesador con 8 núcleos y 32 GB de memoria RAM. Esto permite realizar cálculos de forma paralelizada aunque el tamaño de las celdas no pueden ser muy grandes. Debido a que es necesario optimizar geométricamente las superceldas descritas anteriormente, se tiene que considerar el acople spin-órbita que afecta principalmente a los átomos de metales de transición y debido a esto, también tiene una

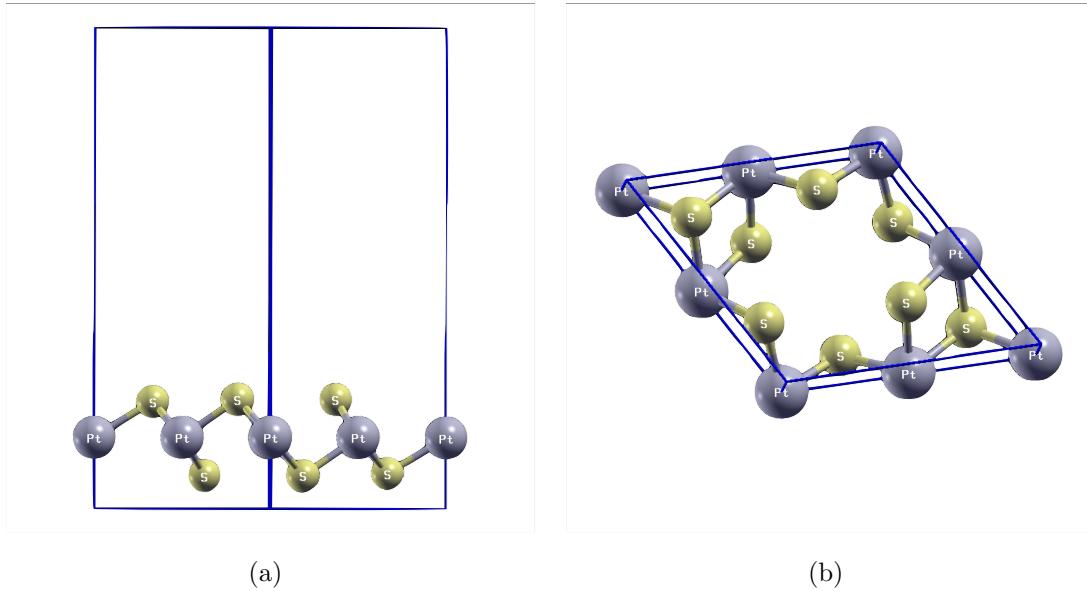


Figura 3.2: Visualización de la supercelda de  $PtS_2$  con vacancia de Pt en el software XcrySDen vista de canto (3.2(a)) y desde arriba (3.2(b)). Por motivos visuales se agregan tres átomos de Platino.

gran influencia en las posiciones en equilibrio de todos los átomos en la supercelda. Por lo tanto todos los cálculos que impliquen alguna optimización geométrica se realizan considerando el acople spin-órbita.

De acuerdo a lo descrito en la sección 1.7 es necesario utilizar los pseudopotenciales para poder realizar los cálculos. En este caso se utilizan los pseudopotenciales PAW (Subsec. 1.7.3) y la aproximación PBE para el funcional de intercambio y correlación  $EXC$ . Para el desarrollo de este trabajo se utilizaron los pseudopotenciales proporcionados por Quantum-Espresso para cálculos escalares y completamente relativistas.

Antes de realizar cualquier cálculo es necesario el valor adecuado para la energía de corte y del número de puntos en la red de Monkhorst y Pack. La manera de realizar estas optimizaciones es realizando varios cálculos variando estos parámetros hasta que la energía total del sistema converja a un valor. En la tabla 3.1 se muestran los valores para la energía de corte y el mapeo en el espacio recíproco. Se puede observar que estos parámetros son mayores para los compuestos con Vanadio, lo cual se debe a

que se trata de materiales con el orbital  $3d$  en la banda de valencia, lo cual provoca que se necesiten mas ondas planas para poder describir las propiedades del material. Así mismo, se observa que n requieren utilizar mas puntos en el espacio reciproco, una consecuencia a lo dicho anteriormente.

Tabla 3.1: Muestra los valores para la energía de corte y el mapeo en el espacio recíproco (mapeo de Monkhorst y Pack) para las estructuras utilizadas en este trabajo.

Material	$E_{corte}$ (Ry)	mapeo de Monkhorst y Pack ( $k \times k \times 1$ )
$PtS_2$	60	$11 \times 11 \times 1$
$PtSe_2$	63	$11 \times 11 \times 1$
$VS_2$	80	$21 \times 21 \times 1$
$VSe_2$	84	$21 \times 21 \times 1$

Una vez que se han definido estas cantidades, es necesario realizar una optimización geométrica de la celda unitaria para encontrar las posiciones de equilibrio de los átomos desde el punto de vista de Quantum-Espresso. Una vez que ya se ha logrado, esto se crea la supercelda con una vacancia (fig 3.2) y se realiza nuevamente una optimización, pero en este caso se mantiene el volumen constante de tal forma que solo se desplazan los átomos a su nueva posición de equilibrio.

Para estudiar el efecto de las deformaciones en estos materiales, tanto con vacancia como sin ella, en la magnetización se utiliza la siguiente ecuación

$$\varepsilon = \frac{a - a_0}{a_0}, \quad (3.1)$$

en donde  $a$  es la magnitud del eje deformado y  $a_0$  es sin deformar. Se utilizaron dos clases de deformaciones: una es la isotrópica en cual la deformación está en la dirección de los ejes cristalográficos  $a$  y  $b$ , tal como se muestra en la figura 3.3(a). Con el fin de estudiar qué sucede si se cambia el ángulo de  $120^\circ$  entre los ejes  $a$  y  $b$ , además de tratar de simular una deformación mas real se aplica la deformación orientada a los ejes cartesianos  $x$  y  $y$  sujetas a la condición  $\varepsilon_y = -\varepsilon_x$ , de tal forma que se puede utilizar la analogía de cuando “se aplasta un tubo con un fluido”. Dicha deformación se muestra

en la figura 3.3(b).

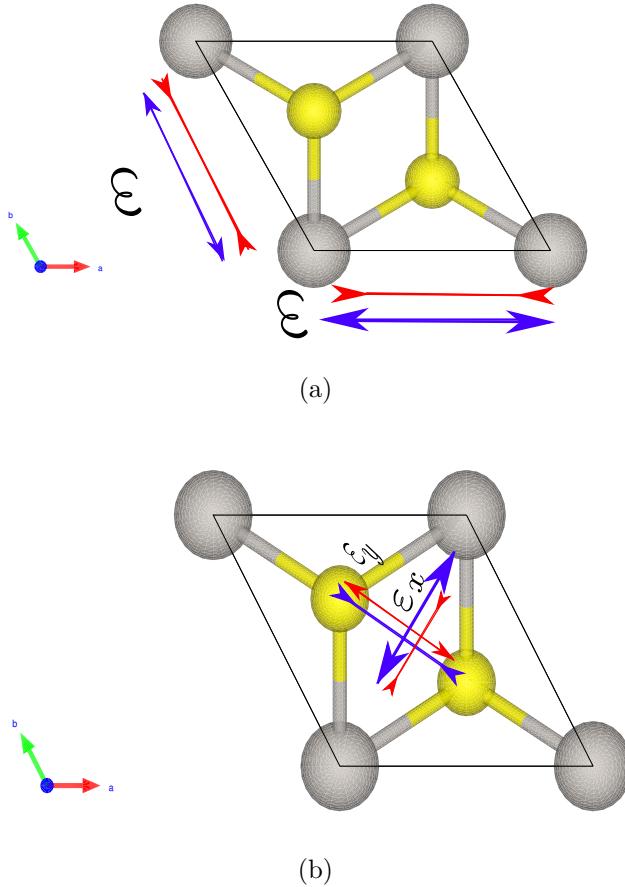


Figura 3.3: Deformaciones estudiadas en este trabajo. 3.3(a) Muestra la aplicación de una deformación isotrópica en dirección de los ejes cristalinos y 3.3(b) una deformación dirigida en la dirección de los ejes cartesianos.

Como se dijo en las sección 1.3.1 es necesario utilizar la evaluación no auto-consistente para poder calcular la densidad de estados y la estructura de bandas debido a que se requiere una cantidad mayor de puntos en el espacio recíproco en comparación con el cálculo de la energía total del sistema. Para el caso de la densidad de estados se utilizan  $50 \times 50 \times 1$  en la red de Monkhorst y Pack y se utiliza un algoritmo de ajuste del tetraedro. Para el diagrama de bandas es necesario indicar el camino a seguir en la primera zona de Brillouin, en la figura 3.4. Se muestra ésta indicando los puntos especiales y

sus coordenadas en el espacio recíproco. El camino que se siguió para las estructuras de  $PtS_2$  y  $PtSe_2$  es  $K - \Gamma - M - K$  y para las de  $VS_2$  y  $VSe_2$  es  $\Gamma - M - K - \Gamma$ . Es importante considerar que en el caso de que se aplique la deformación que se muestra en la figura 3.3(b), el punto  $M$  varía linealmente de  $(0.3518 \ 0.3518 \ 0)$  para  $\varepsilon_x = -0.05$ , a  $(0.321 \ 0.321 \ 0)$  para  $\varepsilon_x = 0.04$ .

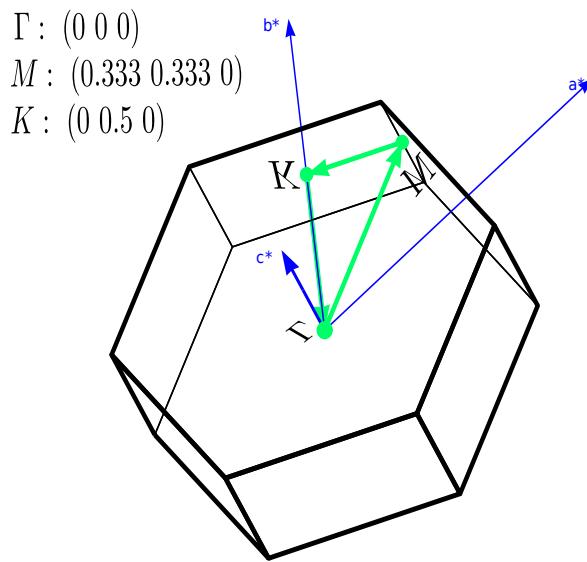


Figura 3.4: Mapeo en la primera zona de Brillouin indicando las coordenadas en el espacio recíproco. Visualizado en XcrySDen

Para generar las gráficas de la estructura de bandas y de la densidad de estados, Quantum-Espresso cuenta con los programas llamados bands.x y dos.x, los cuales toman los valores calculados por una evaluación no auto-consistente para poder generar las gráficas correspondientes. También es importante obtener la densidad de estados proyectada en los orbitales atómicos (pDOS) ya que de éstos se puede observar cuáles son los que contribuyen a la magnetización. Para calcular el pDOS se utiliza el programa llamado projdos.x, el cual también permite calcular la densidad de estados proyectada resuelta en el espacio recíproco. De esta se puede obtener cómo es la contribución de cierto orbital a la estructura de bandas así como cuáles bandas cuentan con spins orientados positiva y negativamente ( $\uparrow, \downarrow$ ).

También es de interés visualizar la diferencia de densidad de electrones en el sistema para poder estudiar los enlaces químicos entre los átomos. Esta diferencia está dada por la resta entre la densidad de electrones (ec. 1.15) y la superposición de las densidades atómicas. Así mismo, también es posible observar la densidad de la magnetización resuelto en el espacio utilizando la ecuación 1.17, estas dos visualizaciones se pueden realizar utilizando una herramienta de Quantum Espresso llamada “PostProc”(pp.x) y se puede observar en XcrySDen.

## 3.2. Métodos experimentales

### 3.2.1. Montaje experimental

En la figura 3.5 se muestra el montaje experimental utilizado para medir el efecto Kerr magneto-óptico en configuración longitudinal. El sistema está pensado para realizar mediciones variando el campo magnético externo, las cuales son útiles para caracterizar las propiedades magnéticas del los materiales; es decir funcionaría como un magnetómetro y se puede variar la longitud de onda lo cual es de gran utilidad para caracterizar los cambios en las propiedades electrónicas de los materiales bajo la influencia de un campo magnético externo.

La fuente supercontínua es fabricada por YSL Photonics y tiene como principales características de que es posible controlar la frecuencia de repetición y la potencia del pulso de salida, en el caso de este trabajo se utiliza una frecuencia de repetición de  $4\text{MHz}$  al 30 % de la potencia total del pulso. El haz de esta fuente de luz sale colimado de una fibra óptica y se introduce en un monocromador Acton 500M, el cual cuenta con tres rejillas de 300, 600 y 1200 *lineas/mm..* En este caso se utilizan la de 1200 para el rango visible y la de 600 para el infrarrojo cercano. Este dispositivo se puede controlar por computadora mediante la comunicación serial. A la salida del monocromador se acopla el haz a una fibra óptica para introducirlo en el sistema de medición. A la salida de la fibra se utiliza una lente para colimar el haz y posteriormente se coloca un polarizador Wollatson que está orientado a  $0^\circ$  con respecto a la horizontal de tal forma que la polarización del haz de salida está polarizada linealmente. Debido a

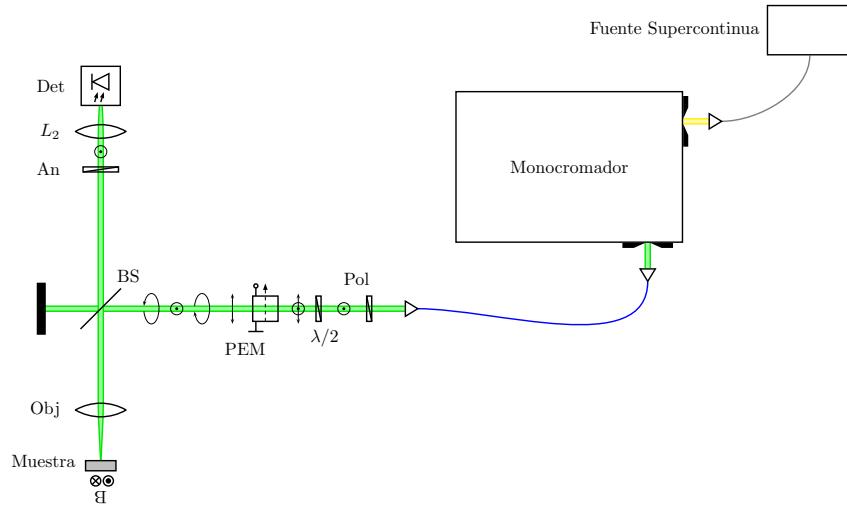


Figura 3.5: Montaje experimental para medir el efecto Kerr Mageto-óptico en configuración longitudinal. La fuente supercontinua abarca un espectro de  $430\text{ nm}$  a  $2400\text{ nm}$  nm con una frecuencia de repetición que varía de  $10\text{ kHz}$  a  $80\text{ MHz}$

que es necesario orientar la dirección de polarización a  $45^\circ$  se utiliza un retardador de media onda colocado en una montura rotatoria K10CR1/M de Thorlabs la cual puede ser controlada remotamente por medio del software Kinesis. Posteriormente se utiliza un modulador fotoelástico (PEM), cuyo eje rápido está a  $90^\circ$  con respecto al eje horizontal y cuyo modelo es PEM-90 de Hinds Instruments, al cual se le puede controlar el retardo que se le induce al haz. En este caso se le agrega un retardo de  $\lambda/4$  con una frecuencia de operación es de  $42\text{ MHz}$ . También es posible controlarlo remotamente por medio de un puerto serial. Una vez que el haz sale del PEM se estará modulando la polarización del haz cambiando de una lineal a circular. Posteriormente se utiliza un beamsplitter para dirigir el haz hacia la muestra y se utiliza un objetivo de microscopio de  $50x$  para enfocar la luz en la muestra que está colocada entre un par de bobinas para inducir campo magnético en la muestra en las direcciones marcadas en el figura 3.5 y cuya magnitud se encuentra entre  $0$  y  $0.7\text{ mT}$ . Dicho campo magnético es controlado variando la intensidad de corriente que circula a travez las bobinas y se cuenta con un controlador manual que tiene control PID para dicha corriente. El haz reflejado pasa por un segundo polarizador orientado a  $90^\circ$  que funciona como analizador ya que con-

vierte los cambios en polarización en un cambio de intensidad y por último, se utiliza una lente para enfocar la luz en un detector avalancha de Silicio de modelo Thorlabs. La salida del detector se conecta a un multímetro Keithley 720 y a un amplificador Lock in (sr510 Stanford Research) que se encuentra sincronizado con la frecuencia de operación del PEM. Ambos dispositivos pueden comunicarse a una computadora por medio de un puerto GPIB-serial.

Se utilizó el análisis de matrices de Jones (Apéndice B) para deducir una expresión de la intensidad de la luz que llega al detector y se obtiene un par de expresiones para las razones de la intensidad que detecta el lock in cuando se encuentra sincronizado con el primer y segundo armónico del retardo del modulador fotoelástico (ecs. B.15 y B.16):

$$I_1/I_0 = 4J_1(\Psi_0) \tan(\Psi) (\theta_k \sin(\Delta) - \eta_k \cos(\Delta)) \quad (3.2)$$

$$I_2/I_0 = -4J_2(\Psi_0) \tan(\Psi) (\theta_k \cos(\Delta) + \eta_k \sin(\Delta)). \quad (3.3)$$

En este caso  $I_0$  es detectada por el multímetro digital. Se utiliza un programa desarrollado en LabVIEW, el cual es utilizado para controlar el monocromador y el PEM así como para adquirir información del amplificador lock in y del multímetro. Una vez que se tienen estos valores se realiza la razón entre el valor del lock in y el del multímetro de tal forma que se obtienen las expresiones 3.2 y 3.3 dependiendo de que si el lock in está sincronizado a  $f$  o  $2f$ . Este programa le permite al usuario realizar mediciones variando la longitud de onda o medir el ciclo de histéresis variando el campo magnético externo aplicado a la muestra.

### 3.2.2. Análisis de los datos experimentales

De acuerdo con las ecuaciones 3.2 y 3.3 se observa que es necesario realizar un análisis más detallado debido a que no es posible obtener los valores para la rotación ( $\theta_k$ ) y la elipticidad ( $\varepsilon_k$ ) Kerr de forma directa, dado que en estas expresiones aparecen mezcladas en ambas ecuaciones. Es posible encontrar los valores para la rotación y la elipticidad si se tratan las expresiones 3.2 y 3.3 como un sistema de ecuaciones, para lo cual es necesario conocer los valores de  $\Psi(eV)$  y  $\Delta(eV)$  del beamsplitter. Estos valores fueron posibles conocerlos realizando una medición de elipsometría a  $70^\circ$  cuyos valores

se observan en la figura 3.6 junto con su ajuste realizado con el programa WVASE. En base con este ajuste es posible estimar los valores de  $\Psi(eV)$  y  $\Delta(eV)$  para  $45^\circ$  con ayuda de WVASE que se muestran en la figura 3.7. Como se puede observar estos dos parámetros presentan grandes variaciones en todo el espectro por lo que fue necesario implementar una rutina en Python (Apéndice D) para poder obtener los valores de la elipticidad y el ángulo Kerr resolviendo el sistema de ecuaciones (3.2 y 3.3).

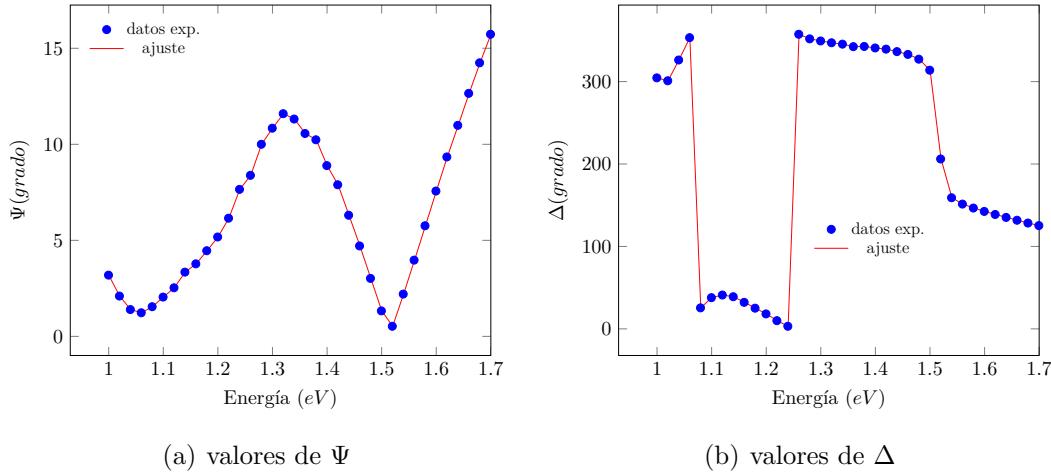


Figura 3.6: valores experimentales a  $70^\circ$  para  $\Psi$  y  $\Delta$  del beamsplitter en función de la energía del fotón con su ajuste.

### 3.2.3. Muestras

La muestra utilizada para comprobar que el funcionamiento del sistema de espectroscopía de efecto Kerr Magneto-óptico es una aleación de Hierro, Cobalto y Boro (CoFeB) en donde las concentraciones son del 20 % para el Cobalto y el Boro y del 60 % para el Hierro. Dado que se aplica un campo magnético externo  $B$  es necesario conocer la respuesta en función del campo magnético  $H$ , es conocido que se relacionan con la siguiente expresión [56]

$$\mathbf{B}_{[T]} = \mu_0(\mathbf{H}_{[A\ m^{-1}]} + \mathbf{M}_{[A\ m^{-1}]} + \mathbf{H}_d), \quad (3.4)$$

en donde  $\mathbf{B}$  es el campo magnético externo,  $\mathbf{H}$  es el campo magnético inducido,  $\mathbf{M}$  es la magnetización y  $\mathbf{H}_d$  es el campo desmagnetizante definido como  $\mathbf{H}_d = -N_d \mathbf{M}$  en

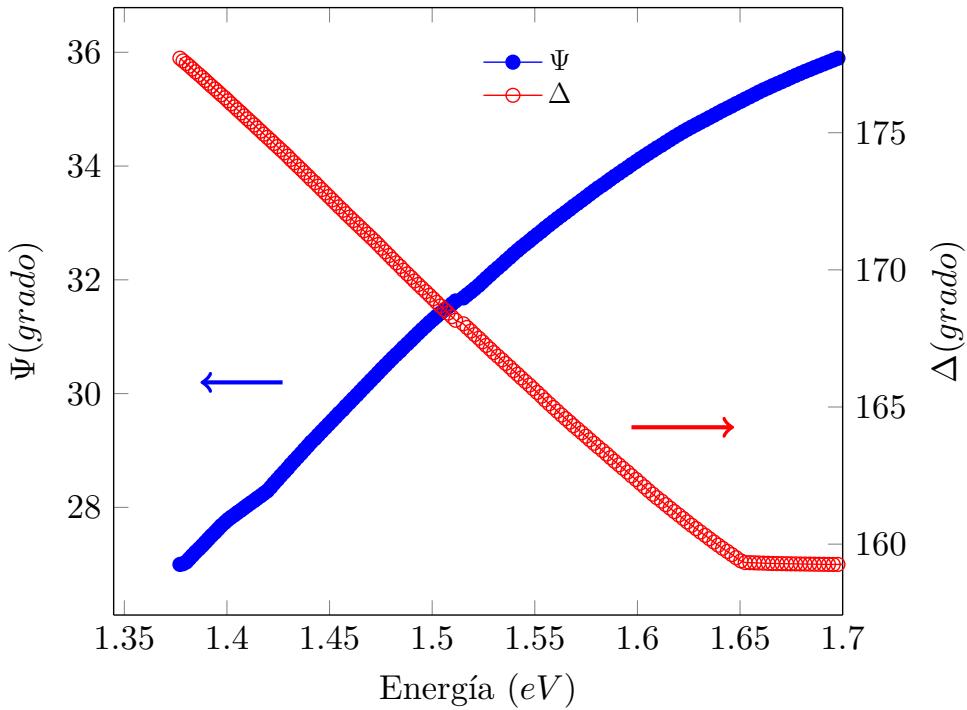


Figura 3.7: valores calculados a 45° para  $\Psi$  y  $\Delta$  del beamsplitter.

donde  $N_d$  es el factor desmagnetizante que generalmente depende de la geometría de la estructura, la ecuación 3.4 puede ser escrita en unidades CGS [56]

$$\mathbf{B}_{[Gauss]} = \mathbf{H}_{[Oe]} + 4\pi \mathbf{M}_{[emu \ cm^{-3}]} + \mathbf{H}_d, \quad (3.5)$$

en donde hay que considerar que las unidades SI se relacionan con las CGS de la siguiente manera [57]:

$$\begin{aligned} 1 \ T &= 10^{-4} \text{ Gauss} \\ 1 \ A \ m^{-1} &= 4\pi \times 10^{-3} \text{ Oe} \\ 1 \ emu \ cm^{-3} &= 10^{-3} A \ m^{-1}. \end{aligned}$$

Dado que se trata de una película delgada de CoFeB en este caso el factor desmagnetizante en el caso que el campo magnético externo  $\mathbf{B}$  se dirija en la dirección  $x$  se obtiene [56],  $N_{d,y} = N_{d,x} = 0$  y  $N_{d,z} = 4\pi$  en unidades CGS, entonces la ecuación 3.5 se puede aproximar a

$$\mathbf{B} \approx \mathbf{H}.$$

# Capítulo 4

## Resultados de simulaciones

En el presente capítulo se exponen los resultados de las simulaciones realizadas en esta tesis. En la sección 4.1 se muestran las propiedades magnéticas de los materiales sin defectos. En la sección 4.2 se estudia el efecto de introducir una vacancia del metal de transición en el sistema. En la sección 4.3 se estudia el efecto de inducir una deformación en los sistemas de acuerdo con lo descrito en la subsección 3.1.2.

### 4.1. Análisis de materiales sin defectos

#### 4.1.1. $\text{PtSe}_2$

En la figura 4.1 se muestra la estructura proyectada en la dirección  $c$  y de lado (direcciones  $b$  y  $c$ ). se observa que tiene una estructura 1T y comparando los parámetros estructurales obtenidos con otros ya observados anteriormente (tabla 4.1).

Tabla 4.1: comparación de la constante de red  $a_0$ , y de enlaces  $d_{\text{Pt}-\text{Se}}$ ,  $d_{\text{Se}-\text{Se}}$ , el ángulo entre los átomos de Platino y Selenio y el tamaño de la brecha prohibida, estos datos son comparados con resultados de otras simulaciones y de resultados experimentales.

	$a_0$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{\text{Pt}-\text{Se}}$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{\text{Se}-\text{Se}}$ ( $\text{\AA}$ )	$\theta_{\text{Se}-\text{Pt}-\text{Se}}$ (grado)	$E_g$ (eV)
calc.	3.7610	2.5343	3.3978	95.81	1.3911 (1.1841)
ref. [58]	3.75	2.53	3.40	95.67	1.4 (1.2)
exp. [59]	3.73	2.51	3.35	96.13	1.2

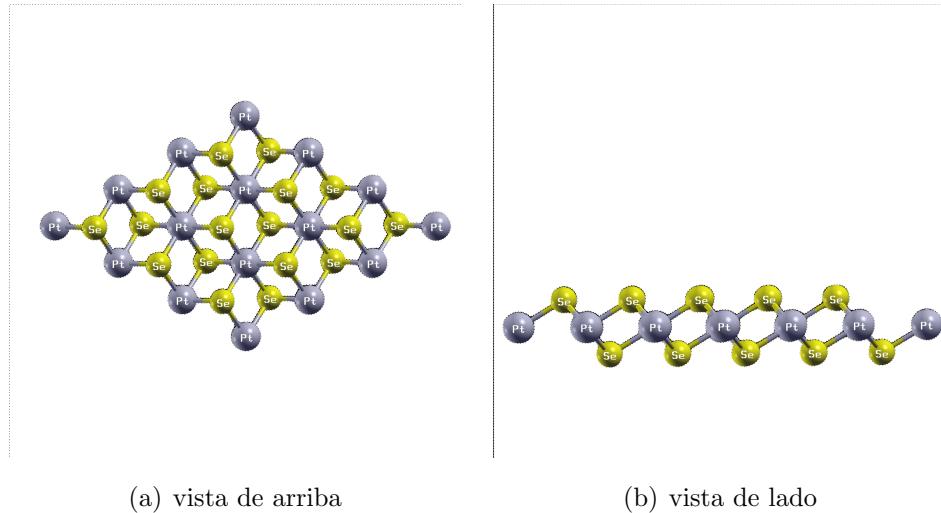


Figura 4.1: Vista de la estructura de  $PtSe_2$  en la que se repiten 3 veces la celda unitaria en dos direcciones.

En la figura 4.2 se muestra el diagrama de bandas con acople spin-órbita (fig 4.2(a)) y sin este efecto (fig. 4.2(b)). La principal característica de este material es que en el caso de una mono-capa es un semiconductor indirecto, encontrándose el mínimo de la banda de conducción entre los puntos  $\Gamma$  y  $M$  y el máximo de la banda de valencia se encuentra entre el punto  $M$  y  $\Gamma$  ( $0.20\text{\AA}^{-1}$  del punto  $\Gamma$ ); desplazándose al punto  $\Gamma$  cuando se incluye el efecto de spin-órbita, debido a que las bandas que son degeneradas en el punto  $\Gamma$  en la banda de valencia, se separan  $\Delta_{so}^{v,\Gamma} = 333.41\text{ meV}$  y en el punto  $K$  se distancian  $\Delta_{so}^{v,K} = 163\text{ meV}$ . Además se observa que la separación entre las dos primeras bandas de conducción de  $\Delta_{so}^{c,\Gamma} = 57.48\text{ meV}$  en el punto  $\Gamma$  y de  $\Delta_{so}^{c,K} = 2.1\text{ meV}$  en el punto  $K$ , los cuales son más pequeños que en la banda de valencia. Estos rompimientos de la degeneración provocan que el tamaño de la brecha prohibida se reduzca a  $1.2\text{ eV}$ . Si se observa la densidad de estados, se puede notar que la banda de valencia está formada principalmente por los electrones de orbitales  $d$  del Platino, con excepción del máximo de la banda de valencia el cual está formado mayoritariamente por los orbitales  $p$  del Selenio, con una mezcla de orbitales  $d$  del Platino. En el caso de la banda de conducción, la contribución de ambos orbitales es casi la misma y su distribución en el diagrama de bandas se observa en la figura 4.3, la cual está formada por el mapeo de la densidad de

estados proyectada sobre el respectivo orbital en la primera zona de Brillouin.

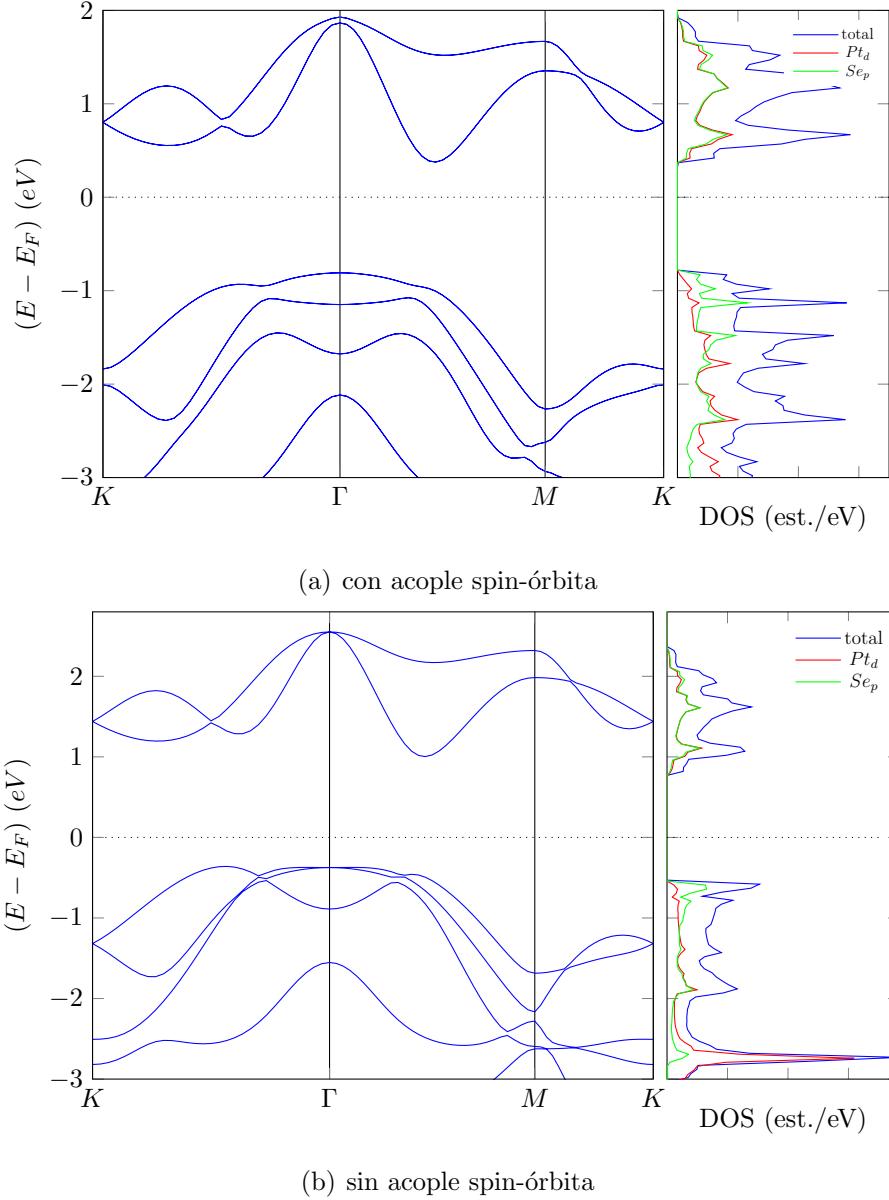


Figura 4.2: Gráficas del diagrama de bandas y la densidad de estados del  $\text{PtSe}_2$  (4.2(a)) incluyendo el acople spin-órbita y (4.2(b)) sin este efecto.

