

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO**

Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura  
Escuela de Postgrado y Educación Continua



Tesis Doctoral

**Propiedades magnéticas y electrónicas en sistemas  
de baja dimensionalidad**

autor

**Lic. Román Eugenio Picó**

Trabajo de Tesis presentado para aplicar al grado de  
Doctor en Física

Director: **Dra. Paula Natalia Abufager**

Co-Director: **Dr. Ignacio Javier Hamad**

Diciembre de 2024

# Índice general

Agradecimientos	5
Resumen General	7
<b>1. Introducción</b>	<b>9</b>
1.1. Hacia la baja dimensionalidad	10
1.2. Materiales Bidimensionales	13
1.2.1. Dicalcogenuros de metales de transición	17
1.2.2. Heteroestructuras de NbSe <sub>2</sub>	19
1.3. Materiales unidimensionales	22
1.3.1. Moléculas Organometálicas	24
1.3.2. Ftalocianinas de Hierro y sus excitaciones	26
<b>2. Metodología</b>	<b>31</b>
2.1. El problema de muchos cuerpos y la aproximación de Born-Oppenheimer	32
2.2. Conceptos fundamentales de la Teoría del Funcional Densidad	33
2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn	34
2.2.2. Formalismo de Kohn Sham	35
2.2.3. Funcionales de Intercambio - Correlación	39
2.2.4. PseudoPotenciales	41
2.2.5. Teorema de Bloch y Celdas periódicas	43
2.3. Más allá de DFT estándar	45
2.3.1. Funcionales dependientes del orbital: SIC y DFT+U	45
2.3.2. Acople Espín-orbita	47
2.3.3. Funcionales Híbridos	49
2.3.4. Respuesta lineal y cálculo explícito del $U$	50
2.3.5. Interacción de Van der Waals	52
2.3.6. VASP como método de cálculo	53
2.4. Método de Monte carlo	55
2.4.1. Principios fundamentales del Método Monte Carlo	55
2.4.2. Algoritmo de Metropolis-Hastings	58
2.4.3. Diferencias con Otros Algoritmos	60

2.4.4. Otras consideraciones . . . . .	61
2.4.5. Implementación practica . . . . .	61
<b>3. Heteroestructuras de NbSe<sub>2</sub></b>	<b>63</b>
3.1. Introducción . . . . .	64
3.1.1. Motivación y problemática metodológica . . . . .	67
3.1.2. Detalles computacionales . . . . .	68
3.2. Estudio de las fases 1T y 1H . . . . .	69
3.2.1. Fase 1H . . . . .	69
3.2.2. Fase 1T . . . . .	72
3.2.3. Exploraciones adicionales para las monocapas 1T y 1H . . . . .	75
3.3. Heteroestructuras de NbSe <sub>2</sub> . . . . .	77
3.3.1. Arreglo Geométrico de las bicapas 1T-1H . . . . .	77
3.3.2. Análisis de la función de onda . . . . .	78
3.3.3. Interacción en la bicapa . . . . .	82
3.4. Conclusiones . . . . .	88
<b>4. Cadenas 1D de Ftalocianinas de Hierro</b>	<b>89</b>
4.1. Introducción . . . . .	90
4.1.1. Motivación y Problemática Metodológica . . . . .	93
4.1.2. Detalles computacionales . . . . .	94
4.2. Fase Gas . . . . .	94
4.3. Láminas delgadas de FePc . . . . .	95
4.4. Modelo Magnético . . . . .	97
4.4.1. Cálculos Monte Carlo. . . . .	102
4.4.2. Magnetización. . . . .	102
4.4.3. Solitones Magnéticos . . . . .	105
4.5. Conclusiones . . . . .	109
<b>Conclusiones</b>	<b>111</b>
<b>A. Detalles Adicionales de los Cálculos</b>	<b>115</b>
A.1. Detalles computacionales para NbSe <sub>2</sub> . . . . .	115
A.1.1. Parámetros numéricos . . . . .	115
A.1.2. Exploraciones metodológicas adicionales . . . . .	116
A.2. Detalles computacionales para cadenas de FePc . . . . .	117
A.2.1. Parámetros numéricos . . . . .	117
A.2.2. Exploraciones metodológicas adicionales . . . . .	118
A.2.3. Tratamiento del Espín en DFT . . . . .	118
<b>Trabajos publicados</b>	<b>121</b>



# Agradecimientos

Creo fuertemente que las cosas que se hacen bien hay que comunicarlas, en privado o en público, y teniendo en cuenta que siempre me fue difícil hacerlo, me parece que este momento es el ideal para llevarlo adelante. Pienso entonces en quienes participaron de esta tesis de manera académica, pero también acompañándome en el proceso de creación de los contenidos de la misma desde afuera.

Primero, quiero agradecer a los espacios que me permitieron llevar adelante mi formación, ya sea de grado o de posgrado. Agradezco a la Universidad Nacional de Rosario por disponer de espacios para que yo, y tantos otros, podamos formarnos de manera gratuita y de calidad. Además, quiero agradecer al CONICET, que me enseñó que, gracias a las personas que lo integran, con muy poco se puede hacer mucho (además de permitirme realizar mi doctorado en una de sus instituciones).

Quiero agradecer a mi directora Paula Abufager. Paula me brindó de manera desinteresada un montón de oportunidades durante todo mi doctorado, que creo me formaron como soy, además de ser la persona más buena y comprensiva que conocí en el ambiente científico. También quiero agradecer a Ignacio Hamad por ser mi otro director y por recordarme siempre que lo más importante es discutir la física de lo que hacemos. Le agradezco también por enseñarme cómo funcionan muchas dinámicas detrás de la ciencia y por dedicarse tan honestamente a entender cosas que no logramos comprender en la tesis. Quiero agradecer también a Nicolás Lorente y a Roberto Robles, personas realmente increíbles con las que tuve el privilegio de colaborar y nutrirme de todos sus conocimientos. Siendo un estudiante, nunca me hicieron sentir de esa manera al conversar con ellos, ya sea de ciencia o de la vida, y desde el día 1 me incluyeron.

Quiero agradecer a Adelina, como compañera de oficina y amiga, quien me mostró que es mucho mejor estar acompañado que solo en la oficina, además de permitirme compartir un montón de charlas sobre nuestra profesión. Agradezco a los integrantes del grupo de electrones fuertemente correlacionados, con quienes compartí buena parte de mi doctorado, así como al grupo de fisicoquímica, que me apadrinó para realizar esta tesis. Siempre se mostraron dispuestos a conversar sobre trabajo u otros tópicos, y eso, en un entorno laboral, es muy valorable.

Quiero agradecer a mis padres, que me acompañaron y aceptaron este extraño camino. A mi mamá, que sin entender lo que hago, me apoyó incondicionalmente, y a mi

viejo, que, también sin entenderlo, siempre estuvo dispuesto a hablar sobre el ambiente científico. También quiero agradecer a mis hermanos Leandro y Ramiro, que creo fueron los impulsores de que me interesaran las cosas técnicas y matemáticas en mi juventud. Agradezco a mi tía por preocuparse activamente, y de distintas formas, por una de mis grandes falencias: la falta de lectura.

Quiero agradecerle a mi gata Eowyn (que dudo lea esta tesis), por acompañarme durante casi todo mi doctorado, y más aún en las épocas de pandemia.

Agradezco a mi equipo de Airsoft, que me enseñó lo que significa compartir un deporte de equipo de manera seria y todo lo que viene aparejado con ello. También quiero agradecer al grupo de rol, que me acompaña casi todas las noches en Discord, así como a Franco y a Stefano, amistades de gran calidad que aparecieron durante la pandemia.

Quiero agradecer a José, por estar presente en, creo yo, la mitad de mi vida en las distintas cosas que hago. También quiero agradecer a Martín, además de ser mi amigo hace tantos, tantos años, por acompañarme en esta nueva actividad que comenzamos, basada en el amor por subir montañas. Agradezco a Beto e Iván, por compartir todos estos años. Es muy loco habernos conocido cuando éramos muy pibes y estar hoy en día compartiendo como (casi) adultos.

Quiero agradecerle a Milena, por ser a veces la voz de la razón (desde que cursamos Experimental 1) y por permitirme compartir (en los últimos años a la distancia) tantas cosas, dentro y fuera de la ciencia. Creo que no hubo una persona más relevante para que yo estudiara física que ella. De la misma manera, quiero agradecerle a Valentín, ya que creo que mis últimos años haciendo la carrera de Licenciado no hubieran sido tan disfrutables sin él.

Por último, quiero agradecer a Josefina, mi compañera. Con ella transitó casi todo mi doctorado a la par. Creo que no hubiera sido posible hacerlo sin su apoyo. Contar con alguien que me quiere como ella, que me entiende y con quien puedo hablar de manera totalmente libre de todo lo que nos pasa, hizo que estos años, en vez de ser usualmente duros (como veo que muchas personas describen su experiencia doctoral), hayan sido los mejores de mi vida.

# Resumen General

Con el avance de las técnicas experimentales de crecimiento y caracterización, los sistemas 1D y 2D han pasado de ser simples modelos teóricos a convertirse en una realidad tangible. Desde el siglo XX, se ha descubierto que, en bajas dimensiones, emergen fenómenos completamente diferentes a los observados en el mundo tridimensional. La capacidad de crecer estos sistemas ha abierto la puerta no solo al estudio de una fenomenología inédita y antes casi inaccesible, sino también a la búsqueda de soluciones tecnológicas que superan significativamente a sus contrapartes de mayor dimensionalidad. Esta convergencia entre fenómenos fundamentales y avances tecnológicos ha catalizado un rápido crecimiento en la investigación de sistemas de baja dimensionalidad.

Los materiales 2D han emergido como una clase fascinante de sistemas debido a su capacidad para ser modificados de diversas maneras, lo que permite ajustar sus propiedades electrónicas, magnéticas y estructurales con un grado de control excepcional. Al estar compuestos por una o pocas capas atómicas, estos materiales ofrecen una flexibilidad única para explorar nuevas fases de la materia y estudiar fenómenos cuánticos. Un ejemplo destacado de estos materiales es el  $\text{NbSe}_2$ , un dicalcogenuro de metal de transición que, en sus distintas fases, exhibe diversas propiedades notables como la superconductividad y las ondas de densidad de carga. En esta tesis, investigaremos las propiedades electrónicas y magnéticas de dicho material, orientando nuestro estudio a heteroestructuras de las distintas fases que lo componen.

Disminuyendo aún más la dimensionalidad, los sistemas unidimensionales (1D) han demostrado que la dimensión juega un papel crucial en las propiedades de los materiales. Desde los inicios de la mecánica cuántica, se ha descubierto una amplia variedad de comportamientos teóricos únicos en sistemas 1D. Gracias a la capacidad de sintetizar diferentes estructuras que se comportan como sistemas unidimensionales —como las cadenas de átomos magnéticos sobre sustratos poco interactuantes o algunos compuestos organometálicos— muchos de estos fenómenos teóricos han podido ser observados experimentalmente. Entre los compuestos organometálicos, los cristales de ftalocianinas metálicas han demostrado ser una plataforma ideal para estudiar estos fenómenos. Esto se debe a su particular geometría, que les permite crecer tridimensionalmente, pero con propiedades que pueden modelarse como sistemas 1D debido a su estructura altamente anisotrópica. En esta tesis, estudiaremos cadenas unidimensionales de ftalocianinas de hie-

rro, modelándolas como cristales tridimensionales en los cuales la interacción magnética se da principalmente en una dimensión.

El objetivo general de esta tesis es estudiar sistemas de baja dimensionalidad donde los efectos de la fuerte correlación electrónica sean importantes, abordándolos desde cálculos de la teoría del funcional densidad. Con este enfoque buscamos obtener una comprensión física de diversos efectos electrónicos y magnéticos presentes en estos sistemas. Además, a partir de los resultados de DFT, nos proponemos construir o al menos dilucidar los elementos básicos de modelos físicos que describan las propiedades de los sistemas estudiados. Para esto, en el **Capítulo 1** introduciremos la problemática a desarrollar en esta tesis, así como el estado del arte.

En el **Capítulo 2** explicaremos los distintos métodos utilizados en esta tesis. Primero, desarrollaremos la **Teoría del Funcional Densidad**, desde los teoremas de Hohenberg-Kohn y el Ansatz de Kohn-Sham. Comentaremos todos los aspectos metodológicos que suelen acompañar dicha teoría, como los tipos de funcionales a utilizar o los pseudo-potenciales. Discutiremos también las distintas modificaciones más allá de la teoría del funcional densidad, como el acople espín-órbita, los funcionales híbridos, la interacción de van der Waals, entre otros. Luego, desarrollaremos el **Método de Monte Carlo Clásico**, explicando sus principios fundamentales y cómo se lleva adelante un cálculo.

En el **Capítulo 3**, presentaremos al NbSe<sub>2</sub> en sus fases 1T y 1H. Exploraremos cómo se puede ajustar un conjunto de parámetros adecuado para estudiar ambas fases de forma coherente, guiándonos por el estado del arte experimental. Con esto en claro, combinaremos ambas monocapas para generar heteroestructuras de NbSe<sub>2</sub> y estudiaremos las características electrónicas y magnéticas producto de su interacción.

En el **Capítulo 4**, introduciremos las cadenas unidimensionales de ftalocianinas de hierro. Estudiaremos cómo se construye geoméricamente la fase de láminas delgadas, para luego, basándonos en cálculos de la teoría del funcional densidad, desarrollar un modelo magnético unidimensional. Extraeremos los parámetros de los cálculos para luego, mediante simulaciones Monte Carlo, estudiar sus aspectos magnéticos. Por último, estudiaremos las excitaciones naturales de este tipo de sistemas: los solitones magnéticos.

# Capítulo 1

## Introducción

No cabe duda de que, hasta el día de hoy, cada siglo ha superado con creces tanto en cantidad como en impacto los descubrimientos científicos de los siglos anteriores. Este crecimiento exponencial tuvo sus inicios en el siglo XVII con la creación del método científico por Galileo Galilei, lo que marcó el comienzo de una nueva era en la manera de investigar y entender el mundo.

En particular, el siglo XX fue un punto de inflexión para la física. La formulación de la mecánica cuántica, junto con un entendimiento mucho más profundo de otras áreas, dio lugar a nuevos paradigmas y formas de trabajo que antes eran inimaginables. Esta teoría no solo nos permitió comprender cómo funciona la naturaleza a nivel microscópico, sino que también nos brindó herramientas para aprovechar ese conocimiento de manera extremadamente avanzada. No hace falta profundizar demasiado para ver los resultados: basta con observar la tecnología que nos rodea. No es casualidad que algunos autores se refieran a este periodo como la "revolución cuántica".

Es evidente, entonces, el impacto que estos descubrimientos han tenido y cómo definieron al siglo XX (aunque, en algunos aspectos, todavía existen debates abiertos). Sin embargo, si tuviéramos que aventurarnos a predecir el impacto de la ciencia en el siglo XXI, podríamos decir que estará marcado por la funcionalización. ¿A qué nos referimos con esto? Cuando hablamos de funcionalización en el amplio espectro de la ciencia, nos referimos al proceso de modificar, adaptar o crear sistemas (sean materiales u otros) con un objetivo específico en mente. Ese objetivo puede ir desde diseñar un sistema para probar un modelo físico hasta construir un material con aplicaciones tecnológicas, ya sea para usos existentes o para propósitos completamente nuevos.

En este contexto, la funcionalización ha demostrado ser particularmente relevante en el desarrollo de materiales de baja dimensionalidad, como los sistemas 1D y 2D. Estos materiales, por su naturaleza, poseen propiedades electrónicas y magnéticas únicas que pueden ser ajustadas mediante la adición controlada de moléculas, átomos o compuestos específicos. La capacidad de funcionalizar estos sistemas ofrece un abanico de posibilidades tanto para la investigación fundamental como para aplicaciones tecnológicas avanzadas,

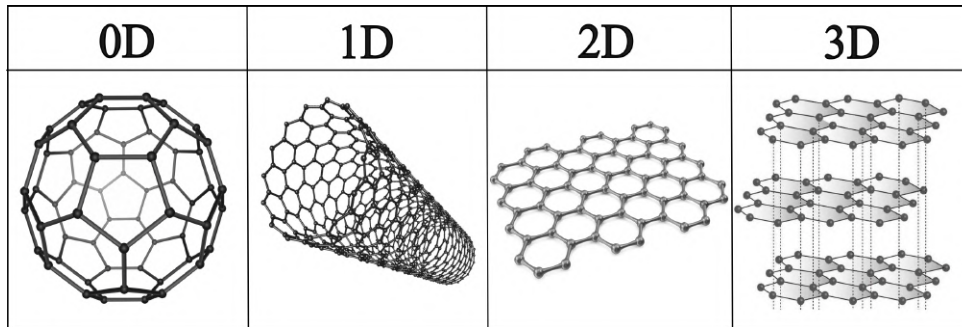


Figura 1.1: Distintos alótropos del carbono, cada uno ejemplificando distintas dimensiones geométricas. De izquierda a derecha: Fullerenos, Nanotubos, Grafeno y Grafito.

desde el diseño de dispositivos electrónicos más eficientes hasta la creación de nuevos materiales con propiedades magnéticas manipulables.

## 1.1. Hacia la baja dimensionalidad

Cuando hablamos de los conceptos de 1D, 2D y 3D, es importante entender a qué nos referimos con estas formas tan comprimidas de expresarnos. A grandes rasgos, podemos separarlos en dos enfoques distintos. Uno de ellos, de naturaleza más geométrica (como se puede ver en la figura 1.1), clasifica los sistemas comparando sus dimensiones. Si una de las dimensiones es considerablemente más pequeña que las otras dos (y de escala nanoscópica), decimos que el sistema es 2D. Ahora bien, si dos dimensiones son pequeñas (de escala nanoscópica, como en el caso anterior), podemos considerar al sistema como 1D. De manera coloquial, en la literatura, cuando un sistema tiene sus tres dimensiones a escala nanoscópica (como ocurre en un punto cuántico), a veces se lo denomina 0D. Por otro lado, podemos abordar estos sistemas desde el enfoque de los modelos físicos. Cuando queremos describir un sistema físico, generalmente establecemos ciertos criterios para identificar los aspectos relevantes y las ecuaciones que los gobiernan. En mecánica cuántica, este rol suele estar a cargo del hamiltoniano (aunque este ejemplo se puede extender a prácticamente cualquier área de la física con una vertiente analítica). Al escribir dicha ecuación, estamos indicando de forma directa cuáles son las escalas y dimensiones relevantes. Si nuestro hamiltoniano considera únicamente la interacción entre espines que forman una cadena, estamos diciendo que, aunque el sistema sea 3D, la interacción relevante es 1D, ya que se da entre los espines. Este ejemplo muestra cómo este enfoque "separa" las dimensiones desde un punto de vista más fenomenológico. Es evidente que existen sistemas que pueden clasificarse como 3D utilizando el primer enfoque, mientras que, bajo el segundo, pueden ser considerados 1D[1].

Históricamente, el estudio de sistemas 1D y 2D con características cuánticas no es algo reciente. Por ejemplo, el campo del magnetismo en bajas dimensiones se remonta a casi 100 años atrás. En 1925, Ising [2], siguiendo una sugerencia de su director, investigó la versión

unidimensional del conocido modelo. En 1931, Hans Bethe publicó su famoso artículo[3], en el cual propuso el conocido *Ansatz* para encontrar el estado fundamental del modelo de Heisenberg antiferromagnético en una dimensión. En 1952, P.W. Anderson publicó[4] su trabajo sobre el estado fundamental del antiferromagneto cuántico. Sin embargo, durante 40 años, este campo fue exclusivamente teórico. Los investigadores que trabajaban en él estaban atraídos por la posibilidad de obtener resultados exactos sin la necesidad de resolver modelos complicados en 3D.

A principios de la década de 1970, quedó claro que los modelos unidimensionales y bidimensionales, que hasta entonces habían sido de interés puramente teórico, también podían ser relevantes para materiales reales que se encuentran en la naturaleza o que pueden ser sintetizados por experimentadores ingeniosos. Este cambio de perspectiva abrió una nueva frontera en la física de la materia condensada, ya que ahora era posible observar fenómenos que hasta ese momento se consideraban exclusivamente modelos teóricos. Un ejemplo clásico de esta transición a lo experimental fueron los primeros experimentos de dispersión de neutrones en  $(CD_3)_4NMnCl_3$  (llamado TMMC en la bibliografía)[5], que proporcionaron una manera tangible de explorar el magnetismo en sistemas de baja dimensionalidad. Desde ese momento, la interacción entre resultados experimentales y teóricos se fortaleció considerablemente. A principios de la década de 1980, aparecieron los trabajos seminales de Faddeev y Takhtajan [6] sobre el espectro de excitaciones de la cadena de espín 1/2 antiferromagnética, que dieron lugar a los espinones, y Haldane[7, 8] encontró que las cadenas antiferromagnéticas de espín entero presentan una fase topológica protegida por un *gap*, mientras que esto no sucede para las cadenas de espín semi-entero. Sin embargo, en ese momento, las técnicas de caracterización y crecimiento más modernas estaban recién desarrollándose. No fue hasta fines del siglo XX que estas técnicas lograron ser refinadas al punto de estar al alcance de grupos de investigación en todo el mundo. Esta habilidad de manipular a nivel atómico y, posteriormente, caracterizar los sistemas en esa misma escala, dio lugar a un sinnúmero de observaciones experimentales de los fenómenos mencionados inicialmente. Esta capacidad de acceder a una fenomenología algo exótica motivó a los laboratorios a explorar diseños experimentales novedosos. Esto resultó no solo en la confirmación experimental de algunos modelos, sino también en el descubrimiento de nuevos fenómenos, como la primera observación de un aislante topológico en 2007.[9]

El advenimiento de estas técnicas experimentales no solo trajo consigo la observación de fenómenos que antes parecían meras curiosidades teóricas, sino también mejoras significativas en la forma de crecer y manipular estos sistemas. Además, esta capacidad de manipular, crear y funcionalizar dichos sistemas permitió, por un lado, comenzar a pensar en nuevas implementaciones tecnológicas adaptadas a problemáticas existentes, y por otro, diseñar artificialmente sistemas en los que pudiéramos observar fenómenos fundamentales de la materia condensada. Además de las áreas teóricas y experimentales en materia condensada, la transición del siglo XX al XXI se caracterizó por el auge de un

área que hoy en día goza de un estatus comparable al de las dos anteriores: el área de la física computacional. Las técnicas numéricas asociadas a este campo se remontan a mucho antes de la creación de la mecánica cuántica. Sin embargo, las implementaciones más relevantes obtuvieron su posición actual gracias al desarrollo exponencial de la capacidad de cálculo, principalmente a través de supercomputadoras, desde la década de 1980.

Además de técnicas numéricas ampliamente aplicadas tanto en la industria como en la ciencia, como el método de diferencias finitas, en las últimas décadas hemos presenciado el desarrollo de métodos como Monte Carlo clásico y cuántico, el grupo de renormalización de la matriz de densidad (DMRG, por sus siglas en inglés), o la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés). De las mencionadas, esta última ha sido, sin duda, la más extensamente desarrollada, gracias a importantes avances realizados por Hohenberg, Kohn, Perdew, entre otros. La flexibilidad de esta técnica, que permite estudiar virtualmente cualquier sistema (de naturaleza cuántica) desde primeros principios, la convierte en un aliado fundamental en la creación y diseño de nuevos materiales desde una óptica experimental. No obstante, presenta ciertas limitaciones a nivel predictivo. Aunque es una técnica exacta en su fundación teórica, en la práctica uno debe realizar concesiones para poder llevar a cabo las simulaciones. Estas concesiones, que serán explicadas en el capítulo 2, limitan los fenómenos que podemos describir, como los asociados a la correlación fuerte o a aspectos emergentes cuánticos, tales como la superconductividad, la superfluidez o los líquidos de espín, entre otros. A pesar de estas limitaciones, DFT sigue siendo una herramienta altamente funcional. Permite estudiar desde cero un sistema nuevo o diseñado artificialmente y obtener información de manera rápida y eficiente. Además, posibilita predecir qué estructuras son más estables, analizar las propiedades electrónicas fundamentales de los materiales y comprender inicialmente qué aspectos físicos de un sistema resultan más relevantes, como la densidad electrónica o la respuesta magnética.

## 1.2. Materiales Bidimensionales

Solo existe un suceso que promovió la investigación y el descubrimiento de nuevos materiales 2D en mayor nivel que el avance de las técnicas experimentales modernas, y es la primera aislación de grafeno[10]. El descubrimiento de dicho material en 2004 por André Geim y Konstantin Novosiólov[11] marcó un punto de inflexión en la ciencia de materiales. Este hito, que les valió el Premio Nobel en 2010, no solo demostró que es posible aislar una capa atómica de carbono, sino que también reveló propiedades electrónicas increíbles, como la conductividad balística y la alta movilidad de portadores.

Aunque ya existían otros tipos de monocapas y películas delgadas antes del grafeno, lo que hizo este descubrimiento tan disruptivo fue que se trataba de la primera vez que se aislaba con éxito una monocapa de carbono con una estructura cristalina estable y de alta calidad. Utilizando simplemente cinta adhesiva, Geim y Novosiólov lograron exfoliar grafeno a partir de grafito, un proceso que demostró que era posible obtener monocapas de materiales de manera sencilla. Esta técnica de exfoliación mecánica, aunque conocida, nunca había sido utilizada con tal efectividad para aislar un material y descubrir en él propiedades electrónicas realmente interesantes. Esto inspiró a los científicos a aplicar enfoques similares para explorar una amplia variedad de compuestos bidimensionales. Dicho éxito generó un impulso en la comunidad científica para que esta explorara un abanico más amplio de materiales bidimensionales, donde la reducción a una única capa atómica o pocas capas podía conducir a nuevas propiedades que no están presentes en sus contrapartes tridimensionales. Este avance en la capacidad de fabricar y manipular materiales 2D abrió una nueva era en la física de la materia condensada, catalizando investigaciones sobre la síntesis y caracterización de otros sistemas bidimensionales.

Paralelamente, técnicas más avanzadas como la deposición química de vapor (CVD en inglés), que ya era ampliamente utilizada en la industria de semiconductores para la producción de películas delgadas, se adaptaron para la síntesis de grafeno a gran escala. El CVD permitió la fabricación de grafeno de alta calidad en sustratos metálicos, un desarrollo crucial para su aplicación industrial. Esta adaptación de la tecnología CVD para la producción de grafeno catalizó su uso en otros materiales bidimensionales, permitiendo la síntesis controlada de monocapas y heteroestructuras en grandes áreas, lo que abrió nuevas posibilidades para la investigación y el desarrollo de dispositivos electrónicos avanzados basados en estos sistemas.

Las técnicas de exfoliación, por un lado, y de crecimiento por deposición química, son excelentes ejemplos de las dos grandes formas de crecer materiales 2D. La exfoliación, de alguna forma, barre material desde un sistema 3D hasta llevarlo a espesores muy pequeños, y por lo tanto se le llama *Top-Down* o de arriba hacia abajo. La CVD y las técnicas relativas proponen crecer el material desde cero, y por eso se lo denomina *Bottom-up* o de abajo hacia arriba.

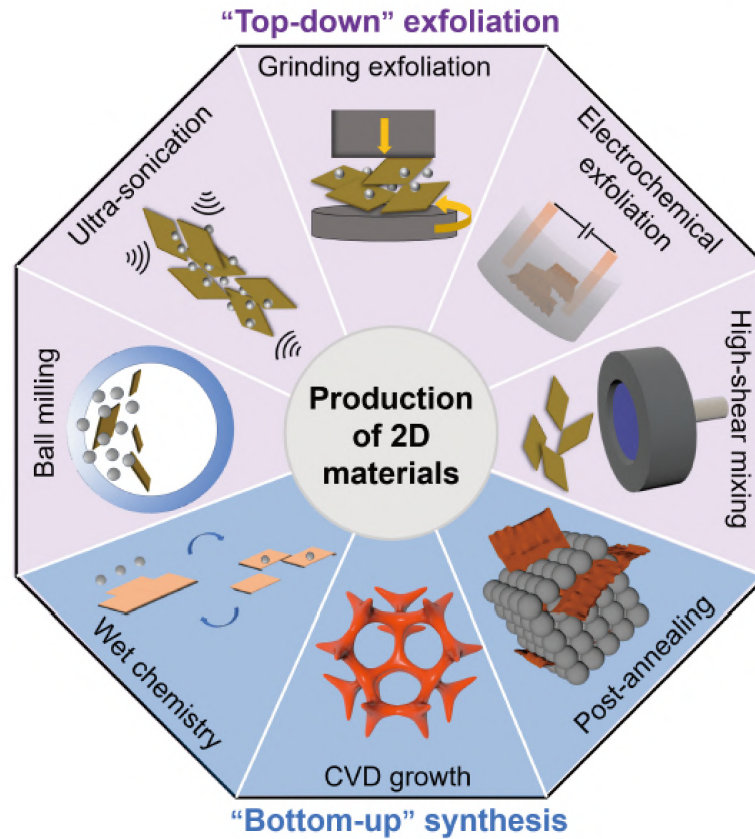


Figura 1.2: Métodos de síntesis de materiales bidimensionales. Los métodos en la parte inferior involucran el crecimiento desde cero, mientras que los métodos en la parte superior reducen el material tridimensional a bidimensional. Imagen extraída de la ref. [12].

Como mencionamos, los materiales 2D presentan fenomenología de la más variada, dependiendo del sistema que se estudie. Por un lado, tenemos el (reciente) campo del magnetismo 2D[13], en el cual se pensaba que era imposible tener orden de largo alcance gracias a las fluctuaciones térmicas, de acuerdo con el teorema de Mermin-Wagner[14]. En el ámbito de la catálisis, el grafeno y otros materiales 2D también han demostrado ser superiores a sus contrapartes tridimensionales y a los catalizadores tradicionales[15]. Estos materiales no solo igualan los parámetros de rendimiento de sistemas equivalentes, pero mucho más costosos, sino que en muchos casos logran aumentar significativamente la actividad catalítica. Han sido capaces de mejorar la conversión de reacciones químicas a porcentajes considerablemente más altos que los conocidos, consolidándose como opciones superiores en el campo de la catálisis.

Desde el lado de la electrónica, se ha logrado una gran variedad de uniones P-N utilizando materiales 2D, siendo estas uniones los componentes más básicos de los dispositivos electrónicos semiconductores. Estos avances han permitido el desarrollo de dispositivos optoelectrónicos, como LEDs y celdas solares, donde las propiedades específicas de los materiales bidimensionales han mejorado la eficiencia y el rendimiento[16]. Por ejemplo, en los LEDs basados en materiales 2D, la capacidad de controlar el bandgap a nivel

atómico permite la emisión de luz en rangos espectrales ajustables, lo que puede tener aplicaciones útiles en la tecnología de iluminación y pantallas. De manera similar, en las celdas solares, las uniones P-N de materiales 2D han mostrado potencial para mejorar la eficiencia en la conversión de energía solar debido a su alta movilidad de portadores y capacidad de absorción de luz.

Desde un aspecto más fundamental, los sistemas 2D han permitido explorar fenómenos asociados a aspectos básicos de la materia, construyendo pequeños laboratorios en el material. El simple hecho de reducir la dimensionalidad del sistema suele dar lugar a modificaciones en las propiedades electrónicas, desde una leve modificación de la densidad de estados hasta un comportamiento radicalmente distinto a su contraparte 3D. En el límite 2D se han encontrado comportamientos ausentes en las contrapartes 3D de los materiales, como superconductividad topológica, onda de densidad de carga (CDW) o de espín (SDW), transiciones de fase cuántica, excitones, entre otros.

Por otro lado, las superredes de Moiré (Moiré Superlattices en inglés) son un ejemplo tajante de la posibilidad de construir pequeños laboratorios en el material, ya que modificando el ángulo entre las redes del sistema, podemos cambiar la densidad de estados, construir bandas planas, y hasta "modificar los parámetros del hamiltoniano que modela el sistema a gusto"[17].

Algunos de los fenómenos mencionados aparecen de manera natural al disminuir la dimensionalidad. Sin embargo, en ciertos materiales, hay algunas propiedades que son explotadas para obtenerlos. Por ejemplo, una de las metodologías para obtener magnetismo en 2D es a través de los defectos. Se encontró que para grafeno, es posible inducir magnetismo itinerante a través de ellos[18]. Por otro lado, la misma fenomenología fue observada en monocapas de PtSe<sub>2</sub>[19]. El aspecto y la cantidad de bordes que posee un material 2D (los cuales presentan una relación superficie-volumen muy alta) también modifica fuertemente la actividad catalítica que el mismo posee.

Si además contemplamos la posibilidad de modificar activamente el material, podemos doparlo o aplicar tensión estructural (*strain*). En el caso del dopaje, la metodología suele ser similar a la que se utiliza en materiales tridimensionales, donde átomos que no están inicialmente presentes se incorporan en la red cristalina del material 2D para alterar sus propiedades electrónicas, magnéticas o catalíticas. Por ejemplo, el dopaje de grafeno con átomos de nitrógeno o boro puede modificar sus propiedades electrónicas, abriendo un bandgap o ajustando su conductividad[20]. En otros materiales 2D, como los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), el dopaje puede inducir nuevas fases electrónicas, como la transición de semiconductor a metal o incluso la aparición de superconductividad.

Por otro lado, la tensión estructural es otra herramienta poderosa para modificar las propiedades de los materiales 2D. Al aplicar tensión, se puede alterar la geometría de la red cristalina, lo que a su vez modifica las propiedades electrónicas y ópticas del material[21].

En los últimos años, hemos visto un crecimiento sostenido de formas innovadoras para

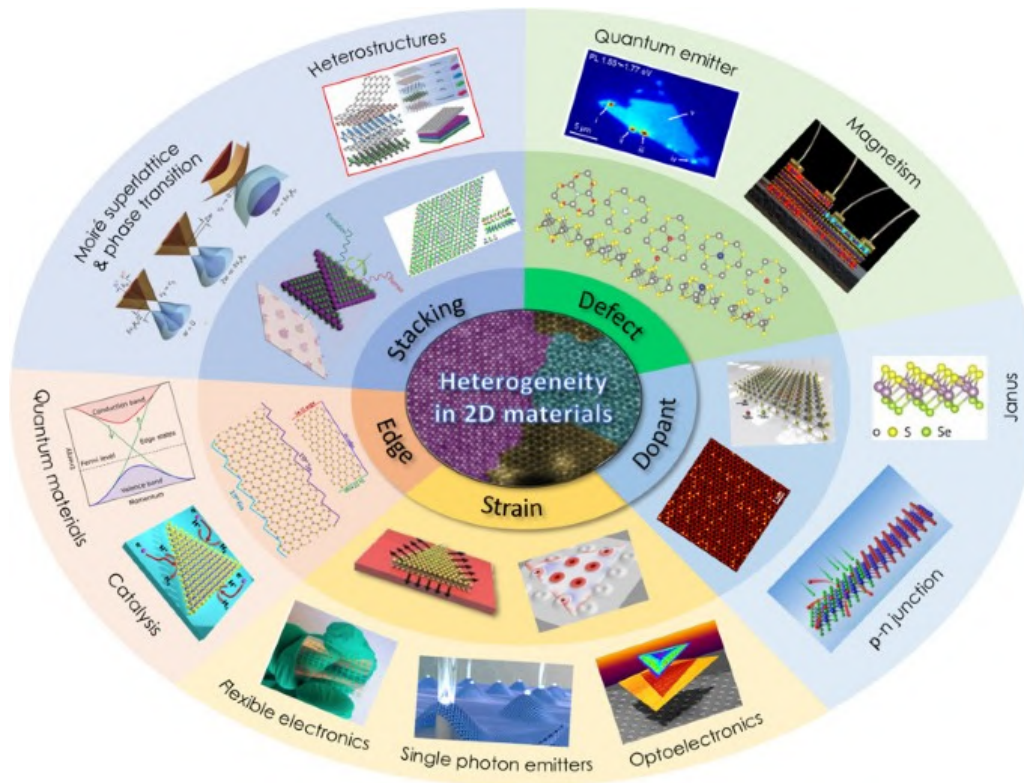


Figura 1.3: Distintas metodologías para explotar las propiedades de los materiales 2D. Entre ellas se pueden observar el uso de la tensión en el material, la construcción de heteroestructuras, el dopaje, entre otras. Imagen extraída de la ref. [22].

modificar las propiedades de los materiales 2D, a medida que comprendemos mejor sus procesos de crecimiento y manipulación. Esta 'facilidad' para manipularlos se debe a que la interacción entre las capas de estos materiales está regida por fuerzas de van der Waals, lo que resulta en una interacción mucho más débil entre capas comparada con la interacción entre los átomos dentro de una misma capa. Esta característica permite, al menos en principio, separar las capas una a una sin destruir el material.

Entre estas formas innovadoras, una de las más prominentes es la creación de heteroestructuras. Gracias a la debilidad de las interacciones de van der Waals entre capas, es posible combinar distintos materiales 2D para formar estructuras complejas y funcionales. Aunque la idea es bastante simple en términos teóricos, su implementación experimental presenta desafíos significativos. Dado que podemos manipular monocapas de diferentes materiales con diversas propiedades, surge la posibilidad de apilarlas unas sobre otras. Esta forma de generar nuevas estructuras permite estudiar cómo interactúan las fenomenologías inherentes de cada capa, dando lugar a la supresión de una frente a la otra, a la competencia entre ellas, o incluso a la aparición de fenómenos colectivos.

Esta posibilidad de crear de manera artificial el material, capa a capa, permite hacer uso de distintas propiedades como si estuviésemos jugando con Legos (ver figura 1.5). Es posible seleccionar el sistema que más convenga, incorporando la fenomenología deseada, siempre que ambos materiales sean viables experimentalmente. Queda claro, entonces,

lo disruptivos que han sido los materiales 2D en las últimas dos décadas, y no debería sorprendernos el gran interés de la comunidad científica por ellos. Es por esto que existe una familia de materiales 2D muy estudiada en los últimos años: los dicalcogenuros de transición.

### 1.2.1. Dicalcogenuros de metales de transición

Entre los materiales que surgieron como focos de interés están los dicalcogenuros de metales de transición (TMDs), una familia de compuestos que incluye materiales como  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{WS}_2$ , y  $\text{NbSe}_2$ . Estos materiales exhiben una amplia gama de propiedades electrónicas y ópticas, desde semiconductores con band gaps manipulables hasta superconductores en sus fases monocapa. Esta flexibilidad en las propiedades se debe a la estructura electrónica de los TMDs, que permite modificar aspectos críticos de ellos, como el band gap, la tensión mecánica, el dopaje o la creación de *heteroestructuras*. A nivel estructural, los TMDs existen principalmente en 3 fases, dependiendo de la composición química: la fase Trigonal o T, la fase Hexagonal o H y la fase Romboédrica o R (en el capítulo 3 se puede encontrar una descripción detallada de ellas y su fenomenología asociada).