Dado que la magnetización es cero, se puede decir que el material es no-magnético incluso si se incluye el efecto de spin-órbita. Esto se puede explicar debido a que el Platino, que tiene seis electrones del orbital  $d$  ( $\text{Pt}^{4+}$ ) se encuentran de forma estable en

el estado  $t_{2g}$  [58] y por lo tanto, no cuentan con un orden magnético entre los átomos de Platino.

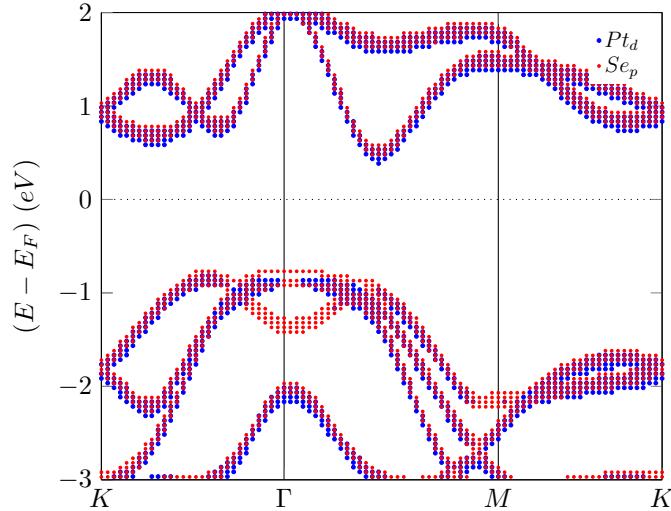


Figura 4.3: Distribución de los orbitales  $d$  del platino y  $p$  del Selenio en el PtSe<sub>2</sub> sin el efecto de spin-órbita y considerando una densidad de estados mayor a 0.1 estados/eV.

#### 4.1.2. PtS<sub>2</sub>

Un material muy similar es el Disulfuro de Platino el cual cuenta con la misma estructura que el di seleniuro de platino. En la tabla 4.2 se muestra la comparación con los datos experimentales y de otras simulaciones con los obtenidos en este trabajo y se puede observar que estos resultados son muy similares a los reportados de simulaciones y de parámetros experimentales. En el caso de la brecha prohibida se obtiene también un valor parecido al obtenido experimentalmente. Se puede notar que en comparación con los datos correspondientes al PtSe<sub>2</sub>, el PtS<sub>2</sub> tiene una constante de red mas pequeña así como los demás parámetros estructurales. En cambio el tamaño de la brecha prohibida es mayor en el PtS<sub>2</sub>, lo cual podría indicar que las interacciones entre los átomos de Azufre y Platino es mayor que el caso del Platino y Selenio.

En la figura 4.4 se muestra la estructura de bandas del PtS<sub>2</sub> con efectos de acople spin-órbita (fig. 4.4(a)) y sin este (fig. 4.4(b)). Se puede notar que este material es un

Tabla 4.2: Se comparan los mismos parámetros que en el cuadro 4.1 pero se cambia el átomo de Selenio por uno de azufre

	$a_0$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{Pt-S}$ ( $\text{\AA}$ )	$d_{S-S}$ ( $\text{\AA}$ )	$\theta_{S-Pt-S}$ (grado)	$E_g$ (eV)
calc.	3.5785	2.4072	3.2207	96.04	1.3911 (1.724)
ref. [60, 61]	3.57	2.40	3.21	96.18	1.81 (1.76)
exp. [59, 62]	3.5432	2.34	3.07	98.21	1.6

semiconductor indirecto con el mínimo de la banda de conducción que se encuentra entre el punto  $\Gamma$  y  $M$  al igual que con el  $\text{PtS}_2$ . Pero en el caso de la banda de valencia no sucede lo mismo ya que cuando se incluyen los efectos de spin órbita, el máximo de la banda de valencia no se encuentra en el punto  $\Gamma$  sino que se localiza entre el punto  $\Gamma$  y  $K$  a  $0.23\text{\AA}^{-1}$  del punto  $\Gamma$ . En cuanto al rompimiento de la degeneración por el efecto de spin-órbita, se observa una separación entre las bandas del máximo de la banda de valencia en el punto  $\Gamma$  que es  $\Delta_{so}^{v,\Gamma} = 207.1 \text{ meV}$  y en el punto  $K$  es de  $\Delta_{so}^{v,K} = 195 \text{ meV}$ . Para el caso de la separación entre las dos primeras bandas de conducción en el punto  $\Gamma$  es de  $\Delta_{so}^{c,\Gamma} = 256 \text{ meV}$  y en el punto  $K$  es de  $\Delta_{so}^{v,K} = 107 \text{ meV}$ . Comparando estos valores con los obtenidos para el  $\text{PtSe}_2$  se observa que, a excepción del punto  $\Gamma$  en la banda de valencia, son mayores las separaciones  $\Delta_{so}$  en el  $\text{PtS}_2$ , debido a que a diferencia del  $\text{PtSe}_2$  no sucede una disminución tan marcada de los estados correspondientes a los orbitales  $d$  del Platino cerca del máximo de la banda de valencia. En la banda de conducción es ligeramente mayor la población de estos electrones  $d$  que la de los electrones del orbital  $p$  del Selenio. En la figura 4.5 se muestra la distribución de los estados de dichos dos orbitales en el diagrama de bandas, en el que se puede notar que los electrones  $d$  del platino se encuentran mas distribuidos en el máximo de la banda de valencia en comparación del  $\text{PtSe}_2$ . El efecto de spin-órbita provoca que el tamaño de la brecha prohibida se reduzca a  $1.72 \text{ eV}$  el cual es un valor cercano al medido experimentalmente[62].

En el caso del cálculo de la magnetización, se encontró que es  $0 \mu_B/\text{celda}$ , el cual es el mismo resultado que se obtuvo para el  $\text{PtSe}_2$  y el motivo de que éste material no sea magnético es el mismo que para el  $\text{PtSe}_2$ .

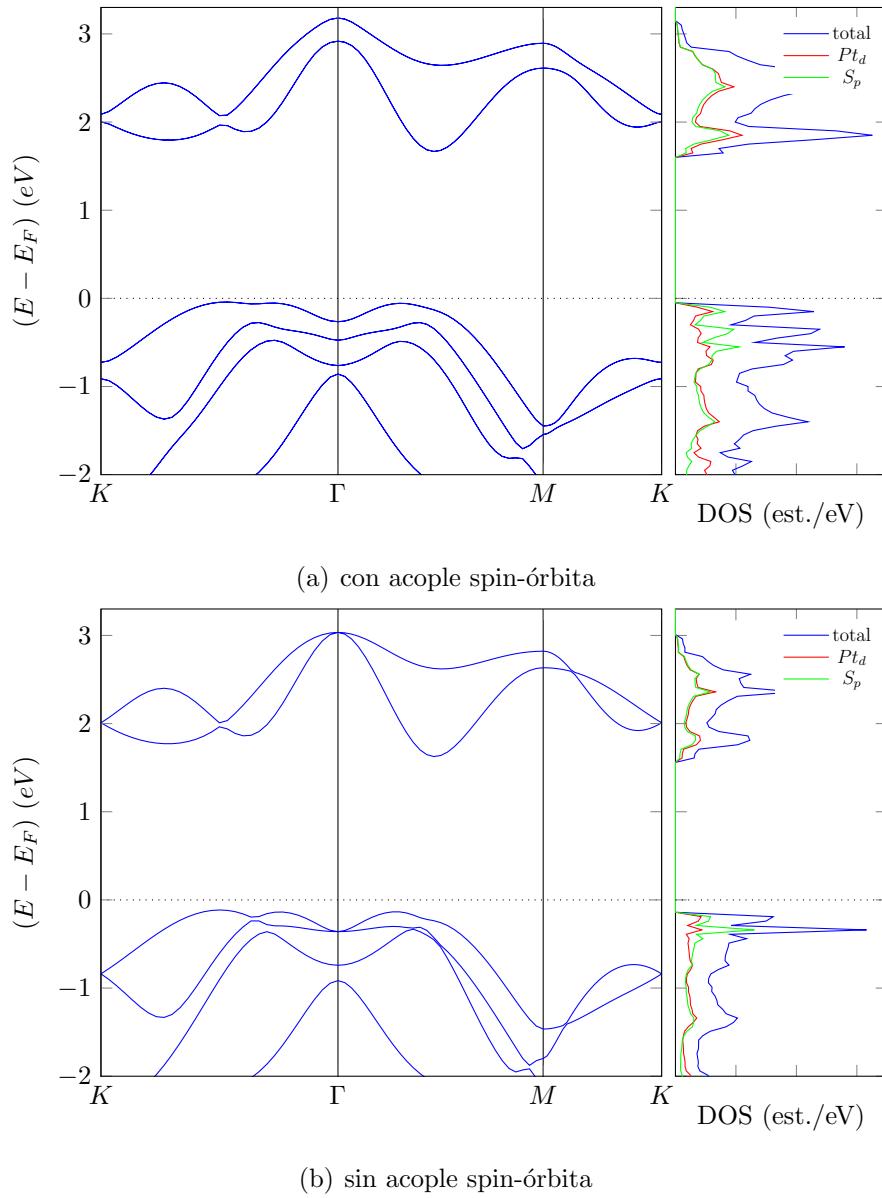


Figura 4.4: Gráficas del diagrama de bandas y la densidad de estados del PtS<sub>2</sub> (4.4(a)) incluyendo el acople spin-órbita y (4.4(b)) sin este efecto.

#### 4.1.3. VSe<sub>2</sub>

Los resultados estructurales y su comparación con otros trabajos se muestran en la tabla 4.3, se puede observar que los valores obtenidos son menores a los dos materiales analizados anteriormente, aunque se sigue manteniendo la estructura 1T estable. En

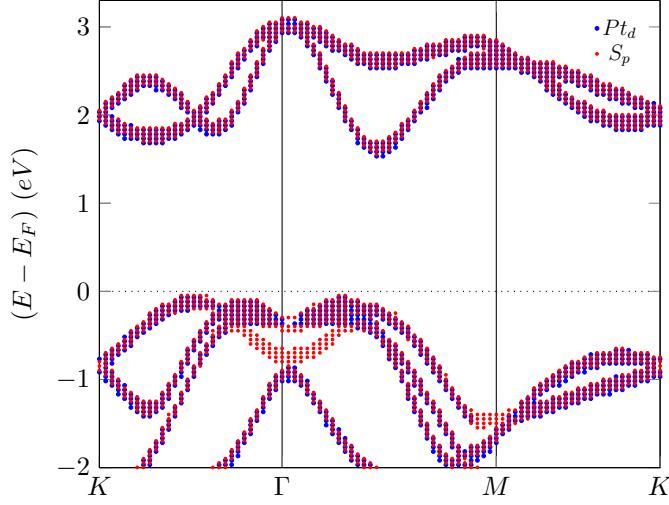


Figura 4.5: Distribución de los orbitales  $d$  del platino y  $p$  del Selenio en el PtS<sub>2</sub> sin el efecto de spin-órbita y considerando una densidad de estados mayor a 0.1 estados/eV.

Tabla 4.3: Se comparan los mismos parámetros que en el cuadro 4.1 pero se cambia el átomo de Platino por uno de Vanadio y sin considerar el tamaño de la brecha prohibida

	$a_0$ (Å)	$d_{V-Se}$ (Å)	$d_{Se-Se}$ (Å)	$\theta_{Se-V-Se}$ (grado)
calc.	3.3403	2.4924	3.7	84.15
ref. [60]	3.32	2.48	3.7	83.81
exp. [63]	3.355	2.47	3.627	85.53

este no existe una brecha prohibida lo que indica que este material se comporta como un metal. En la figura 4.6 se observan el diagrama de bandas con el efecto de spin-órbita (fig. 4.6(a)) y sin este (fig 4.6(b)). En dicha situación se muestran las bandas orientadas con el spin ( $1/2$ ,  $\uparrow$ ) y con el spin ( $-1/2$ ,  $\downarrow$ ) y es posible observar que el número de estados no es el mismo para estas dos componentes, provocando una magnetización de  $0.62 \mu_B/celda$ .

Si se observa la figura 4.6(a) se nota que las separaciones que induce el efecto de spin-órbita en las bandas por debajo del nivel de Fermi son muy pequeñas en los puntos  $\Gamma$ ,  $M$  y  $K$ , aunque estas aumentan en las posiciones intermedias entre estos, lo cual permite separar las bandas degeneradas que corresponden a distintos spines (fig 4.6(b)). Además, se puede observar en la densidad de estados que estas bandas están compuestas

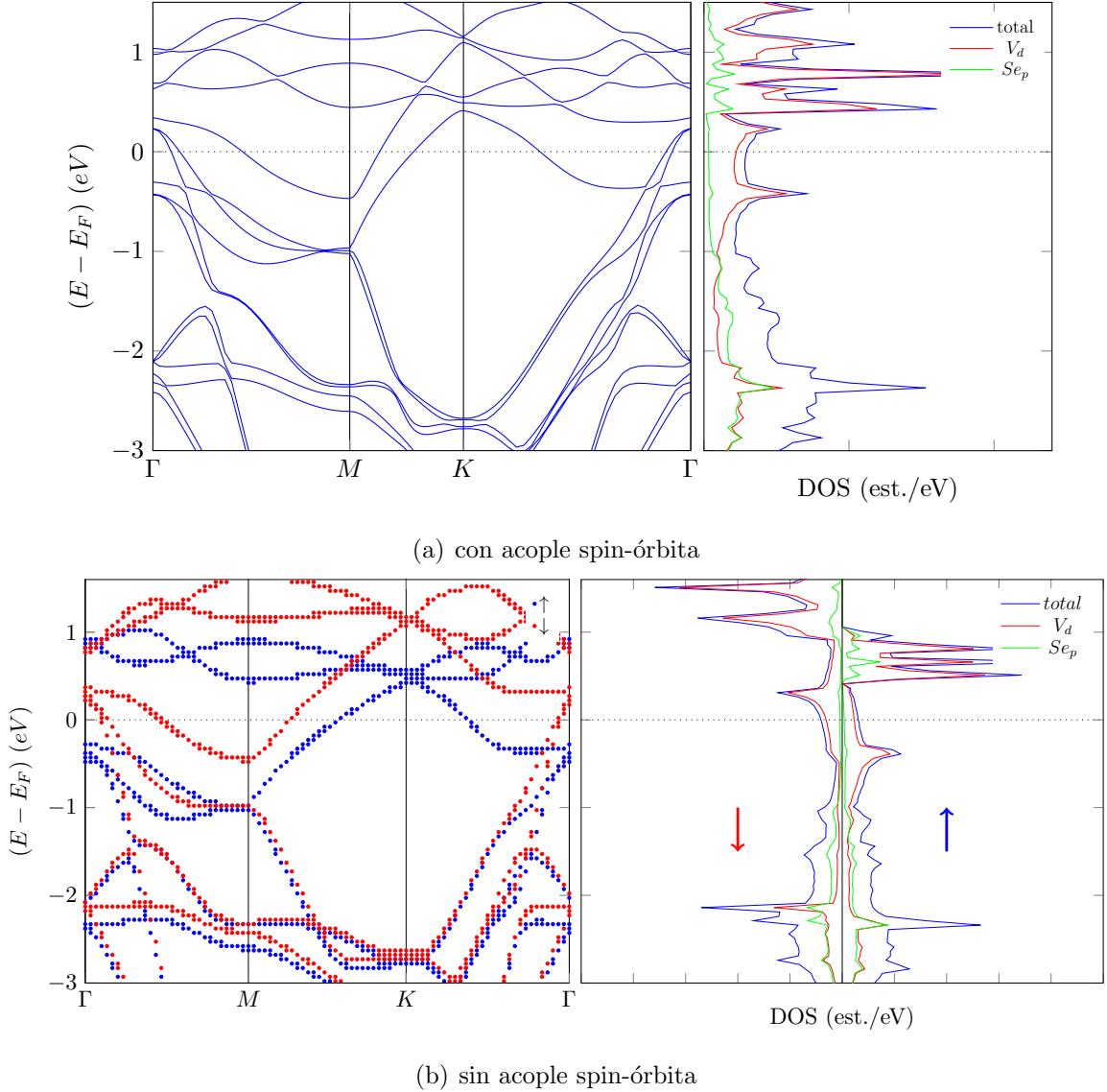


Figura 4.6: Gráficas del diagrama de bandas y la densidad de estados del VSe<sub>2</sub> (4.6(a)) incluyendo el acople spin-órbita y (4.6(b)) sin este efecto.

por los electrones en el orbital *p* de Selenio mezclados con electrones del orbital *d* del vanadio a diferencia de los estados cercanos y superiores al nivel de Fermi que están compuestos por los electrones del orbital *d* del Vanadio, principalmente. Tal y como se muestra en la densidad de estados (fig. 4.6(b)) los orbitales *d* de Vanadio contribuyen considerablemente a la aparición del momento magnético distinto de cero. En la figura

4.7 se aprecia que la mayor contribución a los estados ocupados cercanos al nivel de Fermi, proviene del orbital  $d_{z^2}$  y en los estados mas lejanos por los orbitales  $d_{zx}$  y  $d_{zy}$ ; por lo que se espera que los electrones de los estados ocupados tengan el spin orientado en la dirección perpendicular al plano de la muestra. Los estados no ocupados esencialmente están formados por los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ , en donde los átomos de vanadio aportan una magnetización de  $0.61 \mu_B$ .

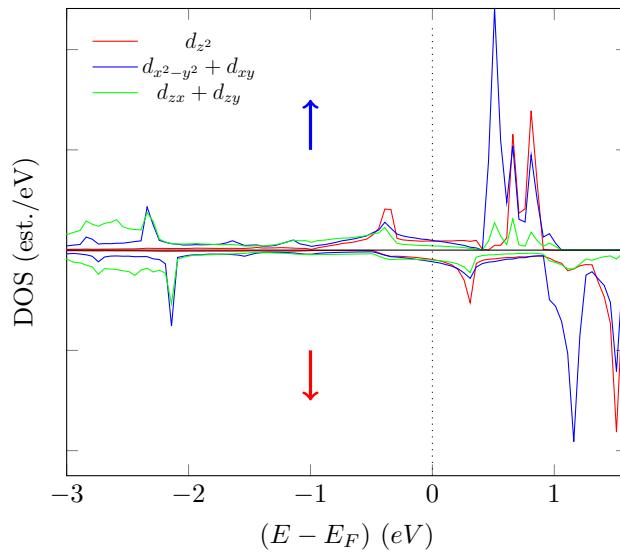


Figura 4.7: densidad de estados parcial de los orbitales  $d$  del átomo de Vanadio en  $\text{VSe}_2$ , la flecha azul y roja indican la densidad de estados de los spines  $1/2$  y  $-1/2$  respectivamente.

En la figura 4.8 se observa la densidad de estados proyectada en los orbitales  $p$  del átomo de Selenio, se puede observar que los orbitales  $p_x$  son los que contribuyen a los estados en el  $\text{VSe}_2$ , así mismo se nota que los átomos de selenio aportan una magnetización de  $-0.038 \mu_B$ .

En la figura 4.9 se muestra la distribución de spines y se puede notar que en los átomos de Vanadio se concentran los valores positivos para el spin y en los átomos de Selenio se concentra una pequeña contribución negativa que, de acuerdo a la densidad de estados, esta proviene de el orbital  $p_x$ ; así mismo, se observa una pequeña contribución positiva que se puede atribuir a los orbitales  $p_z$ .

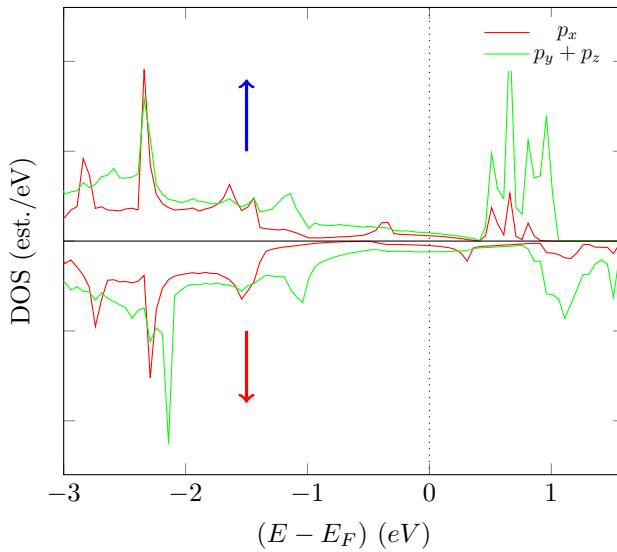


Figura 4.8: densidad de estados parcial de los orbitales  $p$  del átomo de Selenio en  $\text{VSe}_2$ , la flecha azul y roja indican la densidad de estados de los spines  $1/2$  y  $-1/2$  respectivamente.

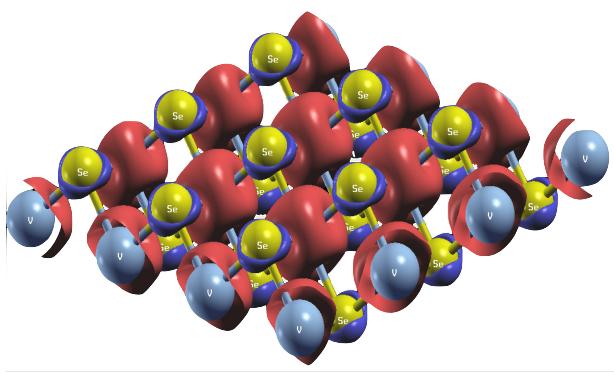


Figura 4.9: Distribución de spin en el  $\text{VSe}_2$  visualizada con XcrySDen, en donde se muestra un valor de iso superficie de  $\pm 0.002$ , en donde el color rojo indica un valor positivo y el azul el negativo.

#### 4.1.4. $\text{VS}_2$

Este material en la estructura 1T tiene características muy similares al  $\text{VSe}_2$ , en la tabla 4.4 se muestran los parámetros estructurales calculados en este trabajo y su comparación con otras simulaciones. Para este material no existen muchos estudios

Tabla 4.4: Parámetros estructurales para el VS<sub>2</sub> y su comparación con otras simulaciones y con datos obtenidos por experimentos.

	$a_0$ (Å)	$d_{V-S}$ (Å)	$d_{S-S}$ (Å)	$\theta_{S-V-S}$ (grado)
calc.	3.1939	2.3556	3.4632	85.367
ref. [60]	3.17	2.35	3.46	85.04
exp. [64]	3.22	--	--	--

experimentales y es por esta razón que solamente se muestra el tamaño de red, el cual es muy cercano al calculado. De igual forma los parámetros calculados en este trabajo son muy parecidos a otras simulaciones realizadas anteriormente.

En la figura 4.10 se muestra el diagrama de bandas con el efecto de spin-órbita (fig. 4.10(a)) y sin este (fig. 4.10(b)). En el caso en el que considera el acople spin-órbita se observa el mismo fenómeno que en el caso del VSe<sub>2</sub>, es decir en los puntos de alta simetría ( $\Gamma$ ,  $K$  y  $M$ ) el rompimiento de la degeneración en las bandas con distinto spin (se pueden observar en la Fig. 4.10(b)) es muy pequeño y en las posiciones intermedias entre estos puntos aumenta la separación entre estas bandas, permitiendo diferenciar entre bandas de distinto spin. En el caso de los estados por encima del nivel de Fermi, se tienen un conjunto bien determinado por bandas orientadas con spin  $\uparrow$  y otras con spin  $\downarrow$  y están formadas principalmente por el orbital  $d$  del Vanadio. En general se observa que la separación entre las bandas son pequeñas debido a que el átomo de Vanadio no es muy pesado en comparación con el Platino.

En el caso del cálculo de la magnetización se encontró que este material es ferromagnético debido a que la magnetización tiene un valor de  $0.55 \mu_B/celda$ , el cual es un valor menor a que se obtuvo en el caso de VSe<sub>2</sub>. Observando la densidad de estados en la figura 4.10(b) se nota que en los estados por debajo del nivel de Fermi, el orbital  $d$  del átomo de vanadio está un poco delocalizado y la población de los orbitales  $p$  del átomo de Azufre es muy similar al del vanadio, lo cual podría sugerir que estos orbitales se hibridizan y forman enlaces covalentes entre estos dos átomos y este es un fenómeno que también se observa en los materiales descritos anteriormente.

Estudiando los orbitales  $d$  del átomo de vanadio (fig. 4.11) se observa que, al igual

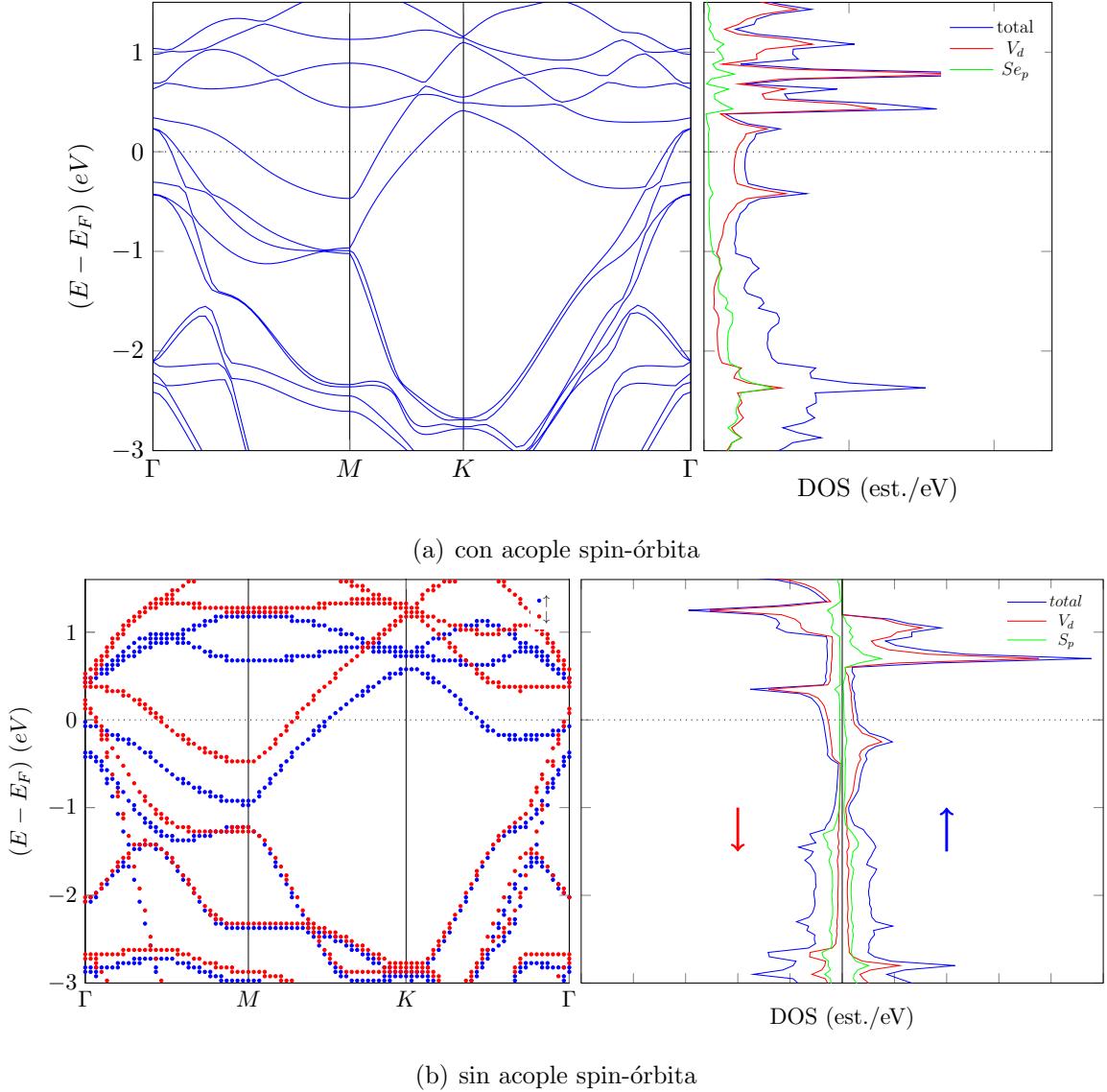


Figura 4.10: Gráficas del diagrama de bandas y la densidad de estados del VS<sub>2</sub> (4.10(a)) incluyendo el acople spin-órbita y (4.10(b)) sin este efecto.

que en el caso del VSe<sub>2</sub>, el orbital  $d_{z^2}$  es el que tiene la mayor contribución a los estados por debajo del nivel de Fermi y que por lo general se encuentran delocalizados. Para los estados desocupados estos están formados por orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$ , los cuales están muy localizados. Dichos orbitales también tienen importantes contribuciones en los estados que se encuentran ocupados, los orbitales  $d_{zx}$  y  $d_{zy}$  tienen contribuciones

importantes en los estados más cercanos al núcleo y si se toma en consideración que los estados orientados en la dirección  $z$ , se espera que los spines estén orientados en esa dirección. La magnetización que aporta el átomo de Vanadio es de  $0.5 \mu_B$ . En el

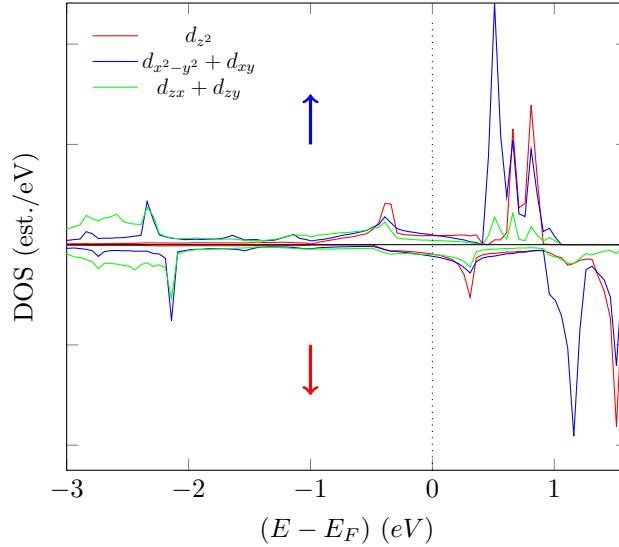


Figura 4.11: Densidad de estados parcial de los orbitales  $d$  del átomo de Vanadio en  $\text{VSe}_2$ , la flecha azul y roja indican la densidad de estados de los spines  $1/2$  y  $-1/2$  respectivamente.

caso de los orbitales  $p$  de átomo del Azufre (fig. 4.12) se puede observar que la mayor contribución proviene del orbital  $p_x$  y es el que participa con los enlaces covalentes con el Vanadio. Los átomos de Azufre contribuyen con una magnetización de  $-0.024 \mu_B$ .

En la figura 4.13 se muestra la distribución de spines y se puede notar, al igual que en el caso del  $\text{VSe}_2$ , que en los átomos de Vanadio se concentran los valores positivos para el spin y en los átomos de Azufre se concentra una pequeña contribución negativa que, de acuerdo a la densidad de estados, esta proviene de el orbital  $p_x$ ; así mismo, se observa una pequeña contribución positiva que se puede atribuir a los orbitales  $p_z$ .

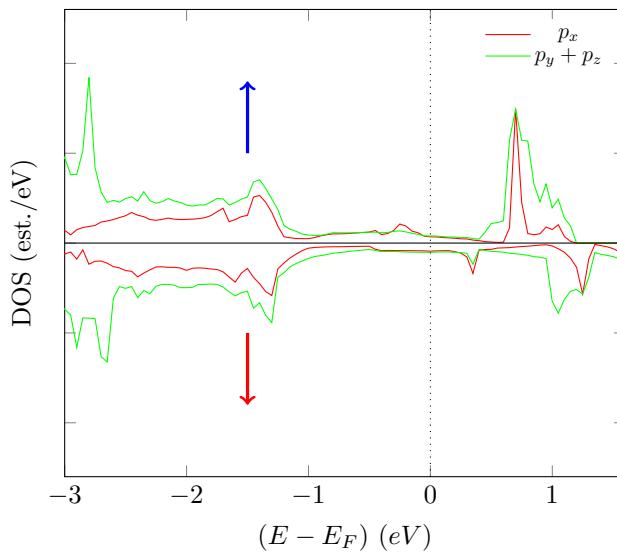


Figura 4.12: Densidad de estados parcial de los orbitales  $p$  del átomo de Azufre en  $\text{VS}_2$ , la flecha azul y roja indican la densidad de estados de los spines  $1/2$  y  $-1/2$  respectivamente.