Entre los TMDs, el  $\text{MoS}_2$  es uno de los más estudiados. Una de sus propiedades más relevantes es que el band gap indirecto en su forma tridimensional se convierte en un band gap directo cuando se reduce a una sola capa, lo que mejora significativamente su eficiencia para aplicaciones en transistores de efecto de campo y dispositivos optoelectrónicos [23]. Este tipo de tunabilidad hace que los TMDs sean especialmente atractivos para el diseño de dispositivos electrónicos.

Además de su versatilidad en aplicaciones, los TMDs presentan propiedades físicas fascinantes que los colocan en el centro de estudios sobre fenómenos de muchos cuerpos. La presencia de metales de transición en su estructura química los hace susceptibles a una variedad de inestabilidades electrónicas y de espín. Estas inestabilidades incluyen la superconductividad, ondas de densidad de carga (CDWs) y ondas de densidad de espín (SDWs), fenómenos que emergen como consecuencia de las fuertes interacciones electrón-electrón y electrón-fonón en estos sistemas. Además del  $\text{MoS}_2$ , el  $\text{TaS}_2$  ha sido extensamente estudiado en todos sus politipos por presentar fenomenología de muchos cuerpos. Mientras que ciertos estudios sugieren que el politipo 1T tiene una fase del tipo líquido de espines [24], la fase 2H es superconductora, con una mejora en su temperatura crítica al disminuir el número de capas [25].

Dentro de la familia de TMDs, el  $\text{NbSe}_2$  es otro representante prominente que se encuentra al nivel del  $\text{MoS}_2$  y el  $\text{TaS}_2$ . Dicho compuesto, en su fase 2H, es particularmente notable por su capacidad para albergar tanto superconductividad como ondas de densidad de carga (CDWs) dentro del mismo material. Estas CDWs se establecen a una temperatura crítica de aproximadamente 33 K, mientras que la superconductividad emerge a

temperaturas más bajas, alrededor de 7 K. Este fenómeno de coexistencia es poco común y ha sido objeto de intensos estudios, ya que proporciona un sistema en el que se pueden investigar las interacciones entre estas dos fases competidoras. La estructura cristalina del NbSe<sub>2</sub> también juega un papel crucial en la formación de las CDWs. El material adopta una estructura hexagonal que favorece la formación de patrones de modulación de carga, lo cual ha sido confirmado mediante XRD y TEM. Las CDWs en la fase 2H-NbSe<sub>2</sub> presentan una periodicidad de 3×3 en la red, lo que ha sido un tema central en la investigación sobre la relación entre la red cristalina y las inestabilidades electrónicas. Vale destacar que el NbSe<sub>2</sub> es parte de la familia de los compuestos del tipo Van der Waals y, por eso, se pueden obtener monocapas en el límite 2D.

La sensibilidad del NbSe<sub>2</sub> a la manipulación externa, como la presión o el dopaje, ha permitido a los investigadores manipular sus propiedades electrónicas de manera controlada. Bajo presión, se ha observado que la temperatura crítica para la formación de las CDWs disminuye, mientras que la superconductividad puede ser suprimida o incluso aumentada dependiendo de las condiciones aplicadas. Este tipo de estudios ha ayudado a entender cómo las interacciones electrón-fonón y electrón-electrón pueden ser ajustadas para explorar nuevas fases de la materia.

Desde un punto de vista histórico, el NbSe<sub>2</sub> ha sido objeto de estudio desde hace varias décadas. Los primeros estudios sobre el NbSe<sub>2</sub> en su forma tridimensional datan de los años 1960 y 1970, cuando se logró crecer cristales de alta calidad y se comenzaron a explorar sus propiedades superconductoras y las ondas de densidad de carga (CDWs) [26, 27]. En esa época, el interés se centró en cómo la estructura hexagonal del material favorecía la aparición de CDWs y superconductividad, dos fenómenos que interactúan de manera compleja en este compuesto. La investigación sobre el NbSe<sub>2</sub> se expandió significativamente con el avance de las técnicas de exfoliación y fabricación de monocapas a partir de los años 2000, especialmente después del descubrimiento del grafeno en 2004. Esto permitió a los investigadores aislar monocapas de 1H-NbSe<sub>2</sub> y estudiar cómo sus propiedades cambiaban en la dimensión bidimensional. Fue entonces cuando se observó que las CDWs persistían incluso en la monocapa, mientras que la superconductividad mostraba una notable sensibilidad al número de capas, con un decrecimiento de la temperatura crítica al reducirse el espesor.

En cuanto a la fase 1T del NbSe<sub>2</sub>, este es un polimorfo que se ha vuelto popular en los años recientes, gracias al avance de las técnicas de síntesis y caracterización. Dicha fase es menos estable que la 1H y 2H y se caracteriza por tener una estructura en forma de estrella de David cuando observamos la distribución de carga de los Nb (ver figura 1.4). Adicionalmente, se sabe que es aislante en condiciones normales y posee una CDW, pero con distinta commensurabilidad en comparación con las fases tipo H. Históricamente, esta fase era imposible de crecer de manera ordenada, siendo encontrada solo alrededor de defectos o como un subproducto de las fases tipo H [29, 30, 31]. Sin embargo, en 2016,

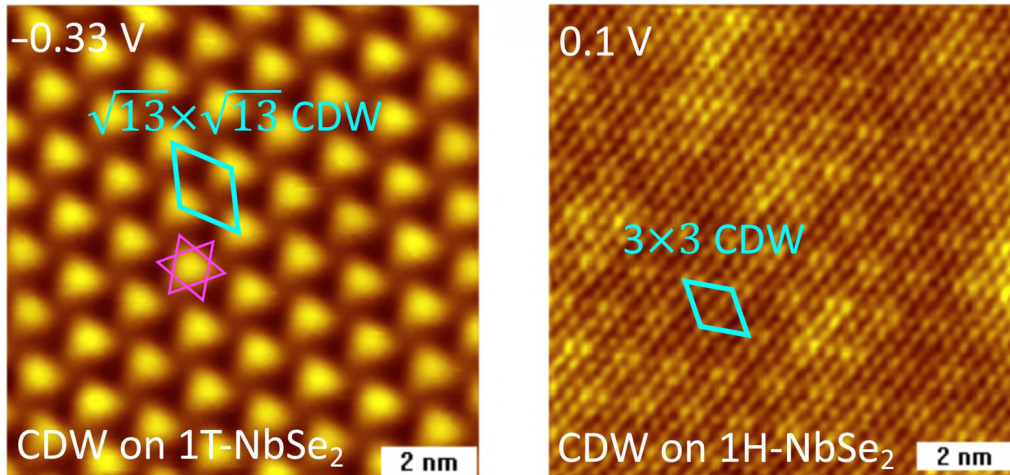


Figura 1.4: Imagen obtenida por STM de la topografía de a) fase 1T y b) fase 1H de monocapas de  $\text{NbSe}_2$ . La misma fue tomada de la ref. [28].

Nakata et al. [32] lograron sintetizar muestras de alta calidad de ambas fases. Gracias a su trabajo, desde dicho momento la exploración tanto teórica como experimental de esta fase se volvió mucho más activa. El resurgimiento de interés en la fase 1T también se debe a los avances en la ingeniería de materiales, que además de permitir su estabilización, permitieron explorar sus propiedades bajo condiciones extremas, como alta presión o tensión. Esto ha llevado a descubrimientos recientes sobre su estructura electrónica. Sin embargo, al igual que con las fases tipo H, la abundancia de estudios sobre sus propiedades no implicó el completo entendimiento de estos sistemas. Aún más, la interacción entre la CDW y la superconductividad dichas fases, o el mecanismo aislante de la fase 1T, son tópicos realmente activos de investigación en el momento de escritura de esta tesis.

### 1.2.2. Heteroestructuras de $\text{NbSe}_2$

Después de lo discutido en las últimas subsecciones, está claro el posicionamiento de los materiales 2D, y más aún de los TMDs a nivel tecnológico. Sin embargo, algunas investigaciones han querido ir más allá y utilizar toda la diversidad de sistemas para empezar a crecer heteroestructuras. Vaño et al. crecieron en 2021 heteroestructuras de 1T/1H  $\text{TaS}_2$ [33]. Su planteo giro en torno al concepto de crear de manera artificial dicho tipo de sistema utilizando una heteroestructura de van der waals. Al caracterizar la misma, encontraron un comportamiento del tipo fermión pesado (Heavy fermion). Más recientemente, Crippa et al[34] estudiaron de manera teórica dichas heteroestructuras y encontraron que el sistema podía no ser un Heavy Fermion, si no que su comportamiento era el de un aislante de mott dopado. Liu et al[28] crecieron monocapas de 1T- $\text{NbSe}_2$  y posteriormente, heteroestructuras en forma de bicapa 1T-1H. En dicho trabajo, discutieron primero sobre la calidad del crecimiento de las monocapas de 1T- $\text{NbSe}_2$ , y como los defectos en la estructura cristalina afectan la tan particular forma de estrella de david.

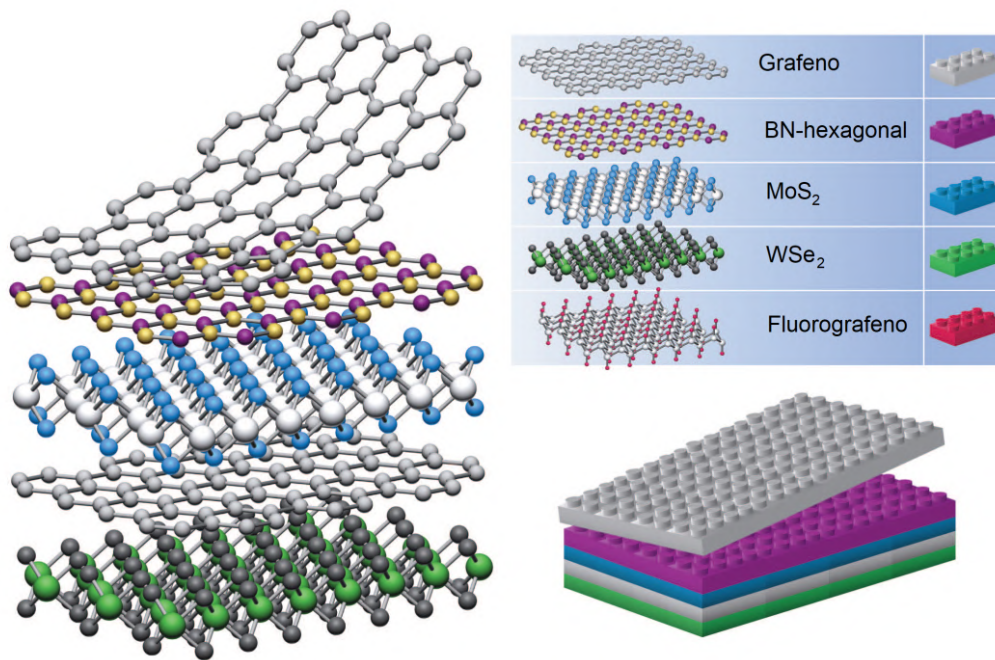


Figura 1.5: Ilustración pictórica de como podemos considerar a los materiales 2D como legos. Gracias a esto, podemos combinarlos (asumiendo que "encajan") para crear heteroestructuras de gran variedad. Imagen extraída de la ref. [35].

Encontraron que los mismos podían debilitar la CDW o aún más, destruirla. Gracias a cálculos teóricos, atribuyeron que los defectos estaban asociados a la ausencia del Nb más central de la CDW de dicha fase. Sin embargo, los resultados más interesantes de dicho trabajo fueron dilucidados al mirar la  $dI/dV$  obtenida al mirar el centro de la CDW en las bicapas. Encontraron que en dicho sistema había resonancia kondo, lo cual sería un indicativo de interacción entre el momento magnético de la fase 1T y el baño de conducción de la fase 1H. Sin embargo, al aumentar la resolución y bajar la temperatura, la resonancia kondo se encontraba envuelta por múltiples estados ligados del tipo Yu-Shiba-Rusinov. Estos picos significaron un claro indicativo de la interacción entre los momentos magnéticos de la fase 1T y el estado superconductor de la fase 1H. Más aún, encontraron que el ancho del pico kondo comparado con la energía del estado ligado indicaban de que el sistema poseía coexistencia de ambos fenómenos en un régimen de espín apantallado.

Esta compleja fenomenología era esperable desde un punto de vista teórico, ya que el sistema constaba de una fase aislante con momentos magnéticos concentrados y una fase metálica y superconductor a baja temperatura. Sin embargo, a nivel teórico, dicho trabajo no logró capturar la misma fenomenología. Además, sus cálculos solo se realizaron para la fase 1T, explorando el efecto del magnetismo y los defectos. Estos resultados, junto con la ausencia de estudios desde cero sobre este sistema bicapa, motivaron lo que se introducirá en el capítulo 3 de esta tesis. Nos proponemos estudiar este sistema desde sus aspectos más fundamentales. No obstante, dicha ausencia de estudios es comprensible cuando se consideran las cuestiones implementativas teóricas. Ambas fases presentan

fenomenologías distintas (aislante y metálica), y además, poseen una CDW conmensurada pero diferente. Es claro que la dificultad de simular simultáneamente ambas fases utilizando cálculos DFT es un desafío, no solo a nivel interpretativo, sino también a nivel metodológico. Por todo lo anterior, y en base a lo discutido en esta introducción, en el capítulo tres estudiaremos primero cada monocapa por separado. Buscaremos un esquema de cálculo que sea coherente con aspectos experimentales claros de ambas fases aisladas y, en base a esto, nos proponemos estudiar el sistema bicapa para intentar dilucidar su interacción y todo lo que está asociado a ella.

### 1.3. Materiales unidimensionales

Los sistemas de partículas interactuantes en una dimensión han fascinado a los teóricos durante más de 70 años. Como comentamos al inicio de este capítulo, este tipo de sistemas suelen tener el carácter de "maravillosos" a los ojos de un físico, en donde las interacciones juegan un papel fundamental y la física suele ser drásticamente diferente a la que se observa en sistemas de mayor dimensión interactuantes. Desde el punto de vista teórico, estos sistemas son particularmente únicos. El carácter unidimensional suele simplificar el problema desde un punto de vista analítico, lo suficiente como para que puedan obtenerse soluciones bastante completas utilizando métodos específicos para dicho problema, y al mismo tiempo son lo suficientemente complejos como para generar una física increíblemente rica. Durante los años 70 se hicieron avances teóricos cruciales y se

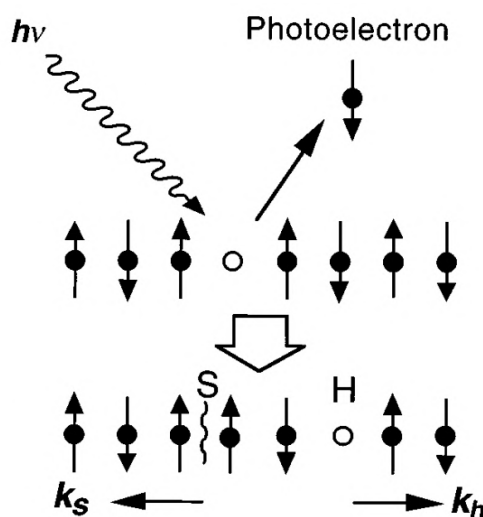


Figura 1.6: Diagrama esquemático de la separación de espín y carga en un líquido de Luttinger. La excitación de un electrón debido a la absorción de un fotón genera la separación de las excitaciones de espín y carga.

desarrollaron nuevas herramientas conceptuales, que culminaron en la década de 1980 con la introducción del concepto de líquido de Luttinger, un concepto similar al de líquido de Fermi (aunque con fenomenología radicalmente distinta), pero donde los electrones interactúan en una y no tres dimensiones.

Desde el punto de vista experimental, al principio, los sistemas unidimensionales fueron en gran medida un terreno exclusivo para los teóricos. Sin embargo, las realizaciones experimentales comenzaron a aparecer en los años 70, con polímeros y compuestos orgánicos, y desde entonces han ido ganando cada vez más relevancia. No obstante, desde la década del 90 comenzó una explosión en la investigación sobre sistemas 1D de manera experimental. Los avances en técnicas de caracterización y crecimiento permitieron la realización de sistemas 3D del tipo "bulk" con estructuras 1D adentro. De manera contemporánea, el gran avance en el área de la nanotecnología permitió la creación de sistemas 1D aislados,

como cables cuánticos, uniones Josephson, estados de borde en sistemas con efecto Hall cuántico o los muy conocidos nanotubos de carbono.

Está claro que si los problemas 1D suelen ser más simples a nivel analítico, ocurre lo opuesto a nivel experimental. La creación de dichos sistemas, y más aún, la caracterización de dichos fenómenos suele ser un gran desafío al día de hoy. Sin embargo, y de manera esperable, estos desarrollos experimentales generaron un gran movimiento desde el punto de vista teórico, y gracias a un trabajo codo a codo de ambas áreas, nuestro entendimiento de dichos sistemas progresó considerablemente en los últimos años.

Para poder superar las limitaciones que la naturaleza impone de manera experimental, en los últimos años los investigadores han pensado en formas ingeniosas de diseñar los sistemas que podrían tener la física que uno pretende explorar. Este concepto, en línea con la idea de manipular y funcionalizar los materiales, se diferencia de la forma más estándar que se utilizó en gran parte del siglo XX. A nivel geométrico, se han logrado crear sistemas 1D reales, como los nanotubos de carbono en los cuales se ha observado comportamiento del tipo líquido de Luttinger[36]. A nivel modelístico, se han creado sistemas 3D que poseen comportamiento magnético 1D, como láminas delgadas autoensambladas de ftalocianinas metálicas.

Además, gracias al advenimiento del microscopio de efecto túnel (STM en sus siglas en inglés), aparte de ser posible acceder a la densidad de estados de un material de manera casi directa, se volvió posible manipular átomos de manera extremadamente precisa[37]. Dicha manipulación ha permitido crear estructuras magnéticas del tipo "cadenas 1D" soportadas en un sustrato. Esta posibilidad de ubicar átomos con tal precisión es un excelente ejemplo del diseño de un sistema a medida. Podemos construir nuestra cadena, eligiendo entre todos los átomos de la tabla periódica (asumiendo que es factible adsorberlos en dicho sustrato) en función de qué espín poseen, qué tipo de acople generan entre átomos contiguos, cuál es la anisotropía magnética, y así sucesivamente. Por otro lado, podemos optar (también limitados por lo factible de manera experimental) por elegir un sustrato que solo sea un soporte físico, o más aún, buscar un sustrato que interactúe fuertemente con la cadena misma.

Gambardella et al.[38] lograron depositar cadenas de cobalto sobre un sustrato de platino, creando cadenas 1D magnéticas de longitud considerable (figura 1.7 a). En su trabajo, demostraron la existencia de orden ferromagnético tanto de corto como de largo alcance en estas cadenas, debido a la presencia de barreras energéticas producto de la anisotropía. Las cadenas fueron formadas mediante la evaporación de cobalto sobre una superficie de platino, donde el autoensamblado epitaxial resultó en la formación de cadenas monoatómicas alineadas a lo largo de los bordes de las terrazas de la superficie. Más adelante, Mier, Hwang et al.[39] depositaron átomos de cromo sobre  $\beta - Bi_2Pd$  (figura 1.7 b), un material superconductor a baja temperatura, con el objetivo de estudiar la posibilidad de crear fases topológicas no triviales. A diferencia del trabajo de Gambardella,

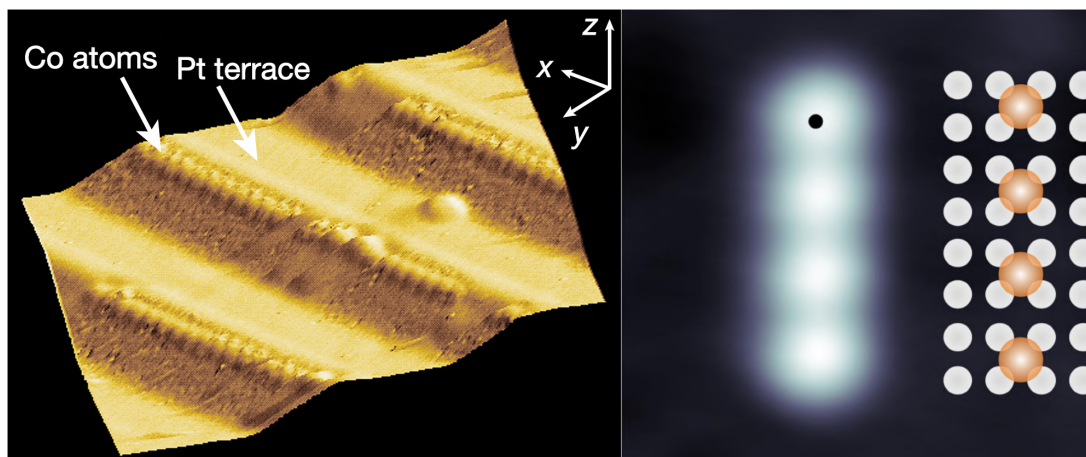


Figura 1.7: Topografía STM de cadenas 1D magnéticas de distinta conceptualización. a) Topografía a mayor escala de la superficie de Platino con los átomos de cobalto en forma de líneas o "stripes". Imagen extraída de la ref. [38]. b) Cadenas de cromo sobre el superconductor  $\text{Bi}_2\text{Pd}$ , donde los átomos de cromo fueron ubicados de manera selectiva. Imagen extraída de la ref. [39].

Mier y Hwang utilizaron un microscopio de efecto túnel (STM) para posicionar selectivamente los átomos de cromo en sitios específicos del sustrato. Estos estudios forman parte de una vasta familia de investigaciones que, en las últimas décadas, han permitido no solo estudiar modelos teóricos de difícil conceptualización experimental, sino también explorar soluciones tecnológicas innovadoras.

Con el avance de las técnicas experimentales en los últimos años, como la microscopía de efecto túnel (STM), y el diseño de materiales a nivel atómico, se ha hecho evidente que, para seguir explorando las propiedades de los sistemas unidimensionales, necesitamos materiales que no solo reproduzcan fenómenos deseados, sino que puedan ser ajustados de manera controlada. Los compuestos organometálicos, en particular, han demostrado ser una alternativa ideal para esto, ya que permiten diseñar materiales a partir de bloques modulares, donde las interacciones metal-ligando pueden ser manipuladas para ajustar propiedades magnéticas y electrónicas. Esto ha abierto nuevas posibilidades en el desarrollo de cadenas 1D estables (y de otros tipos de sistemas), adecuadas para estudiar los fenómenos físicos mencionados al inicio de esta sección.

### 1.3.1. Moléculas Organometálicas

A nivel tecnológico, la creación y optimización de imanes permanentes ha sido fundamental por todas las implementaciones prácticas que afectan nuestra vida diaria. Además, la manipulación de las propiedades magnéticas ha sido crítica para mejorar la funcionalidad de los dispositivos electrónicos. Sin embargo, los sistemas magnéticos de uso común en el mundo están usualmente formados por sólidos inorgánicos. Estos materiales, mayoritariamente compuestos por tierras raras, compuestos intermetálicos de transición u

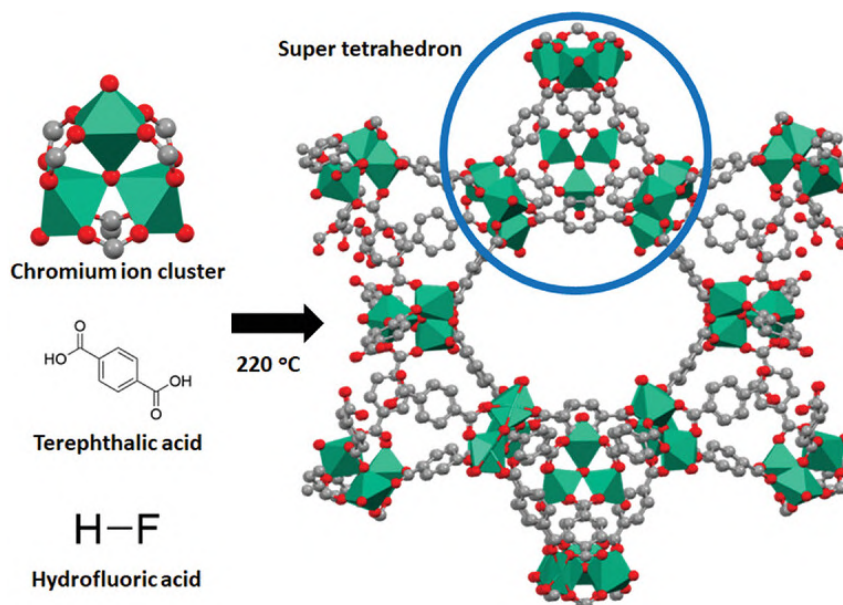


Figura 1.8: Proceso de síntesis del MOF MIL-101. Cada octaedro verde contiene un átomo de Cromo en su centro. Imagen tomada de la ref. [42].

óxidos, poseen una distancia de enlace reducida que les permite, en algunos casos, tener orden magnético a larga distancia. Sin embargo, esto da lugar a materiales muy densos que presentan una escasa capacidad de modificar sus propiedades electrónicas mediante manipulación externa. Esta falta de flexibilidad en los sistemas convencionales ha motivado una búsqueda más amplia de alternativas en la ciencia de materiales.

Si bien los compuestos organometálicos se estudian desde hace casi un siglo, con ejemplos icónicos como las ftalocianinas de cobre (CuPc), que fueron sintetizadas y caracterizadas desde los años 1930, fue a partir de la década de 1990 cuando este campo tomó un nuevo impulso, especialmente con la idea de construir materiales a partir de bloques modulares. Esta visión moderna permitió no solo la manipulación controlada de las propiedades electrónicas y magnéticas de los sistemas, sino también el diseño preciso de las interacciones entre los átomos metálicos mediante el uso de ligandos orgánicos.

Entre los pioneros de esta nueva era en el estudio de compuestos organometálicos destaca el trabajo de O. Yaghi, quien a mediados de la década de 1990 introdujo el concepto de los Armazones Organometálicos (Metal Organic Frameworks o MOFs en inglés)[40]. Los MOFs representan un enfoque radicalmente nuevo para crear materiales, donde los centros metálicos, como átomos individuales o clústeres, se organizan en redes tridimensionales a través de la coordinación con ligandos orgánicos. La clave detrás del éxito de los MOFs es su modularidad, que permite ajustar de manera precisa las propiedades del material, tanto estructurales como funcionales[41].

El crecimiento de estos sistemas es un aspecto crítico en su desarrollo. Los MOFs, al igual que otros compuestos organometálicos, pueden formarse mediante técnicas de autoensamblaje, donde los ligandos orgánicos y los iones metálicos se combinan en solución

para formar estructuras cristalinas ordenadas. En particular, los MOFs que utilizan metales de transición pueden desarrollar propiedades magnéticas y electrónicas altamente ajustables a la problemática a resolver.

Otro tipo de compuesto organometálico muy estudiado son los compuestos macrocíclicos. Estos se caracterizan por su estructura en forma de anillo, en la que un metal se coordina en su centro, creando una disposición estable y rígida. Estos sistemas, que incluyen tanto las porfirinas como las ftalocianinas, son ampliamente utilizados debido a su capacidad para estabilizar una variedad de iones metálicos, lo que les confiere una gran estabilidad química y flexibilidad en aplicaciones tecnológicas. Dentro de los compuestos macrocíclicos, las porfirinas y las ftalocianinas han sido de gran relevancia tanto en aplicaciones sintéticas como en sistemas biológicos. Ambas clases de compuestos comparten una estructura similar de anillos con sistemas de conjugación extendidos, lo que les permite estabilizar una amplia variedad de iones metálicos en su núcleo. Sin embargo, presentan diferencias en términos de estabilidad química y aplicaciones específicas.

Las porfirinas, en particular, han sido ampliamente estudiadas por su importancia en procesos biológicos fundamentales. La estructura de las porfirinas consiste en un anillo tetrapirrólico, donde cuatro grupos pirrol están unidos entre sí a través de puentes de metina ( $-\text{CH}=\text{}$ ). Este núcleo forma una cavidad central ideal para coordinar un ion metálico de gran estabilidad, el cual afecta directamente las propiedades de toda la molécula. Entre los ejemplos naturales de porfirinas tenemos la conocida hemoglobina, en la que una porfirina de hierro coordina el ion  $\text{Fe}^{2+}$ , permitiendo la unión reversible al oxígeno en los glóbulos rojos, y la clorofila, donde una porfirina de magnesio juega un papel central en la captación de luz durante la fotosíntesis.

### 1.3.2. Ftalocianinas de Hierro y sus excitaciones

Al igual que el anterior compuesto macrocíclico discutido, las ftalocianinas fueron estudiadas desde hace casi un siglo por motivos dispares a los actuales. Inicialmente descubiertas y caracterizadas por su aplicación en la industria de tintes y pigmentos (la ftalocianina de cobre es ampliamente utilizada como un excelente colorante azul), hoy en día poseen una posición privilegiada como uno de los materiales orgánicos más estudiados de su área. En línea con muchos MOFs y sistemas de características similares, la motivación radica en aplicaciones dentro de la nanotecnología: nanodispositivos, espintrónica, celdas solares, catalizadores.

Desde un punto de vista estructural, estas moléculas poseen cuatro grupos pirrol unidos en un plano, cuya disposición estructural deja lugar para alojar un átomo en su centro simétrico. Las características de dicho átomo definen fuertemente las propiedades electrónicas y magnéticas de la molécula como un todo. Además, las mismas tienen la cualidad de, bajo ciertos sustratos, autoensamblarse en estructuras altamente regu-

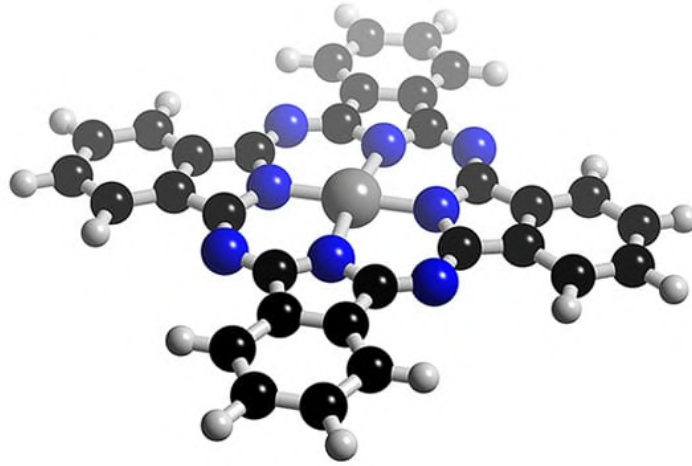


Figura 1.9: Modelo de esferas y barras de las Ftalocianinas metálicas. Los átomos blancos corresponden a hidrógenos, los negros a carbono, los azul brillante a nitrógeno, y el átomo central es un ion metálico.

lables. Adicionalmente, en los últimos años se han producido avances en el control del crecimiento de dichas moléculas[43, 44] hasta el punto de poder manipular el crecimiento autoensamblado con una precisión de capa a capa.

Al autoensamblarse sobre un sustrato apropiado, su relación de aspecto se vuelve mucho más relevante. Las ftalocianinas suelen depositarse formando estructuras apiladas con respecto al plano molecular. Si fijamos como centro de dicha molécula el ion metálico, la distancia entre estos en el plano es seis veces mayor que entre iones apilados uno encima de otro. Ahora, si tomamos en cuenta que muchas ftalocianinas poseen iones magnéticos, estos pueden interactuar entre ellos, y dicha interacción será altamente dependiente de la distancia. Por consiguiente, podemos asumir que la interacción entre iones en el plano molecular será mucho menor que entre iones apilados verticalmente. Esto nos permite entender que las ftalocianinas autoensambladas en un sustrato forman un sistema cuasi unidimensional magnético. Esta capacidad de formar estructuras apiladas con propiedades magnéticas definidas, junto con la posibilidad de manipular tanto los aspectos magnéticos como electrónicos de cada molécula, sumado a la influencia del sustrato y el control sobre el espesor del crecimiento, posiciona a las ftalocianinas como un material funcionalizable excepcional.

Entre la variedad de ftalocianinas que se han estudiado (definidas por el átomo que se ubica en su centro), las más investigadas han sido las de manganeso (MnPc), cobalto (CoPc), níquel (NiPc), cobre (CuPc) y hierro (FePc). En el área del magnetismo y la

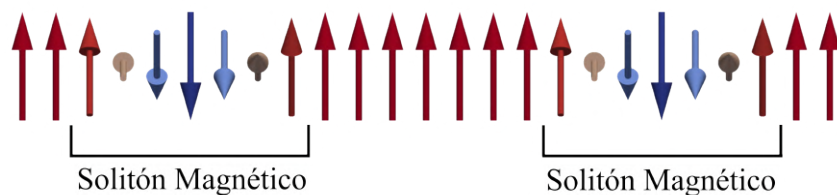


Figura 1.10: Formación de un solitón en una cadena ferromagnética 1D. Los solitones son del tipo  $2\pi$ .

espintrónica, esta última se ha posicionado en un lugar particular. La molécula de FePc, cuyo espín es  $S = 1$ , existe tanto en fase gas como en diversas fases sólidas. Por el lado de la fase gas, más de tres décadas de estudios sistemáticos sobre ella no han logrado dilucidar completamente su estado fundamental[45]. En cuanto a los cristales de dicha molécula, algunos aspectos están más claros. Estructuralmente, la fase en la que se encuentra la ftalocianina modifica significativamente sus propiedades magnéticas, siendo la fase alfa ferromagnética, mientras que la fase beta es paramagnética. Sin embargo, hay cierta discusión con respecto a su estado fundamental electrónico.

Históricamente, Evangelisti et al.[46] en 2002 fueron los primeros en abordar el estudio del magnetismo de este sistema en su fase sólida desde una perspectiva integral. En dicho trabajo estudiaron los aspectos magnéticos de polvos de FePc, específicamente cómo se comportaba la magnetización del sistema en función del campo magnético. Aunque las moléculas de FePc poseen espín  $S = 1$ , y por lo tanto su magnetización debería ser cercana a  $2g\mu_B$ , encontraron que incluso con campos de hasta 20 Tesla el sistema no alcanzaba la saturación magnética. Esto fue entendido en base a que dichos polvos tenían un arreglo geométrico del tipo 'espina de pez' (ver figura 4.1), donde cada subred estaba inclinada respecto a su vecina. Sin embargo, en 2019, Wu et al.[47] estudiaron no solo esta fase, sino también la fase láminas delgadas, que tiene un arreglo tipo 'pila de ladrillos' (y por lo tanto, el argumento geométrico no aplicaría), y observaron que la magnetización tampoco llegaba a saturarse, obteniendo resultados similares a los de Evangelisti. Esto indicó que dicha no saturación de la magnetización requería una explicación más amplia que la geométrica.

Por otro lado, Wu et al. interpretaron los experimentos de susceptibilidad magnética en términos de solitones magnéticos. Un solitón es una excitación localizada que viaja sin deformarse, y aunque esta interpretación era atractiva, planteaba varias interrogantes. Por ejemplo, el modelo sugería que los solitones deberían manifestarse a temperaturas mucho mayores que la temperatura de transición, del lado del desorden. Además, existía una dispersión considerable en los modelos propuestos para describir las cadenas de FePc, así como en los valores de sus parámetros. Este contexto subrayaba la importancia de derivar un modelo desde primeros principios, que no solo permitiera una descripción más robusta del sistema, sino que también sirviera para explicar de manera coherente los experimentos

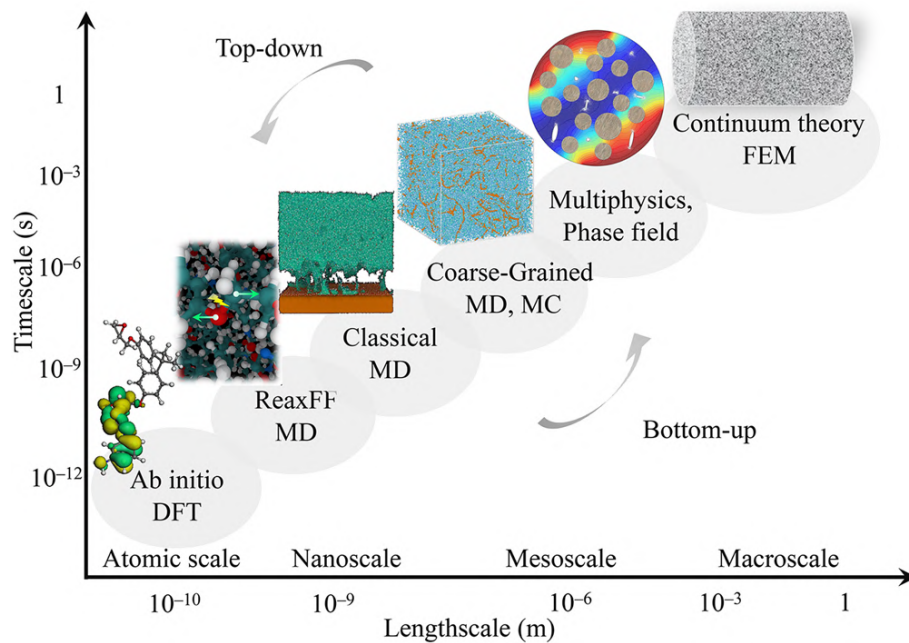
y aclarar las hipótesis aún en debate.

Para obtener una comprensión más completa, en el capítulo 4 estudiaremos la estructura geométrica de las cadenas de FePc utilizando la Teoría del Funcional de la Densidad. Posteriormente, aplicando el método de Mapeo de Energía (Energy Mapping en inglés) [48], estudiaremos un modelo magnético de espines para las cadenas unidimensionales de FePc. Dicho modelo incluirá un término de intercambio anisotrópico, junto con términos de anisotropía magnética de ion aislado. El objetivo de este enfoque es, mediante el cálculo de distintas configuraciones magnéticas a través de DFT, obtener los parámetros que conforman el modelo. Luego, mediante simulaciones de Monte Carlo clásicas, estudiaremos el magnetismo del sistema y sus posibles excitaciones magnéticas, con el fin de abordar y mejorar el entendimiento de las problemáticas mencionadas anteriormente.



# Capítulo 2

## Metodología



---

En este Capítulo se encuentran las distintas metodologías de cálculo implementadas a lo largo de la tesis. Primero desarrollaremos el marco conceptual y matemático de la Teoría del funcional de la densidad, en conjunto con métodos que mejoran o expanden la capacidad predictiva de la misma (como DFT+U, inclusión de acople espín orbita, funcionales híbridos, entre otros). Por otro lado, desarrollaremos de manera introductoria el método de Monte Carlo clásico utilizado para estudiar, sobre la base a un modelo, las excitaciones del mismo.