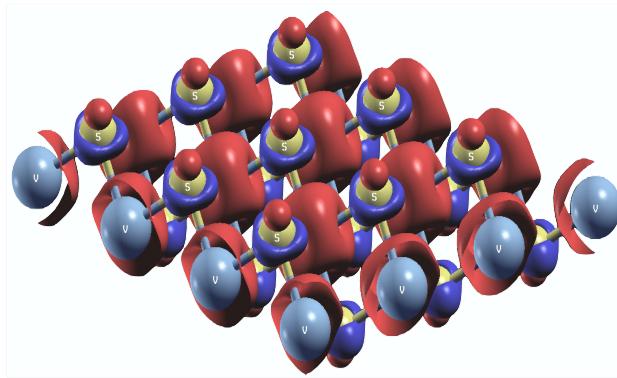


Figura 4.13: Distribución de spin en el  $\text{VS}_2$  en donde se muestra un valor de iso superficie de  $\pm 0.002$ , en donde el color rojo indica un valor positivo y el azul el negativo.

## 4.2. Análisis de la introducción de una vacancia de metal de transición

A continuación se explica el comportamiento de la magnetización por la introducción de una vacancia del metal de transición en los materiales descritos anteriormente. El la

sub sección 4.2.1 se explica el efecto de la vacancia de Platino en  $\text{PtSe}_2$  y  $\text{PtS}_2$  y en la subsección 4.2.2 se estudia el efecto de la vacancia de Vanadio en el  $\text{VSe}_2$  y  $\text{VS}_2$ .

#### 4.2.1. Vacancia de Platino en $\text{PtSe}_2$ y $\text{PtS}_2$

En la figura 4.14 se muestran las superceldas con la vacancia de platino en  $\text{PtSe}_2$  y  $\text{PtS}_2$ ; se nota que los átomos de Selenio o Azufre que son vecinos al átomo faltante, indicado con líneas punteadas azules, se alejan entre si acercándose a los átomos de Platino vecinos. Este fenómeno debe a que los electrones que formaban parte de los enlaces covalentes con el átomo de platino quedan libres y aparece una gas de electrones en el lugar de la vacancia. Para poder apreciar este efecto se muestra en la figura 4.15 la distribución de carga para valores positivos en escala logarítmica para las supercelda de  $\text{PtSe}_2$  y  $\text{PtS}_2$ , se puede observar que existe una pequeña distribución de electrones en el lugar del átomo faltante.

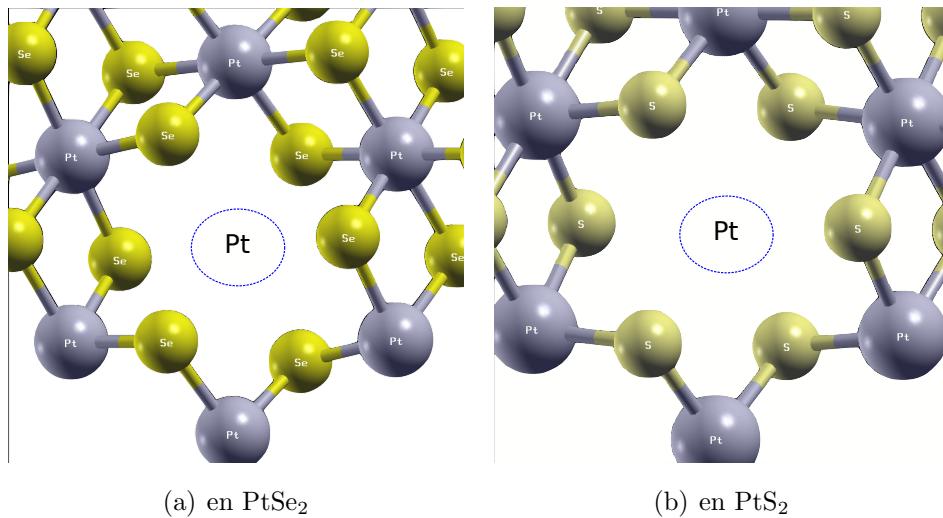


Figura 4.14: Supercelda con vacancia de Platino en  $\text{PtSe}_2$  (4.14(a)) y  $\text{PtS}_2$  (4.14(b)).

En la figura 4.16 se muestra el diagrama de bandas con su densidad de estados, donde se puede apreciar que el principal efecto que se observa es la aparición de dos niveles dentro de la banda prohibida y al aumento de la separación entre los dos últimos niveles de la banda de valencia. Adicionalmente se puede notar que en la densidad de estados, los dos niveles dentro de la brecha prohibida provienen de los orbitales  $p$  del átomo de Selenio vecino a la vacancia; mientras que el orbital  $p$  de un átomo de selenio,

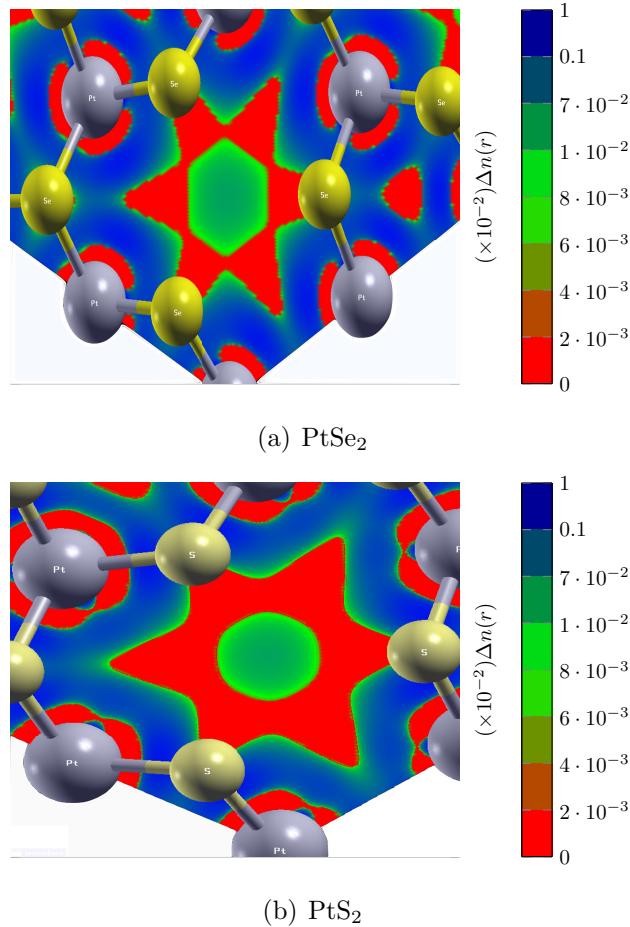


Figura 4.15: Distribución de carga alrededor de la vacancia de platino en PtSe<sub>2</sub> (4.15(a)), y en PtS<sub>2</sub> (4.15(b)).

que mantiene sus enlaces originales completos, no contribuye considerablemente a la creación de estos niveles. En relación a los orbitales *d* del platino, la casi igualdad que existía con los orbitales *p* del Selenio en la banda de conducción desaparece y ahora la mayor contribución viene de los orbitales de Selenio que no son vecinos de la vacancia.

Mediante la introducción de este defecto se observa que aparece un momento magnético de  $2.37 \mu_B/\text{celda}$ . En la figura 4.17 se muestra el diagrama de bandas sin el efecto de spin-órbita y se puede observar que las bandas con spin  $\uparrow$  y  $\downarrow$  se encuentran bien distribuidas y separadas; además se tiene que las bandas inducidas por efecto de la vacancia dentro de la brecha prohibida corresponden principalmente al spin  $\downarrow$  y de acuerdo a la densidad de estados que se muestra a la izquierda del diagrama de bandas, éstas

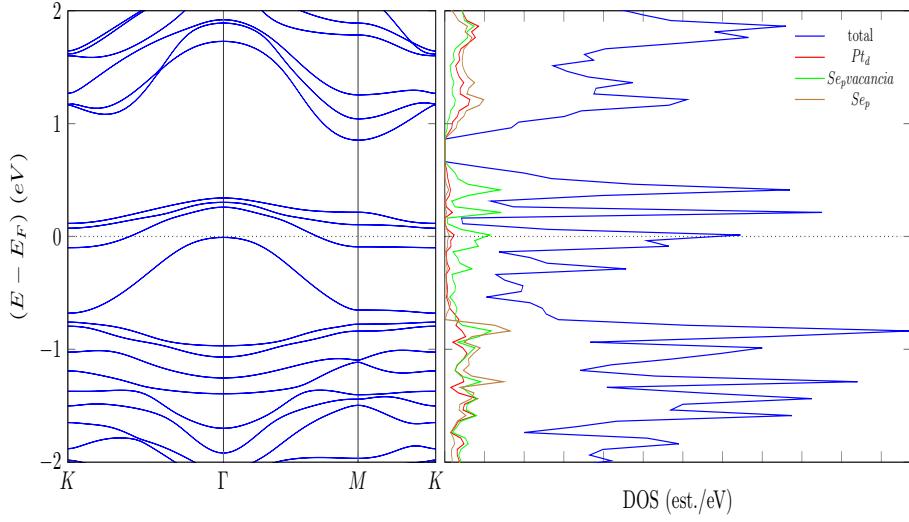


Figura 4.16: diagrama de bandas y la densidad de estados mostrando las contribuciones del orbital  $d$  del Platino y  $d$  del átomo de Selenio vecino del átomo faltante y otro que no lo es.

están formadas principalmente por electrones en el orbital  $p$  de los átomos vecinos a la vacancia de Platino, sugiriendo que estas provienen de los electrones que quedan libres por los enlaces covalentes rotos. Además se reporta la densidad de estados del orbital  $p$  de un átomo de Selenio que no se ve afectado directamente por la vacancia, donde su distribución es muy similar a la observada en un material sin defectos, de tal forma que aporta una magnetización de  $0.003 \mu_B$ .

Para el orbital  $p$  del átomo vecino a la vacancia de Platino, se puede observar en la figura 4.18 que los estados generados dentro de la brecha prohibida provienen mayoritariamente de los orbitales  $p_z$  y  $p_y$ . Además, por debajo del nivel de Fermi (representado como una línea punteada en la figura 4.18) se puede observar que la diferencia en el número de estados con spin  $\uparrow$  y  $\downarrow$  para las tres componentes del orbital  $p$  y la diferencia es mayor para los orbitales  $p_x$  y  $p_y$ , por lo que se espera que el spin esté orientado en la dirección del plano del sistema. Se tiene entonces un total una contribución al momento magnético de  $0.224 \mu_B$ . Para la densidad de estados del orbital  $d$  del Platino, se nota que la mayor contribución al momento magnético proviene de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$  que están orientados en la dirección del plano del sistema y que también presenta una contribución más pequeña de los orbitales  $d_{zx}$  y  $d_{zy}$ , principalmente formando los

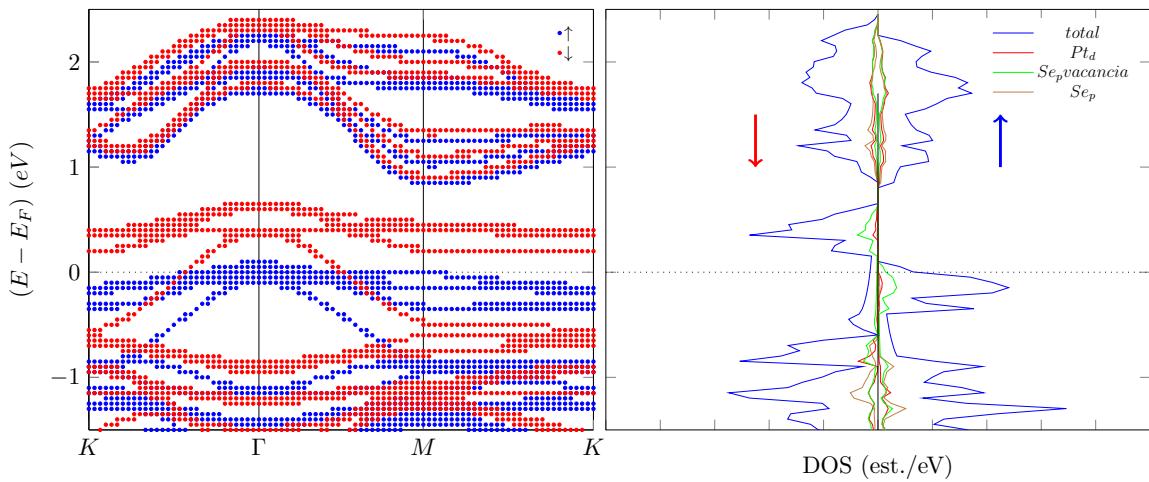


Figura 4.17: Diagrama de bandas y densidad de estados sin incluir el efecto de spin órbita en el  $\text{PtSe}_2$ , se muestran las bandas correspondientes a cada spin y en el caso de la densidad de estados se muestra las contribuciones del orbital  $d$  del Platino y el  $p$  del átomo de Selenio vecino de la vacancia y de un átomo que aún mantiene los tres enlaces covalentes.

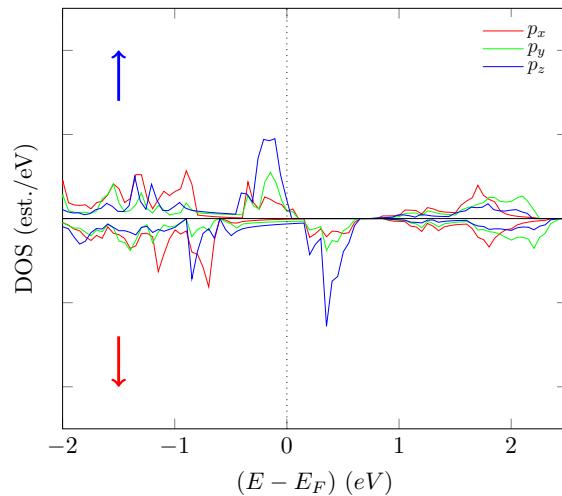


Figura 4.18: Densidad de estados del orbital  $p$  del átomo de Selenio vecino de la vacancia de platino.

estados de la banda de conducción y en total el átomo de platino contribuye con un momento magnético de  $0.03 \mu_B$ .

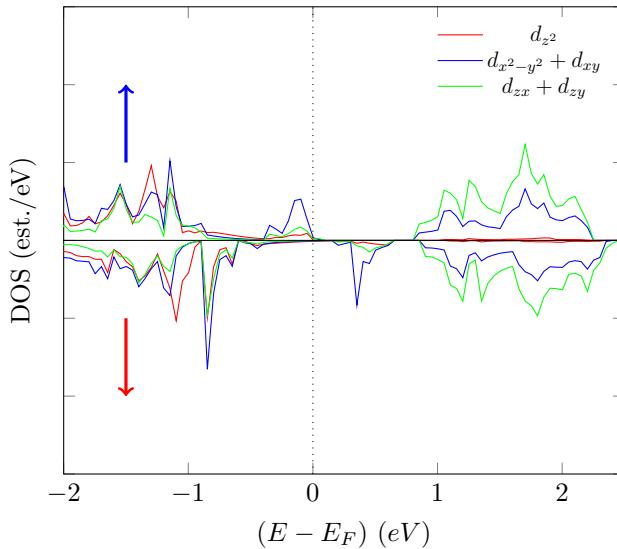


Figura 4.19: Densidad de estados del orbital  $d$  del átomo de Platino.

En el caso del  $\text{PtS}_2$  se observan en la figura 4.20 el diagrama de bandas con el efecto de spin-órbita y la densidad de estados con el pDOS del orbital  $d$  del átomo de Platino y el orbital  $p$  de un átomo de Azufre vecino a la vacancia y de uno que no lo es. Se observa que aparecen algunas bandas dentro de la brecha prohibida y las cuales son muy similares a las observadas en el  $\text{PtSe}_2$ , aunque se observa que el nivel de Fermi se desplaza dentro de la banda de valencia y se ve que los estados dentro de la brecha prohibida provienen de los átomos de Azufre vecinos a la vacancia.

En este caso aparece un momento magnético de  $2.63 \mu_B/\text{celda}$ . En la figura 4.21 se muestra el diagrama de bandas indicando su distribución para cada spin  $\uparrow$  y  $\downarrow$ . Nótese que las bandas que se generan por el efecto de la vacancia provienen del orbital  $p$  del átomo de Azufre, cercano a la vacancia del Platino. De igual manera que con el  $\text{PtSe}_2$  el átomo de Azufre que no se ve afectado por la vacancia, no muestra una magnetización considerable; además de que la densidad de estados correspondiente al orbital  $p$  de este átomo no es muy distinta al del sistema sin deformar.

Si se analiza la densidad de estados proyectada del átomo de Azufre, que aún conserva sus tres enlaces, ( fig. 4.22), se puede observar que si existe un pequeño efecto que puede ser debido al esfuerzo que se induce con la creación de la vacancia, se puede

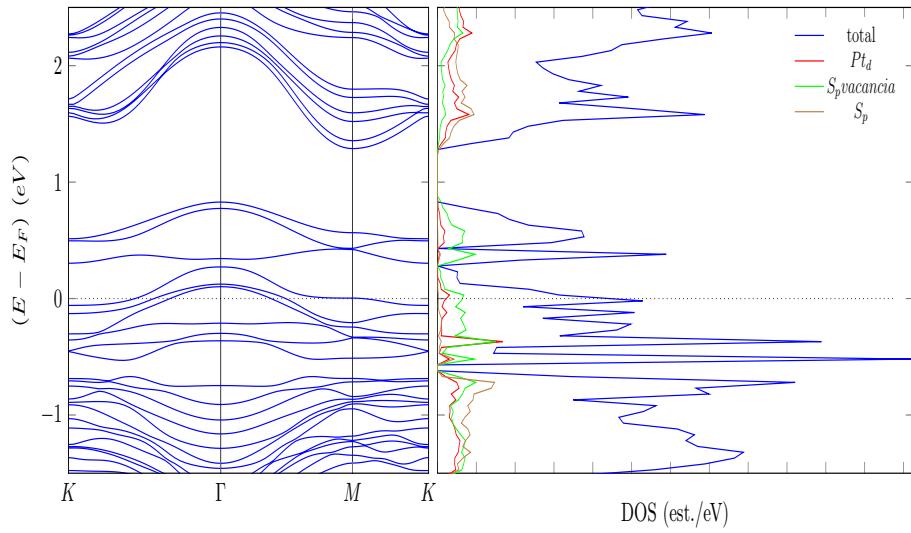


Figura 4.20: Diagrama de bandas y densidad de estados del  $PtS_2$  con vacancia de Platino incluyendo el efecto de spin-órbita.

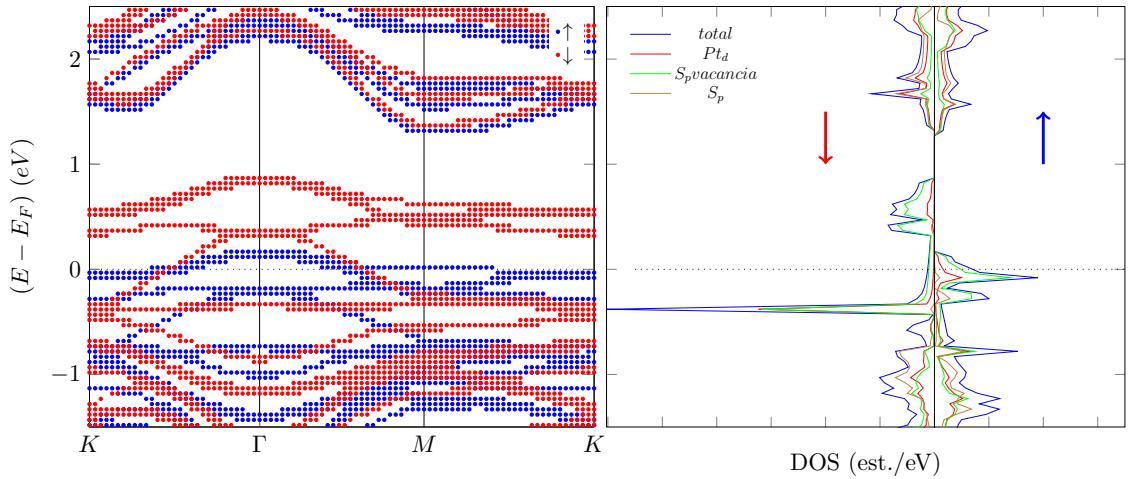


Figura 4.21: Diagrama de bandas y densidad de estados del  $PtS_2$  en donde se muestra la distribución del spin, en el caso de la densidad de estados la densidad de estados total se multiplicó por 0.2 para una mejor visualización.

notar que si contribuyen poco a la formación de los estados dentro de la brecha prohibida, aunque ya se nota que en los estados por debajo del nivel de Fermi existe una pequeña diferencia en el número de estados con spin  $\uparrow$  y  $\downarrow$ ; de tal forma que tiene una

contribución al momento magnético de  $0.01 \mu_B$ . En la figura 4.23 se tiene la densidad

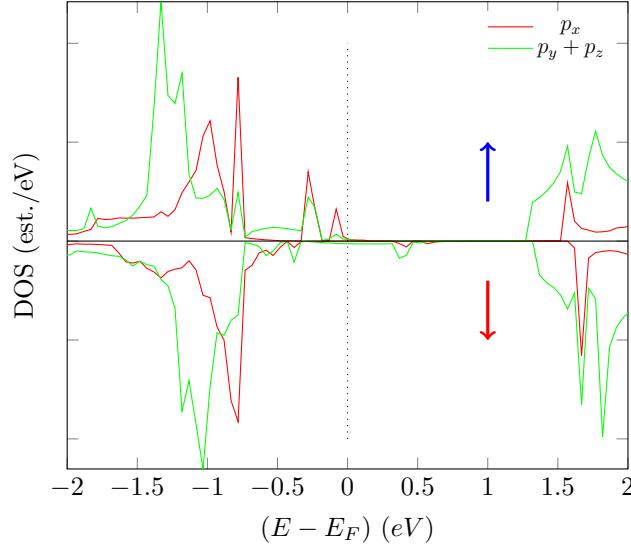


Figura 4.22: Densidad de estados parcial de los orbitales  $p$  del átomo de Azufre que no es vecino a la vacancia.

de estados del orbital  $p$  del átomo de Azufre vecino de la vacancia y se puede notar que la mayor contribución a los niveles provocados por la vacancia proviene del orbital  $p_y$ . Dicho orbital también contribuye a los estados cercanos al nivel de Fermi, lo cual es distinto a lo que sucede en el átomo de azufre que aún mantiene sus enlaces (fig. 4.22). En cuanto a la contribución de la magnetización se puede observar que proviene principalmente de los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  lo que favorece a que los spins se orienten en estas direcciones, en total este átomo aporta una magnetización de  $0.283 \mu_B$ .

En el caso del átomo de platino, este también contribuye a la formación de los estados dentro de la brecha prohibida, tal como se muestra en la figura 4.24 los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$  son los principales componentes de estos estados. En general estos orbitales, junto con  $d_{z^2}$ , contribuyen a la diferencia de población para los spins  $\uparrow$  y  $\downarrow$  y por lo tanto la contribución a la magnetización es de  $0.044 \mu_B$ . La aparición de este efecto se debe a que los enlaces metálicos entre los átomos de platino se debilitan y de esta forma aparece una pequeña magnetización.

En la figura 4.25(a) se muestra la distribución de carga en el PtSe<sub>2</sub> y se puede notar que en los átomos de Selenio que están cercanos a la vacancia, los electrones

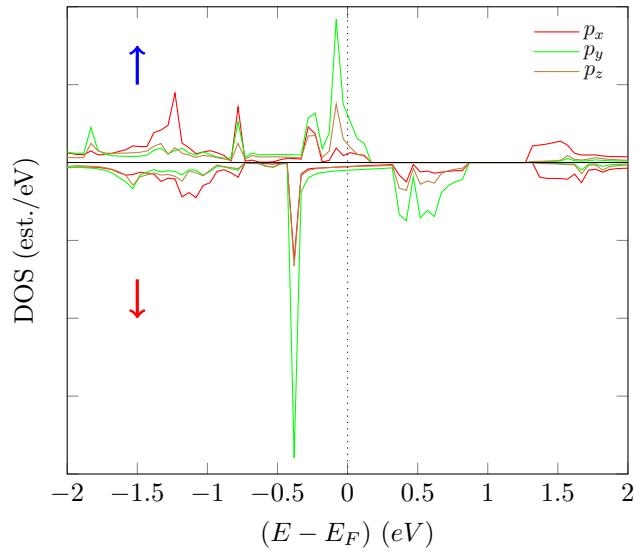


Figura 4.23: Densidad de estados parcial de los orbitales  $p$  del átomo de azufre vecino a la vacancia.

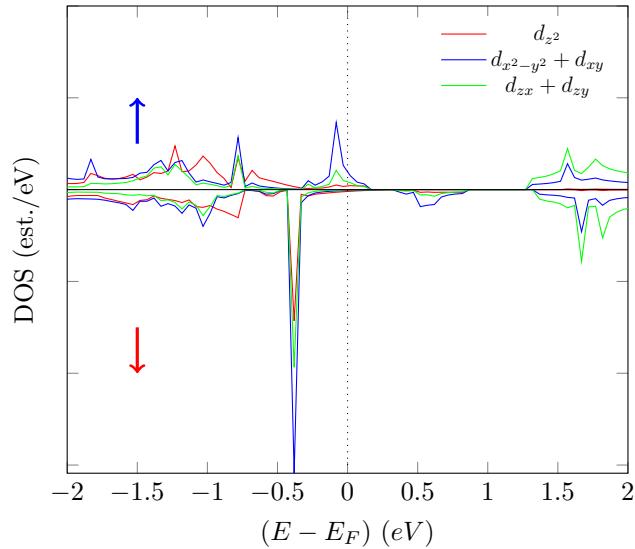


Figura 4.24: Densidad de estados parcial de los orbitales  $d$  del átomo de platino.

se agrupan orientándose en hacia la vacancia, indicando que los electrones no están formando nuevos enlaces. También se puede notar que los orbitales  $p_z$  y  $p_y$  se están hibridizando. En la figura 4.25(b) se muestra la distribución de spines en el PtSe<sub>2</sub> lo

cual refleja la magnetización. Estos se encuentran mayormente localizados en los átomos de Selenio cercanos a la vacancia, concordando con lo observado en la densidad de estados (fig. 4.18).

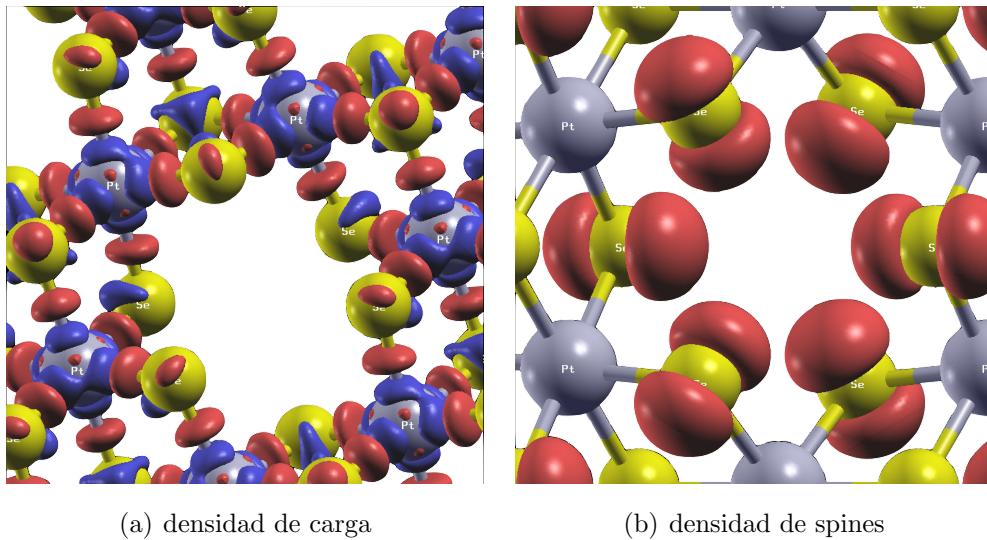


Figura 4.25: Isosuperficies de la densidad de carga (4.25(a)) y la densidad de spines (4.25(b)) del  $\text{PtSe}_2$  con un valor de  $0.001e/\text{\AA}^3$ .

En el caso del  $\text{PtS}_2$  se observa en la figura 4.26(a) la densidad de carga cerca de la vacancia y es posible observar los enlaces covalentes entre los átomos de Platino y Azufre y en la región de la vacancia se observa que los orbitales  $p_z$  y el  $p_y$  se hibridizan tal como sucede con el  $\text{ptSe}_2$ . En cuanto la magnetización se tiene que la densidad de spines se concentra en los átomos cercanos a la vacancia, debido a que los electrones no se encuentran formando enlaces y se puede notar que dicha distribución es la esperada en acuerdo a la densidad parcial de estados para el azufre (fig. 4.23).

#### 4.2.2. Vacancia de Vanadio en $\text{VSe}_2$ y $\text{VS}_2$

Es importante analizar esta clase de defectos debido a que se observa un fenómeno distinto a los materiales con Platino, ya que en lugar de que los átomos de Selenio y Azufre, se alejen entre si estos se acercan. En la figura 4.27 se detallan las superceldas con la vacancia de Vanadio con las posiciones de los átomos ya optimizadas.

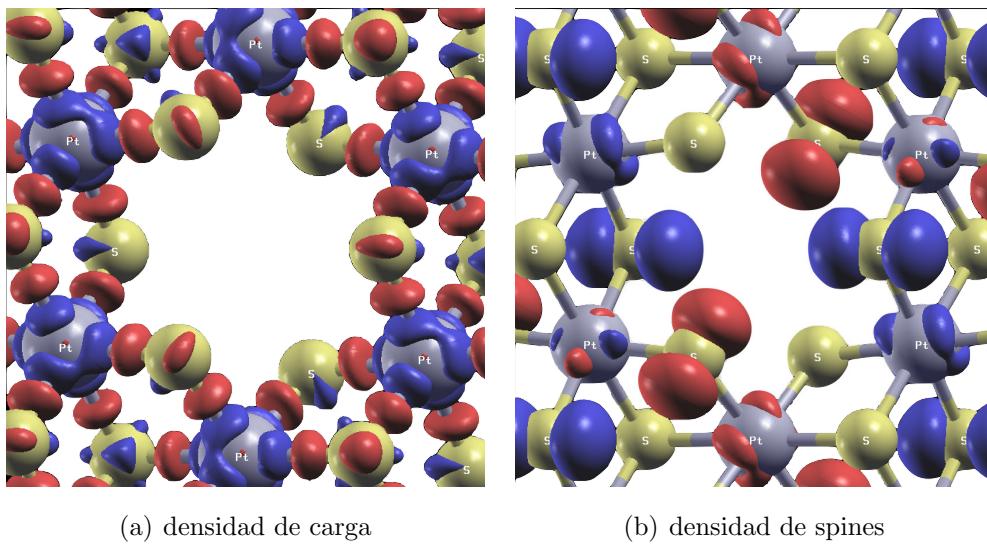


Figura 4.26: Isosuperficies de la densidad de carga (4.26(a)) y la densidad de spines (4.26(b)) del  $\text{PtS}_2$  con un valor de  $0.001e/\text{\AA}^3$ .

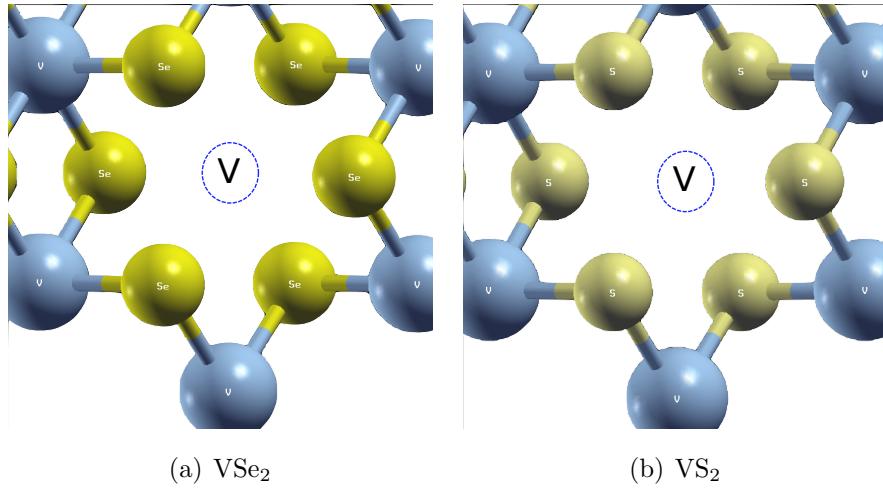


Figura 4.27: Superceldas con la vacancia de Vanadio. Visualizada con XcrySDen.