---

## 2.1. El problema de muchos cuerpos y la aproximación de Born-Oppenheimer

Los materiales están formados por electrones y núcleos. Sin embargo, la gran mayoría de las propiedades de los mismos están determinadas por su estructura electrónica. Para describir dicha estructura, uno debe resolver cómo un gran número de electrones interactúan entre sí mediante la mecánica cuántica. Para ello, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger de muchos cuerpos:

$$\hat{H}\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots), \quad (2.1)$$

donde  $\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots)$  es una función de onda que depende de las posiciones de los electrones  $r_i$  y de los núcleos  $R_I$ . En otras palabras,  $\Psi$  contiene toda la información sobre el sistema bajo estudio. Además,  $E$  es la energía del sistema descrito por  $\Psi$  y  $\hat{H}$  representa el hamiltoniano del sistema interactuante, que puede ser expresado como:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{i,I} \frac{Z_I e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_I|} + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{Z_I Z_J e^2}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|}. \quad (2.2)$$

Aquí,  $m_e$  y  $M_I$  son la masa del  $i$ -ésimo electrón y del  $I$ -ésimo núcleo, respectivamente.  $Z_I$  es el número atómico del  $I$ -ésimo átomo. Los dos primeros términos en la ecuación representan la energía cinética de los electrones y de los núcleos. Las siguientes tres partes describen la interacción coulombiana entre todos los constituyentes del problema: electrón-electrón, electrón-núcleo y núcleo-núcleo, respectivamente.

Aunque esta ecuación describe la dinámica completa del sistema, su solución analítica sólo es obtenible para sistemas extremadamente simples, como el átomo de hidrógeno o la molécula de hidrógeno. Para extender su aplicabilidad a sistemas más complejos, se deben hacer aproximaciones. Una de las más fundamentales es la *aproximación de Born-Oppenheimer (BOA)*[49], que se basa en la gran diferencia de masas entre los núcleos y los electrones (por ejemplo, la masa del protón es aproximadamente 1836 veces mayor que la del electrón). Esta diferencia de masas nos permite considerar que los núcleos se mueven mucho más lentamente que los electrones. Como resultado, podemos asumir que los electrones responden de manera instantánea al movimiento de los núcleos, lo que permite desacoplar la dinámica electrónica de la dinámica nuclear.

La clave de la aproximación de Born-Oppenheimer es la diferencia de velocidades entre los electrones y los núcleos debido a sus diferencias de masa. Los núcleos, al ser mucho más pesados, se mueven de forma mucho más lenta en comparación con los electrones. Esto nos permite tratar las coordenadas nucleares como prácticamente estáticas cuando resolvemos la ecuación de Schrödinger para los electrones. En este esquema, la función de

onda total del sistema se puede factorizar en una parte electrónica y una parte nuclear:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) = \chi_n(R_1, R_2, \dots)\psi_n(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots), \quad (2.3)$$

donde  $\chi_n(R_1, R_2, \dots)$  representa la función de onda de los núcleos, y  $\psi_n(r_1, r_2, \dots; R_1, R_2, \dots)$  es la función de onda de los electrones, que depende de las posiciones electrónicas, mientras que las coordenadas nucleares aparecen como parámetros.

Una vez que hemos aplicado la BOA, podemos reducir el problema a un problema puramente electrónico. El Hamiltoniano electrónico efectivo  $\hat{H}_e$  describe la dinámica de los electrones, donde las coordenadas de los núcleos sólo entran como parámetros:

$$\hat{H}_e\psi_n(\{r\}; \{R\}) = E_n(\{R\})\psi_n(\{r\}; \{R\}), \quad (2.4)$$

donde  $\hat{H}_e$  es el Hamiltoniano efectivo electrónico que incluye los términos de energía cinética electrónica, la interacción entre electrones, y la interacción entre electrones y núcleos, pero ignora la energía cinética de los núcleos así como la interacción entre ellos.

De esta manera, la aproximación de Born-Oppenheimer simplifica enormemente el problema de muchos cuerpos, permitiéndonos concentrar la resolución en el problema electrónico, mientras que las coordenadas nucleares se consideran fijas o variando de manera más lenta, ajustándose posteriormente a los resultados electrónicos.

## 2.2. Conceptos fundamentales de la Teoría del Funcional Densidad

El principio fundamental que hace a la teoría del funcional densidad (DFT en sus siglas en inglés) tan poderosa en principio, es que cualquier propiedad de un sistema de muchos cuerpos interactuante puede verse como un funcional de la densidad electrónica del estado fundamental del mismo. ¿Qué queremos decir con esto? que hay una función escalar de la posición  $n_0(r)$ , que, en principio, determina toda la información en las funciones de onda de muchos cuerpos para el estado fundamental y además, todos los estados excitados. Las pruebas de existencia para tales funcionales (en forma de teoremas), dadas en los trabajos originales de Hohenberg y Kohn [50] y de Mermin[14], son realmente simples. Sin embargo, no nos proporcionan ninguna guía para construir los funcionales, y no se conocen funcionales exactos para ningún sistema con más de un electrón. Es por esto que DFT sería una técnica de muy difícil implementación práctica si no fuera por el *ansatz* realizado por Kohn y Sham[51], lo cual ha proporcionado una manera de crear funcionales aproximados pero muy útiles para obtener el estado fundamental de sistemas reales con muchos electrones. El tópico de esta sección es entender cómo DFT funciona como una metodología para sistemas de muchos cuerpos; más tarde describiremos el *ansatz*

de Kohn-Sham que reemplaza el problema de interacción con un problema de partículas independientes auxiliar con todos los efectos del sistema original.

Es importante destacar, antes de sumergirnos en el formalismo que muestra como funciona DFT, ciertos aspectos generales:

- DFT es, en sus bases, una teoría para los sistemas de muchos cuerpos con correlación.
- Como tal, la misma se ha convertido en la herramienta principal para el cálculo de estructura electrónica y propiedades relacionadas en el área de materia condensada y otras. Más aún, se ha convertido en una teoría que describe de manera satisfactoria muchos estudios cuantitativos de moléculas y sistemas finitos.
- Sin embargo, no todo es color de rosas. Como veremos próximamente, la misma posee limitaciones en un aspecto práctico al implementarla. Por suerte, a medida que avanzan los años, algunas de estas limitaciones se han ido subsanando en cierto nivel.

### 2.2.1. Teoremas de Hohenberg-Kohn

Los teoremas de Hohenberg-Kohn son uno de los pilares fundamentales de DFT. Por sus aportes a la teoría, Kohn recibió el premio nobel de química en 1998. El enfoque de Hohenberg y Kohn fue el de formular a DFT como una *Teoría exacta de sistemas de muchos cuerpos*. Esta formulación aplica a cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo  $V_{\text{ext}}(r)$ , incluyendo cualquier problema de electrones y núcleos fijos, donde el hamiltoniano se puede escribir como

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i V_{\text{ext}}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}. \quad (2.5)$$

Aquí presentamos los teoremas y sus demostraciones, además de sus consecuencias. Las relaciones establecidas por Hohenberg y Kohn se ilustran en la figura 2.1 y pueden resumirse de la siguiente manera:

- **Teorema I:** Para cualquier sistema de partículas interactuantes en un potencial externo  $V_{\text{ext}}(r)$ , el potencial  $V_{\text{ext}}(r)$  se determina de manera única, excepto por una constante, mediante la densidad de partículas en el estado fundamental  $n_0(r)$ .
- **Corolario I:** Dado que el hamiltoniano está completamente determinado, salvo por un shift constante de la energía, se deduce que las funciones de onda de muchos cuerpos para todos los estados (fundamental y excitados) están determinadas. *Por lo tanto, todas las propiedades del sistema están completamente determinadas dado sólo la densidad del estado fundamental  $n_0(r)$ .*
- **Teorema II:** *Se puede definir un funcional universal para la energía  $E[n]$  en términos de la densidad  $n(r)$ , válido para cualquier potencial externo  $V_{\text{ext}}(r)$ . Para cual-*

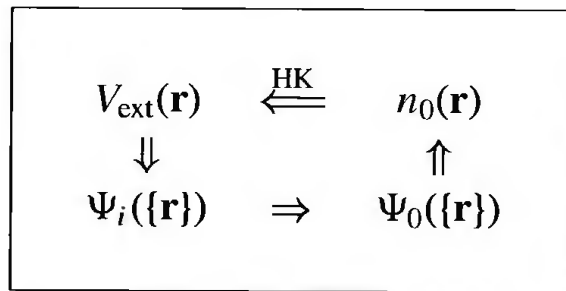


Figura 2.1: Representación esquemática del teorema de Hohenberg-Kohn. Las flechas más pequeñas denotan la solución usual de la ecuación de Schrödinger, donde el potencial  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  determina todos los estados del sistema  $\Psi_i(\{\mathbf{r}\})$ , incluyendo el estado fundamental  $\Psi_0(\{\mathbf{r}\})$  y la densidad del estado fundamental  $n_0(\mathbf{r})$ . La flecha larga etiquetada como "HK" denota el teorema de Hohenberg-Kohn, que completa el ciclo.

*quier  $V_{\text{ext}}(r)$  particular, la energía del estado fundamental del sistema minimiza este funcional, y la densidad  $n(r)$  que minimiza el funcional es la densidad (exacta) del estado fundamental  $n_0(r)$ .*

- **Corolario II:** El funcional  $E[n]$  por sí solo es suficiente para determinar la energía y la densidad exactas del estado fundamental. En general, los estados excitados de los electrones deben determinarse por otros medios. No obstante, el trabajo de Mermin[14] muestra que las propiedades de equilibrio térmico, como el calor específico, se determinan directamente mediante el funcional de la energía libre de la densidad.

Las demostraciones a los teoremas no presentan mucha dificultad y pueden ser consultadas en la referencia [52]. Antes de terminar esta sección, introducimos ciertas generalizaciones (solo a modo de comentario) a los teoremas mencionados.

Los teoremas de Hohenberg y Kohn para el estado fundamental se pueden extender para temperatura finita, utilizando la distribución térmica de equilibrio. Esto se hace construyendo la densidad correspondiente al conjunto térmico. Para cada una de las conclusiones de Hohenberg y Kohn para el estado fundamental, existe un argumento correspondiente para un sistema en equilibrio térmico, como mostró Mermin [14] poco después del artículo de Hohenberg-Kohn.

El teorema de Mermin conduce a conclusiones aún más poderosas que los teoremas de Hohenberg-Kohn, es decir, no solo la energía, sino también la entropía, la capacidad calorífica, entre otros, son funcionales de la densidad de equilibrio del sistema de muchas partículas interactuantes.

### 2.2.2. Formalismo de Kohn Sham

El enfoque de Kohn-Sham consiste en reemplazar el complejo sistema de muchos cuerpos interactuantes que obedece el hamiltoniano 2.2 con un sistema auxiliar diferente que

puede resolverse más fácilmente. Dado que no existe una "guía" única para elegir el sistema auxiliar más simple, este es un *ansatz* que replantea los problemas. El *ansatz* de Kohn y Sham asume que la densidad del estado fundamental del sistema original interactuante es igual a la de algún sistema no interactuante que elijamos. Esto lleva a ecuaciones de partículas independientes para el sistema no interactuante que pueden considerarse exactamente solubles (en la práctica mediante métodos numéricos aproximados) con todos los términos complejos de muchos cuerpos incorporados en un *funcional de correlación e intercambio* de la densidad. Al resolver las ecuaciones, uno encuentra la densidad y la energía del estado fundamental del sistema original interactuante con una precisión limitada únicamente por las aproximaciones en el funcional de correlación e intercambio que definimos. De hecho, el enfoque de Kohn-Sham ha llevado a aproximaciones muy útiles que ahora son la base de la mayoría de los cálculos que intentan hacer predicciones "de primeros principios" (o comúnmente llamados *ab initio*) sobre las propiedades de la materia condensada y de grandes sistemas moleculares. La aproximación de densidad local (LDA) o la familia de aproximaciones de gradiente generalizado (GGAs), descritas en la próxima sección, son notablemente precisas, especialmente para sistemas con banda ancha, como semiconductores del grupo II-V, metales con enlaces tipo *SP* (como sodio o aluminio), aislantes como el diamante, entre otros (ahondaremos sobre estos funcionales en las próximas secciones).

Introducimos el *ansatz* de Kohn-Sham, el cual está basado en dos suposiciones:

1. La densidad exacta del estado fundamental puede ser representada por la densidad del estado fundamental de un sistema auxiliar de partículas no interactuantes. Esto se llama "*representabilidad por  $V$  no interactuante*"; aunque no existen pruebas rigurosas para sistemas reales de interés, procederemos asumiendo su validez. Esto lleva a la relación de los sistemas actual y auxiliar mostrada en la figura 2.2.
2. Se elige que el hamiltoniano auxiliar tenga el término cinético usual y un potencial efectivo local  $V_{\text{ef}}^{\sigma}(\mathbf{r})$  actuando sobre un electrón de espín  $\sigma$  en el punto  $\mathbf{r}$ . La forma local no es esencial, pero es una simplificación extremadamente útil que a menudo se toma como característica definitoria del enfoque de Kohn-Sham. Al igual que en la subsección anterior, asumimos que el potencial externo  $V_{\text{ext}}$  es independiente del espín; sin embargo, excepto en los casos en que sean simétricos en espín, el potencial efectivo auxiliar  $V_{\text{ef}}^{\sigma}(\mathbf{r})$  debe depender del espín para dar la densidad correcta para cada uno.

A fines prácticos, los cálculos se realizan en el sistema auxiliar de partículas independientes definido por el hamiltoniano auxiliar (usando unidades atómicas de Hartree  $\hbar = m_e = e = 4\pi/\epsilon_0 = 1$  para una ecuación más limpia)

$$\hat{H}_{\text{aux}} = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V^{\sigma}(\mathbf{r}). \quad (2.6)$$

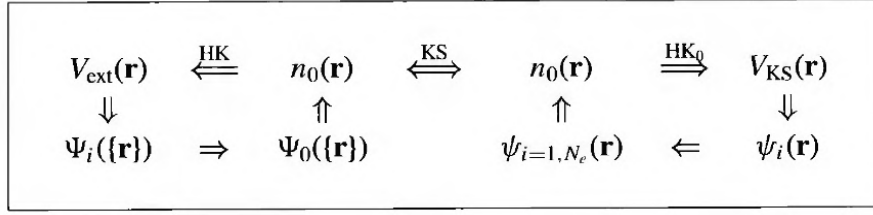


Figura 2.2: Representación esquemática del *ansatz* de Kohn-Sham, comparar con la figura 2.1. La notación  $HK_0$  denota el teorema de Hohenberg-Kohn aplicado al problema no interactuante. La flecha etiquetada como KS proporciona la conexión en ambas direcciones entre los sistemas de muchos cuerpos y de partículas independientes, de modo que las flechas conectan cualquier punto con cualquier otro punto. Por lo tanto, en principio, la solución del problema de Kohn-Sham de partículas independientes determina *todas* las propiedades del sistema de muchos cuerpos completo.

En este punto, la forma de  $V^\sigma(\mathbf{r})$  no está definida y las expresiones deben aplicarse para todo  $V^\sigma(\mathbf{r})$  en algún rango, con el fin de definir funcionales para un rango de densidades. Para un sistema de  $N = N^\uparrow + N^\downarrow$  electrones independientes que obedecen el hamiltoniano 2.6, el estado fundamental tiene un electrón en cada uno de las  $N^\sigma$  orbitales  $\psi_i^\sigma(\mathbf{r})$  con los autovalores de menor energía  $\epsilon_i^\sigma$  del hamiltoniano 2.6. La densidad del sistema auxiliar se calcula de manera usual, tomando la suma del modulo cuadrado de las funciones de onda de cada orbital, para cada espín

$$n(\mathbf{r}) = \sum_{\sigma} n(\mathbf{r}, \sigma) = \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\psi_i^\sigma(\mathbf{r})|^2. \quad (2.7)$$

La energía cinética para el sistema de partículas independientes  $T_s$  se da por

$$T_s = -\frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} \langle \psi_i^\sigma | \nabla^2 | \psi_i^\sigma \rangle = \frac{1}{2} \sum_{\sigma} \sum_{i=1}^{N^\sigma} |\nabla \psi_i^\sigma|^2, \quad (2.8)$$

y definimos la energía asociada a la interacción de Coulomb de la densidad de electrones  $n(\mathbf{r})$  interactuando consigo misma (lo que se llama *termino de Hartree* en la bibliografía)

$$E_{\text{Hartree}}[n] = \frac{1}{2} \int d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.9)$$

El enfoque de Kohn-Sham al problema de muchos cuerpos interactuantes es reescribir la expresión de Hohenberg-Kohn para el funcional de energía del estado fundamental dando lugar a la forma

$$E_{\text{KS}} = T_s[n] + \int d\mathbf{r} V_{\text{ext}}(\mathbf{r})n(\mathbf{r}) + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{II} + E_{\text{xc}}[n]. \quad (2.10)$$

Aquí  $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$  es el potencial externo debido a los núcleos y cualquier otro campo externo (suponiendo que es independiente del espín) y  $E_{II}$  es la interacción entre los núcleos. De esta forma, la suma de los términos que involucran  $V_{\text{ext}}$ ,  $E_{\text{Hartree}}$ , y  $E_{II}$  forman un grupo

que esta bien definido (es decir, podemos conocerlo bien). La energía cinética  $T_s$  se da explícitamente como un funcional de los orbitales. Sin embargo, no olvidemos que  $T_s$ , para cada espín  $\sigma$ , debe ser un funcional único de la densidad  $n(\mathbf{r}, \sigma)$ . Esto nos deja, si miramos la ecuación 2.10, con el termino  $E_{xc}$  que posee todos los efectos many body asociados al intercambio y correlación. Este termino lo llamamos *energía de intercambio-correlación*.

Ahora, la solución del sistema auxiliar de Kohn-Sham para el estado fundamental puede verse como el problema de minimizar el mismo con respecto a la densidad  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  o al potencial efectivo  $V_{\text{ef}}^\sigma(\mathbf{r})$ . Dado que  $T_s$ (2.8) se expresa explícitamente como un funcional de los orbitales pero todos los demás términos se consideran funcionales de la densidad, uno puede variar las funciones de onda y usar la regla de la cadena para derivar la ecuación variacional

$$\frac{\delta E_{\text{KS}}}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} + \left[ \frac{\delta E_{\text{ext}}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} \right] \frac{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = 0, \quad (2.11)$$

sin olvidar que las funciones de onda deben ser ortogonales

$$\langle \psi_i^\sigma | \psi_j^{\sigma'} \rangle = \delta_{ij} \delta_{\sigma\sigma'}. \quad (2.12)$$

Si usamos las expresiones 2.7 y 2.8 para  $n^\sigma(\mathbf{r})$  y  $T_s$ , podemos obtener

$$\frac{\delta T_s}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = -\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_i^\sigma(\mathbf{r}); \quad \frac{\delta n^\sigma(\mathbf{r})}{\delta \psi_i^{\sigma*}(\mathbf{r})} = \psi_i^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

y si además, utilizamos el método de los multiplicadores de Lagrange para manejar las restricciones que deben tener las ecuaciones variacionales, esto lleva a las ecuaciones de Kohn-Sham (que son del tipo de la ecuación de Schrödinger):

$$(\hat{H}_{\text{KS}}^\sigma - \epsilon_i^\sigma) \psi_i^\sigma(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.14)$$

donde  $\epsilon_i$  son los autovalores, y  $\hat{H}_{\text{KS}}$  es el hamiltoniano efectivo (que no debemos olvidar, esta en unidades atómicas de hartree)

$$\hat{H}_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r}) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r}), \quad (2.15)$$

con

$$V_{\text{KS}}^\sigma(\mathbf{r}) = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta n(\mathbf{r}, \sigma)} = V_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + V_{\text{Hartree}}(\mathbf{r}) + V_{xc}^\sigma(\mathbf{r}). \quad (2.16)$$

Las ecuaciones 2.14-2.16 son las bien conocidas ecuaciones de Kohn-Sham, con la densidad resultante  $n(\mathbf{r}, \sigma)$  y la energía total  $E_{\text{KS}}$  dadas por 2.7 y 2.10. Las ecuaciones tienen

la forma de partículas no interactuantes (osea, independientes) con un potencial que debe resolverse de manera auto consistente con la densidad resultante. Estas ecuaciones son independientes de cualquier aproximación al funcional  $E_{xc}[n]$  (ya que no hicimos ninguna hasta ahora), y nos darían la densidad del estado fundamental y la energía para el sistema interactuante, si conociésemos el funcional  $E_{xc}[n]$  de manera exacta. Además, si recordamos los teoremas de Hohenberg-Kohn, la densidad del estado fundamental determina de manera única el potencial (de la energía minimizada, y salvo una constante), por lo que existe un potencial de Kohn-Sham único  $V_{ef}^{\sigma}(\mathbf{r})|_{\min} \equiv V_{KS}^{\sigma}(\mathbf{r})$  asociado con cualquier sistema de electrones interactuantes.