En la figura 4.28 se muestra la distribución de carga en la región de la vacancia en el  $\text{VSe}_2$  y  $\text{VS}_2$ , en donde se puede observar que no existe distribución de carga en la posición en donde se ubicaba el átomo de Vanadio, lo cual explica el motivo por el cual no se separan los átomos vecinos de la vacancia tal como sucede con el  $\text{PtSe}_2$  y  $\text{PtS}_2$ .

En la figura 4.29 se muestra el diagrama de bandas y la densidad de estados del

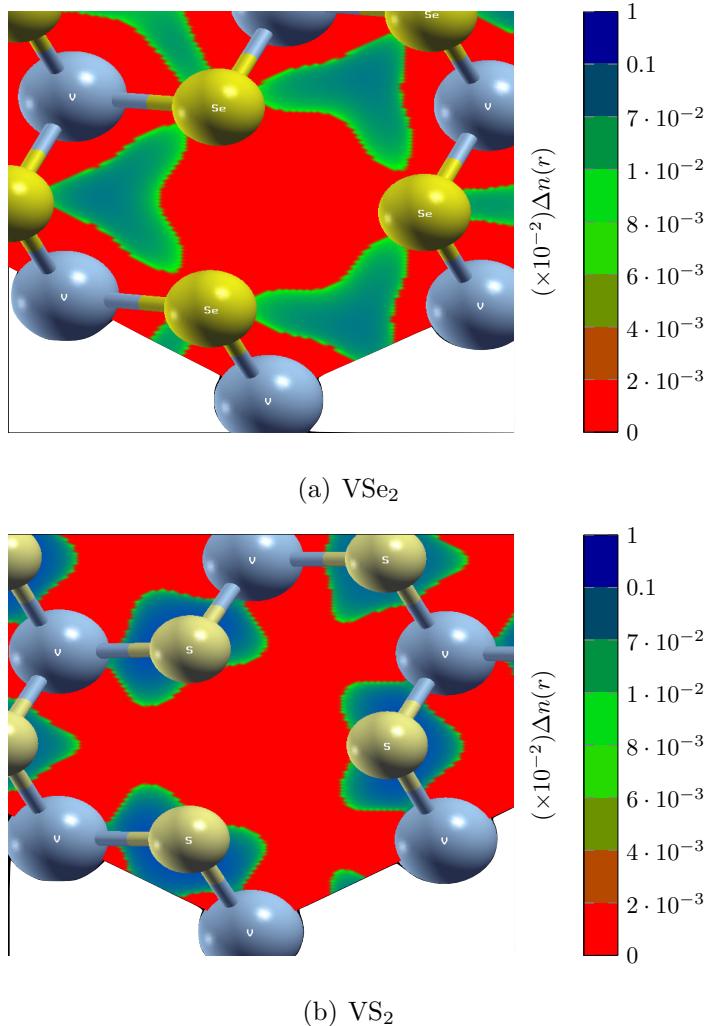


Figura 4.28: densidad de carga en la región de la vacancia en el VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub> visualizada con XcrySDen

VSe<sub>2</sub>. En cuanto a la densidad de estados se observa que mantiene una forma muy similar al caso de la estructura sin defectos (fig. 4.6(a)). En cuanto al diagrama de bandas se observan mas bandas que en el caso que se estudió en la sub sección 4.1.3 y esto es debido a que las estructuras tienen mas átomos que en el caso de la celda unitaria y no necesariamente se deben a la vacancia, en la figura 4.30 se observa la distribución de los orbitales en el espacio recíproco y se puede notar que los orbitales *p* del átomo de selenio vecino ala vacancia se encuentran localizados en ciertas posiciones cercanas al nivel de Fermi.

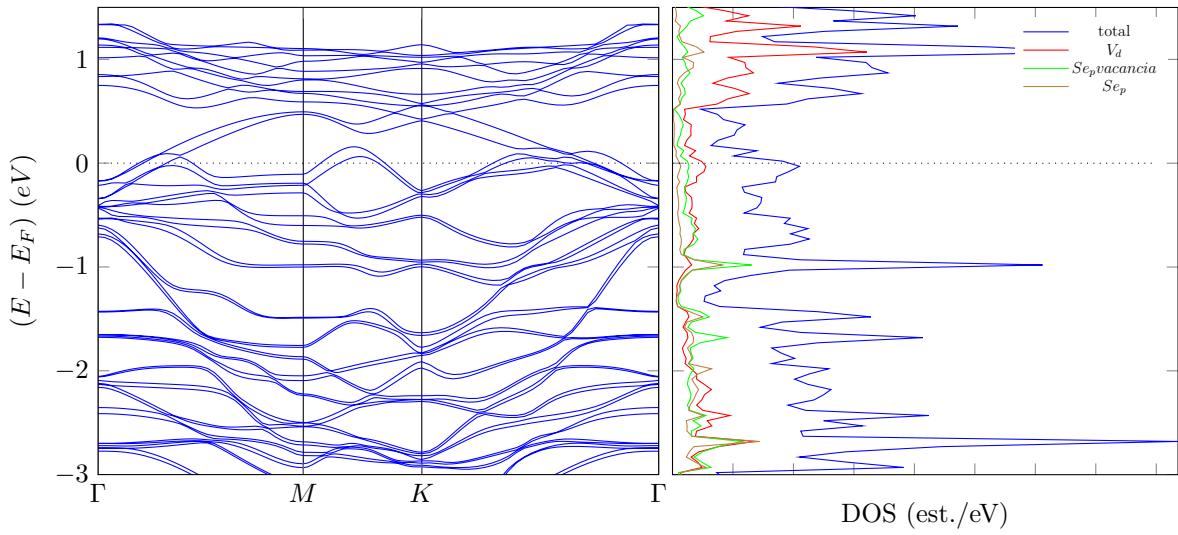


Figura 4.29: Estructura de bandas y densidad de estados de la supercelda de Vse<sub>2</sub> con un vacancia de vanadio y el efecto de spin-órbita.

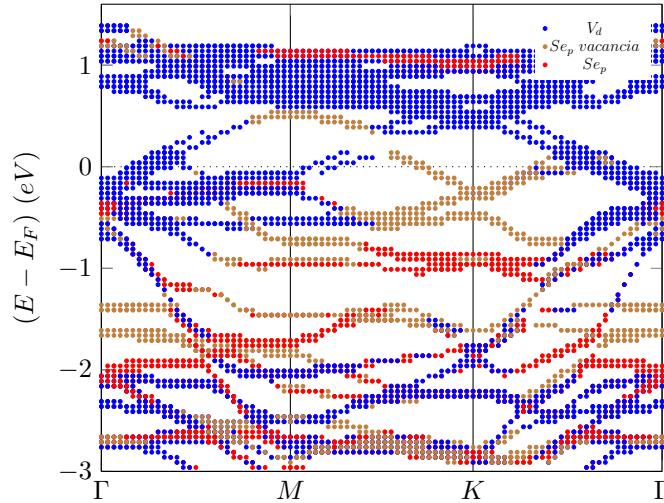


Figura 4.30: Distribución de los orbitales *p* del átomo de Selenio y *d* del Vanadio.

En la figura 4.31 se muestra el diagrama de bandas indicando a qué spin pertenecen, notándose ahora la diferencia de población entre los electrones de spin  $\uparrow$  y  $\downarrow$  provocando una magnetización de  $0.48 \mu_B/celda$ . Si se compara la magnetización de la supercelda sin defectos que es  $3.19 \mu_B/celda$ , se nota que se reduce la magnetización considerablemente

y para poder explicar la razón de este fenómeno, es necesario observar los cambios en las contribuciones de los átomos del sistema a la magnetización total.

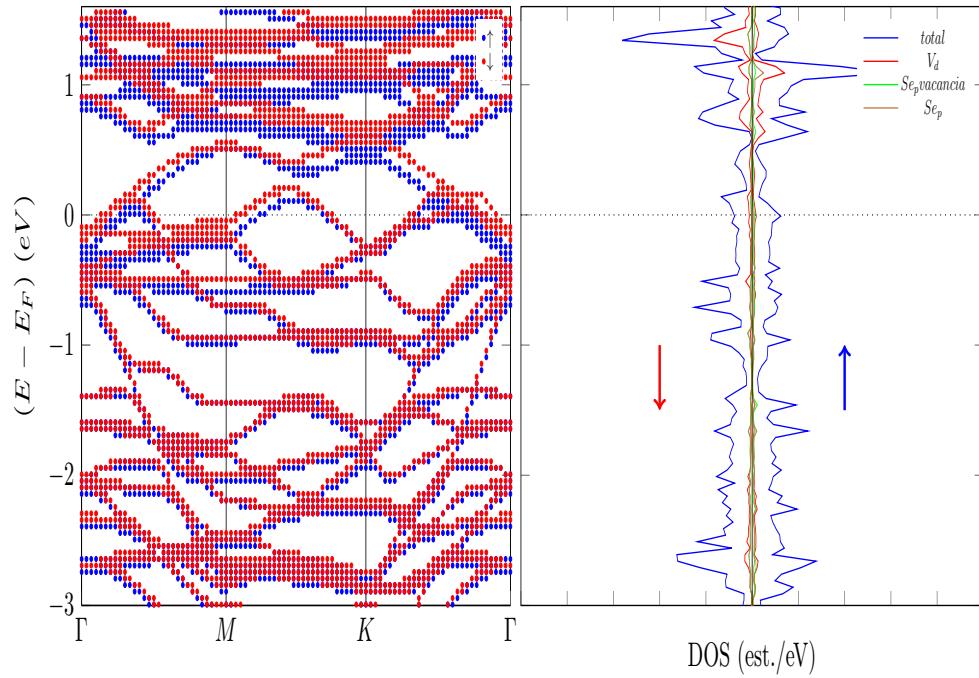


Figura 4.31: Diagrama de bandas y la densidad de estados para los spin  $\uparrow$  y  $\downarrow$  mostrando la distribución de estos

Analizando el comportamiento de los átomos de Selenio que no es vecino de la vacancia, se observa que no se ve afectado directamente por la vacancia, ya que presenta una magnetización de  $-0.012 \mu_B$ , la cual es menor que en el caso expuesto en la subsección 4.1.3. En la figura 4.32 se observa la densidad de estados de los orbitales  $p$  del átomo de Selenio con sus enlaces completos y es posible apreciar que la mayoría de los estados provienen de los orbitales  $p_y$  y  $p_z$  y al igual que en el caso sin defectos, existe una región entre el nivel de Fermi y 0.5 eV por encima de este, en donde no existe una gran contribución de estados. Para el caso de la densidad de estados del átomo vecino a la vacancia de vanadio (fig. 4.33), se puede observar que en la región próxima al nivel de Fermi, sí existen mas estados que provienen de los orbitales  $p_y$  y  $p_z$  y, a diferencia de los materiales con Platino, no aumenta la contribución en la magnetización, ya que aportan  $-0.007 \mu_B$ , por lo que prácticamente no aportan a la magnetización total del sistema. En principio esto no reduciría la magnetización del material debido a que en

el caso del VSe<sub>2</sub>, la mayor contribución proviene de los átomos de Vanadio.

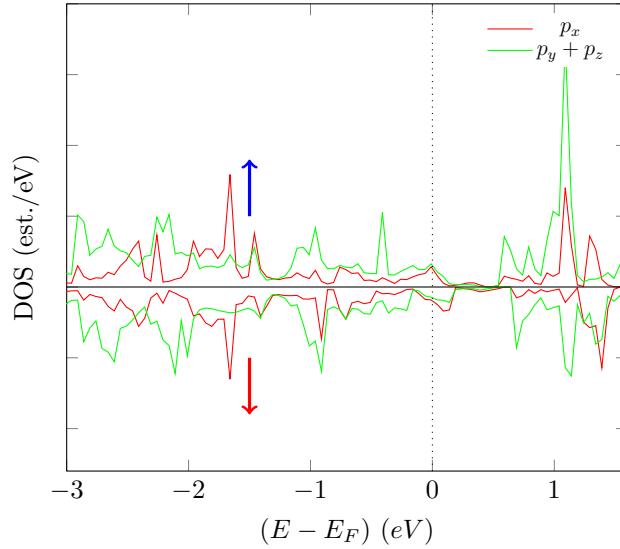


Figura 4.32: Densidad de estados parcial de los orbitales  $p$  del átomo de Selenio con enlaces completos.

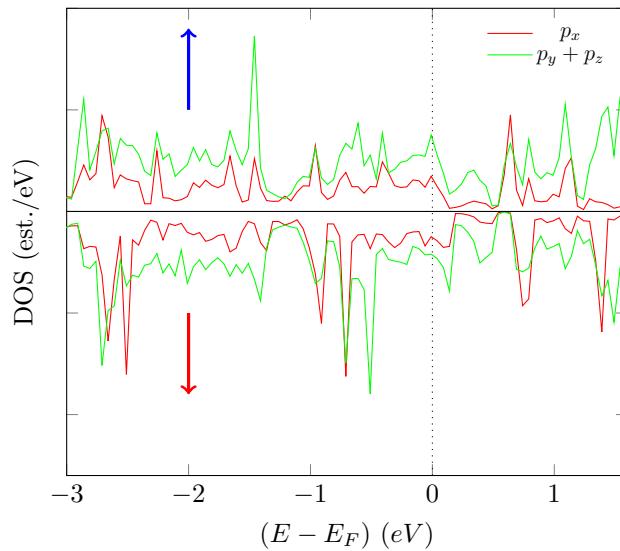


Figura 4.33: Densidad de estados parcial de los orbitales  $p$  del átomo de Selenio vecino a la vacancia.

En la figura 4.34 se puede que la distribución de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$  son los

que contribuyen mayoritariamente a la densidad de estados en la región cercana al nivel de Fermi y en los estados de mayor energía. En la región mas cercana al núcleo la mayor contribución proviene de los orbitales  $d_{zx}$  y  $d_{zy}$ ; sin embargo, la diferencia de poblaciones proviene principalmente de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$  y por lo tanto, los spines siguen teniendo la misma orientación que en el caso del material sin defectos, pero la magnetización se reduce a  $0.16 \mu_B$ , el cual es un valor 74 % menor al caso del material sin defectos.

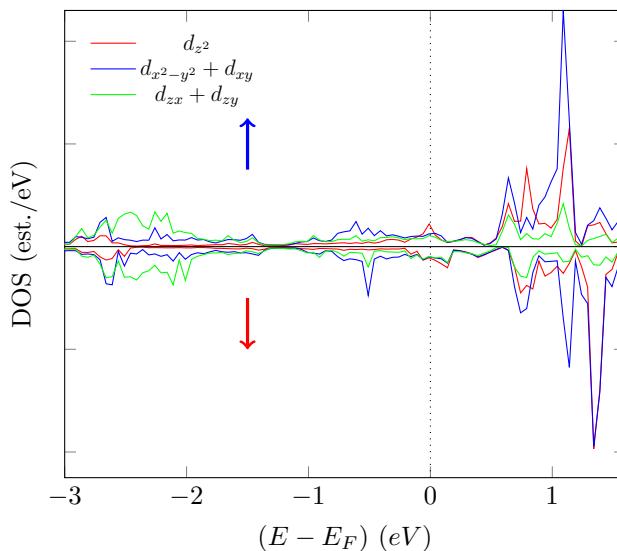


Figura 4.34: Densidad de estados parcial de los orbitales  $d$  del átomo de Vanadio.

En el caso del  $\text{VS}_2$  se tiene un fenómeno similar, tal como se observa en la figura 4.35 el efecto de la vacancia de Vanadio induce que ciertas bandas provengan de electrones del átomo de azufre cercano a la vacancia y estas se encuentran en posiciones cercanas al nivel de Fermi. dicha distribución se ve muy similar al del  $\text{VSe}_2$ . En la figura 4.36 se muestra el diagrama de bandas correspondiente a cada spin ( $\uparrow$ ,  $\downarrow$ ) en donde se puede notar que existen bandas bien definidas para cada spin por debajo del nivel de Fermi y por encima de este, también se observa que las bandas para cada spin no son muy distintas. En cuanto a la densidad de estados se puede observar que las mayores contribuciones provienen del orbital  $d$  del Vanadio, aunque la diferencia entre estos y los provenientes del orbital  $p$  del Azufre, ya no es tan grande como en el caso del material

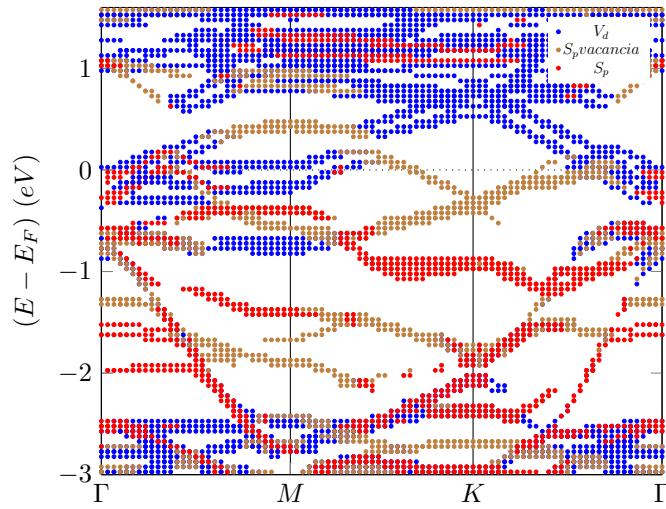


Figura 4.35: Distribución de los orbitales  $p$  y  $d$  de Azufre y vanadio en el diagrama de bandas

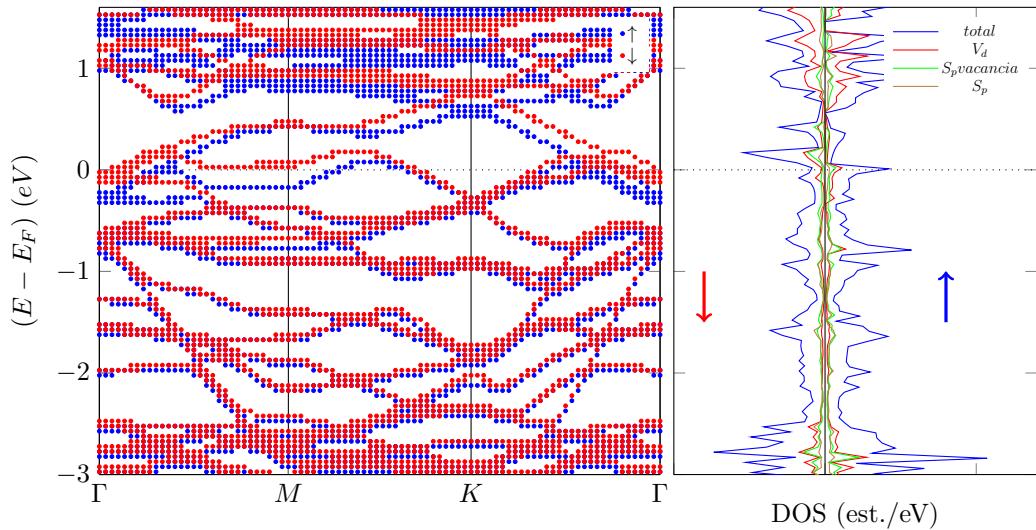


Figura 4.36: Diagrama de bandas y Densidad de Estados del  $\text{VS}_2$ .

sin defectos (subsec. 4.1.4). Además de que se observa que la diferencia de población entre diferente spin es mas pequeña que en el caso del material sin deformar, lo cual induce una magnetización de  $0.76 \mu_B/\text{celda}$  y, si se compara con el valor  $2.04 \mu_B/\text{celda}$  que se obtuvo con la supercelda sin defectos, se observa un valor menor. En cuanto el átomo de Vanadio en la figura 4.37 se muestra la densidad de estados parcial de los

orbitales  $d$  del átomo de Vanadio y se observa que la mayor diferencia de población entre los spines  $\uparrow$  y  $\downarrow$  proviene de los orbitales  $d_{zx}$  y  $d_{zy}$  en la región mas cercana al núcleo y de los orbitales  $d_{x^2-y^2}$  y  $d_{xy}$  en la región cercana al nivel de Fermi y por lo tanto, la magnetización se debe principalmente a la diferencia de población de estos orbitales y cuyo valor es de  $0.215 \mu_B$ , el cual es un valor menor al que se obtuvo en el material sin defectos. En cuanto al átomo de Azufre, que aun tiene sus tres enlaces, se

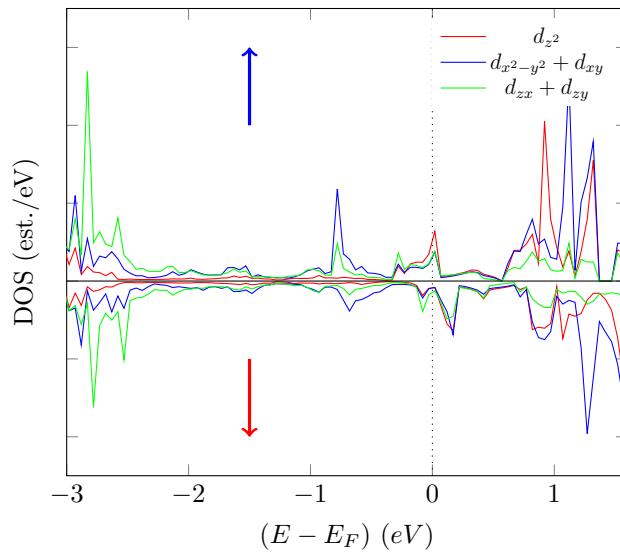


Figura 4.37: Densidad de estados parcial de los orbitales  $d$  del átomo de Vanadio

puede notar en la densidad de estados (fig. 4.38) que la mayor contribución proviene del orbital  $p_x$  en la región cercana al nivel de Fermi. Es posible notar que la diferencia de la población de spines no es muy grande y por lo tanto, se tiene una magnetización de  $-0.0092 \mu_B$ . Para el átomo de azufre cercano a la vacancia se observa en la densidad de estados proyectada (fig. 4.39) se puede notar que la mayor contribución proviene de los orbitales  $p_y$  y  $p_z$  en la región cercana al nivel de Fermi. Esto se puede deber a que los orbitales que participaban en los enlaces con el átomo de Vanadio se combinan con los orbitales  $p_z$ ; además se puede observar que si existen estados por encima del nivel de Fermi, que al igual que en el VSe<sub>2</sub>, se relacionan con estados generados con la vacancia y concuerda con lo observado en la distribución de los estados de los orbitales en le diagrama de bandas. En cuanto a la diferencia de las poblaciones de spines, esta proviene de estos dos orbitales y se tiene una magnetización de  $-0.0038 \mu_B$ , el cual es

un valor pequeño y se observa el mismo fenómeno que en el caso del VSe<sub>2</sub>, en donde la aportación de los átomos calcógenos no contribuyen de la misma manera que en el material sin defectos.

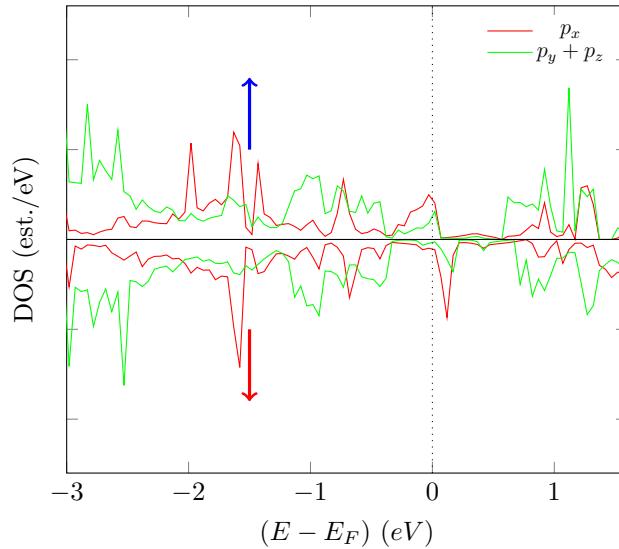


Figura 4.38: Densidad de estados parcial de los orbitales  $P$  del átomo de Azufre que no se ve afectado por la vacancia de Azufre.

En la figura 4.40 se muestra la densidad de carga del VSe<sub>2</sub> (fig. 4.40(a)) y VS<sub>2</sub> (fig. 4.40(b)), donde se puede observar que los enlaces entre el calcogenuro y el Vanadio es covalente y que los átomos de Azufre y Selenio, que son cercanos a la vacancia de Vanadio, se comportan de la misma manera que los materiales con Platino. Es posible notar que los orbitales  $p_z$  y  $p_y$  se combinan y se puede notar en la parte inferior de la figura, que el átomo que no se ve afectado por la vacancia se conservan sus tres enlaces.

En relación a la densidad de spines (fig. 4.41) se puede observar que los átomos cercanos en la vacancia no aportan una gran cantidad a la densidad total y lo cual está de acuerdo con lo observado en las densidades de estados de los átomos de Azufre y Selenio.

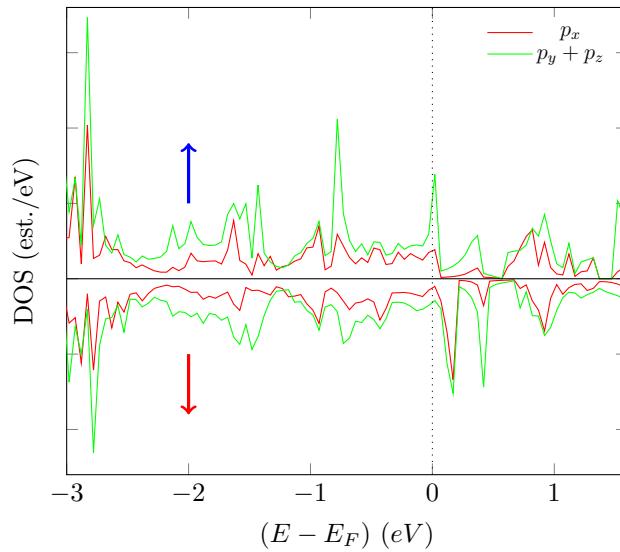


Figura 4.39: Densidad de estados parcial de los orbitales  $p$  del átomo de Azufre vecino de la vacancia.

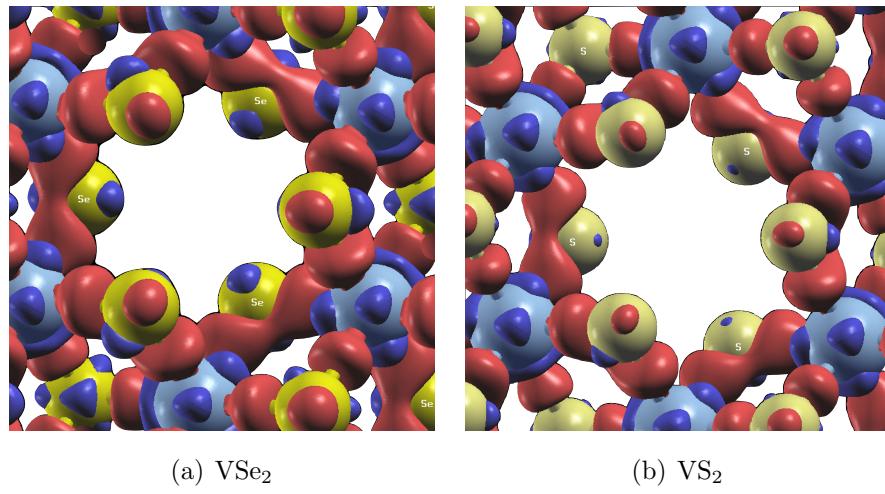


Figura 4.40: Iso superficies de la densidad de carga con un valor de  $\pm 0.001e/\text{\AA}^3$

### 4.3. Estudio del efecto de las deformaciones en la magnetización

#### 4.3.1. Efecto en VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub>

Si se aplica una deformación mecánica isotrópica descrita en la Figura 3.3(a) y cuya magnitud de deformación se describe por la ecuación 3.1, se puede observar que la Estudio teórico de propiedades magnéticas en [Pt,V] (Se,S)<sub>2</sub> y experimentación de efecto Kerr en CoFeB

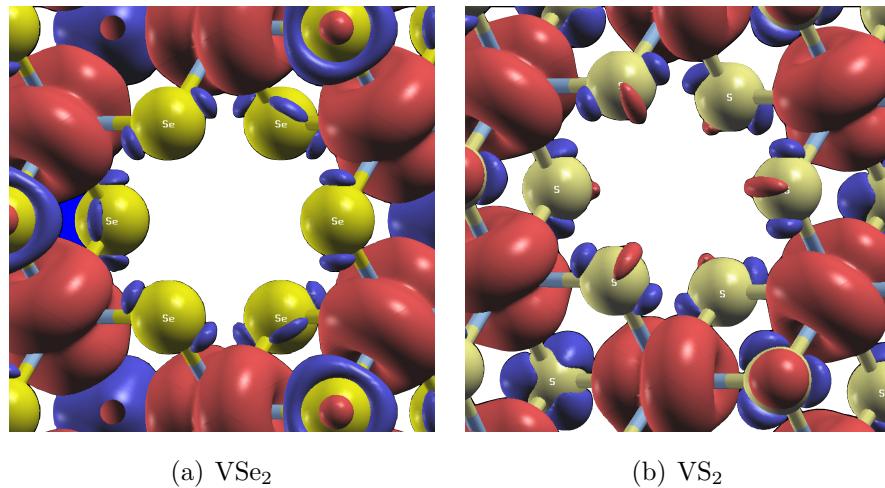


Figura 4.41: Iso superficies de la densidad de spines con un valor de  $\pm 0.0002e/\text{\AA}^3$

variación de la magnetización en el VSe<sub>2</sub> (fig. 4.42(a)) y Vs<sub>2</sub> (fig. 4.42(b)) presentan un comportamiento casi lineal con respecto a la variación de la deformación con un valor que va desde  $-0.05$  a  $+0.05$ ; para el VSe<sub>2</sub> la magnetización cambia de  $0.3$  a  $1.04 \mu_B/\text{celda}$ , indicando un cambio en la magnetización de  $0.74 \mu_B/\text{celda}$ . En el caso del VS<sub>2</sub> la variación de la magnetización es de  $0.23$  a  $1 \mu_B/\text{celda}$ , lo cual indica un cambio de  $0.77 \mu_B/\text{celda}$ , sigiriendo un cambio mayor que en comparación con el VSe<sub>2</sub>. De igual forma se muestran imágenes de las estructuras deformadas con valores de deformación  $\varepsilon = -0.05, 0.0, 0.05$ .

Para poder analizar la variación de la magnetización se consideran los cambios en las distancias entre los distintos átomos que están identificadas de acuerdo con lo que se muestra en la figura 4.43.

Si se toma en cuenta el cambio de la distancia entre los dos átomos calcógenos, es posible observar que el cambio correspondiente disminuye conforme aumenta la deformación tal y como se aprecia en la figura 4.44 para en Vse<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub>. En este caso no se observa una tendencia parecida a la magnetización. En cuanto a la distancia entre el átomo de Vanadio y el Azufre o Selenio, se muestra en la figura 4.45 la variación del cambio de la distancia entre estos dos átomos y es posible notar que se comportan de forma lineal y con una tendencia similar a la magnetización. En esta figura se muestran además las líneas de dicha tendencia y se puede notar que el cambio es mayor en el caso del VS<sub>2</sub>, lo cual concuerda con lo observado en la magnetización.