Haciendo un resumen de lo discutido en las últimas páginas, podemos ver la genialidad de la metodología implementada por Kohn-Sham. Por un lado, separamos de manera explícita la energía cinética y los términos de hartree que son de largo alcance, dejando por otro lado el funcional de intercambio correlación  $E_{xc}[n]$ . Este último puede ser aproximado en función de la densidad electrónica (de manera local o semi-local), metodologías que ahondaremos en las próximas páginas.

### 2.2.3. Funcionales de Intercambio - Correlación

Como vimos en la subsección anterior, la cantidad *crucial* en el abordaje de Kohn-Sham es la energía de Intercambio-Correlación, la cual expresamos como un funcional de la densidad  $E_{xc}[n]$ . Aquí hablaremos de algunas aproximaciones prácticas (entre ellas las utilizadas en esta tesis) de este funcional. Haremos foco principalmente en LSDA (por sus siglas en inglés, Local Spin Density Aproximation) y GGA (Generalized-Gradient Aproximations).

Ya en su artículo seminal, Kohn y Sham señalaron que los sólidos se pueden describir muy bien utilizando el gas de electrones homogéneo. En ese límite, es sabido que los efectos de intercambio y correlación son de carácter local, y por lo tanto ellos propusieron la LDA original (o más generalmente la aproximación de densidad local de espín (LSDA)), en la cual la energía de intercambio-correlación es simplemente una integral sobre todo el espacio con la densidad de energía de intercambio-correlación en cada punto del espacio asumida como la misma que en un gas de electrones homogéneo con esa densidad,

$$E_{xc}^{\text{LSDA}}[n^{\uparrow}, n^{\downarrow}] = \int d^3r n(r) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n^{\uparrow}(r), n^{\downarrow}(r)) \quad (2.17)$$

$$= \int d^3r n(r) [\epsilon_x^{\text{hom}}(n^{\uparrow}(r), n^{\downarrow}(r)) + \epsilon_c^{\text{hom}}(n^{\uparrow}(r), n^{\downarrow}(r))]. \quad (2.18)$$

Vale aclarar que aquí asumimos que el eje de cuantización del espín es el mismo en todos los puntos del espacio (lo cual es generalizable). La LSDA se puede formular en términos de dos densidades de espín  $n^{\uparrow}(\mathbf{r})$  y  $n^{\downarrow}(\mathbf{r})$ , o la densidad total  $n(\mathbf{r})$  y la polarización fraccional

de espín  $\zeta(\mathbf{r})$  definida como

$$\zeta(\mathbf{r}) = \frac{n^\uparrow(\mathbf{r}) - n^\downarrow(\mathbf{r})}{n(\mathbf{r})}. \quad (2.19)$$

La LSDA (haciendo una generalización a espines colineales) es la aproximación local más general. Para sistemas sin polarización de espín, la LDA se encuentra simplemente estableciendo  $n^\uparrow(\mathbf{r}) = n^\downarrow(\mathbf{r}) = n(\mathbf{r})/2$ .

Una vez que hicimos uso del *ansatz* local de la LSDA, entonces todo lo que sigue es estándar. Dado que el funcional  $E_{xc}[n^\uparrow, n^\downarrow]$  es universal, se puede deducir que es exactamente el mismo que para el gas de electrones homogéneo. La única información necesaria es la energía de intercambio-correlación del gas homogéneo como una función de la densidad; la energía de intercambio del gas homogéneo se da mediante una forma analítica simple y la energía de correlación se ha calculado con precisión usando métodos Monte Carlo[53].

La justificación física que nos dice por que la LSDA funciona bien es que, para las densidades típicas de los sólidos, el rango de los efectos de intercambio y correlación es de corto alcance. Sin embargo, esto no está justificado mediante una expansión formal alrededor de un parámetro pequeño, y uno debe probar el grado en que esta aproximación funciona mediante aplicaciones reales (es decir, comparando con los experimentos que tan bien funciona). En general uno espera que sea mejor para sólidos que son bien descritos por un gas homogéneo de electrones (como un metal de electrones casi libres) y peor para casos muy inhomogéneos como los átomos donde la densidad debe ir continuamente a cero fuera del átomo.

Entre las fallas más obvias está el término espurio de auto-interacción. En la aproximación de Hartree-Fock, el término no físico de auto-interacción en la interacción de Hartree se cancela exactamente con la interacción de intercambio no local. Sin embargo en LSDA, para el intercambio, la cancelación es solo aproximada y permanecen términos espurios de auto-interacción que son despreciables en el gas homogéneo pero grandes en sistemas confinados como los átomos o moléculas. No obstante, incluso en casos muy inhomogéneos, la LSDA funciona notablemente bien. Las falencias asociadas a LSDA no eclipsan su relevancia histórica. Por un lado demostró ser muy efectiva para encarar y resolver muchas problemáticas a un costo computacional muy bajo. Por otro, su éxito dio lugar a la generación de una gran familia de funcionales de amplia relevancia hoy en día.

El éxito de la LSDA ha llevado al desarrollo de varias **aproximaciones de gradiente generalizado (GGAs)** con una mejora notable sobre la LSDA en muchos casos. Los GGAs, que al día de hoy se utilizan ampliamente, proporcionan la precisión requerida para que la teoría del funcional de la densidad sea adoptada ampliamente por la comunidad de simulación de materiales.

El primer paso más allá de la aproximación local es un funcional de la magnitud del

gradiente de la densidad  $|\nabla n^\sigma|$  así como del valor  $n$  en cada punto. Tal *expansión de gradiente* fue sugerida también en el trabajo original de Kohn y Sham.

El término *expansión de gradiente generalizada* denota una variedad de formas propuestas para funciones que modifican el comportamiento en grandes gradientes de tal manera que se preserven las propiedades deseadas. Es conveniente [54] definir el funcional como una forma generalizada de la ecuación 2.18,

$$\begin{aligned} E_{xc}^{\text{GGA}}[n^\uparrow, n^\downarrow] &= \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots) \\ &\equiv \int d^3r n(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n) F_{xc}(n^\uparrow, n^\downarrow, |\nabla n^\uparrow|, |\nabla n^\downarrow|, \dots), \end{aligned} \quad (2.20)$$

donde  $F_{xc}$  es adimensional y  $\epsilon_{xc}^{\text{hom}}(n)$  es la energía de intercambio del gas sin polarización. Para el intercambio, se puede mostrar que existe una "relación de escalado de espín"

$$E_x[n^\uparrow, n^\downarrow] = \frac{1}{2} [E_x[2n^\uparrow] + E_x[2n^\downarrow]], \quad (2.21)$$

donde  $E_x[n]$  es la energía de intercambio para un sistema no polarizado de densidad  $n(\mathbf{r})$ . Por lo tanto, para el intercambio necesitamos considerar solo  $F_x(n, |\nabla n|)$  no polarizado en espín.

Ahora, se han propuesto numerosas formas para  $F_x(n, s)$ . Entre ellas, tenemos tres que han sido ampliamente relevantes: Becke (B88) [55], Perdew y Wang ([56]) [57], y Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [58]. La propuesta de Perdew, Burke y Ernzerhof (llamada PBE en el ambiente de las simulaciones DFT) es la forma del funcional más ampliamente utilizada hasta ahora, con numerosas ampliaciones que proponen resolver problemáticas que mejoran la precisión del mismo.<sup>1</sup>

Habiendo introducido los teoremas de Hohenberg-Kohn, el Ansatz de Kohn-Sham y los dos funcionales que hacen posible la utilización de DFT como una herramienta fiable, tenemos el set de herramientas mínimo y necesario para encarar el estudio de las propiedades electrónicas de un gran número de sistemas. Sin embargo, hay cierta fenomenología presente en la materia condensada que no es descripta con un grado de precisión suficiente por DFT. Para subsanar estas falencias, las introduciremos en la próxima sección distintas herramientas adicionales.

## 2.2.4. PseudoPotenciales

Al simular un sistema de electrones con DFT, podemos clasificar a estos en dos grupos. Electrones de núcleo o "Core" y electrones de valencia. Cuando realizamos un cálculo "all

<sup>1</sup>Para poner en contexto la relevancia del trabajo de PBE, el trabajo [58] es el paper más citado en física hasta el día de hoy.

electron”, queremos decir que estamos considerando a ambos grupos de manera equivalente. En DFT, es normal asumir que los electrones del Core no aportaran a la formación de enlaces químicos del sistema de interés, y estarán ”congelados”.

Las funciones de onda all electron para los electrones de valencia muestran rápidas oscilaciones en la región del núcleo para satisfacer la restricción de ortogonalidad necesaria. No resulta práctico representar dichas funciones mediante ondas planas, ya que el tamaño del conjunto de bases sería muy grande y por lo tanto prohibitivo computacionalmente. La aproximación de pseudopotencial sustituye los electrones del núcleo y el potencial de Coulomb por un pseudopotencial más débil que actúa sobre un conjunto de pseudo funciones de onda. Este potencial puede representarse con sólo un pequeño número de coeficientes de Fourier. Idealmente, las pseudo funciones de onda no deberían tener nodos dentro de las regiones centrales, por lo que sólo requieren un pequeño conjunto de bases. Una representación esquemática de esto puede verse en la figura 2.3. Tradicionalmente, los pseudo potenciales se construyen para reproducir fielmente las propiedades de dispersión del potencial iónico completo. El desplazamiento de fase producido por el núcleo iónico es diferente para cada componente de momento angular (s, p, d, etc.) de la función de onda de valencia. Por lo tanto, la dispersión del pseudopotencial debe depender del momento angular.

Dentro de la familia de pseudo potenciales, existen dos de mayor importancia. Primero, tenemos los pseudopotenciales que conservan la norma (Norm-Conserving Pseudopotentials)[59]. Estos se construyen para cumplir dos condiciones:

1. Dentro de un radio de corte  $r_c$  ( $R_{CUTOFF}$  en la figura 2.3), la norma de cada pseudo función de onda debe ser idéntica a su correspondiente función de onda all-electron.

$$\int_{r < r_c} d^3r \phi_{\mathbf{R},i}(\mathbf{r})\phi_{\mathbf{R},j}(\mathbf{r}) = \int_{r < r_c} d^3r \tilde{\phi}_{\mathbf{R},i}(\mathbf{r})\tilde{\phi}_{\mathbf{R},j}(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

donde  $\phi_{\mathbf{R},i}$  y  $\tilde{\phi}_{\mathbf{R},i}$  son los estados de referencia de todos los electrones y pseudo para el pseudopotencial en el átomo  $\mathbf{R}$

2. Las funciones de onda all electron y pseudo son idénticas fuera del radio de corte  $r_c$ .

El segundo tipo de pseudopotencial utilizado ampliamente son los llamados pseudopotenciales ultrasuaves, o ”Ultrasoft Pseudopotentials”. Estos se caracterizan por relajar la restricción sobre la conservación de la norma, para reducir el tamaño de la base aun más que en el caso anterior, pero introduciendo un problema de autovalores más complejo de resolver [60].

Otro enfoque utilizado en los cálculos de DFT (y utilizado como metodología estándar en esta tesis) es el Método de Ondas Planas Aumentadas y Proyectores (PAW, por sus siglas en inglés). Este método combina la precisión de los cálculos all-electron con la eficiencia de los pseudopotenciales.

El método PAW, introducido por Peter E. Blöchl en 1994, se basa en la idea de transformar las funciones de onda de los electrones de valencia en una representación que sea más adecuada para las simulaciones numéricas. Al igual que en el enfoque de pseudopotenciales, PAW divide los electrones en dos grupos: los electrones de núcleo y los electrones de valencia. Sin embargo, a diferencia de los pseudopotenciales tradicionales, PAW no elimina completamente los efectos de los electrones de núcleo, sino que los trata de manera más precisa mediante una transformación lineal.

La idea central del método PAW es que la función de onda de un electrón puede ser descrita como una suma de una función de onda suavizada (pseudo) y una serie de funciones de corrección localizadas cerca de los núcleos. Matemáticamente, esto se expresa como:

$$\Psi = \tilde{\Psi} + \sum_i (\Psi_i - \tilde{\Psi}_i), \quad (2.23)$$

donde  $\Psi$  es la función de onda total,  $\tilde{\Psi}$  es la función de onda pseudo, y  $\Psi_i$  y  $\tilde{\Psi}_i$  son las funciones de corrección all-electron y pseudo, respectivamente.

En el método PAW, la función de onda pseudo  $\tilde{\Psi}$  se elige de tal manera que sea suave y fácil de representar con un número reducido de coeficientes de Fourier. Las funciones de corrección  $\Psi_i$  y  $\tilde{\Psi}_i$  se construyen para asegurar que la función de onda total  $\Psi$  sea exacta en las proximidades de los núcleos, donde las funciones de onda all-electron muestran rápidas oscilaciones. El hamiltoniano PAW se puede escribir como

$$\hat{H}_{\text{PAW}} = \hat{T} + \hat{V}_{\text{eff}} + \sum_i \left( \hat{H}_i - \hat{H}_{\text{pseudo},i} \right), \quad (2.24)$$

donde  $\hat{T}$  es el operador cinético,  $\hat{V}_{\text{eff}}$  es el potencial efectivo,  $\hat{H}_i$  es el hamiltoniano de all-electron, y  $\hat{H}_{\text{pseudo},i}$  es el hamiltoniano pseudo.

Este enfoque permite calcular propiedades electrónicas con alta precisión, comparable a los cálculos de todos los electrones, pero con una eficiencia computacional similar a la de los pseudopotenciales. Además, el método PAW es particularmente efectivo para tratar sistemas con metales de transición y elementos del grupo de los lantánidos.

### 2.2.5. Teorema de Bloch y Celdas periódicas

El teorema de Bloch[62] es una herramienta clave para tratar sistemas periódicos, como los cristales. Este teorema permite expresar las funciones de onda de los electrones en un sólido de forma que se adapten a la periodicidad del potencial de los átomos en la red cristalina. Esta periodicidad facilita la resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham, ya que reduce el problema a la primera zona de Brillouin, permitiendo el uso eficiente de bases de ondas planas.

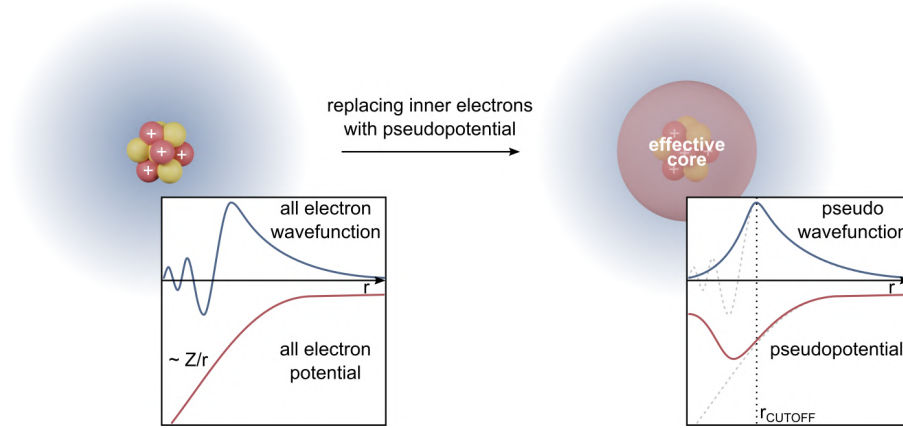


Figura 2.3: Ilustración pictórica de cómo la función de onda y el potencial del sistema son reemplazados por una pseudo-función de onda y un pseudopotencial hasta un valor de corte. Imagen tomada de ref. [61].

Los cristales se forman repitiendo periódicamente, en la tres direcciones, los vectores de la celda unidad  $\mathbf{R}_1$ ,  $\mathbf{R}_2$  y  $\mathbf{R}_3$ . Como resultado, el potencial efectivo  $V_{\text{eff}}$  que actúa sobre los electrones debe ser periódico con respecto a la red:

$$V_{\text{eff}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V_{\text{eff}}(\mathbf{r}). \quad (2.25)$$

El teorema de Bloch establece que las autofunciones  $\psi$  de un Hamiltoniano con un potencial periódico pueden escribirse como el producto de una onda plana y una función  $u(\mathbf{r})$ , que posee la misma periodicidad que la red cristalina:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{nk}(\mathbf{r}), \quad (2.26)$$

donde  $\mathbf{k}$  es el vector de onda en la primera zona de Brillouin de la red recíproca, y  $n$  es un índice de banda que corresponde a las diferentes soluciones para un valor dado de  $\mathbf{k}$ . La función  $u_{nk}(\mathbf{r})$  respeta la periodicidad de la red, es decir:

$$u_{nk}(\mathbf{r}) = u_{nk}(\mathbf{r} + \mathbf{R}). \quad (2.27)$$

Esta formulación permite expandir las funciones de onda  $\psi_{nk}(\mathbf{r})$  usando una base de ondas planas, lo que simplifica los cálculos en DFT:

$$\psi_{nk}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\mathbf{G}} c_{nk}(\mathbf{G}) e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}}, \quad (2.28)$$

donde  $V$  es el volumen de la celda,  $c_{nk}(\mathbf{G})$  son los coeficientes, y  $\mathbf{G}$  son los vectores de la red recíproca. Esta expansión (muy poderosa en general) es particularmente útil en DFT, ya que permite abordar el problema electrónico de cristales complejos con una base que respeta la simetría y periodicidad del sistema, optimizando así los cálculos de propiedades electrónicas.

## 2.3. Más allá de DFT estándar

Como mencionamos en la sección anterior, cierta fenomenología de interés no logra ser descrita con las técnicas DFT estándar (ya sea por que no esta incorporada en la teoría per se, o la misma falla en esos casos). En esta sección introduciremos brevemente algunas de estas metodologías que han sido utilizadas en esta Tesis.

### 2.3.1. Funcionales dependientes del orbital: SIC y DFT+U

El problema de más larga data en la metodología desarrollada por Kohn-Sham es que no se ha encontrado una manera sistemática de mejorar los funcionales para describir el intercambio y correlación. Los problemas son más graves en materiales en los que los electrones tienden a estar más localizados e interactúan fuertemente, como los óxidos de metales de transición y los elementos y compuestos que poseen tierras raras. Estos sistemas exhiben fenómenos asociados con la correlación fuerte, como transiciones metal-aislante, comportamiento de fermiones pesados y superconductividad de alta temperatura. Se han desarrollado varios métodos extender la precisión de ciertos funcionales e incorporar efectos importantes desde un punto de vista físico. Dos de estos son SIC y LDA+U (o GGA+U).

”SIC” (en ingles, Self Interaction Correction), denota métodos que usan funcionales aproximados y añaden ”correcciones de auto-interacción” para intentar corregir la auto-interacción no física en muchos funcionales para intercambio y correlación  $E_{xc}$ . La auto-interacción de un electrón consigo mismo en la interacción de Hartree se cancela en tratamientos exactos de intercambio, como en Hartree-Fock.

Por otro lado e inspirado en el modelo de Hubbard, el método DFT+U [63, 64] está formulado para mejorar la descripción del estado fundamental de los sistemas correlacionados. La principal ventaja del método DFT+U es que se encuentra dentro del ámbito de la DFT, por lo que no requiere un esfuerzo significativo para ser implementado en los códigos existentes y su costo computacional es solo ligeramente superior al de los cálculos normales. Esta corrección ”U” se puede agregar a los funcionales de densidad locales y semilocales, dando lugar a LDA+U y GGA+U (en línea con lo ya discutido en este capítulo). El papel básico de la corrección U es tratar la fuerte interacción de Coulomb on site de los electrones con un término adicional, que es similar al de Hubbard. El hamiltoniano de Hubbard describe los estados electrónicos fuertemente correlacionados (orbitales d y f), mientras que trata el resto de los electrones de valencia mediante las aproximaciones normales de la DFT. Para la implementación práctica de DFT+U, la intensidad (o fuerza) de las interacciones on site se describe mediante un par de parámetros: el término de Coulomb en el sitio  $U$  y el término de intercambio en el sitio  $J$ . Estos parámetros  $U$  y  $J$  se pueden extraer de cálculos ab initio, pero generalmente se obtienen semiempíricamente. La implementación de DFT+U requiere una comprensión clara de las aproximaciones en

las que se basa y una evaluación precisa de las condiciones bajo las cuales se espera que proporcione predicciones cuantitativas precisas. Esto último es de mucha relevancia, ya que al utilizar parámetros que en principio son "libres", uno puede estar obteniendo una descripción que no es física.

El método DFT+U funciona de la misma manera que los métodos LDA y GGA estándar para describir los electrones de valencia, pero no así para los estados electrónicos fuertemente correlacionados (usualmente orbitales  $d$  y  $f$ ). El hamiltoniano del sistema se separa en dos términos: uno donde se mantiene el potencial del tipo electrón independiente del orbital y otro donde se incluye un término tipo Hubbard  $U$ , para describir la interacción de Coulomb entre electrones en los orbitales correlacionados (en esta tesis, el orbital  $d$ ). El funcional de energía DFT+U se define como:

$$E_{\text{DFT+U}}[\rho^\sigma, n_l^I] = E_{\text{DFT}}[\rho^\sigma] + E^U[n_l^I] - E_{\text{DC}}[n_l^I], \quad (2.29)$$

donde  $E_{\text{DFT}}[\rho^\sigma]$  es el funcional de intercambio y correlación (LDA o GGA). Considerando espines colineales,  $\rho^\sigma$  es la densidad de espín con  $\sigma = \uparrow, \downarrow$ . El segundo término es el funcional de tipo Hubbard para varios orbitales dependiente de la matriz de ocupación orbital  $n_l^I$ , donde  $l$  es el número cuántico del orbital. El último término es el término de doble conteo (DC). En la ecuación anterior, el término DC se introduce para eliminar la interacción electrón-electrón de los estados localizados que ya está tomada en cuenta en  $E_{\text{DFT}}$ . El término de energía de Hubbard,  $E^U[n_l^I]$ , se escribe como:

$$E^U[n_l^I] = \frac{1}{2} \sum_{\sigma m_1 m_2 m_3 m_4} n_{m_1 m_2}^\sigma (\langle m_1 m_3 | V_{\text{ee}} | m_2 m_4 \rangle - \langle m_1 m_3 | V_{\text{ee}} | m_4 m_2 \rangle \delta_{\sigma\sigma'}) n_{m_3 m_4}^{\sigma'}, \quad (2.30)$$

donde  $n_{m_1 m_2}$  son los elementos de la matriz de ocupación,  $m_i$  son los orbitales de la capa  $l$ , y  $V_{\text{ee}}$  es la interacción de Coulomb apantallada. Existen diferentes aproximaciones para el término de doble conteo (DC), como la aproximación de campo medio (AMF) y el límite de localización total (FLL). Los resultados pueden depender de la elección del término DC. En FLL, los estados donde su ocupación es superior que medio llenado son bajados en energía, mientras que en AMF los estados con una ocupación más alta que el promedio son subidos en energía. En nuestros cálculos, utilizamos DFT+U dentro del límite de localización total:

$$E_{\text{DC}}[n_l^I] = \frac{U}{2} N(N-1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} N^{\sigma}(N^{\sigma}-1), \quad (2.31)$$

donde  $N = \text{Tr}(n_l^I)$  es la traza de la matriz de ocupación  $n_l^I$ , y  $N^{\sigma} = N^{\uparrow} + N^{\downarrow}$ . Los parámetros  $U$  y  $J$  son la interacción electrón-electrón apantallada y los parámetros de intercambio respectivamente, que se obtienen a partir de las interacciones de Coulomb

apantalladas de la siguiente manera:

$$U = \frac{1}{2l+1} \sum_{m_1 m_2} \langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_1 m_2 \rangle, \quad (2.32)$$

$$J = \frac{1}{2l(2l+1)} \sum_{m_1 m_2} (\langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_1 m_2 \rangle - \langle m_1 m_2 | V_{ee} | m_2 m_1 \rangle). \quad (2.33)$$

El segundo esquema es una versión simplificada del anterior, derivada por Dudarev[65], donde el hamiltoniano queda

$$E_{\text{eff}}^U = \frac{U}{2} \sum_{m\sigma} n_m^\sigma (1 - n_m^\sigma) - \frac{J}{2} \sum_{m \neq m'} n_m^\sigma n_{m'}^{\sigma'}, \quad (2.34)$$

donde  $n_m$  es el número de ocupación del orbital  $m$ .

Para tener en cuenta el término de doble conteo, evaluamos la ecuación anterior en el límite donde la matriz ocupación esta totalmente ocupada y la restamos de la energía DFT. El funcional de DFT+U propuesto por Dudarev queda:

$$E_{\text{DFT+U}}^{\text{Dudarev}}[\rho^\sigma, n_l^I] = E_{\text{DFT}}[\rho^\sigma] + \frac{U-J}{2} \sum_{\sigma} \sum_{m} n_m^\sigma (1 - n_m^\sigma), \quad (2.35)$$

donde el segundo término, proporcional a  $U - J$ , actúa como una función de penalización en la energía de DFT, llevando el sistema hacia una matriz de ocupación entera.

En el esquema DFT+U, la corrección  $U$  solo se aplica a estados con carácter orbital localizado, y la energía total dependerá de  $U$  y  $J$ . Esto significa que las energías totales resultantes de dos cálculos que usen valores diferentes de  $U$  y  $J$  no se pueden comparar directamente.

### 2.3.2. Acople Espín-orbita

Entre las distintas fenomenologías que DFT por si solo no tiene incorporadas, el efecto del acoplamiento espín-órbita (SOC) en los electrones de los sólidos es una de ellas. Considerando el límite no relativista de la ecuación de Dirac, podemos obtener la ecuación de Schrödinger junto con otros términos. Estos últimos son las correcciones relativistas a la ecuación de Schrödinger, donde uno de ellas es el SOC. El mismo se puede expresar como:

$$H_{\text{SOC}} = \sigma \cdot (-\nabla V(r) \times p) = -\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr} \sigma \cdot (r \times p) = \xi(r) \sigma \cdot L, \quad (2.36)$$

donde  $\sigma$  son las matrices de Pauli,  $V(r)$  es el potencial,  $L$  el momento angular orbital y  $\xi(r) = -\frac{1}{r} \frac{dV(r)}{dr}$ . En la ecuación anterior 2.36, se ha asumido un potencial con simetría esférica, ya que el SOC es una propiedad atómica. La función  $\xi(r)$  aumenta para átomos pesados ya que el potencial coulombiano es proporcional a  $Z$ , el número atómico. Integrando  $\xi(r)$  sobre la función radial para cada orbital y reescribiendo la ecuación en

términos del espín  $S = \sigma/2$ , obtenemos:

$$H_{\text{SOC}} = \lambda S \cdot L, \quad (2.37)$$

donde  $\lambda = \langle \xi \rangle / 2$  es la constante de acoplamiento espín-órbita integrada radialmente. Podemos notar que la constante varía para diferentes capas orbitales de los átomos. Como consecuencia de este término relativista, se producen separaciones en los niveles de energía de los estados atómicos. En sólidos, la inclusión de SOC puede dividir las bandas de energía con degeneraciones si la simetría orbital lo permite [66, 67].

En DFT, para tener en cuenta los efectos relativistas en lugar de resolver la ecuación de Dirac, que requeriría un espinor de 4 componentes, consideramos la ecuación de Schrödinger que incluye los términos relativistas. Este hamiltoniano se conoce como la ecuación de Pauli (sin un campo magnético externo). En este método, el espinor necesario se reduce a un espinor de 2 componentes [68]:

$$H_{\text{Pauli}} = H_{\text{NR}} + H_{\text{SR}} + H_{\text{SOC}}, \quad (2.38)$$

donde  $H_{\text{NR}}$  es el término no relativista, como en la ecuación de Schrödinger, y  $H_{\text{SR}}$  son los términos escalar-relativistas, que son las correcciones relativistas sin el término de espín (es decir, el término masa-velocidad y el término de Darwin).

En sistemas magnéticos, el SOC es el origen de varios efectos, como el intercambio magnético anisotrópico (llamado intercambio de Heisenberg anisotrópico), el efecto Hall anómalo y la anisotropía magnetocristalina. El SOC introduce una dependencia de la orientación del espín en la energía total del sistema y, por lo tanto, la existencia de una dirección preferida de magnetización con respecto a la red. Esta diferencia de energía entre direcciones es la energía de anisotropía magnetocristalina (MAE).

La MAE suele ser pequeña para sistemas bulk de tipo fcc y bcc, alrededor de  $10 \mu\text{eV}$  o menos [69], debido a que la alta simetría reduce este efecto a uno de tipo  $\lambda^4$ . Para otras estructuras tipo bulk [70] y sistemas de baja dimensionalidad, las simetrías se reducen y son posibles valores más altos de la MAE (del orden de  $\lambda^2$ , es decir,  $\sim 1 \text{ meV}$ ). Para evaluar tales valores de la MAE se necesita un mallado en el espacio  $k$  lo suficientemente fino, así como una determinación precisa del nivel de Fermi.

Para calcular la MAE, usualmente se restan las energías asociadas a dos configuraciones diferentes de espín. Sin embargo, vale destacar que en el capítulo 4 de esta tesis se realizará un modelo magnético que tendrá en cuenta términos adicionales y este tipo de cálculo no aplica en este caso. Por último, calcular la MAE requiere un tratamiento fino del SOC y una muy buena convergencia a nivel de cálculo.

### 2.3.3. Funcionales Híbridos

Como discutimos casi al inicio del capítulo, la precisión de DFT esta fuertemente influenciada por que tan bien aproximamos el funcional de intercambio-correlación. La figura 2.4 nos muestra los distintos niveles de aproximación que podemos implementar. A medida que ascendemos, *subimos* la precisión, pero cada escalón nos *cuesta más*. En ella podemos ver los distintos niveles, algunos ya discutidos. LDA, después GGA que incorpora el gradiente de la densidad. más arriba, que no discutiremos en esta tesis, los *Meta-GGA*, que incorpora una dependencia en la energía cinética. Siguiendo la escalera, encontramos los funcionales que discutiremos en esta sección: Los funcionales Híbridos.

Estos son otra clase de aproximaciones a la energía de intercambio-correlación en DFT que incorporan una porción del intercambio de manera exacta (obtenido de la teoría de Hartree-Fock) con el resto de la energía de intercambio-correlación de otras fuentes (ab initio o empíricas). El funcional de intercambio se expresa en términos de los orbitales de Kohn-Sham en lugar de la densidad, por lo que se denomina funcional de densidad implícita.

El enfoque híbrido para construir aproximaciones funcionales de densidad fue introducido por A. Becke en 1993[71]. La hibridación con el intercambio de Hartree-Fock (HF) (también llamado intercambio exacto) nos da un esquema simple para mejorar el cálculo de muchas propiedades moleculares, como energías de atomización, longitudes de enlace y frecuencias de vibración como de sistemas continuos, que tienden a estar mal descritas con funcionales ab initio simples. Para construir un funcional Híbrido, en general usamos una combinación lineal del funcional de intercambio exacto de Hartree-Fock

$$E_x^{\text{HF}} = -\frac{1}{2} \sum_{i,j} \int \int \psi_i^*(\mathbf{r}_1) \psi_j^*(\mathbf{r}_2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(\mathbf{r}_1) \psi_i(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2, \quad (2.39)$$

y cualquier número de funcionales de densidad explícitos de intercambio y corrección. Los parámetros que determinan el peso de cada funcional individual se especifican típicamente ajustando las predicciones del funcional a los datos termodinámicos experimentales o calculados con alguna técnica que nos de precisión. Aquí describiremos de manera muy breve distintos funcionales híbridos que fueron utilizados en esta tesis. Estos son **B3LYP**, **PBE0** y **HSE**.

- **B3LYP** (Becke, 3-parameter, Lee–Yang–Parr)[72] es uno de los funcionales híbridos más utilizados, cuya energía de intercambio-correlación es

$$E_{xc}^{\text{B3LYP}} = (1 - a)E_x^{\text{LSDA}} + aE_x^{\text{HF}} + b\Delta E_x^{\text{B}} + (1 - c)E_c^{\text{LSDA}} + cE_c^{\text{LYP}}, \quad (2.40)$$

donde  $a = 0,20$ ,  $b = 0,72$ , y  $c = 0,81$ . Los tres parámetros que definen B3LYP tienen su origen en los ajustes originales de Becke del funcional B3PW91

- **PBE0**[73] mezcla la energía de intercambio Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) y la energía de intercambio de Hartree-Fock en una proporción 3 a 1, junto con la energía de corrección completa de PBE de forma que obtenemos

$$E_{xc}^{\text{PBE0}} = \frac{1}{4}E_x^{\text{HF}} + \frac{3}{4}E_x^{\text{PBE}} + E_c^{\text{PBE}}, \quad (2.41)$$

donde  $E_x^{\text{HF}}$  es el funcional de intercambio exacto de Hartree-Fock,  $E_x^{\text{PBE}}$  es el funcional de intercambio de PBE, y  $E_c^{\text{PBE}}$  es el funcional de corrección de PBE.

- **HSE** (Heyd–Scuseria–Ernzerhof) utiliza un potencial de Coulomb apantallado por una función error para calcular la porción de intercambio de la energía con el fin de mejorar la eficiencia computacional, especialmente para sistemas metálicos. Su forma funcional es

$$E_{xc}^{\text{PBEh}} = aE_x^{\text{HF,SR}}(\omega) + (1 - a)E_x^{\text{PBE,SR}}(\omega) + E_x^{\text{PBE,LR}}(\omega) + E_c^{\text{PBE}}, \quad (2.42)$$

donde  $a$  es el parámetro que nos determina mezcla de funcionales, y  $\omega$  es un parámetro ajustable que controla el corto alcance de la interacción. Los valores estándar de  $a = 1/4$  y  $\omega = 0,2$  (generalmente referido como **HSE06**[74]) han demostrado dar buenos resultados para la mayoría de los sistemas. El funcional híbrido HSE se convierte en el funcional híbrido PBE0 cuando  $\omega = 0$ .  $E_x^{\text{HF,SR}}(\omega)$  es el funcional de intercambio exacto de Hartree-Fock de corto alcance,  $E_x^{\text{PBE,SR}}(\omega)$  y  $E_x^{\text{PBE,LR}}(\omega)$  son las componentes de intercambio de PBE de corto y largo alcance, y  $E_c^{\text{PBE}}$  es el funcional de corrección de PBE.

### 2.3.4. Respuesta lineal y cálculo explícito del $U$

Los funcionales híbridos son una mejora superadora en precisión en comparación con funcionales tipo GGA. Sin embargo, lo que se gana en precisión se pierde (y de manera muy notoria) en eficiencia. El tamaño del sistema a simular, así como ciertos detalles computacionales, pueden transformar en inviables los cálculos con funcionales híbridos. Es por esto que el método de DFT+U es una solución de compromiso que funciona muy bien. Sin embargo, el parámetro  $U$  suele ser definido Ad-hoc, ya sea por conveniencia, por que es un valor utilizado en bibliografía, o para ajustar con resultados experimentales (para cada sistema en particular, claro esta). En su trabajo de 2005[76], Cococcioni y de Gironcoli propusieron un enfoque de respuesta lineal para calcular el parámetro efectivo  $U$  en el método LDA+U de manera autoconsistente y sin suposiciones apriorísticas sobre el sistema.

El método se basa en realizar cálculos de DFT con restricciones en las ocupaciones (constrained-Density Functional Theory, cDFT) para determinar el parámetro  $U$  de ma-

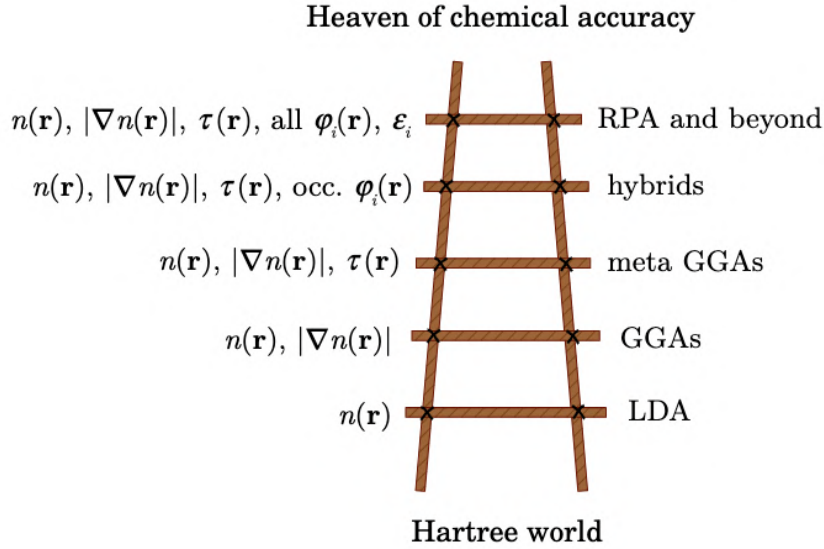


Figura 2.4: Stairway to (DFT) heaven. Representación pictórica usual de como al aumentar la complejidad del funcional, se hace más difícil (caro computacionalmente) subir. Imagen extraída de la ref. [75].

nera autoconsistente. La idea central es que la energía total se puede expresar como una función de las ocupaciones de los niveles localizados de los sitios de Hubbard:

$$E[\{q_I\}] = \min_{n(\mathbf{r}), \alpha_I} \left[ E[n(\mathbf{r})] + \sum_I \alpha_I (n_I - q_I) \right], \quad (2.43)$$

donde  $n(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica y  $n_I$  son las ocupaciones de los niveles localizados del sitio  $I$ , obtenidas a través de los multiplicadores de Lagrange  $\alpha_I$ .