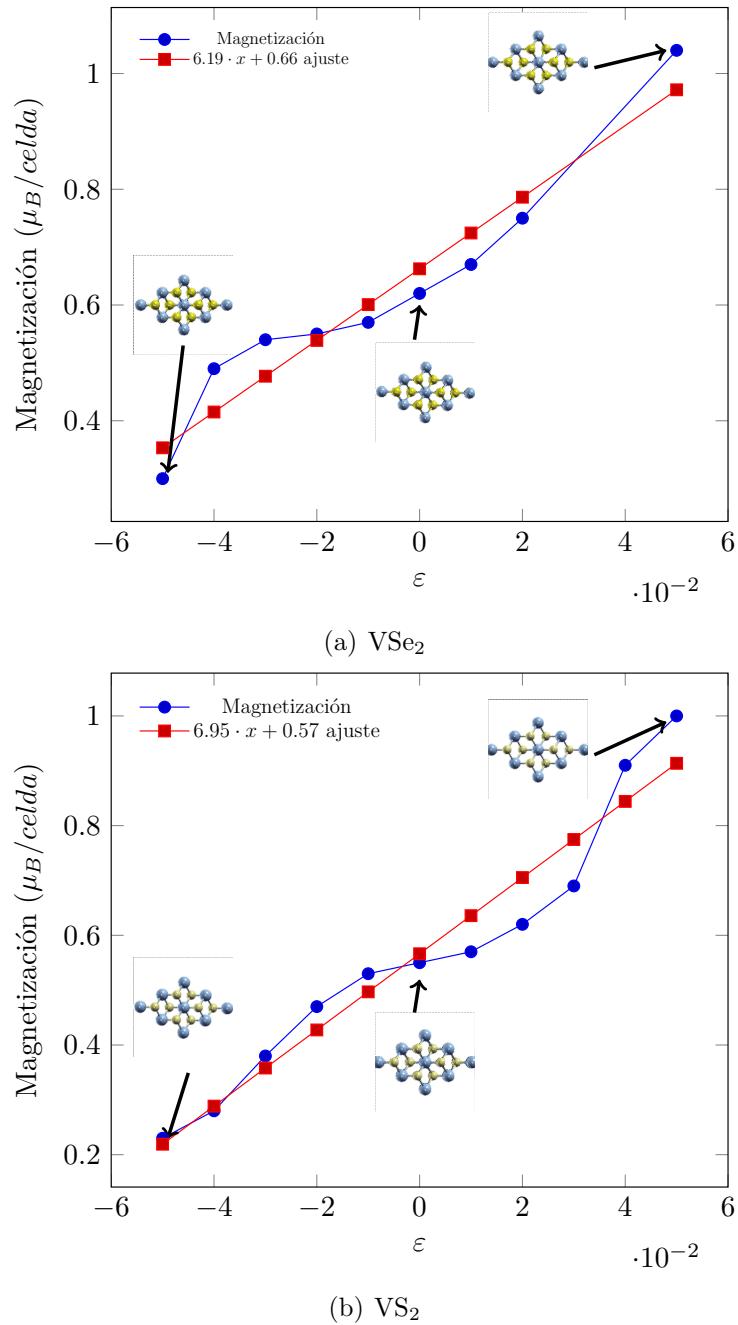


Figura 4.42: Gráficas de la magnetización en función de la deformación isotrópica en VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub> mostrando el ajuste lineal de los datos.

Para la deformación anisotrópica que se muestra en la figura 3.3(b) se observa en la figura 4.46 la magnetización en función de la deformación  $\varepsilon_x$  y es posible notar que no

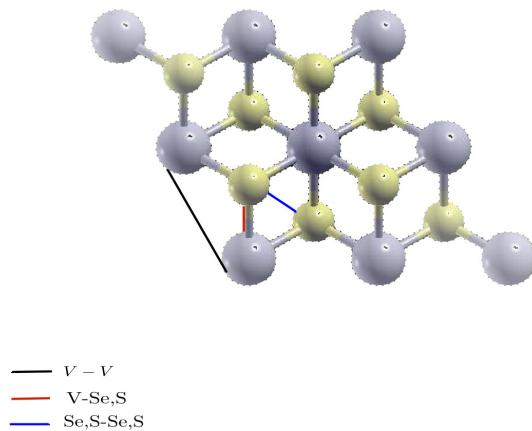


Figura 4.43: Distancias entre átomos en el VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub> en donde las esferas grises representan el vanadio y las amarillas El Azufre o Selenio.

existen cambios considerables de tal forma que se puede argumentar que se mantiene constante; el principal efecto de aplicar dicha deformación es que ya no existe un ángulo de 120° entre los átomos de Vanadio y esto provoca que se pierda la simetría octaedral; sin embargo, las estructuras no sufren grandes cambios tal y como se puede notar en las figuras 4.46(a) y 4.46(b). Dicha deformación provoca que la distancia entre los átomos de Azufre o Selenio y Vanadio sea diferente para cada átomo de Vanadio vecino. En el caso de esta deformación las dos distancias se siguen comportando de la misma manera y una no, estas dos distancias con comportamientos diferentes se encuentran marcadas por  $(S, Se - V)_{1,2}$  en la figura 4.47. De igual forma la distancia entre calcógenos no es la misma y están indicadas por  $(S, Se - S, Se)_{1,2}$ . Esta última deformación se aplicó para valores de  $\varepsilon_x$  de  $-0.03$  a  $0.03$ , lo que indujo un cambio en el ángulo entre los átomos de Vanadio de  $\pm 3^\circ$  en ambos materiales. Sin embargo no provoca grandes cambios en la distancia entre los átomos de vanadio tal y como se observa en la figura 4.48 donde se puede notar que el cambio en la deformación anisotrópica es mas pequeño. Al momento de observar el cambio de las distancias  $(S, Se - S, Se)_{1,2}$  que se muestran en la figura 4.49, es posible notar que en el caso del VSe<sub>2</sub> la variación de las correspondientes

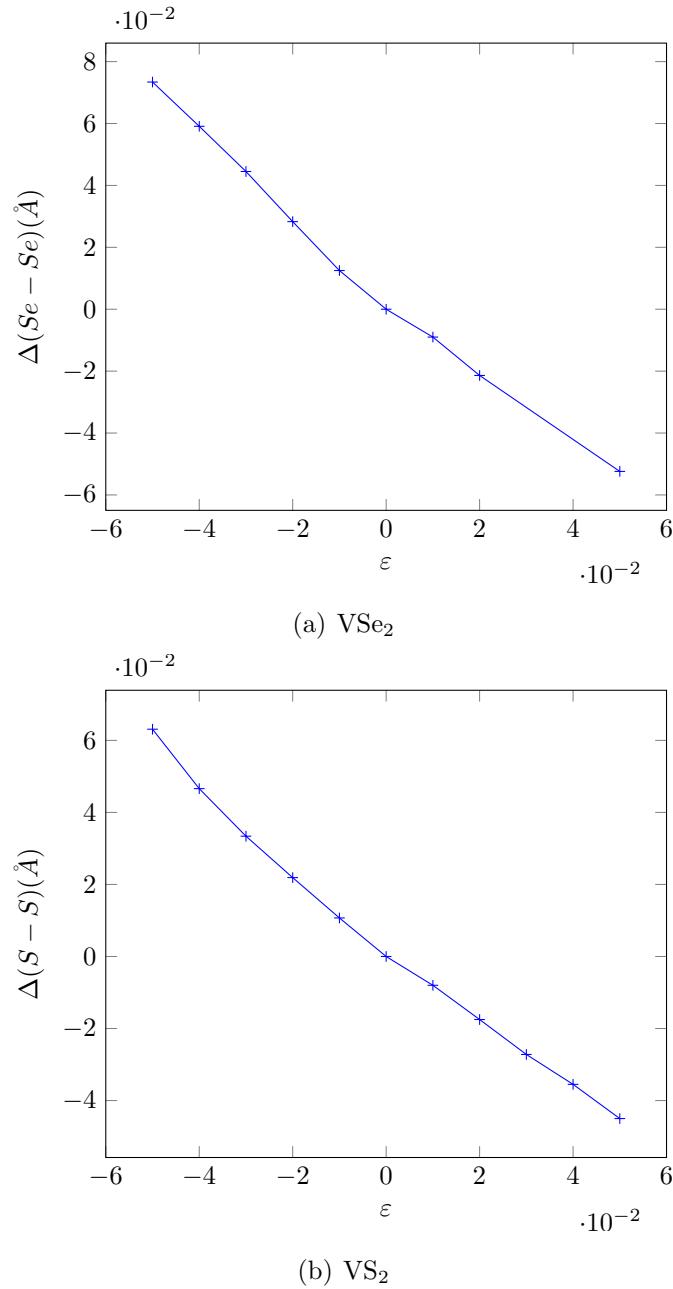


Figura 4.44: Cambio en la distancia entre dos átomos de Selenio en VSe<sub>2</sub> y Azufre en VS<sub>2</sub>.

distancias tienen signos contrarios; es decir, que mientras  $\Delta(Se - Se)_1$  aumenta con el incremento de  $\varepsilon_x$ ,  $\Delta(Se - Se)_2$  disminuye. Si se calcula la variación promedio (que se

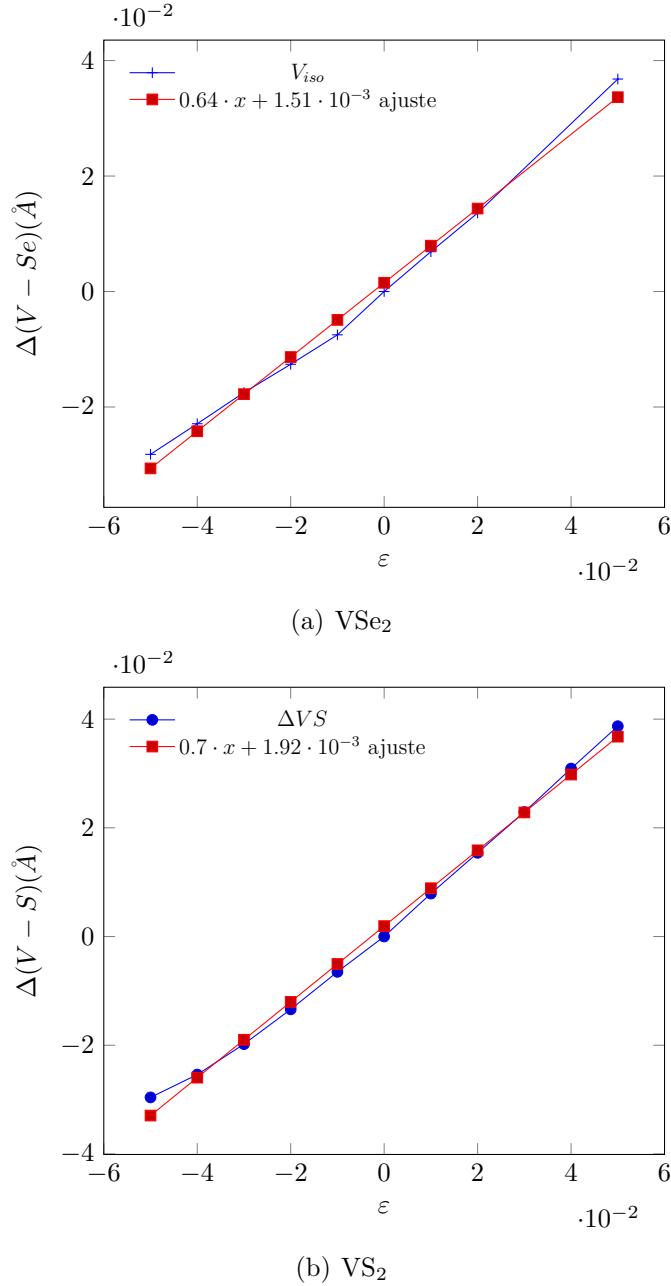


Figura 4.45: Cambio en la distancia entre dos átomos de Selenio en VSe<sub>2</sub> y Azufre en VS<sub>2</sub>.

muestra en la figura 4.49(a)) se nota que ronda entre  $\pm 0.01\text{\AA}$ . En el caso del VS<sub>2</sub> (fig. 4.49(b)) los cambios en la variación de  $\Delta(S - S)_{1,2}$  se comportan de la misma manera

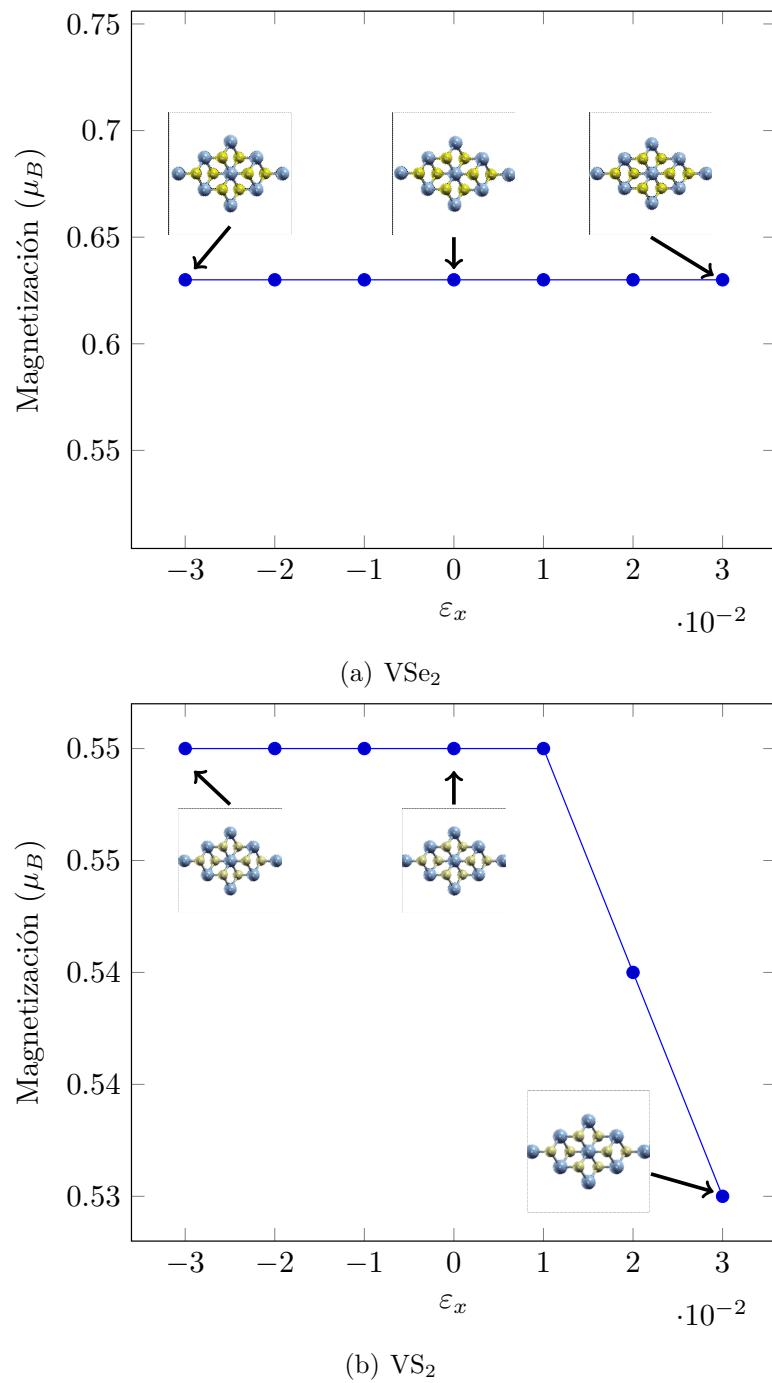


Figura 4.46: Gráficas de la magnetización en función de la deformación anisotrópica en VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub>.

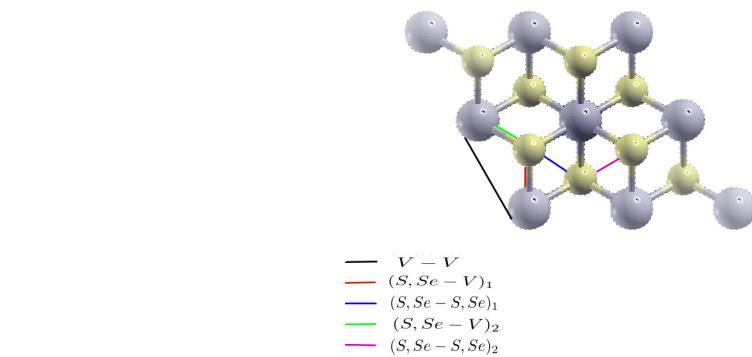


Figura 4.47: Distancias entre átomos en el  $\text{VSe}_2$  y  $\text{VS}_2$  en la deformación anisotrópica, las esferas grises representan el vanadio y las amarillas El Azufre o Selenio.

que en el  $\text{VSe}_2$ . Como se puede notar en ambos casos el cambio es considerable.

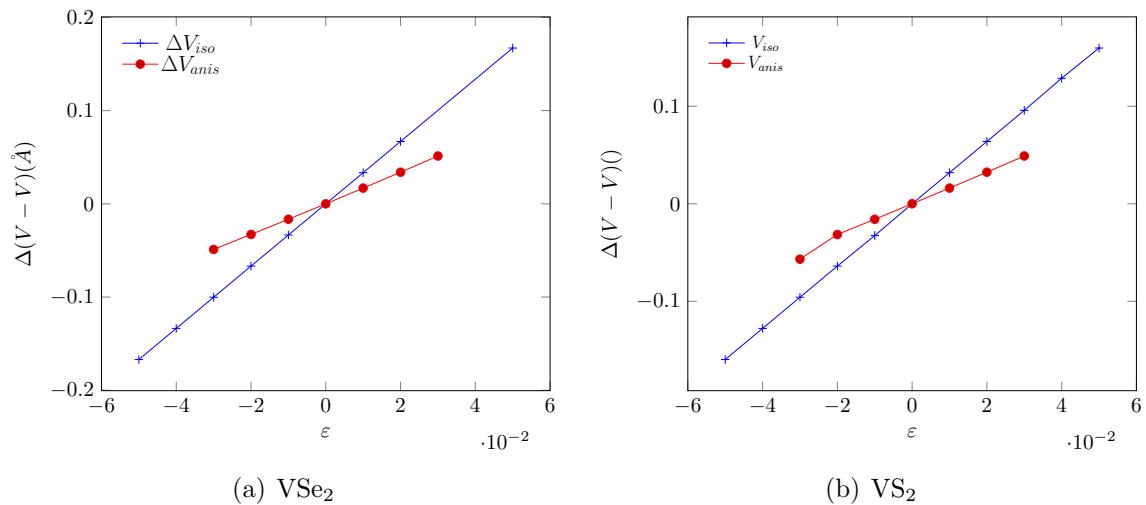


Figura 4.48: Comparación del cambio en da distancia entre átomos de vanadio bajo una deformación isotrópica y otra anisotrópica.

En la figura 4.50 se muestra la variación de la distancia entre el Selenio o Azufre y el Vanadio, donde se puede observar un comportamiento muy similar al caso de las distancias entre átomos de Azufre o Selenio descritos anteriormente y en la figura 4.50(a) se indica el cambio  $\Delta(Se - V)_{1,2}$ , en donde se tiene que, es posible observar

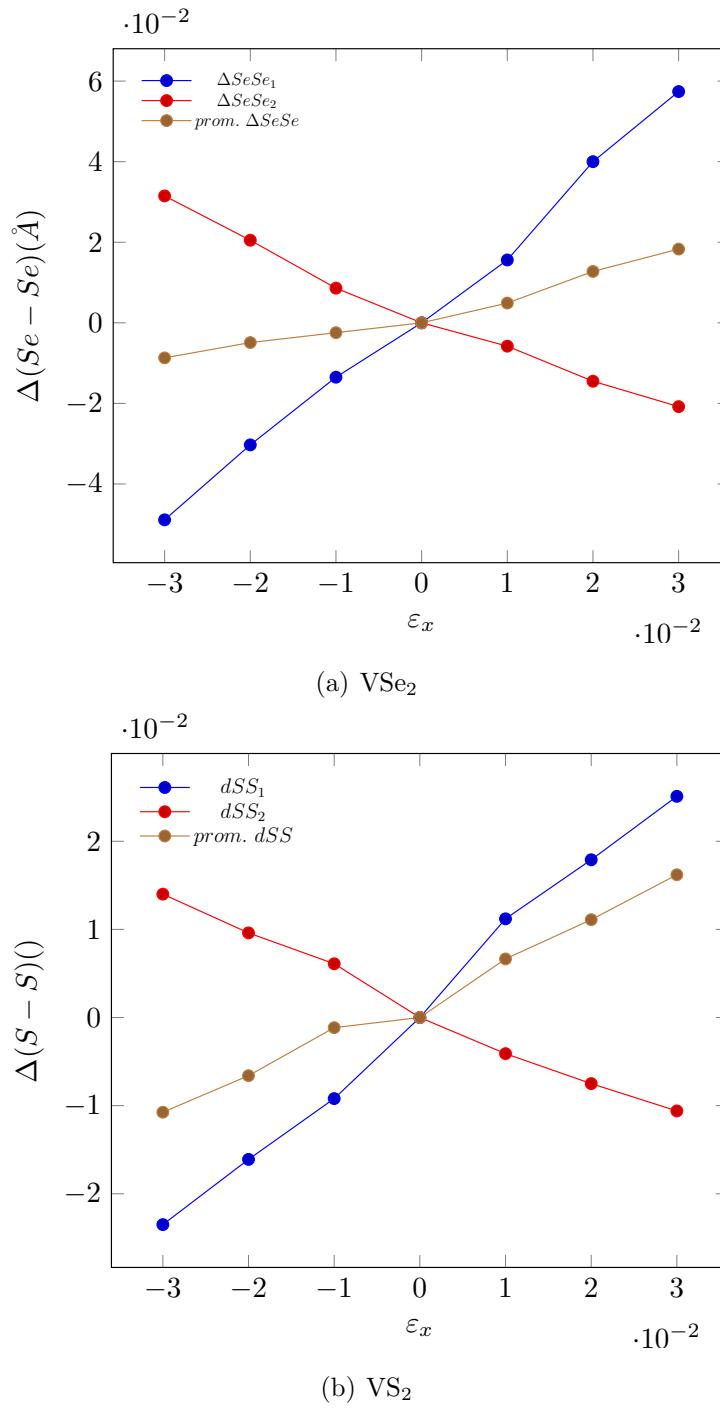


Figura 4.49: variación de las distancias entre átomos de Selenio en el VSe<sub>2</sub> y de Azufre en VS<sub>2</sub>.

que mientras  $\Delta(Se - V)_1$  aumenta con el incremento de  $\varepsilon_x$ ,  $\Delta(Se - V)_2$  disminuye. El cambio promedio de  $\Delta(Se - V)$  da un valor que varía entre  $-0.004$  y  $0.007$  Å. Para el VS<sub>2</sub> (fig. 4.50(b)) sucede el mismo comportamiento en donde es posible observar un cambio promedio que se encuentra entre el mismo rango que en el VSe<sub>2</sub>.

Dado que el cambio en la distancia entre los átomos de Selenio o Azufre y el átomo de Vanadio es muy pequeño, entonces la interacción entre estos dos átomos no varía considerablemente causando que la magnetización individual de estos átomos prácticamente no cambia tal y como se muestra en la figura 4.51.

En el caso de la deformación isotrópica se observa un fenómeno diferente: en la figura 4.52 es posible notar que la magnetización del átomo de Vanadio se comporta de la misma manera que la magnetización de todo el sistema (fig. 4.42) y en ambos caso se observa un comportamiento muy similar de la magnetización del átomo de Vanadio para VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub>. Para el caso de los átomos de Azufre y Selenio se encuentra que el valor negativo aumenta tendiendo a  $-0.092 \mu_B$  para el selenio y  $-0.07 \mu_B$  para el Azufre.

### 4.3.2. Efecto de una vacancia de Platino en PtSe<sub>2</sub> y PtS<sub>2</sub>

En cuanto el estudio del PtSe<sub>2</sub> y el PtS<sub>2</sub> se puede apreciar en la figura 4.53 que muestra muestra una deformación isotrópica en donde  $\varepsilon$  toma valores entre  $\pm 0.05$  y es posible notar que a cierto valor de  $\varepsilon$  la magnetización correspondiente se desvanece,  $\varepsilon_{m0} = 0.04$  para el PtSe<sub>2</sub> y  $\varepsilon_{m0} = 0.05$  para el PtS<sub>2</sub>. Es posible también notar que existe una región en la que la magnetización aumenta antes de reducirse a cero y en el PtSe<sub>2</sub> se observa una reducción en la magnetización para valores negativos de  $\varepsilon$ . También se muestran las imágenes de las estructuras deformadas que corresponden a valores de  $\varepsilon$  en donde la magnetización es cero o mucho menor al valor a  $\varepsilon = 0$ . Posteriormente se analizan el cambio de las distancias entre los átomos que se observan en la figura 4.54.

Ahora se estudian los cambios de  $(S, Se - S, Se)_{1,2}$ . En la figura 4.55 se muestra el cambio  $\Delta(S, Se - S, Se)_{1,2}$  en PtSe<sub>2</sub> y PtS<sub>2</sub>. Hay que hacer notar que los cambios se calcularon con respecto a la estructura sin defectos. En el caso del PtSe<sub>2</sub> (fig. 4.55(a)) es posible observar que  $\Delta(Se - Se)_1$  se mantiene constante hasta que se adquiere un valor de la deformación de  $\varepsilon = 0.04$  en donde toma un valor negativo, indicando que los átomos de acercan. En el caso del PtS<sub>2</sub> (fig. 4.55(b)) sucede el mismo fenómeno, pero el

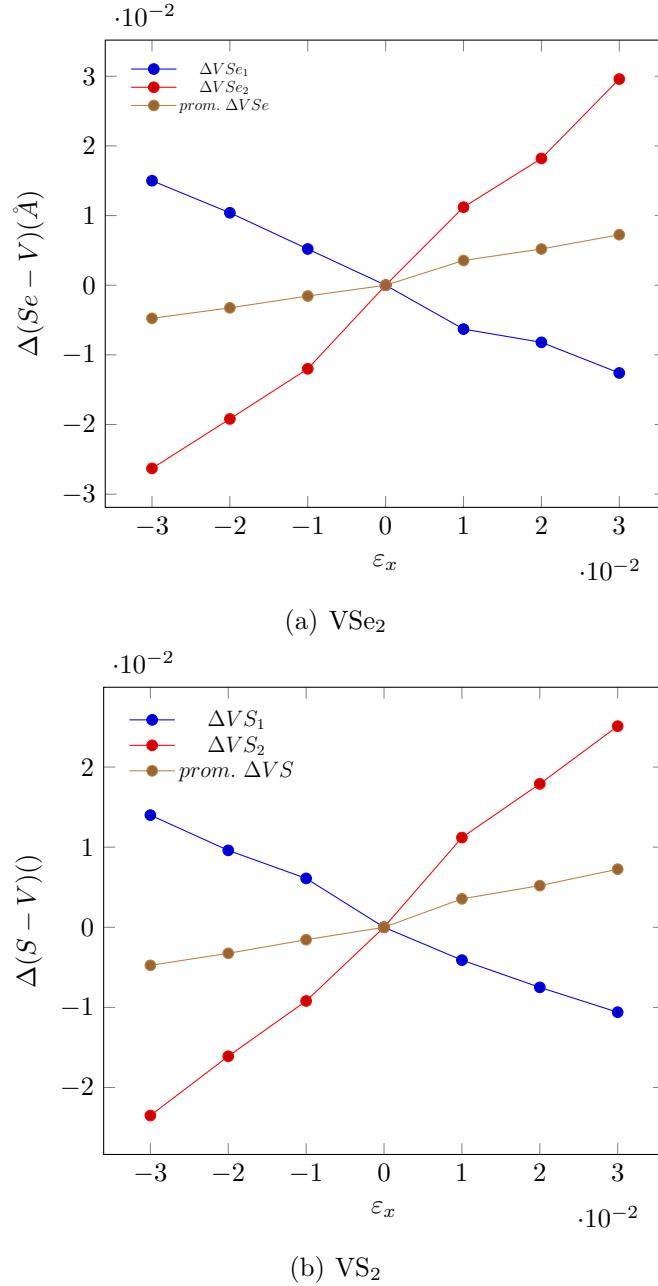


Figura 4.50: variación de las distancias entre átomos de Selenio en el VSe<sub>2</sub> y de Azufre en VS<sub>2</sub>.

cambio de la distancia  $\Delta(S - S)_1$  no sucede súbitamente como en el PtSe<sub>2</sub> sino que es gradual hasta que se adquiere un valor negativo para  $\varepsilon = 0.05$ . Para el  $\Delta(S, Se - S, Se)_2$

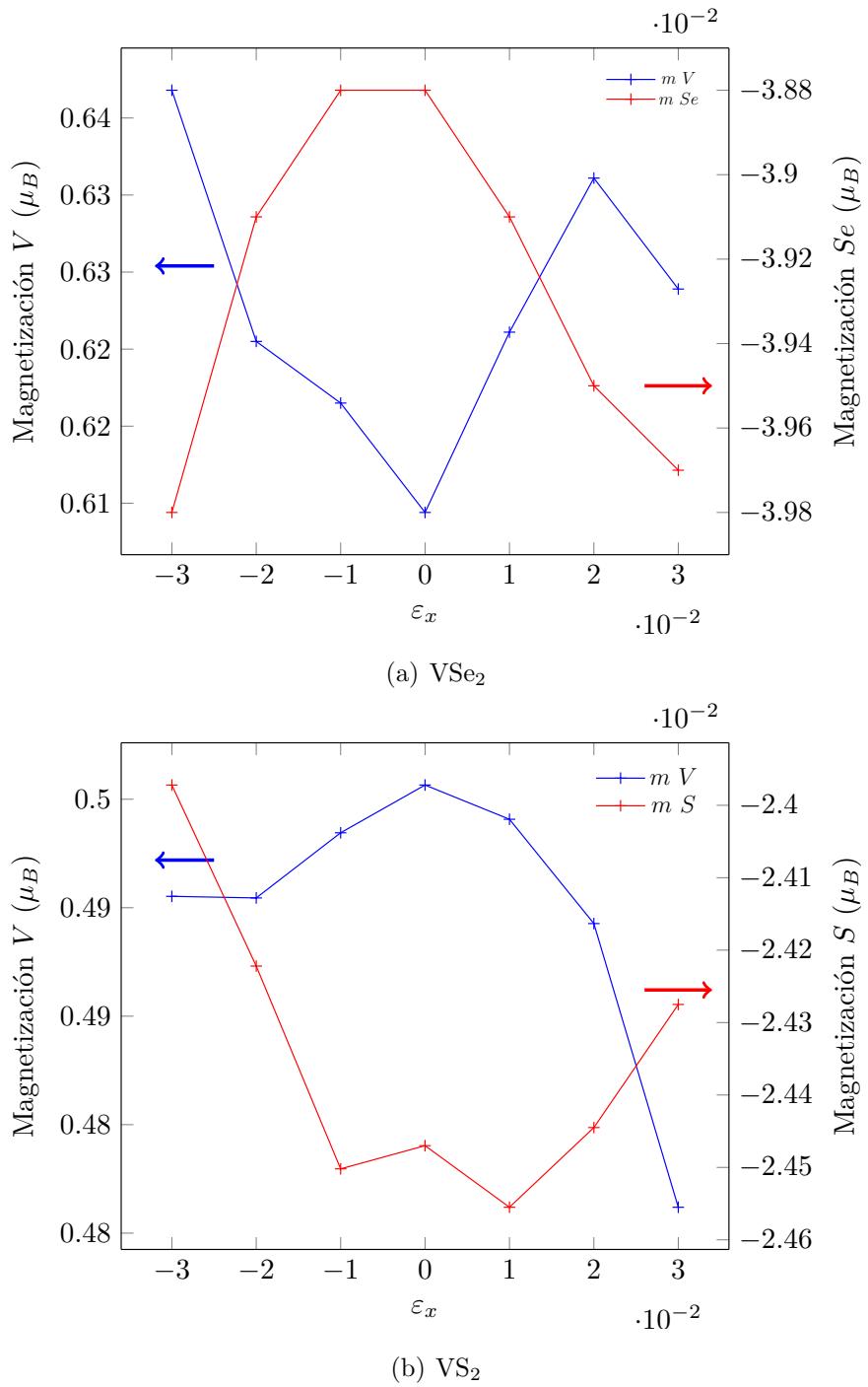


Figura 4.51: magnetización del átomo de vanadio y selenio o Azufre en el Vse2 (4.51(a)) y VS<sub>2</sub> (4.51(b)) bajo una deformación anisotrópica.

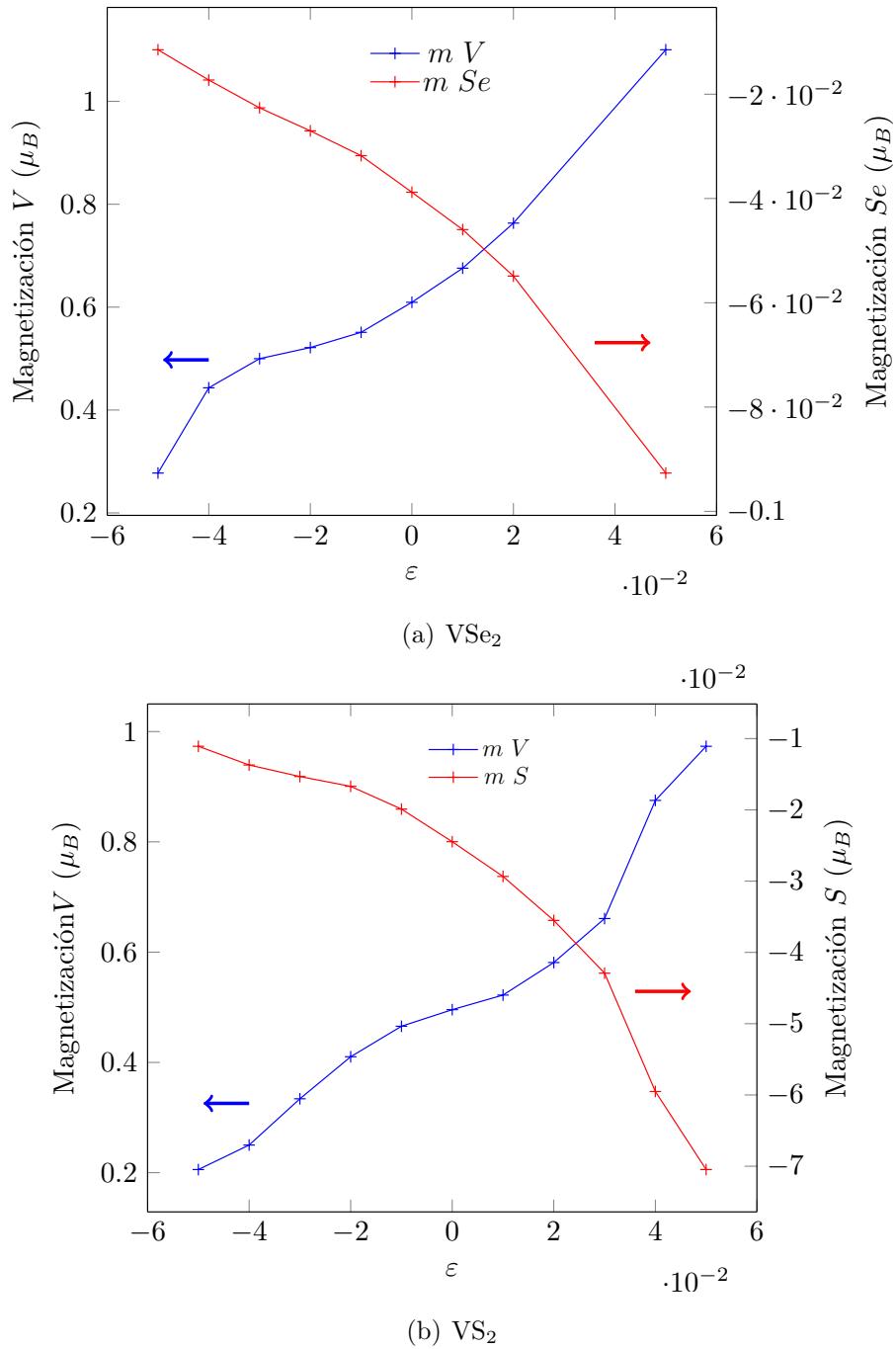


Figura 4.52: magnetización del átomo de vanadio y selenio o Azufre en el VSe<sub>2</sub> (4.52(a)) y VS<sub>2</sub> (4.52(b)) bajo una deformación isotrópica.

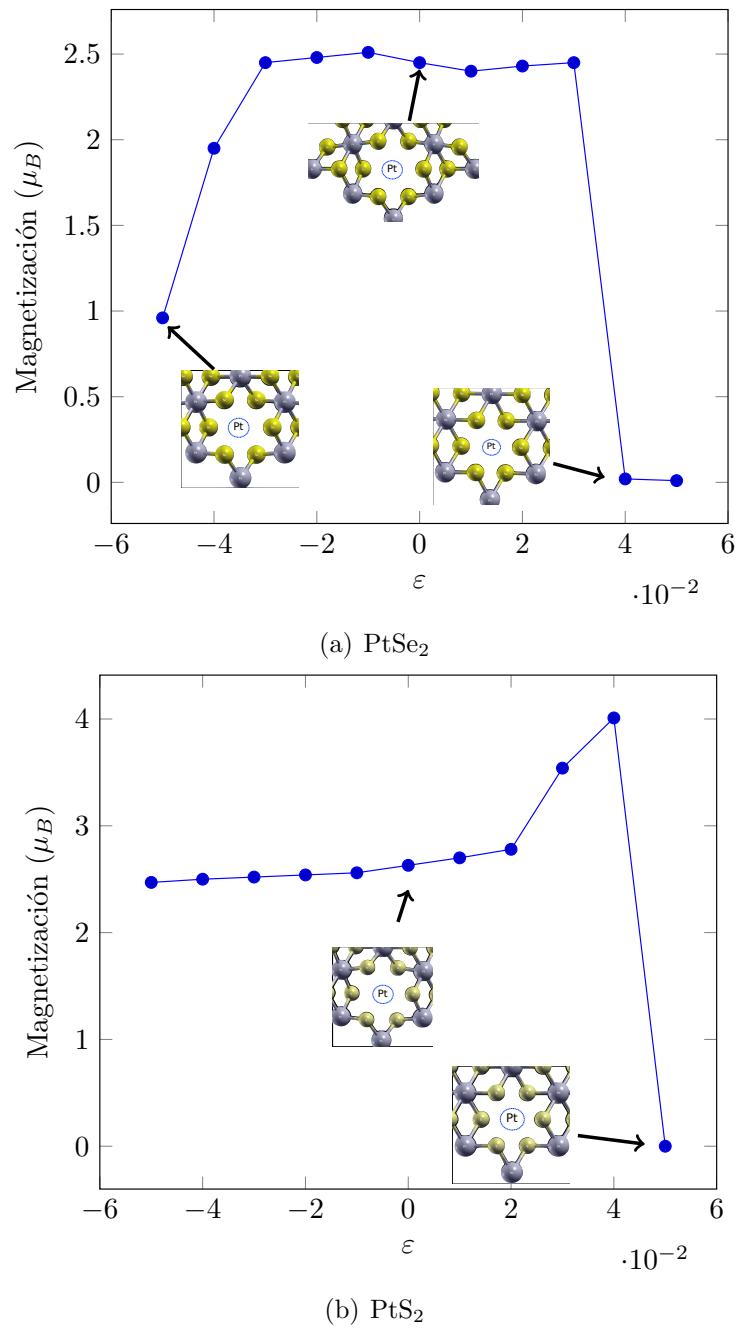


Figura 4.53: Magnetización en función de una deformación isotrópica en  $\text{PtSe}_2$  y  $\text{PtS}_2$  con una vacancia de Platino

se observa que el valor aumenta gradualmente hasta que el valor  $\Delta(S, Se - S, Se)_1$  se vuelve negativo y en ese momento  $\Delta(S, Se - S, Se)_2$  también se reduce. Para el  $\text{PtS}_2$

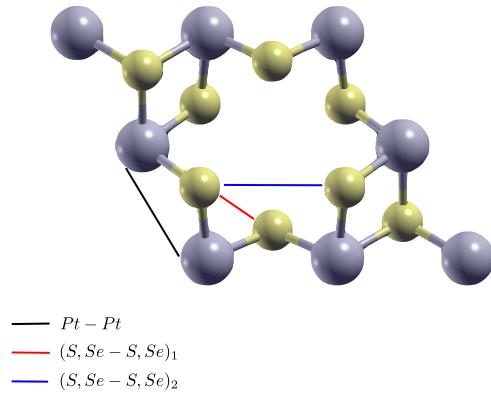


Figura 4.54: Distancias entre átomos que se utilizan para estudiar una desinformación isotrópica, las esferas grises representan los átomos de Platino y las amarillas a átomos de Selenio o azufre.

también se observa aun cambio gradual tal y como se puede ver en  $\Delta(S - S)_1$  y la razón por la cual se reduce la magnetización es debido a que se forman enlaces entre los átomos de Azufre o Selenio son vecinos a la vacancia.

En relación a la deformación anisotrópica se puede observar en la figura 4.56 la magnetización en función de  $\varepsilon_x$ . En el caso de  $\text{PtSe}_2$   $\varepsilon_x$  toma valores de  $-0.05$  a  $0.03$ . De  $-0.03$  a  $0.01$ , la magnetización es diferente de cero y se mantiene constante con un valor de  $2.55 \mu_B/\text{celda}$  y en la figura 4.56(a) las imágenes de las estructuras son mostradas al aplicar una deformación  $\varepsilon$  de  $-0.04$  y  $0.02$  que corresponde a la desaparición de la magnetización, se puede notar que las estructuras ya no tienen la simetría octaédral, donde la forma se asemeja a un rectángulo en la región de vacancia y esto es de esperarse debido a que se comprime en la dirección  $x$  y se expande en  $y$  y viceversa. Para el  $\text{PtSe}_2$  no fue posible observar una disminución de la magnetización en valores negativos de  $\varepsilon_x$  que se mantiene casi constante con un valor de  $2.6 \mu_B/\text{celda}$  hasta que se alcanza un valor de  $\varepsilon_x = 0.04$  la magnetización desaparece. En la figura 4.56(b) se presenta la imagen de la estructura cuando se aplica la deformación  $\varepsilon_x = 0.04$  observándose un comportamiento de la misma manera que en el caso del  $\text{PtSe}_2$ . Para poder analizar los cambios estructurales bajo esta deformación anisotrópica se estudian las variaciones de

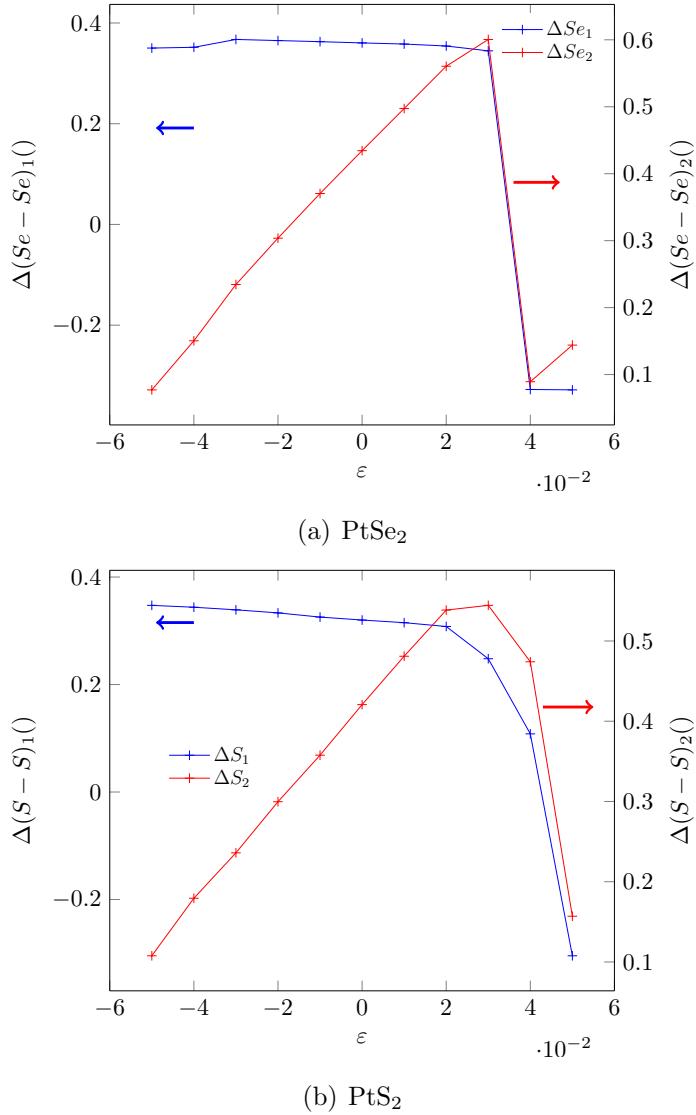


Figura 4.55: Comparación del cambio entre átomos de Selenio en el PtSe<sub>2</sub> (4.55(a)) y de Azufre en PtS<sub>2</sub> (4.55(b)).

las distancias por la aplicación de una deformación  $\varepsilon_y = -\varepsilon_y$  con respecto al caso en el que no existe la vacancia en el sistema. En la figura 4.57 se presentan dichas distancias y como es de notar esta deformación induce más cambios en las distancias debido a que no se está aplicando en los ejes del material.

En la figura 4.58 se muestran los cambios de las distancias entre los átomos de Selenio en el PtSe<sub>2</sub> (fig. 4.58(a)) y de Azufre en PtS<sub>2</sub> 4.58(b)). El comportamiento es

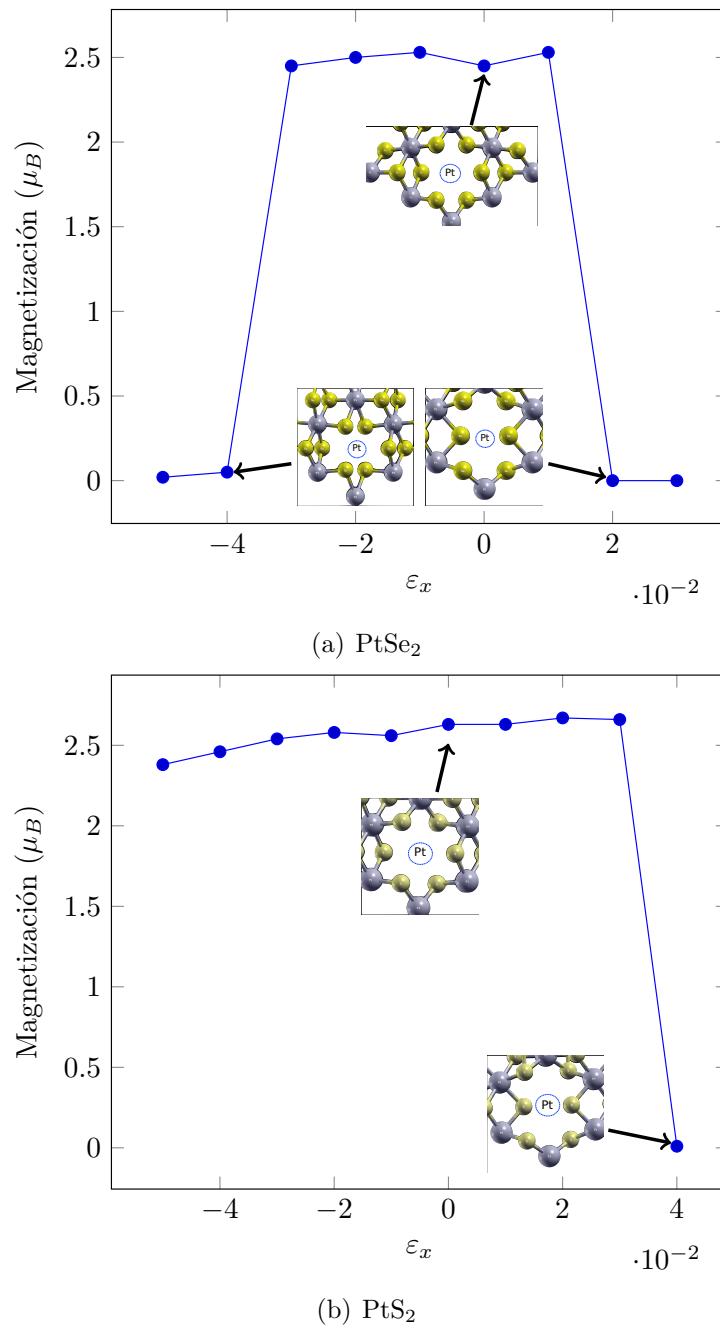


Figura 4.56: Magnetización en función de una deformación isotrópica en  $\text{PtSe}_2$  y  $\text{PtS}_2$  con una vacancia de Platino

diferente en los dos materiales: para el  $\text{PtSe}_2$  se observa que para valores a partir de  $\varepsilon_x = -0.04$ ,  $\Delta(\text{Se} - \text{Se})_1$  adquiere valores negativos y ésta es la principal razón por la

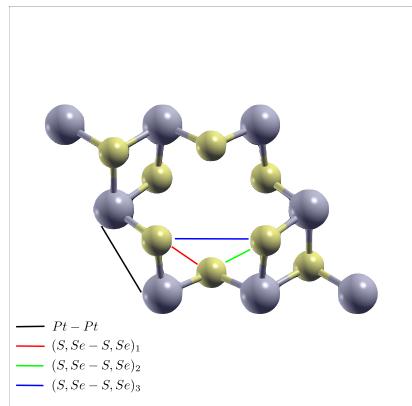


Figura 4.57: Distancias entre átomos que se utilizan para estudiar una desinformación anisotrópica, las esferas grises representan los átomos de Platino y las amarillas a átomos de Selenio o azufre.

que la magnetización desaparece; posteriormente conforme se aumenta la deformación  $\varepsilon_x$ , el cambio en  $\Delta(Se - Se)_1$  aumenta mientras que  $\Delta(Se - Se)_2$  disminuye. Dicho comportamiento también se observa en el PtS<sub>2</sub>, en donde cuando se llega a un valor de  $\varepsilon_x = 0.02$  para el PtSe<sub>2</sub> y  $\varepsilon_x = 0.04$ . En el caso del PtS<sub>2</sub>,  $\Delta(S, Se - S, Se)_2$  toma un valor negativo y  $\Delta(S, Se - S, Se)_1$  crece hasta aproximarse a 1 Å. Dichos cambios serían los causantes de formar la estructuras que se muestran en la figura 4.56. En cuanto a  $\Delta(S, Se - S, Se)_3$ , en ambos materiales se observa un comportamiento similar con  $\Delta(S, Se - S, Se)_2$ .

En la figura 4.59 se muestra la magnetización de los respectivos elementos en PtSe<sub>2</sub> y PtS<sub>2</sub>, en donde es posible notar en la figura 4.59(a) que para el caso del PtSe<sub>2</sub> se observa que la mayor contribución proviene de los átomos de Selenio cercanos a la vacancia. Dicha magnetización se mantiene constante con el valor para la magnetización descrito en la sub sección 4.2.1. Para los otros átomos se obtienen magnetizaciones con los valores descritos en dicha sub sección, pero cuando la magnetización del átomo de Selenio se reduce a cero estos también lo hacen. Es posible notar que la magnetización desaparece cuando  $\Delta(Se - Se)_1$  se vuelve negativo indicando que los átomos de Selenio de diferente capa se acercan más de lo que estaban antes de introducir la vacancia. En el caso de una deformación anisotrópica se muestra la magnetización de los átomos de Selenio vecino de la vacancia y otro que no lo es y el Platino, en la figura 4.60 es posible

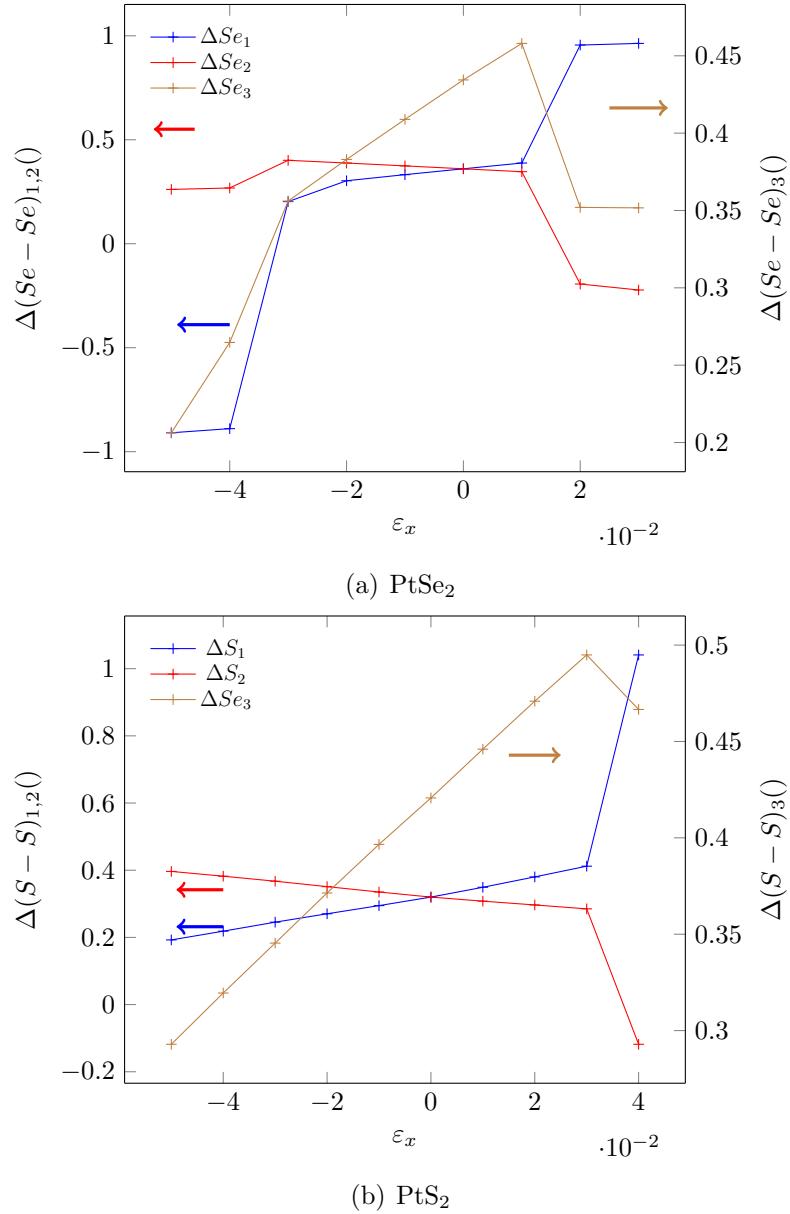


Figura 4.58: Comparación del cambio entre átomos de Selenio en el PtSe<sub>2</sub> (4.58(a)) y de Azufre en PtS<sub>2</sub> (4.58(b)) en una deformación anisotrópica.

notar que bajo esta deformación se reduce el valor de la deformación  $\varepsilon_x$  en la cual se induce a cero la magnetización. Al igual que en la deformación isotrópica, cuando la distancia entre átomos de Selenio se vuelve negativa, la magnetización se reduce a cero y esto se puede notar para  $\Delta(Se - Se)_1$  para valores de  $\varepsilon_x$  negativos y  $\Delta(Se - Se)_2$  para

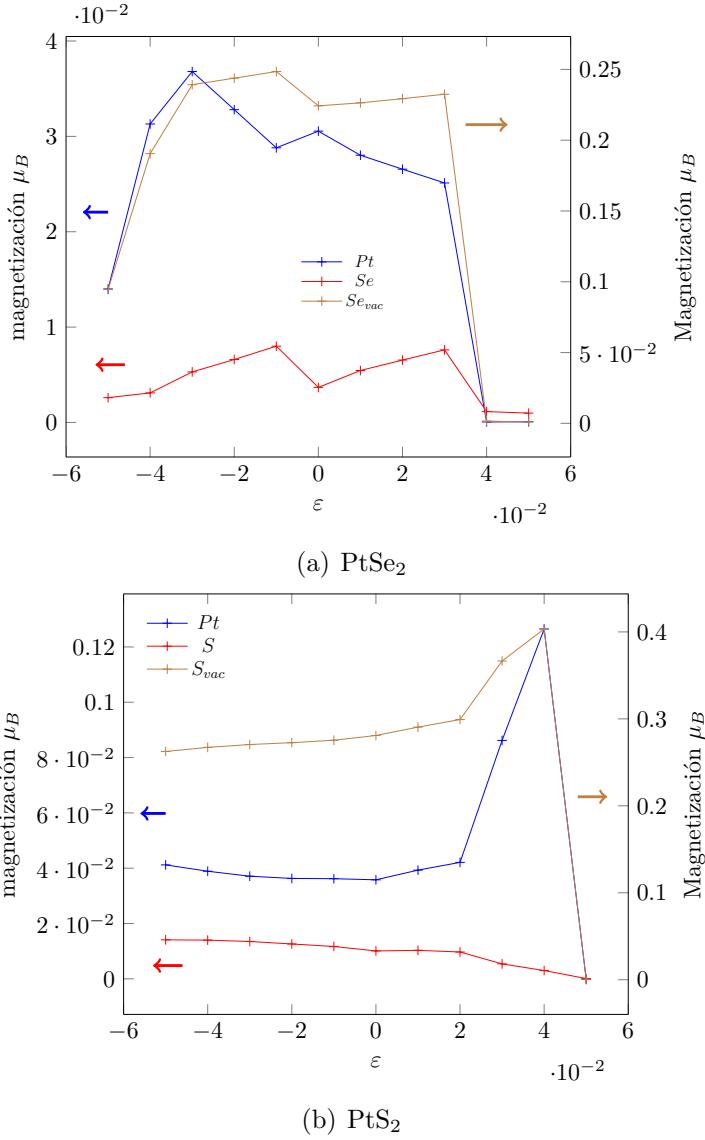


Figura 4.59: magnetización correspondiente a cada átomo de  $\text{PtSe}_2$  y  $\text{PtS}_2$  sujetos a una deformación isotrópica

valores de  $\varepsilon_x$  positivos, tal y como se observa en la figura 4.58(a). En el caso del  $\text{PtS}_2$  para la deformación isotrópica, se puede observar en la figura 4.59(b) un comportamiento similar que para el  $\text{PtSe}_2$  con la diferencia de que en este caso la magnetización no se reduce para valores de  $\varepsilon_x$  negativos y el aumento de la magnetización que se observa en la figura 4.53(b), se puede notar que proviene principalmente del átomo de Platino

y cuando  $\Delta(S - S)_1$  toma valores negativos. La magnetización de cada elemento se reduce a cero. Para una deformación anisotrópica (fig. 4.60(b)), para valores negativos de  $\varepsilon_x$  no se observa la reducción a cero de la magnetización, lo cual concuerda con lo observado en la figura 4.58(b), en donde no existen valores negativos para  $\Delta(S - S)_{1,2}$ , y cuando  $\varepsilon_x = 0.04$  la magnetización se desaparece y en la figura 4.58(b) se puede notar que  $\Delta(S - S)_2$  se vuelve negativo.

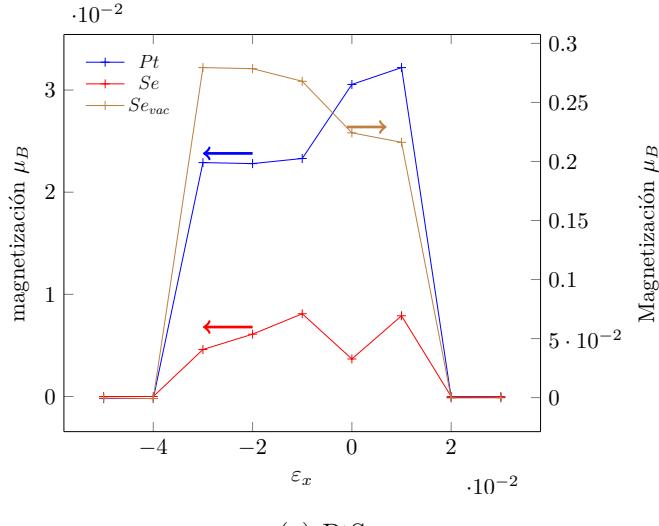
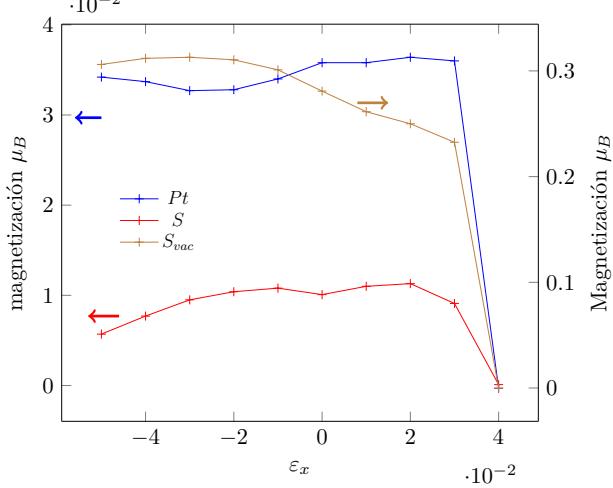
(a) PtSe<sub>2</sub>(b) PtS<sub>2</sub>

Figura 4.60: magnetización correspondiente a cada átomo de PtSe<sub>2</sub> y PtS<sub>2</sub> de una deformación anisotrópica

# Capítulo 5

## Resultados experimentales

### 5.1. Histéresis en la medición de rotación y elipticidad Kerr en una muestra de CoFeB

Antes de intentar medir un espectro de efecto Kerr magneto-óptico se desea observar ciclos de histéresis los cuales son característicos de materiales ferromagnéticos, éste se midió con una longitud de onda de  $660\text{ nm}$ , lo cual equivale a una energía de fotón de  $1.88\text{ eV}$ . El campo magnético externo se varía entre los valores de  $\pm 50\text{ mT}$ , en donde el signo  $\pm$  indica la dirección del campo magnético externo de acuerdo a lo descrito en la figura 3.5, lo que equivale de acuerdo a lo descrito en la sub sección 3.2.3 en un campo magnético  $H$  en unidades c.g.s. de  $\pm 500\text{ Oe}$ . En la figura 5.1 se muestran las gráficas de rotación (Fig. 5.1(a)) y elipticidad (Fig. 5.1(b)) Kerr. En ambas gráficas ya se aplicó la corrección descrita por las ecuaciones 3.2 y 3.3, es posible observar en ambas gráficas un ciclo de Histéresis en donde el cambio del ángulo Kerr es de aproximadamente  $0.2\text{ mrad}$  lo cual equivale a  $0.0116^\circ$ . En el caso de la elipticidad se obtiene una señal de menor calidad pero sí es posible ver una tendencia: en este caso se puede detectar que el mayor cambio en la elipticidad es de  $0.241\text{ mrad}$  que equivale a  $0.0138^\circ$ . Dicho valor muy parecido al obtenido con la rotación Kerr y el campo de coherción  $H_c$  con un valor aproximado de  $\pm 100\text{ Oe}$ .

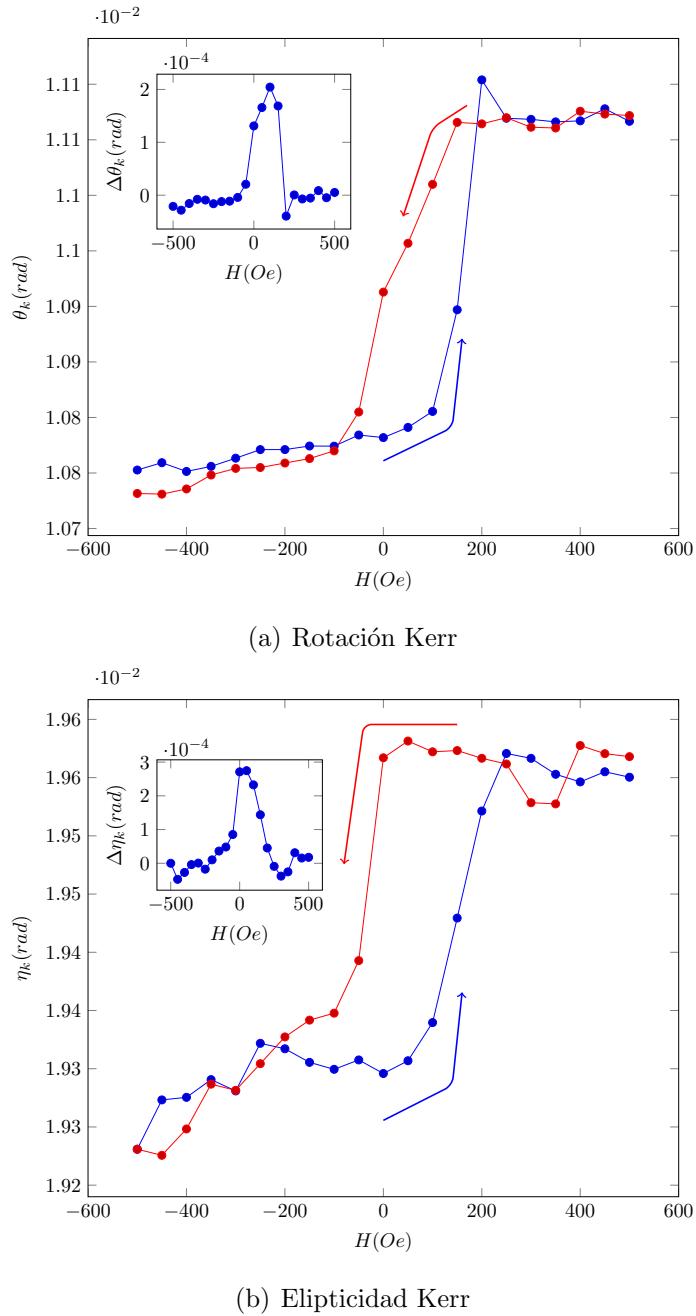


Figura 5.1: Medición de rotación (5.1(a)) y elipticidad (5.1(b)) Kerr en una muestra de CoFeB. Dentro de cada figura se muestra el cambio de la señal medida con cada dirección de campo magnético.

## 5.2. Medición de espectro de efecto Kerr magneto-óptico

A continuación se utilizó la fuente supercontinua y se midieron espectros con y sin campo magnético aplicado y se obtuvieron los resultados que se muestran en la figura 5.2. En dicha figura es posible observar un cambio en el ángulo y elipticidad Kerr; además se muestran la forma de linea que se obtiene cuando la referencia de  $2f$  del lock in con respecto al campo magnético corresponden las energías del fotón de  $1.42\text{ eV}$  y  $1.48\text{ eV}$ ; además se observan ciclos de histéresis lo cual indica que se está midiendo un efecto magneto-óptico en el CoFeB.

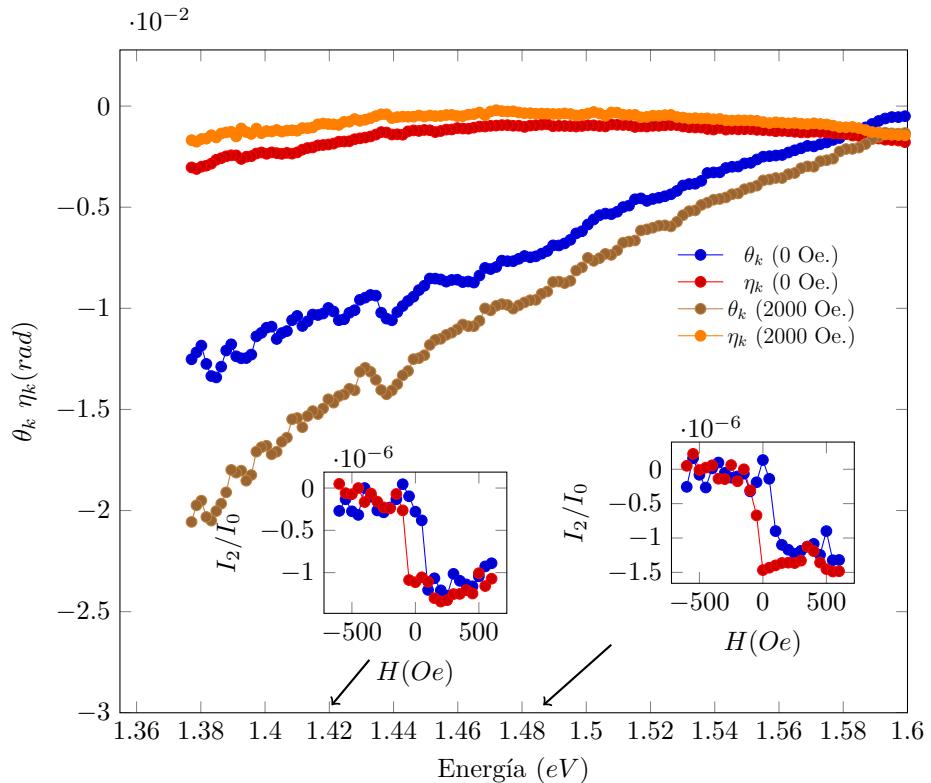


Figura 5.2: Espectros del ángulo y elipticidad Kerr en función de la energía del fotón en donde se induce un campo de  $2000Oe$ .

En la figura 5.3 se muestra la diferencia en  $\theta_k$  y  $\eta_k$  en donde se induce un campo de

2000Oe y sin este. Es posible observar que si existen cambios entre estos y que rondan los 0.0015 rad para el caso de  $\theta_k$  y de -0.001 rad para  $\eta_k$ . Se ha comparado esta señal

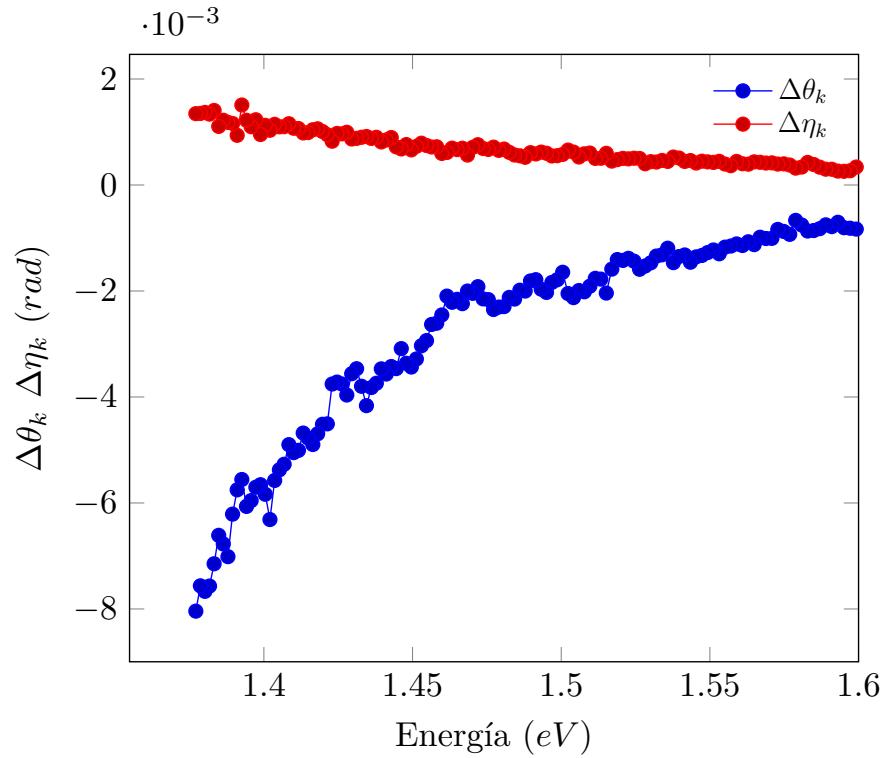


Figura 5.3: Diferencia en espectros del ángulo y elipticidad Kerr en función de la energía del fotón.

con espectros obtenidos con otras configuraciones y se ha encontrado similitud entre éstas [65].

# Capítulo 6

## Conclusiones

El interés actual por investigar algunas de las propiedades magnéticas en diversos materiales sintetizados en película delgada, ha motivado su exploración en nuevas propuestas; en particular, en espintrónica con dirección a funcionalidades basadas en efectos magnónicos, que se forman a partir de excitaciones en sistemas ferromagnéticos. Para tal fin, en este trabajo se propuso una metodología que consta en la investigación fundamental *ab initio*, usando Quantum-Esspresso y aparte la implementación y desarrollo de un sistema para la medición de efecto Kerr. El trabajo se puede resumir como sigue:

Se comenzó con el estudio de materiales bidimensionales llamados metales de dicálcogenuros de transición basados en Platino y Vanadio y utilizando el Azufre y Selenio como calcógenos. Al momento de estudiar estos materiales sin defectos, se observó en el PtSe<sub>2</sub> y PtS<sub>2</sub> que no existe una magnetización neta a pesar de que se observa un efecto spin-órbita considerable asociado principalmente al átomo Platino. En el caso contrario, para VSe<sub>2</sub> y VS<sub>2</sub> si existe una magnetización distinta de cero. Observando el comportamiento de la magnetización en estos materiales se pudo notar que el cambio de Selenio o Azufre no afecta considerablemente a las propiedades magnéticas y por lo tanto el cambio recae en el metal de transición (Pt y V). Posteriormente se estudió el efecto de introducir una vacancia del metal de transición y se observó que en el caso de los materiales con Platino, aparece una magnetización que ronda en el valor de  $2.5\mu_B/celda$ ; además fue posible notar que la distancia entre los átomos de Selenio o Azufre y Platino se reducen aunque no existe un cambio considerable en la estructura

de este material. Para el caso de los materiales con vanadio se pudo observar que la magnetización se reduce considerablemente a pesar de que la deformación del sistema es muy pequeña. Finalmente, se pudo investigar el efecto que tiene una deformación mecánica isotrópica y anisotrópica en  $\text{VSe}_2$  y  $\text{VS}_2$  sin defectos; así como en  $\text{PtSe}_2$  y  $\text{PtS}_2$  con una vacancia de Platino.

En relación a materiales con Vanadio se observa que bajo una deformación isotrópica varía la magnetización de estos materiales considerablemente: para el caso de la anisotrópica esta se mantiene constante. Dichos dos fenómenos se pueden explicar si se considera el cambio en las distancias entre el átomo de vanadio y los átomos de Azufre o Selenio notandoisew que éstas no cambian considerablemente en el caso anisotrópico. En el caso isotrópico estas cambian considerablemente y muestran un comportamiento paralelo a la magnetización, y entonces debido a que el cambio en dicha distancia, también cambia la intensidad de interacción entre los enlaces químicos. para materiales con Platino se muestra que en general los cambios en la magnetización son muy similares, ya que en un rango de la deformación  $\epsilon$ , para el caso isotrópico, y  $\epsilon_x$ , para el anisotrópico, se mantiene la magnetización casi constante. Enn ambos casos , para cierto valor de la deformación, ésta se reduce a cero coincidiendo con el mayor acercamiento entre los átomos calcógenos, lo que provocaría la creación de nuevos enlaces entre éstos.

Finalmente se logró desarrollar un sistema de espectroscopia de Efecto Kerr magneto-óptico partiendo de un montaje ya diseñado anteriormente y se desarrolló la instrumentación virtual para su control. Para asegurarnos del correcto funcionamiento de este sistema se realizaron mediciones de histéresis en una muestra de CoFeB y una vez que fué posible obtenerlas, se procedió a adquirir los valores de rotación y elipticidad en función de la longitud de onda. A partir del análisis de Jones fue posible notar que el separador de haz (beamsplitter) alteraba las mediciones y para poder realizar las correcciones necesarias fue necesario medir elipsometría a 70 °a dicho beamsplitter y se escribió un código en Python para poder adquirir la rotación ( $\theta_k$ ) y la elipticidad ( $\eta_k$ ) Kerr tanto de las mediciones de histéresis como del espectro a incidencia casi normal con el beamsplitter a 45 °.

Como trabajo futuro se propone tratar de estudiar la espectroscopía de efecto Kerr

en materiales bidimensionales utilizando técnicas más avanzadas que DFT, tales como la teoría funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT), aproximación GW y las ecuaciones de Bethe-Salpeter para estudiar las propiedades ópticas de los materiales; además se desea calcular la dispersión de magnones en estos materiales utilizando las teorías antes mencionadas. En cuanto al sistema de espectroscopía se desea completar la automatización del sistema diseñando un sistema de control desde una computadora de las bobinas y de esta forma tener un control más preciso del campo magnético aplicado. Finalmente es necesario realizar un análisis de un medio estratificado para obtener la respuesta kerr de la película delgada constituyente. Se espera que dicho trabajo estimule investigación y desarrollo de nuevas propuestas en materiales y dispositivos magnónicos.

# Apéndice A

## Correcciones relativistas

. Debido a que la velocidad del electrón es mayor que la del de núcleo y a la diferencia entre sus masas, es necesario incluir los efectos relativistas en el movimiento de los electrones utilizando la ecuación de Dirac [66, 67]:

$$i\hbar \frac{\partial \psi}{\partial t} = (c\boldsymbol{\gamma} \cdot \mathbf{p} + \gamma_0 mc^2)\psi, \quad (\text{A.1})$$

en donde  $\mathbf{p} = i\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}$  y las matrices  $\gamma$  son de dimensión  $4 \times 4$  las cuales están dadas en el caso de fermiones [12]:

$$\gamma_i = \begin{bmatrix} 0 & \sigma_i \\ -\sigma_i & 0 \end{bmatrix}, \quad i = 1, 2, 3 \quad y \quad \gamma_0 = \begin{bmatrix} \mathbf{1} & 0 \\ 0 & \mathbf{1} \end{bmatrix} \quad (\text{A.2})$$

y en donde  $\sigma_i$  son las matrices de Pauli y  $\mathbf{1}$  es la matriz diagonal unitaria de tamaño  $2 \times 2$ .

La solución tiene la forma [67]

$$\psi(x^\mu) = e^{-iEt/\hbar} \begin{pmatrix} \psi(\mathbf{r}) \\ \chi(\mathbf{r}) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.3})$$

en donde  $x^\mu = (\mathbf{r}, t)$  y  $\psi(\mathbf{r})$  y  $\chi(\mathbf{r})$  son las dos componentes del spinor que describen la dependencia espacial y de spin, entonces la ecuación de Dirac A.1 se convierte en ecuaciones acopladas para  $\psi$  y  $\chi$  [12]:

$$\begin{aligned} c(\sigma \cdot \mathbf{p})\chi &= (E - mc^2)\psi \\ c(\sigma \cdot \mathbf{p})\psi &= (E + mc^2)\chi. \end{aligned} \quad (\text{A.4})$$

Las ecuaciones para la interacción de un electrón con campos eléctrico y magnético se puede derivar remplazando  $\mathbf{p} \rightarrow \boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}$  y  $mc^2 \rightarrow mc^2 + eV$ , donde  $\mathbf{A}$  y  $V$  son el potencial vectorial y escalar respectivamente [13]. En el caso de materia condensada, al igual que con la ecuación de Schrödinger, también es necesario hacer una aproximación utilizando solo a los electrones, además solo se utilizan contribuciones de segundo orden en la velocidad de la luz  $c^{-2}$ , las cuatro componentes del spinor en la ecuación de Dirac (ec. A.1) se desacoplan y se obtiene el Hamiltoniano de Pauli [13, 68], el cual es quasi-relativista y cuya expresión es:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{Pauli} = & \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2m_e} [\mathbf{p}_j + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)]^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_j) - eV(\mathbf{r}_j) \right. \\ & - \frac{\hbar e}{2i(2m_ec)^2} \mathbf{p}_j \cdot [\mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r}_j) + \mathbf{E}(\mathbf{r}_j)] - \frac{1}{2m_e(2m_ec)^2} [\mathbf{p}_j + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)]^4 \\ & + \frac{e}{2(m_ec)^2} \mathbf{s}_j \cdot ([\mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r}_j) + \mathbf{E}(\mathbf{r}_j)] \times [\mathbf{p}_j + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)]) \\ & \left. + \frac{e}{m_e} \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{B}(\mathbf{r}_j) \right\}, \quad (\text{A.5}) \end{aligned}$$

en donde  $\mathbf{E}_{ext}$  es el campo eléctrico inducido por el potencial externo [69]:

$$\mathbf{E}_{ext}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{e} \nabla V_{ext}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.6})$$

con el potencial externo  $V_{ext}$  definido por la ecuación 1.4. Además existe un campo electromagnético cuyas componentes  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  están descritas por el potencial escalar  $V(\mathbf{r})$  y vectorial  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  de acuerdo con [69]:

$$\begin{aligned} \mathbf{E}(\mathbf{r}) &= -\nabla V(\mathbf{r}) - \frac{\partial}{\partial t} \mathbf{A}(\mathbf{r}), \\ \mathbf{B}(\mathbf{r}) &= \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

los cuales actúan en los electrones.

Formalmente el Hamiltoniano de Pauli (Ec. A.5) no contiene la interacción electrón-electrón de forma explícita, pero se puede introducir por medio de los campos electromagnéticos  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  los cuales son generados por el movimiento de los electrones en el sistema, para evitar el conteo doble de interacciones de pares el término  $-eV(\mathbf{r})$  se remplaza por  $-\frac{e}{2}V(\mathbf{r})$  si  $V(\mathbf{r})$  está dado por una interacción de Coulomb entre dos

electrones.

Los electrones en la posición  $\mathbf{r}_j$  da lugar al operador de densidad de electrones [13]

$$\hat{n}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \quad (\text{A.8})$$

y cada electrón posee un operador velocidad

$$\mathbf{v}_j = \frac{i}{\hbar} [\hat{H}, \mathbf{r}_j]_-, \quad (\text{A.9})$$

el cual da lugar a un operador de densidad de corriente

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N [\mathbf{v}_j, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)]_+, \quad (\text{A.10})$$

en donde los corchetes en las ecuaciones A.9 y A.10 [12]

$$[\hat{A}, \hat{B}]_{\mp} = \hat{A}\hat{B} \mp \hat{B}\hat{A} \quad (\text{A.11})$$

donde  $(-)$  denota un conmutador y  $(+)$  un anti conmutador entre los operadores  $\hat{A}$  y  $\hat{B}$ .

Los campos  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  y  $\mathbf{B}(\mathbf{r})$  inducidos por el movimiento de los electrones se describen con las ecuaciones de Maxwell en el vacío con las fuentes  $\hat{n}(\mathbf{r})$  y  $\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r})$ . para estos potenciales (ec. A.7) se asume que cumplen con la condición de invariancia de Coulomb [13]

$$\nabla \cdot \mathbf{A}(\mathbf{r}) = 0. \quad (\text{A.12})$$

Entonces el potencial escalar se puede obtener con la ecuación de Laplace [70]

$$\nabla^2 V(\mathbf{r}) = \frac{e}{\varepsilon_0} \hat{n}(\mathbf{r}), \quad (\text{A.13})$$

y entonces el potencial está dado por [70]:

$$V(\mathbf{r}) = -\frac{e}{4\pi\varepsilon_0} \int_{\Omega} d\mathbf{r}' \frac{\hat{n}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} = -\frac{1}{e} \sum_{j=1}^N v(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j). \quad (\text{A.14})$$

El potencial vectorial se obtiene de la ecuación de onda [70]

$$\nabla^2 \mathbf{A}(\mathbf{r}) - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2}{\partial t^2} \mathbf{A}(\mathbf{r}) = \mu_0 e \hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) + \frac{1}{c^2} \frac{\partial}{\partial t} \nabla V(\mathbf{r}) \quad (\text{A.15})$$

en donde  $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} Vs/Am$  es la permeabilidad del vacío.

De acuerdo con la ecuación A.15 el potencial vectorial  $\mathbf{A}(\mathbf{r})$  está influenciado por los efectos de retardación y es así mismo un funcional del potencial vectorial dado que el Hamiltoniano (ec. A.5) que determina la velocidad de las partículas (ec. A.9) aparece en la definición de el operador de la densidad de corriente (ec. A.10), es posible tratar este problema de forma auto consistente. Dado que se expandió hasta las correcciones de segundo orden  $c^{-2}$  se pueden desestimar las primeras correcciones relativistas de la energía cinética y la interacción de spin- órbita y se tiene una expresión para la velocidad de la partícula [71]

$$\hat{v}_j = \frac{1}{m} \left\{ \mathbf{p}_j + e\mathbf{A}(\mathbf{r}_j) + \frac{2i}{\hbar} (\mathbf{p}_j \times \mathbf{s}_j) \right\}, \quad (\text{A.16})$$

en donde los dos primeros términos se relacionan con el momento electromagnético del electrón y el tercero se relaciona con el movimiento del spin, considerando esto es posible dividir en tres contribuciones al operador de densidad de corriente[71]

$$\hat{\mathbf{j}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{j}}_p(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{j}}_d(\mathbf{r}) + \hat{\mathbf{j}}_s(\mathbf{r}), \quad (\text{A.17})$$

en donde

$$\hat{\mathbf{j}}_p(\mathbf{r}) = \frac{1}{2m} \sum_{j=1}^N [\mathbf{p}_j, \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)]_+ \quad (\text{A.18})$$

es la densidad de corriente paramagnética,

$$\hat{\mathbf{j}}_d(\mathbf{r}) = \frac{e}{m} \hat{n}(\mathbf{r}) \mathbf{A}(\mathbf{r}) \quad (\text{A.19})$$

es la densidad de corriente diamagnética y

$$\hat{\mathbf{j}}_s(\mathbf{r})(\mathbf{r}) = \frac{1}{m} \nabla \times \hat{\mathbf{s}}_j(\mathbf{r}) \quad (\text{A.20})$$

es la densidad de corriente de spin, en donde el operador de spin está dado por

$$\hat{\mathbf{s}}(\mathbf{r}) = \frac{\hbar}{2} \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \boldsymbol{\sigma}. \quad (\text{A.21})$$

Debido a las restricciones de los términos  $c^{-2}$  la contribución diamagnética se puede despreciar, si se incluyen los efectos de retardación la solución de la ecuación A.15 se

puede escribir como [71]

$$\mathbf{A}^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0 e}{8\pi m} \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{a}_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} + \frac{[\mathbf{a}_j \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)](\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3} \right\}, \quad (\text{A.22})$$

con el operador generalizado de la velocidad

$$\mathbf{a}_j = \frac{1}{m} \mathbf{p}_j + \frac{2i}{m\hbar} (\mathbf{p}_j \times \mathbf{s}_j) \quad (\text{A.23})$$

este operador se introduce en la energía cinética y el acople entre el spin y el campo magnético en el Hamiltoniano de Pauli A.5.

## A.1. Componentes relativistas y no relativistas

El Hamiltoniano de pauli (ec. A.5) se puede dividir en [13]

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}_{sr} + \hat{H}_{so} + \hat{H}_B. \quad (\text{A.24})$$

La primera contribución es el Hamiltoniano no relativista [13]

$$\hat{H}_0 = \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{1}{2m} \mathbf{p}_j^2 + V_{ext}(\mathbf{r}_j) \right\} + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N v(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j), \quad (\text{A.25})$$

que contiene la interacción longitudinal electrón-electrón utilizando el potencial de coulomb, el siguiente término corresponde a las correcciones relativistas escalares que son los términos de Darwin y de corrección de masa [13, 12]

$$\hat{H}_{sr} = \frac{1}{2(2mc)^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \hbar^2 \nabla^2 [V_{ext}(\mathbf{r}) - eV(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j} - \frac{1}{m} \mathbf{p}_j^4 \right\}, \quad (\text{A.26})$$

el tercer término es el acople spin-órbita [13, 12]

$$\hat{H}_{so} = -\frac{1}{2(2mc)^2} \sum_{j=1}^N \mathbf{s}_j \cdot \left\{ \nabla [V_{ext}(\mathbf{r}) - eV(\mathbf{r})]_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j} \times \mathbf{p}_j \right\} \quad (\text{A.27})$$

y por último se tiene al Hamiltoniano de Breit, el cual está relacionado con la interacción transversal de electrón-electrón, este Hamiltoniano no esta relacionado con la interacción de Coulomb y su expresión es [13, 72]

$$\hat{H}_B = \frac{e}{m} \sum_{j=1}^N \left\{ \mathbf{A}^{(1)}(\mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j + \frac{1}{2} e [\mathbf{A}^{(1)}(\mathbf{r}_j)]^2 + \mathbf{s}_j \mathbf{B}^{(1)}(\mathbf{r}_j) \right\}. \quad (\text{A.28})$$

El término  $[\mathbf{A}^{(1)}(\mathbf{r}_j)]^2$  se puede omitir y por lo tanto las contribuciones diamagnéticas no se toman en cuenta .

Para un campo magnético casi homogéneo se tiene la expresión aproximada [13, 72]

$$\mathbf{A}^{(1)}(\mathbf{r}) = \frac{1}{2}\mathbf{B}^{(1)}(\mathbf{r}) \times \mathbf{r}, \quad (\text{A.29})$$

entonces la contribución de Breit (ec. A.28) toma la forma [72]

$$\hat{H}_B = \frac{e}{2m} \sum_{j=1}^N (\mathbf{l}_j + 2\mathbf{s}_j) \mathbf{B}^{(1)}(\mathbf{r}_j), \quad (\text{A.30})$$

donde el operador de momento angular  $\mathbf{l} = \mathbf{r} \times \mathbf{p}$  de un electrón individual. Utilizando el operador de momento magnético

$$\mathbf{m}_j = -\frac{1}{\hbar} \mu_B (\mathbf{l}_j + 2\mathbf{s}_j) \quad (\text{A.31})$$

de un electrón  $j$  ( $j = 1, \dots, N$ ) se puede reescribir el Hamiltoniano de Breit (ec. A.30)

$$\hat{H}_B = - \sum_{j=1}^N \mathbf{m}_j \mathbf{B}^{(1)}(\mathbf{r}_j), \quad (\text{A.32})$$

debido a que  $\mathbf{m}_j$  y  $\mathbf{B}^{(1)}(\mathbf{r}_j)$  son operadores la aproximación A.32 permite dar una interpretación física de la contribución de Breit [72].

En general el potencial vectorial (ec. A.22) y el campo magnético resultante (ec. A.7) se puede dividir en contribuciones orbitales y de spin de acuerdo a la corriente paramagnética y de spin [13],

$$\begin{aligned} \mathbf{A}_{\text{orbita}}(\mathbf{r}) &= -\frac{\mu_0 e}{8\pi m} \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{p}_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|} + \frac{[\mathbf{p}_j \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)](\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3} \right\}, \\ \mathbf{B}_{\text{orbita}}(\mathbf{r}) &= \frac{\mu_0 e}{4\pi m} \sum_{j=1}^N \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3}, \\ \mathbf{A}_{\text{spin}}(\mathbf{r}) &= \frac{\mu_0 e}{4\pi m} \sum_{j=1}^N \frac{(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3} \times \mathbf{s}_j, \\ \mathbf{B}_{\text{spin}}(\mathbf{r}) &= -\frac{\mu_0 e}{4\pi m} \sum_{j=1}^N \left\{ \frac{\mathbf{s}_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3} - 3 \frac{[\mathbf{s}_j \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)](\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^5} \right\}. \end{aligned} \quad (\text{A.33})$$

Estos campos permiten re escribir la expresión A.28 [72]

$$\hat{H}_B = \frac{e}{2m} \sum_{j=1}^N \{ \mathbf{A}_{orbita}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j + \mathbf{A}_{spin}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j + \mathbf{B}_{orbita}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{s}_j + \mathbf{B}_{spin}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{s}_j \}, \quad (\text{A.34})$$

donde se introduce el factor  $\frac{1}{2}$  para considerar el doble conteo de interacciones pares en sistemas magnéticos o con polarización de spines. El primer término es una corrección de la interacción entre dipolos magnéticos de los electrones, los cuales resultan del movimiento orbital de los electrones. El segundo y tercer término están relacionados con las interacciones spin-órbita y órbita-spin en adición de la interacción spin -órbita expresada en la ecuación A.27 que se relaciona con los campos eléctricos internos que describen el acople entre momentos magnéticos orbitales y momentos magnéticos de spin. El último término representa la interacción spin-spin entre momentos magnéticos y el cual tiene la forma de la interacción dipolo-dipolo magnético. El Hamiltoniano de Breit se puede re escribir como [72]

$$\begin{aligned} \hat{H}_B = & \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0(2mc)^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}} \left\{ -\frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \left[ \mathbf{p}_i \cdot \mathbf{p}_j + \frac{[\mathbf{p}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)][\mathbf{p}_j \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} \right] \right. \\ & + \frac{4}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} \mathbf{s}_j \cdot \left( \frac{\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \times \mathbf{p}_j \right) \\ & \left. + \frac{2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^3} \left[ \mathbf{s}_i \cdot \mathbf{s}_j - 3 \frac{[\mathbf{s}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)][\mathbf{s}_j \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)]}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^2} \right] \right\}. \quad (\text{A.35}) \end{aligned}$$

## A.2. Tratamiento de las correcciones relativistas

La parte mas importante del Hamiltoniano de Pauli es interacción  $\hat{H}_0$  ( Ec. A.25), en muchos códigos utilizados para realizar cálculos de primeros principios (incluido Quantum-Espresso) se incluyen además correcciones relativistas escalares  $\hat{H}_{sr}$  (Ec. A.26) y de acople spin-órbita (Ec. A.27). Debido a que las correcciones relativistas escalares y de acople spin órbita son muy pequeñas  $\hat{H}_{sr}, \hat{H}_{so} \sim c^{-2}$  es necesario realizar una nueva aproximación partiendo del remplazo operador de campo eléctrico  $\mathbf{E}(\mathbf{r})$  por su valor de expectación  $\langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle = \langle \Psi | \mathbf{E}(\mathbf{r}) | \Psi \rangle$  y por lo tanto las fluctuaciones  $\Delta \mathbf{E}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}(\mathbf{r}) - \langle \mathbf{E}(\mathbf{r}) \rangle$  no están siendo consideradas y el potencial de interacción entre los electrones  $-eV(\mathbf{r})$  es sustituido por su valor de expectación  $\langle V(\mathbf{r}) \rangle = \langle \Psi | V(\mathbf{r}) | \Psi \rangle$ ,

entonces en las correcciones relativistas  $V_{ext}(\mathbf{r}) - eV(\mathbf{r})$  son remplazadas por un potencial efectivo  $V_{eff}^{sr}(\mathbf{r})$  y  $V_{eff}^{sr}(\mathbf{r}) \approx V_{ext}(\mathbf{r}) - eV(\mathbf{r})$  es calculado utilizando una aproximación al potencial de Hartree y la contribución de intercambio y correlación [13]. En lugar de la Ec. A.26 se tiene la siguiente expresión [73]:

$$\hat{H}_{sr} = \frac{1}{2(2mc)^2} \sum_{j=1}^N \left\{ \hbar^2 \nabla^2 V_{eff}^{sr}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j} - \frac{1}{m} \mathbf{p}_j^4 \right\}. \quad (\text{A.36})$$

Y en el caso de la interacción spin-órbita [41]

$$\hat{H}_{so} = -\frac{1}{2(mc)^2} \sum_{j=1}^N \mathbf{s}_j \cdot \left\{ \nabla V_{eff}^{sr}(\mathbf{r})|_{\mathbf{r}=\mathbf{r}_j} \times \mathbf{p}_j \right\}, \quad (\text{A.37})$$

en donde el gradiente de  $V_{eff}^{sr}(\mathbf{r})$  indica los efectos relativistas del movimiento del electrón cerca del núcleo, de acuerdo con la ecuación 1.4 se puede descomponer como [41]

$$V_{eff}^{sr}(\mathbf{r}) = \sum_{I=1}^{N_n} \tilde{V}_{eff}^{sr}(|\mathbf{r} - \mathbf{R}_I|), \quad (\text{A.38})$$

con las contribuciones  $\tilde{V}_{eff}^{sr}(|\mathbf{r}|)$  se asumen que tienen simetría esférica cerca de la posición del núcleo  $\mathbf{R}_I$ . Con  $\nabla \tilde{V}_{eff}^{sr}(r) = \frac{1}{r} \left[ \frac{d}{dr} \tilde{V}_{eff}^{sr}(r) \right]$  y con la abreviación  $r = |\mathbf{r}|$  el Hamiltoniano de spin-órbita (ec. A.37) se puede escribir como [41]

$$\hat{H}_{so} = -\frac{1}{2(mc)^2} \sum_{I=1}^{N_n} \sum_{j=1}^N \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \tilde{V}_{eff}^{sr}(r)|_{r=|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_I|} \mathbf{s}_j \cdot \mathbf{l}_{j,I}, \quad (\text{A.39})$$

con el operador de momento angular  $\mathbf{l}_{j,I} = (\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_I) \times \mathbf{p}_j$  de un electrón  $j$  y un núcleo  $I$ . Esta representación de la interacción spin-órbita sugiere una unificación con la energía potencial de los electrones debido a su interacción con los núcleos porque en términos de la Ec. A.39 el potencial externo  $V_{ext}(\mathbf{r})$  (Ec. 1.4) se puede generalizar a un potencial dependiente del spin  $\tilde{V}_{ext}(\mathbf{r}, \mathbf{s})$  el cual proviene de la suma sobre las posiciones de los núcleos. El uso de este potencial tiene como principal problema el requerimiento de utilizar un tratamiento no colineal para  $\mathbf{s}$  y se requiere una evaluación auto consistente para  $V(\mathbf{r})$ . Para la implementación en un código se utiliza una aproximación local del factor  $\frac{1}{r} \tilde{V}_{eff}^{sr}(r)$  [13, 41]. Utilizando el hecho de que sólo la región cercana al núcleo contribuye se restringe el cálculo de la interacción spin-órbita a una región dentro de

una esfera alrededor del núcleo [74].

Para la interacción de Breit, debido a que es muy pequeña, también se utiliza una aproximación de campo medio. Partiendo de la expresión A.32 que describe esta energía en función del momento magnético  $\mathbf{m}_j$  (Ec. A.31) de los electrones, estos dipolos magnéticos generan un campo magnético  $\mathbf{B}^{(1)}(\mathbf{x})$  de acuerdo con la expresión [13, 70]

$$\mathbf{B}^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{\mu_0}{4\pi} \sum_{j=1}^N \left[ \frac{\mathbf{m}_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3} - 3 \frac{[\mathbf{m}_j \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)](\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^5} \right]. \quad (\text{A.40})$$

Introduciendo esta ecuación en la expresión A.32 con un factor de  $\frac{1}{2}$  para evitar el doble conteo de interacciones, se puede encontrar la siguiente expresión para la interacción de Breit [75]

$$\hat{H}_B = -\frac{\mu_0}{8\pi} \sum_{\substack{i,j=1 \\ (i \neq j)}}^N \left[ \frac{\mathbf{m}_i \cdot \mathbf{m}_j}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}_j|^3} - 3 \frac{[\mathbf{m}_i \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)][\mathbf{m}_j \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}_j)]}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|^5} \right]. \quad (\text{A.41})$$

El cual corresponde a una interacción clásica de dipolos magnéticos [75, 70]. Una aproximación de campo medio es remplazar el operador del dipolo  $\mathbf{m}_j$  por su valor de expectación  $\langle \mathbf{m}_j \rangle$ , entonces el valor de expectación de 1 Hamiltoniano de Breit  $\hat{H}_B$  describe una energía de interacción clásica [70].

## Apéndice B

# Análisis óptico con matrices de Jones

En la subsección 3.2.1 se muestra el montaje experimental utilizado para observar el efecto Kerr magneto-óptico, para poder procesar la señal que se obtiene de este montaje es necesario desarrollar el calculo de matrices de Jones para obtener una expresión para la intensidad de la luz que llega al detector, las expresiones para las matrices de los componentes ópticos utilizados en el análisis se obtienen del libro de Fujiwara [76].

A continuación se mencionan las matrices que se utilizan el el cálculo:

- Para el polarizador inicial  $0^\circ$  y el analizador  $90^\circ$ :

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.1})$$

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (\text{B.2})$$

- Para el retardador de media onda para cualquier ángulo  $\theta$  la matriz está dada por:

$$HP(\theta) = e^{\frac{-i\pi}{2}} \begin{pmatrix} \cos(\theta)^2 - \sin(\theta)^2 & 2\cos(\theta)\sin(\theta) \\ 2\cos(\theta)\sin(\theta) & \sin(\theta)^2 - \cos(\theta)^2 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.3})$$

si  $\theta = -22.5^\circ$ :

$$HP(-22.5^\circ) = -\frac{1}{\sqrt{2}}i \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.4})$$

- Para el modulador fotoelástico debido a que se aplica un retardo de un cuarto de onda, la matriz de Jones está dada por:

$$PEM = e^{\frac{i\pi}{4}} \begin{pmatrix} e^{i\Psi/2} & 0 \\ 0 & ie^{-i\Psi/2} \end{pmatrix} \quad (\text{B.5})$$

con

$$\Psi = \Psi_0 \cos(\omega t)$$

en donde  $\Psi_0$  es el retardo inicial y  $\omega = 2\pi f$  con  $f$  siendo la frecuencia de operación del PEM.

- En el caso del beamsplitter es necesario utilizar dos matrices, una para el caso de la reflexión ( $BS_r$ ) y otra para la transmisión ( $BS_t$ ) del haz:

$$BS_r = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p & 0 \\ 0 & \tilde{r}_s \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

$$BS_t = \begin{pmatrix} \tilde{t}_p & 0 \\ 0 & \tilde{t}_s \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

con los valores complejos  $\tilde{r}_{p,s} = r_{p,s}e^{\delta_{p,s}}$  y  $\tilde{t}_{p,s} = t_{p,s}e^{\delta_{p,s}}$ .

- Para la muestra se supone que es anisotrópica debido a la aplicación del campo magnético y por lo tanto se utiliza la siguiente matriz de Jones:

$$M = \begin{pmatrix} \tilde{r}_{pp} & \tilde{r}_{ps} \\ \tilde{r}_{ss} & \tilde{r}_{sp} \end{pmatrix}, \quad (\text{B.8})$$

con los valores complejos  $\tilde{r}_{pp,ss} = r_{pp,ss}e^{\delta_{pp,ss}}$  y  $\tilde{r}_{pp,ss} = r_{ps,sp}e^{\delta_{ps,sp}}$ , además considerando que se desea medir el efecto Kerr longitudinal se considera que  $\tilde{r}_{ps} = -\tilde{r}_{sp}$ .

Utilizando las ecuaciones B.1 - B.8, se puede escribir la siguiente expresión para el campo eléctrico que llega al detector

$$E_{sal} = A \cdot BS_t \cdot M \cdot BS_r \cdot PEM \cdot HP(-22.5^\circ) \cdot P \cdot E_{in} \quad (\text{B.9})$$

considerando que la luz que llega al polarizador es no polarizada, la expresión anterior se puede escribir como:

$$E_{sal} \propto A \cdot BS_t \cdot M \cdot BS_r \cdot PEM \cdot HP(-22.5^\circ) \cdot P \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad (\text{B.10})$$

la intensidad está dada por

$$I_{sal} = E_s al^{*T} \cdot E_s al. \quad (\text{B.11})$$

Introduciendo la ecuación B.10 en B.11 y desarrollando el álgebra se obtiene

$$I_{sal} = \frac{t_s^2}{2} (r_s^2 r_{ss}^2 + r_p^2 r_{sp}^2) - r_p r_s r_{ss} r_{sp} t_s^2 \cos(\Psi - \delta^{(s)} + \Delta) \quad (\text{B.12})$$

en donde  $\delta^{(s)} = \delta_{ss} - \delta_{sp}$  y  $\Delta = \delta_p - \delta_s$ . Utilizando las identidades de  $\cos(a - b) = \cos(a)\cos(b) + \sin(b)\sin(a)$ ,  $\sin(a + b) = \sin(a)\cos(b) + \cos(a)\sin(b)$  además de

$$\begin{aligned} \sin(\Psi_0 \cos(\omega t)) &= 2 \sum_{n=0} J_{2n+1}(\Psi_0) \cos(n\omega t) \\ \cos(\Psi_0 \sin(\omega t)) &= J_0(\Psi_0) - 2 \sum_{n=1} J_{2n}(\Psi_0) \cos(2n\omega t) \end{aligned}$$

en donde  $J_n$  son las funciones de Bessel de orden  $n$ , es posible reescribir la ecuación B.12 como

$$\begin{aligned} I_{sal} \approx & \frac{t_s^2}{2} (r_s^2 r_{ss}^2 + r_p^2 r_{sp}^2) - r_p r_s r_{ss} r_{sp} t_s^2 J_0(\Psi_0) (\cos(\delta^{(s)}) \cos(\Delta) - \sin(\delta^{(s)}) \sin(\Delta)) \\ & - 2r_p r_s r_{ss} r_{sp} t_s^2 J_1(\Psi_0) (\sin(\delta^{(s)}) \cos(\Delta) + \cos(\delta^{(s)}) \sin(\Delta)) \sin(\omega t) \\ & + 2r_p r_s r_{ss} r_{sp} t_s^2 J_2(\Psi_0) (\cos(\delta^{(s)}) \cos(\Delta) - \sin(\delta^{(s)}) \sin(\Delta)) \cos(2\omega t). \end{aligned} \quad (\text{B.13})$$

Es posible dividir la ecuación B.13 en las componentes relacionadas con la frecuencia de operación del PEM y el doble de esta

$$I_0 = \frac{t_s^2}{2} (r_s^2 r_{ss}^2 + r_p^2 r_{sp}^2) - r_p r_s r_{ss} r_{sp} t_s^2 J_0(\Psi_0) (\cos(\delta^{(s)}) \cos(\Delta) - \sin(\delta^{(s)}) \sin(\Delta)) \quad (\text{B.14a})$$

$$I_1 = -2r_p r_s r_{ss} r_{sp} t_s^2 J_1(\Psi_0) (\sin(\delta^{(s)}) \cos(\Delta) + \cos(\delta^{(s)}) \sin(\Delta)) \quad (\text{B.14b})$$

$$I_2 = 2r_p r_s r_{ss} r_{sp} t_s^2 J_2(\Psi_0) (\cos(\delta^{(s)}) \cos(\Delta) - \sin(\delta^{(s)}) \sin(\Delta)). \quad (\text{B.14c})$$

La ecuación B.14a puede simplificar debido a que  $r_{ss} \gg r_{sp}$  y que  $\Psi_0 = 2.405$  y por lo tanto  $J_0(\Psi_0) \approx 0$

$$I_0 \approx \frac{t_s^2 r_s^2 r_{ss}^2}{2}.$$

Realizando los cocientes  $I_2/I_0$  y  $I_1/I_0$ , utilizando que  $\tilde{r}_{ps}/\tilde{r}_{ss} = -\tilde{r}_{sp}/\tilde{r}_{ss} = (-\theta_k + \eta_k)$  y  $\tan(\Psi) = r_p/r_s$  se obtienen las siguientes expresiones:

$$I_1/I_0 = 4J_1(\Psi_0) \tan(\Psi) (\theta_k \sin(\Delta) - \eta_k \cos(\Delta)) \quad (\text{B.15})$$

$$I_2/I_0 = -4J_2(\Psi_0) \tan(\Psi) (\theta_k \cos(\Delta) + \eta_k \sin(\Delta)) \quad (\text{B.16})$$

# Apéndice C

## Programas de control del sistema de espectroscopía Kerr

### C.1. Adquisición continua

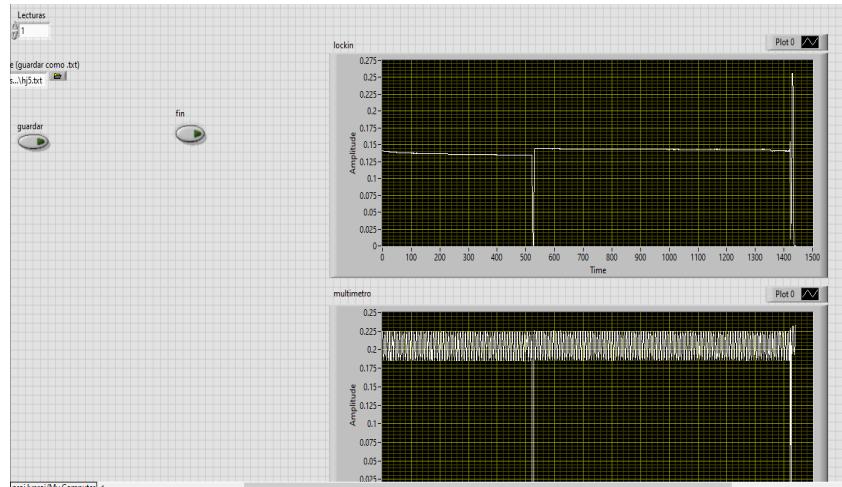


Figura C.1: Software para verificar que si se tenga respuesta de efecto Kerr.

En la figura C.1 se muestra la interfaz gráfica de este programa que es utilizado para verificar que se obtiene respuesta de efecto Kerr magneto-óptico en la muestra, este software simplemente está leyendo los datos que reciben el lockin y el multímetro y se grafican estos dos datos y la división entre ellos con respecto al tiempo y el usuario

varía la corriente en las bobinas para variar el campo magnético externo que se aplica en la muestra y se puede observar el cambio en la señal. Este programa permite promediar varias lecturas de estos dispositivos además de que puede guardar los datos en un archivo de texto si es que el usuario así lo desea.

## C.2. Programa para medición de histéresis

En la figura C.2 se muestra la interfaz gráfica del programa utilizado para obtener el ciclo de histéresis, la cual permite al usuario definir el rango en el que se medirá la histéresis, fijar el número de lecturas que se considerarán en esta medición y asignar un nombre al archivo de texto en donde se guardará la información. Además muestra al usuario las gráficas de la señal que adquiere del multímetro digital y el amplificador lock in en función del campo externo aplicado, así mismo muestra la división entre la señal obtenida de estos dos aparatos. Para obtener la histéresis del ángulo ( $\theta_k$ ) y elipticidad ( $\eta_k$ ) kerr es necesario realizar una medición con el lock in sintonizado a  $f$  y otra a  $2f$  con el fin de resolver el sistema de ecuaciones formado por las expresiones 3.2 y 3.3.

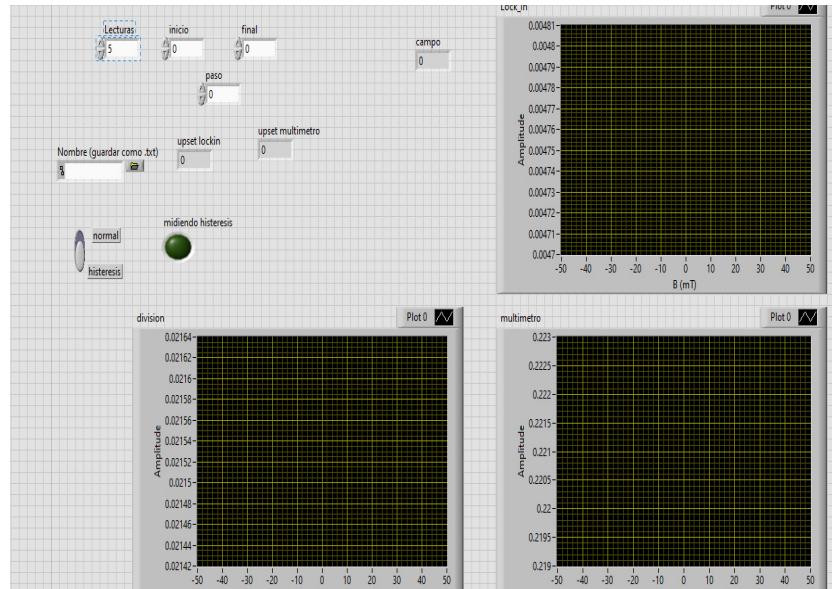
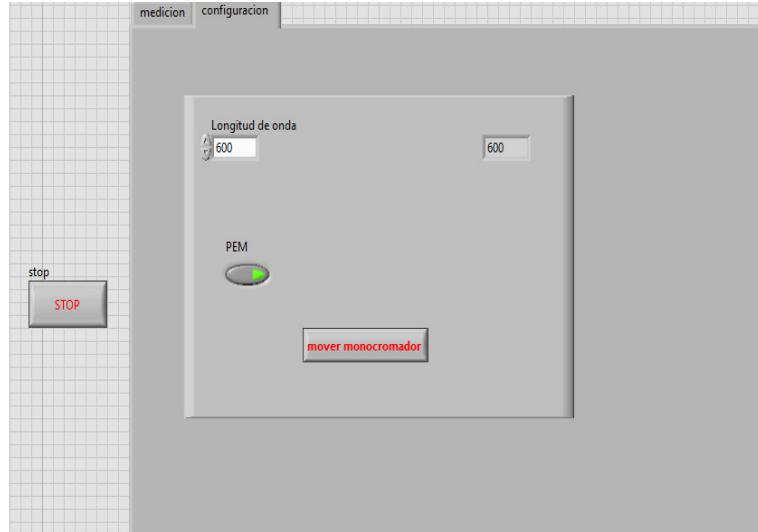
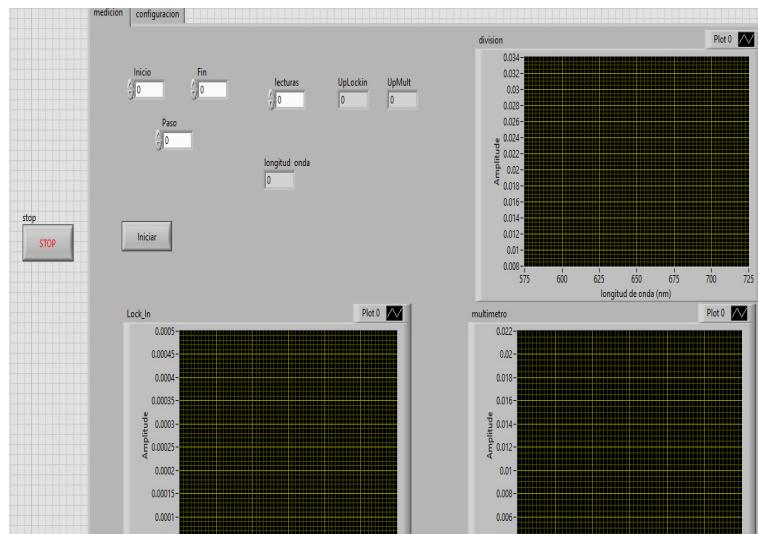


Figura C.2: Software para obtener la histéresis.

### C.3. Programa para adquirir el espectro Kerr



(a) Configuración



(b) Medición

Figura C.3: Software para obtener el efecto Kerr.

En la figura C.3 se muestra la interfaz gráfica del programa utilizado para adquirir la señal en función de la longitud de onda, este programa consta de dos partes; la primera (Fig. C.3(a)) es utilizada para cambiar la longitud de onda del monocromador y el PEM y la segunda (Fig. C.3(b)) es utilizada para obtener el espectro, la interfaz gráfica

permite al usuario introducir los valores de inicio, fin y el cambio de la longitud de onda, además permite introducir el número de lecturas y el nombre del archivo en el que se guardará la información, de igual forma que en el caso del programa de adquisición de la histéresis, se utilizan tres gráficas para mostrar los datos que se adquieren el multímetro, el lockin y la división entre éstos.

## Apéndice D

# Programas para obtener el ángulo y la elipticidad Kerr

Los siguientes programas fueron realizados en Python y se utilizan para resolver el sistema de ecuaciones formado por las expresiones 3.2 y 3.3.

### D.1. Programa utilizado para obtener las histéresis

```
#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

import numpy as np
from scipy import special
import matplotlib as mpl
import matplotlib.pyplot as plt

hnd=open("kerr","r")
hnd2=open("kerr2","r")

datos1=[[float(n) for n in line.split()] for line in hnd]
datos2=[[float(n) for n in line.split()] for line in hnd2]
hnd.close()
```

```

hnd2.close()

i2=np.array(datos1)
i1=np.array(datos2)

#creacion de los arreglos con los datos
Ipos=np.array([i1[:,1], -1*i2[:,1]])
Ineg=np.array([i1[:,2], -1*i2[:,2]])
B=np.array(i1[:,0])
#=====
Ipos.shape
BT=B.transpose()
IposT=Ipos.transpose()
InegT=Ineg.transpose()

#parametros de la medicion
delta=(5.*np.pi)/9; psi=(13.*np.pi)/90
fase=2.405

j0=special.jv(0,fase)
j1=special.jv(1,fase)
j2=special.jv(2,fase)
#=====
a11=4*j1*np.tan(psi)*np.sin(delta)
a12=-4*j1*np.tan(psi)*np.cos(delta)
a21=-4*j2*np.tan(psi)*np.cos(delta)
a22=-4*j2*np.tan(psi)*np.sin(delta)
a=np.array([[a11, a12], [a21, a22]])
Ipos[:,1]
#=====
tamano=Ipos.shape[1]
def solv(a,b):

```

```

angulo=np.zeros(tamano); elip=np.zeros(tamano)
for i in np.arange(0,tamano,1):
    sol=np.linalg.solve(a,b[:,i])
    angulo[i]=sol[1]; elip[i]=sol[0]
return angulo, elip
=====
#parte de la direccion positiva
angpos, elippos = solv(a,Ipos)
#parte dir negativa
angneg, elipneg = solv(a,Ineg)
#####
#guardar datos
datoshi=np.stack((B,angpos,elippos,angneg,elipneg), axis=-1)
np.savetxt("datHist.txt",datsoshi)

```

## D.2. programa utilizado para obtener el espectro Kerr

```

#!/usr/bin/env python
# coding: utf-8

## importar datos
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
=====
dat2f0=np.loadtxt("ESPECTRO1_2F.txt",float,usecols=(0,1))
dat2f1=np.loadtxt("ESPECTRO1_2F_2.txt",float,usecols=(0,1))
#####
datf0=np.loadtxt("ESPECTRO1_F_2.txt",float,usecols=(0,1))
datf1=np.loadtxt("ESPECTRO1_F_3.txt",float,usecols=(0,1))
## crear areglos
londa=dat2f0[10:,0]

```

```

sen2f0=dat2f0 [10: ,1]
sen2f1=dat2f1 [10: ,1]
#=====
londa2=datf0 [: ,0]
senf0=datf0 [: ,1]
senf1=datf1 [: ,1]
## promedio
prom2f=(sen2f0+sen2f1)/2
promf=(senf0+senf1)/2
## Aplicando campo
#=====
dat2f0M=np . loadtxt ("ESPECTRO1_2F_200mT . txt" ,float ,usecols=(0,1))
dat2f1M=np . loadtxt ("ESPECTRO1_2F_200mT . txt" ,float ,usecols=(0,1))
#=====
datf0M=np . loadtxt ("ESPECTRO1_F_2_200mT . txt" ,float ,usecols=(0,1))
datf1M=np . loadtxt ("ESPECTRO1_F_2_200mT . txt" ,float ,usecols=(0,1))

sen2f0M=dat2f0M [10: ,1]
sen2f1M=dat2f1M [10: ,1]
#=====
senf0M=datf0M [: ,1]
senf1M=datf1M [: ,1]
prom2fM=(sen2f0M+sen2f1M)/2
promfM=(senf0M+senf1M)/2
dif2f=prom2fM-prom2f
## crear arreglo con datos de promedios con mediciones
## a f y 2f con o sin campo
datosK=np . stack ((londa , promf , promfM , prom2f , prom2fM) ,
axis=-1)
## datos BS
## abrir archivo con datos del psi y delta
np . savetxt ("datKerr . txt" ,datosK)

```

```

#####
datBS=np.loadtxt("DatosBS45.txt",float,usecols=(0,1,2))
#####
Apsi=datBS[8:,1]
Adelt=datBS[8:,2]
#####
b1=np.stack((promf,prom2f),axis=-1)
b2=np.stack((promfM,prom2fM),axis=-1)
#####
from scipy import special

#parametros de la medicion

fase=2.405
j0=special.jv(0,fase)
j1=special.jv(1,fase)
j2=special.jv(2,fase)
#solucion de sistema de ecuaciones usnado numpy
def sol(psi,delta,i1):
    psirad=(psi*np.pi)/180; deltarad=(delta*np.pi)/180
    a11=4*j1*np.tan(psirad)*np.sin(deltarad);
    a12= -4*j1*np.tan(psirad)*np.cos(deltarad)
    a21=-4*j2*np.tan(psirad)*np.cos(deltarad);
    a22=-4*j2*np.tan(psirad)*np.sin(deltarad)
    a=np.array([[a11, a12],[a21, a22]])
    sol=np.linalg.solve(a,i1)
    angulo=sol[0]; elip=sol[1]
    return angulo, elip
#creacion de arreglos con la informacion
def arr(b):
    ang=np.zeros(Apsi.size); elip=np.zeros(Apsi.size)
    for i in range(Apsi.size):

```

```
ang[ i ] , elip[ i ] = sol( Apsi[ i ] , Adelt[ i ] , b[ i , : ] )  
return ang , elip  
#####
thetab1 , elipb1= arr( b1 )  
#####
thetab2 , elipb2= arr( b2 )  
#####
diftheta=thetab2-thetab1  
difelip=elipb2-elipb1  
#####
#guardado de la informacion  
datosKcor=np.stack((londa , thetab1 , elipb1 , thetab2 , elipb2) ,  
axis=-1)  
np.savetxt( "datKerrCorr.txt" , datosKcor )
```

# Bibliografía

- [1] W. Liu and Y. Xu, *Spintronic 2D materials : fundamentals and applications*. Elsevier, 2020.
- [2] S. Bandyopadhyay and M. Cahay, *Introduction to Spintronics*. CRC Press, 2016.
- [3] A. Prabhakar and D. D. Stancil, *Spin Waves, Theory and Applications*. Springer, 2009.
- [4] S. M. Rezende, *Fundamentals of Magnonics*. Springer, 2020.
- [5] K. S. Novoselov, A. K. Geim, D. J. S. V. Morozov, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, “Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene,” *Nature*, vol. 438, p. 197–200, 2005.
- [6] M. Chhowalla, H. S. Shin, G. Eda, L.-J. Li, K. P. Loh, and H. Zhang, “The chemistry of two-dimensional layered transition metal dichalcogenide nanosheets,” *Nature Chemistry*, vol. 5, p. 263–275, 2013.
- [7] A. V. Kolobov and J. Tominaga, *Two-Dimensional Transition-Metal Dichalcogenides*. Springer, 2016.
- [8] A. Zvezdin and V. Kotov, *Modern Magnetooptics and Magnetooptical Materials*. CRC Press, 1997.
- [9] B. D. Cullity and C. D. Graham, *Introduction to Magnetic Materials*. Wiley, 2008.
- [10] M. Kurpas and J. Fabian, “Intrinsic and extrinsic spin-orbit coupling and spin relaxation in monolayer ptse<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 103, p. 125409, Mar 2021.

- [11] F. Giustino, *Density Functional Theory, properties and predictions*. Oxford university, 2014.
- [12] R. Martin, *Electronic Structure, Basic methods and practical applicaions*. Cambridge University Press, 2004.
- [13] F. Bechstedt, *Many-Body Approach to Electronic Excitations, concepts and applications*, vol. 181 of *Springer Series in Solid-State Sciences*. Springer, 2015.
- [14] J. Kohanoff, *Electronic Structure calcultions for solids and molecules: Theory and Computational Methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [15] T. Koopmnans, “Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den Einzelnen Elektronen Eines Atoms,” *Physica*, vol. 1, pp. 104–113, 1934.
- [16] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous Electron gas,” *Physical review*, vol. 136, pp. B864–B871, 1964.
- [17] G. Vignale and M. Rasolt, “Current- and spin-density-functional theory for inhomogeneous electronic systems in strong magnetic fields,” *Phys. Rev. B*, vol. 37, pp. 10685–10696, Jun 1988.
- [18] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [19] J. Harris, “Simplified method for calculating the energy of weakly interacting fragments,” *Phys. Rev. B*, vol. 31, pp. 1770–1779, Feb 1985.
- [20] J. Harris, “Adiabatic-connection approach to kohn-sham theory,” *Phys. Rev. A*, vol. 29, pp. 1648–1659, Apr 1984.
- [21] J. Harris and R. Jones, “The surface energy of a bounded electron gas,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 4, pp. 1170–1186, 1974.
- [22] F. Herman, J. P. Van Dyke, and I. B. Ortenburger, “Improved statistical exchange approximation for inhomogeneous many-electron systems,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 22, pp. 807–811, Apr 1969.

- [23] J. P. Perdew and K. Burke, “Comparison shopping for a gradient-corrected density functional,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 57, pp. 309–319, 1996.
- [24] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [25] V. Antonov, B. Harmon, and A. Yaresko, *Electronic Structure and Magneto-Optical Properties of Solids*. Springer Netherlands, 2004.
- [26] D. R. Hamann, “Generalized gradient theory for silica phase transitions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 76, pp. 660–663, Jan 1996.
- [27] J. A. White and D. M. Bird, “Implementation of gradient-corrected exchange-correlation potentials in car-parrinello total-energy calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 4954–4957, Aug 1994.
- [28] G. Srivastava and D. Weaire, “The theory of the cohesive energies of solids,” *Advances in Physics*, vol. 36, no. 4, pp. 463–517, 1987.
- [29] J. Furthmüller, P. Käckell, F. Bechstedt, and G. Kresse, “Extreme softening of vanderbilt pseudopotentials: General rules and case studies of first-row and d-electron elements,” *Phys. Rev. B*, vol. 61, pp. 4576–4587, Feb 2000.
- [30] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for brillouin-zone integrations,” *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, Jun 1976.
- [31] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*. Deuticke, Leipzig, 1937.
- [32] R. P. Feynman, “Forces in molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 56, pp. 340–343, Aug 1939.
- [33] J. C. Phillips and L. Kleinman, “New method for calculating wave functions in crystals and molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 116, pp. 287–294, Oct 1959.
- [34] C. Herring, “A new method for calculating wave functions in crystals,” *Phys. Rev.*, vol. 57, pp. 1169–1177, Jun 1940.
- [35] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, “Pseudopotentials that work: From H to Pu,” *Phys. Rev. B*, vol. 26, pp. 4199–4228, Oct 1982.

- [36] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979.
- [37] J. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge University Press, 1972.
- [38] R. W. Shaw and W. A. Harrison, “Reformulation of the screened heine-abarenkov model potential,” *Phys. Rev.*, vol. 163, pp. 604–611, Nov 1967.
- [39] W. E. Pickett, “Pseudopotential methods in condensed matter applications,” *Computer Physics Reports*, vol. 9, no. 3, p. 115–197, 1989.
- [40] M. S. Hybertsen and S. G. Louie, “Spin-orbit splitting in semiconductors and insulators from the ab initio pseudopotential,” *Phys. Rev. B*, vol. 34, pp. 2920–2922, Aug 1986.
- [41] G. Theurich and N. A. Hill, “Self-consistent treatment of spin-orbit coupling in solids using relativistic fully separable ab initio pseudopotentials,” *Phys. Rev. B*, vol. 64, p. 073106, Jul 2001.
- [42] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 1758–1775, Jan 1999.
- [43] P. E. Blöchl, “Projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, Dec 1994.
- [44] M. Marsman and G. Kresse, “Relaxed core projector-augmented-wave method,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, no. 10, p. 104101, 2006.
- [45] J. Kerr, “XLIII. On rotation of the plane of polarization by reflection from the pole of a magnet,” *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 3, no. 19, pp. 321–343, 1877.
- [46] C. You and S. Shin, “Derivation of simplified analytic formulae for magneto-optical Kerr effects,” *Applied Physics Letters*, vol. 69, no. 9, pp. 1315–1317, 1996.
- [47] P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougaussis, A. Kokalj, M. Lazzeri,

- L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari, and R. M. Wentzcovitch, “QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 395502, sep 2009.
- [48] P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. D. Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. O. de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu, and S. Baroni, “Advanced capabilities for materials modelling with quantum ESPRESSO,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 29, p. 465901, oct 2017.
- [49] A. Jain, S. P. Ong, G. Hautier, W. Chen, W. D. Richards, S. Dacek, S. Cholia, D. Gunter, D. Skinner, G. Ceder, and K. a. Persson, “The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation,” *APL Materials*, vol. 1, no. 1, p. 011002, 2013.
- [50] K. Momma and F. Izumi, “VESTA3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data,” *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, pp. 1272–1276, Dec 2011.
- [51] A. Kokalj, “Xcrysden—a new program for displaying crystalline structures and electron densities,” *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, vol. 17, no. 3-4, p. 176–179, 1999.
- [52] K. Persson, “Materials data on vs2 (sg:2) by materials project,” 2 2016.
- [53] K. Persson, “Materials data on vse2 (sg:164) by materials project,” 7 2016.
- [54] K. Persson, “Materials data on pts2 (sg:164) by materials project,” 7 2014.
- [55] K. Persson, “Materials data on ptse2 (sg:164) by materials project,” 11 2014.

- [56] K. M. Krishnan, *Fundamentals and Applications of Magnetic Materials*. Oxford, 2016.
- [57] D. Jiles, *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. CRC Press, 2015.
- [58] W. Zhang, H. T. Guo, J. Jiang, Q. C. Tao, X. J. Song, H. Li, and J. Huang, “Magnetism and magnetocrystalline anisotropy in single-layer ptse2: Interplay between strain and vacancy,” *Journal of Applied Physics*, vol. 120, no. 1, p. 013904, 2016.
- [59] S. Furuseth, K. Selte, and A. Kjekshus, “Redetermined Crystal Structures of NiTe<sub>2</sub>, PdTe<sub>2</sub>, PtS<sub>2</sub>, PtSe<sub>2</sub>, and PtTe<sub>2</sub>,” *Acta Chemica Scandinavica*, vol. 19, no. 257, 1965.
- [60] H. L. Zhuang and R. G. Hennig, “Computational search for single-layer transition-metal dichalcogenide photocatalysts,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 117, no. 40, pp. 20440–20445, 2013.
- [61] J. Du, P. Song, L. Fang, T. Wang, Z. Wei, J. Li, and C. Xia, “elastic, electronic and optical properties of the two dimensional PtX<sub>2</sub> (X= S,Se, te) monolayer,” *Applied Surface Science*, vol. 435, pp. 476–482, 2018.
- [62] Y. Zhao, J. Qiao, P. Yu, Z. Hu, Z. Lin, S. P. Lau, Z. Liu, W. Ji, and Y. Chai, “Extraordinarily Strong Interlayer Interaction in 2D Layered PtS<sub>2</sub>,” *Advanced Materials*, vol. 28, no. 12, pp. 2399–2407, 2016.
- [63] E. Hoschek and W. Klemm, “Vanadinselenide,” *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 242, no. 1, pp. 49–62, 1939.
- [64] X. Jun, Z. Yuan, Y. Bansui, F. Changji, and Z. Junjun, “Metallic 1T-VS<sub>2</sub> nanosheets featuring V<sub>2+</sub> self-doping and mesopores towards an efficient hydrogen evolution reaction,” *Inorg. Chem. Front.*, vol. 6, pp. 3510–3517, 2019.
- [65] M. A. Hoffmann, A. Sharma, P. Matthes, S. Okano, O. Hellwig, R. Ecke, D. R. T. Zahn, G. Salvan, and S. E. Schulz, “Spectroscopic ellipsometry and magneto-optical kerr effect spectroscopy study of thermally treated co<sub>60</sub>fe<sub>20</sub>b<sub>20</sub> thin films,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 32, p. 055702, oct 2019.

- [66] P. A. M. Dirac and R. H. Fowler, “The quantum theory of the electron,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 117, no. 778, pp. 610–624, 1928.
- [67] P. A. M. Dirac and R. H. Fowler, “The quantum theory of the Electron. Part II,” *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 118, no. 779, pp. 351–361, 1928.
- [68] W. Pauli, “Zur quantenmechanik des magnetischen elektrons,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 43, no. 9-10, p. 601–623, 1927.
- [69] L. L. Foldy and S. A. Wouthuysen, “On the dirac theory of spin 1/2 particles and its non-relativistic limit,” *Phys. Rev.*, vol. 78, pp. 29–36, Apr 1950.
- [70] J. D. Jackson, *Classical Electrodynamics*. Wiley,, 1975.
- [71] H. A. Bethe and E. E. Salpeter, “Quantum Mechanics of One- and Two-Electron Systems,” in *Atoms I / Atome I* (S. Flügge, ed.), vol. 7 / 35, pp. 88–436, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1957.
- [72] N. S. Scott and P. G. Burke, “Electron scattering by atoms and ions using the breit-pauli hamiltonian: an r-matrix approach,” *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 13, pp. 4299–4314, nov 1980.
- [73] D. D. Koelling and B. N. Harmon, “A technique for relativistic spin-polarised calculations,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 10, pp. 3107–3114, aug 1977.
- [74] D. Hobbs, G. Kresse, and J. Hafner, “Fully unconstrained noncollinear magnetism within the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, pp. 11556–11570, Nov 2000.
- [75] H. J. F. Jansen, “Magnetic anisotropy in density-functional theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, pp. 4699–4707, Feb 1999.
- [76] H. Fujiwara, *Spectroscopic Ellipsometry, principles and applications*. Wiley, 2007.