La curvatura de la energía total con respecto a la variación de la ocupación de un sitio aislado proporciona la energía de Hubbard

$$\frac{\partial^2 E[\{q_I\}]}{\partial q_I^2}. \quad (2.44)$$

Sin embargo, esta curvatura no es directamente el  $U$  que queremos calcular, ya que incluye contribuciones asociadas a nuevas hibridaciones. Para obtener el  $U$  de Hubbard, se debe restar la curvatura obtenida del problema de Kohn-Sham no interactuante:

$$U = \frac{\partial^2 E[\{q_I\}]}{\partial q_I^2} - \frac{\partial^2 E^{KS}[\{q_I\}]}{\partial q_I^2}. \quad (2.45)$$

En lugar de trabajar directamente con las ocupaciones, se realiza una transformada de Legendre para trabajar con los multiplicadores de Lagrange  $\alpha_I$ :

$$E[\{\alpha_I\}] = \min_{n(\mathbf{r})} \left[ E[n(\mathbf{r})] + \sum_I \alpha_I n_I \right]. \quad (2.46)$$

Se introducen las funciones de respuesta de la densidad con respecto a estas perturbaciones localizadas:

$$\chi_{IJ} = \frac{\partial n_I}{\partial \alpha_J}, \quad (2.47)$$

$$\chi_{IJ}^0 = \frac{\partial n_I}{\partial \alpha_J^{KS}}. \quad (2.48)$$

El parámetro de interacción efectiva  $U$  se puede entonces calcular en términos de las funciones de respuesta:

$$U = (\chi_0^{-1} - \chi^{-1})_{II}. \quad (2.49)$$

Las funciones de respuesta las podemos calcular tomando derivadas numéricas de las curvas. Para esto, realizamos un cálculo DFT bien convergido para el sistema no restringido ( $\alpha_I = 0$  para todos los sitios en la supercelda) y se agregan pequeños desplazamientos de potencial a cada sitio de Hubbard, computando la variación de las ocupaciones en el primer ciclo auto-consistente y luego permitiendo que el potencial de Kohn-Sham se ajuste.

Este método requiere una supercelda lo suficientemente grande para que las contribuciones de las imágenes periódicas sean insignificantes. Para un sitio  $I$ , se realiza un cálculo auto-consistente con un potencial pequeño  $\Delta V = \alpha_I P_I$ , donde  $P_I$  es el proyector sobre el nivel localizado. Se calculan las variaciones de las ocupaciones  $n_I$  y se construyen las matrices de funciones de respuesta  $\chi_{IJ}$  y  $\chi_{IJ}^0$ .

El método, complicado a priori, consiste solo en ver como responde el sistema al variar el potencial vs no hacerlo, para distintas ocupaciones. En general, los códigos DFT suelen tener incorporado alguno de las tareas que deberíamos realizar y esto facilita su implementación.

### 2.3.5. Interacción de Van der Waals

Los funcionales semilocales e híbridos no incluyen las fuerzas de dispersión de London en su construcción. Por lo tanto, no se pueden aplicar de manera confiable a sistemas donde estas fuerzas juegan un papel importante. Para tenerlas en cuenta de manera más adecuada en DFT, se puede agregar un término de dispersión correlacionado al funcional semilocal o híbrido. Esto conduce a los denominados funcionales de van der Waals. Los mismos tienen en cuenta las fuerzas de dispersión, que son interacciones de largo alcance que surgen de los dipolos fluctuantes de átomos o moléculas.

Es importante destacar que las interacciones de dispersión dependen de la correlación electrónica, pero la DFT típicamente descuida la dispersión de largo alcance porque el término de intercambio-correlación,  $V_{xc}$ , se asume típicamente como un funcional de la densidad electrónica local  $V_{xc}(\rho)$  o del gradiente de la densidad electrónica  $V_{xc}(\partial\rho/\partial r)$ . Una consecuencia de esta suposición es que solo se incluyen las contribuciones locales a

la correlación electrónica, lo que lleva a una omisión de la dispersión de largo alcance.

Para describir con precisión las interacciones de van der Waals en DFT, se han desarrollado distintos enfoques. Estos pueden dividirse principalmente en dos categorías: correcciones DFT-D (como los desarrollados por Grimme[77] o Tkatchenko-Scheffler[78] y *utilizados en esta tesis*) y funcionales vdW no locales (vdW-DF)[79]. A continuación, se describen estos enfoques:

1. Las correcciones **DFT-D**, introducidas por Grimme et al, añaden un término de dispersión empírico a la energía total calculada por el funcional DFT. Este término de dispersión se calcula como una suma de interacciones de pares de átomos y tiene la forma:

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i,j} \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{damp}}(R_{ij}), \quad (2.50)$$

donde  $C_{ij}$  son los coeficientes de dispersión específicos de los átomos  $i$  y  $j$ ,  $R_{ij}$  es la distancia entre los átomos,  $s_6$  es un factor de escala dependiente del funcional de DFT utilizado, y  $f_{\text{damp}}(R_{ij})$  es una función de amortiguamiento que evita singularidades a cortas distancias. Las correcciones DFT-D son simples de implementar y se pueden utilizar con cualquier funcional de DFT.

2. Los funcionales vdW no locales del tipo **vdW-DF**, desarrollados por Dion y otros, incorporan explícitamente las interacciones de dispersión en el formalismo del funcional de la densidad. Estos funcionales añaden un término no local de correlación que tiene en cuenta las interacciones de dispersión de largo alcance. La expresión general para la energía de correlación no local es:

$$E_c^{\text{nl}} = \frac{1}{2} \int \int n(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') n(\mathbf{r}') d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.51)$$

donde  $n(\mathbf{r})$  es la densidad electrónica y  $\phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  es un kernel que describe las interacciones de dispersión entre las densidades en los puntos  $\mathbf{r}$  y  $\mathbf{r}'$ . Los funcionales vdW-DF son más complejos y requieren una implementación más sofisticada, pero ofrecen una descripción más precisa de las interacciones de dispersión en sistemas donde estas fuerzas son significativas.

### 2.3.6. VASP como método de cálculo

A nivel actual, existe una gran variedad de códigos que implementan DFT a nivel práctico. Existen paquetes que son de código abierto, así como paquetes con licencia paga. En esta tesis se utilizó únicamente el código *Vienna Ab-initio Simulation Package* (VASP) [80, 81, 82, 83, 84, 85]. Este código emplea una base de ondas planas para desarrollar las funciones de onda electrónicas y pseudopotenciales para describir la interacción de los electrones de valencia con el core. VASP permite el uso de pseudopotenciales ultrasuaves

y del método PAW, siendo este último el utilizado en esta tesis. Además, cuenta con una amplia base de datos de pseudopotenciales para la gran mayoría de los elementos de la tabla periódica.

El código también ofrece una variedad de aproximaciones para el funcional de intercambio y correlación, tales como LDA, GGA, DFT+U, y funcionales híbridos. Desde un punto de vista magnético, VASP es capaz de realizar cálculos con polarización de espín, así como incluir los efectos de acoplamiento espín-órbita.

En este trabajo, VASP fue utilizado para realizar cálculos de estructura electrónica y propiedades magnéticas, empleando el método PAW para pseudopotenciales y la aproximación GGA+U o funcionales híbridos para el funcional de intercambio y correlación. Además, se incluyó la polarización de espín en todos los cálculos debido a la naturaleza magnética de los sistemas estudiados, así como SOC en los casos que fue relevante.

## 2.4. Método de Monte carlo

El método Monte Carlo es una técnica computacional que utiliza la aleatoriedad y el muestreo estadístico para resolver problemas matemáticos y físicos. Este método se basa en la generación de números aleatorios para explorar el espacio de estados de un sistema, permitiendo la evaluación de propiedades físicas y el estudio de comportamientos complejos que serían difíciles de abordar mediante métodos deterministas. Gracias a este método, podemos calcular observables termodinámicos a partir de "calcular" una forma aproximada de la función de partición del sistema.

En el contexto de la materia condensada, el método Monte Carlo es particularmente útil para simular sistemas de muchos cuerpos donde las interacciones entre partículas pueden llevar a comportamientos emergentes, como transiciones de fase y fenómenos críticos. La ventaja de esta técnica es que solo necesitamos muestrear una fracción pequeña de los estados del sistema para obtener estimaciones precisas de las cantidades físicas. Por ejemplo, no necesitamos incluir todos los estados del mismo para obtener un valor razonable para la función de partición, como tendríamos que hacer si la evaluáramos directamente.

En esta sección, discutiremos muy brevemente los conceptos fundamentales de la técnica numérica para posteriormente mostrar como se implementa con algoritmos más modernos.

### 2.4.1. Principios fundamentales del Método Monte Carlo

Existen tres ideas cruciales que vamos a introducir en esta subsección. Muestreo por importancia, balance detallado y ratio de aceptación.

El objetivo usual en la simulación Monte Carlo de un sistema térmico es el cálculo del valor esperado  $\langle Q \rangle$  de alguna cantidad observable  $Q$ , como la energía interna en un modelo de gas, o la magnetización en un modelo magnético. La ruta ideal para calcular dicha valor medio, es promediando la cantidad de interés sobre todos los estados  $\mu$  del sistema, ponderando cada uno con su propia probabilidad de Boltzmann:

$$\langle Q \rangle = \frac{\sum_{\mu} Q_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}{\sum_{\mu} e^{-\beta E_{\mu}}}. \quad (2.52)$$

Esto solo es tratable en los sistemas más pequeños. Nuestra mejor estimación de la cantidad  $Q$  se dará entonces por

$$Q_M = \frac{\sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} p_{\mu_i}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_i}}}{\sum_{j=1}^M p_{\mu_j}^{-1} e^{-\beta E_{\mu_j}}}. \quad (2.53)$$

$Q_M$  se llama el estimador de  $Q$ . Tiene la propiedad de que, a medida que aumenta el número  $M$  de estados muestreados, se convierte en una estimación más precisa de  $\langle Q \rangle$ , y

cuando  $M \rightarrow \infty$  tenemos  $Q_M = \langle Q \rangle$ .

La pregunta que nos hacemos entonces ahora es: ¿Como deberíamos elegir nuestros  $M$  estados de manera que  $Q_M$  sea un estimado preciso de  $\langle Q \rangle$ ? Sabemos que si le asignamos a todos los estados una distribución de probabilidad igual, obtenemos una solución pobre a fines prácticos. En un sistema de  $10 \times 10 \times 10$  espines tipo Ising (un cubo), tendríamos  $2^{1000} = 10^{300}$  estados, mientras que en una computadora podríamos samplear no más de  $10^{10}$  estados. Esto nos dice que no podemos explorar el espacio de fases de manera completamente aleatoria.

Por otro lado, si tuviéramos alguna forma de saber qué estados hicieron las contribuciones importantes a las sumas en la Ecuación 2.52 y si pudiéramos elegir nuestra muestra de  $M$  estados solo de esos estados e ignorar todos los demás, podríamos obtener una muy buena estimación de  $\langle Q \rangle$  con solo un pequeño número de términos. Esta es la esencia de la idea detrás de los métodos Monte Carlo térmicos. La técnica para elegir los estados importantes entre el gran número de posibilidades se llama **muestreo por importancia**.

Nuestra estrategia para obtener esos estados más importantes sera la siguiente: en lugar de elegir nuestros  $M$  estados de tal manera que cada estado del sistema tenga la misma probabilidad de ser seleccionado que cualquier otro, los elegimos de modo que la probabilidad de que un estado particular  $\mu$  sea elegido es  $p_\mu = Z^{-1}e^{-\beta E_\mu}$ . Entonces, nuestro estimador para  $\langle Q \rangle$ , la Ecuación 2.53, se convierte simplemente en:

$$Q_M = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M Q_{\mu_i} \quad . \quad (2.54)$$

Nótese que los factores de Boltzmann se han cancelado del estimador, tanto en el numerador como en el denominador, dejando una expresión particularmente simple. Esta definición de  $Q_M$  funciona mucho mejor que la expresion 2.53, especialmente cuando el sistema pasa la mayor parte de su tiempo en un pequeño número de estados (como, por ejemplo, los más bajos cuando estamos a bajas temperaturas), ya que estos serán precisamente los estados que seleccionamos con más frecuencia, y la frecuencia relativa con la que los elegimos corresponderá exactamente a la cantidad de tiempo que el sistema real pasaría en esos estados.

La única pregunta que queda es cómo elegimos exactamente nuestros estados para que cada uno aparezca con su correcta probabilidad de Boltzmann. Esto no es una tarea sencilla, la cual sera encarada utilización *procesos de Markov*.

La parte difícil de realizar una simulación Monte Carlo es la generación de un conjunto aleatorio de estados de acuerdo con la distribución de probabilidad de Boltzmann. Para empezar, no se pueden simplemente elegir estados al azar y aceptarlos o rechazarlos con una probabilidad proporcional a  $e^{-\beta E_\mu}$ . Eso no sería mejor que nuestro esquema original de muestreo de estados al azar; terminaríamos rechazando virtualmente todos los estados, ya que las probabilidades de su aceptación serían exponencialmente pequeñas. En su lugar,

casi todos los esquemas Monte Carlo dependen de procesos de Markov como el motor generador para el conjunto de estados utilizados.

Para nuestros propósitos, un proceso de Markov es un mecanismo que, dado un sistema en un estado  $\mu$ , genera un nuevo estado  $\nu$  de ese sistema. Lo hace de manera aleatoria; no generará el mismo nuevo estado cada vez que se le dé el estado inicial  $\mu$ . La probabilidad de generar el estado  $\nu$  dado  $\mu$  se llama probabilidad de transición  $P(\mu \rightarrow \nu)$  para la transición de  $\mu$  a  $\nu$ . Las probabilidades de transición también deben satisfacer

$$\sum_{\nu} P(\mu \rightarrow \nu) = 1 \quad (2.55)$$

En simulaciones Monte Carlo, usamos procesos de Markov repetidamente para generar una **Cadena de Markov** de estados. Comenzando con un estado  $\mu$ , usamos el proceso para generar un nuevo estado  $\nu$ , y luego alimentamos ese estado al proceso para generar otro  $\lambda$ , y así sucesivamente. El proceso de Markov se elige especialmente para que, cuando se ejecute el tiempo suficiente comenzando desde cualquier estado del sistema, eventualmente produzca una sucesión de estados que aparezcan con probabilidades dadas por la distribución de Boltzmann. Para lograr esto, colocamos dos condiciones adicionales en nuestro proceso de Markov, además de las especificadas anteriormente, las condiciones de "ergodicidad" y "balance detallado".

La condición de ergodicidad es el requisito de que debe ser posible para nuestro proceso de Markov alcanzar cualquier estado del sistema desde cualquier otro estado, si lo ejecutamos durante el tiempo suficiente. Esto es necesario para lograr nuestro objetivo de generar estados con probabilidades de Boltzmann. Cada estado  $\nu$  aparece con alguna probabilidad no nula  $p_{\nu}$  en la distribución de Boltzmann, y si ese estado fuera inaccesible desde otro estado  $\mu$ , sin importar cuánto tiempo continuemos nuestro proceso, entonces nuestro objetivo se vería frustrado.

La otra condición que imponemos en nuestro proceso de Markov es la condición de balance detallado. Esta condición es la que asegura que la distribución de probabilidad de Boltzmann que generamos después de que nuestro sistema ha llegado al equilibrio, y no cualquier otra distribución. La condición definitoria que nos asegura haber llegado a esa distribución, es que la tasa a la que el sistema realiza transiciones hacia y desde cualquier estado  $\mu$  debe ser igual. Matemáticamente, podemos expresar esto como

$$\sum_{\nu} p_{\mu} P(\mu \rightarrow \nu) = \sum_{\nu} p_{\nu} P(\nu \rightarrow \mu). \quad (2.56)$$

Dado que deseamos que la distribución de equilibrio sea la distribución de Boltzmann, claramente queremos elegir los valores de  $p_{\mu}$  para que sean las probabilidades de Boltzmann. La ecuación de balance detallado nos dice entonces que las probabilidades de transición deben satisfacer

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{p_\nu}{p_\mu} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.57)$$

Esta ecuación 2.57 y la Ecuación 2.55 son las restricciones en nuestra elección de probabilidades de transición  $P(\mu \rightarrow \nu)$ . Si satisfacemos estas, así como la condición de ergodicidad, entonces la distribución de equilibrio de los estados en nuestro proceso de Markov será la distribución de Boltzmann.

Llegando al final del breve recorrido sobre los conceptos fundamentales de la presente técnica numérica, nos queda en el tintero el último concepto: El ratio (o razón) de aceptación. Este se refiere a la proporción de estados propuestos que son aceptados en comparación con el número total de estados propuestos durante la simulación. Esto es particularmente relevante en el algoritmo de *Metropolis-Hastings*, donde se generan nuevas configuraciones del sistema y se decide si se aceptan o se rechazan basándose en una cierta probabilidad.

### 2.4.2. Algoritmo de Metropolis-Hastings

El algoritmo de Metropolis-Hastings[86, 87] (utilizado en esta tesis), es un método para generar muestras de una distribución de probabilidad deseada. Cabe destacar que este algoritmo es uno de los más famosos y ampliamente utilizados en el ámbito de las simulaciones de Monte Carlo. El mismo fue introducido por primera vez en 1953 por Nicolas Metropolis y otros colaboradores. Introduciremos su derivación acompañado por el ejemplo práctico del modelo de Ising.

Para derivar el algoritmo de Metropolis, elegimos un conjunto de probabilidades  $g(\mu \rightarrow \nu)$ , una para cada posible transición de un estado a otro,  $\mu \rightarrow \nu$ , y luego elegimos un conjunto de probabilidades de aceptación  $A(\mu \rightarrow \nu)$  tal que satisfagan la condición de balance detallado 2.57. El algoritmo funciona eligiendo repetidamente un nuevo estado  $\nu$ , y luego aceptando o rechazándolo al azar con nuestra probabilidad de aceptación elegida. Si el estado es aceptado, cambiamos el sistema al nuevo estado  $\nu$ . Si no, simplemente dejamos el estado como está (para luego repetir el proceso una y otra vez).

Las probabilidades  $g(\mu \rightarrow \nu)$  deben elegirse de modo que se cumpla la condición de ergodicidad que introducimos antes. Esto nos deja bastante libertad sobre cómo se eligen; dado un estado inicial  $\mu$ , podemos generar cualquier número de estados candidatos  $\nu$  simplemente invirtiendo diferentes subconjuntos de los espines en la red. Sin embargo, las energías de los sistemas en equilibrio térmico permanecen dentro de un rango muy estrecho. Esto es, las fluctuaciones de energía son pequeñas en comparación con la energía de todo el sistema. En otras palabras, el sistema real pasa la mayor parte de su tiempo en un subconjunto de estados con un rango estrecho de energías y rara vez realiza transiciones que cambian la energía del sistema de manera drástica. Esto nos dice que probablemente no queremos pasar mucho tiempo de nuestra simulación considerando transiciones a esta-

dos cuya energía es muy diferente de la energía del estado presente. La forma más simple de lograr esto en el modelo de Ising es considerar solo aquellos estados que difieren del presente por el cambio de un solo espín.

Utilizar la dinámica de *spin-flip* nos garantiza que el nuevo estado  $\nu$  tendrá una energía  $E_\nu$  que difiere de la energía actual  $E_\mu$  en a lo sumo  $2J$  por cada spin-flip. Usar la dinámica de spin-flip también nos asegura que nuestro algoritmo cumple con la ergodicidad, ya que podemos pasar de cualquier estado a cualquier otro en una red finita volteando uno por uno cada uno de los espines por los cuales los dos estados difieren.

En el algoritmo de Metropolis, las probabilidades de selección  $g(\mu \rightarrow \nu)$  para cada uno de los posibles estados  $\nu$  son todas iguales. Las probabilidades de selección de todos los demás estados se establecen en cero. Supongamos que hay  $N$  espines en el sistema que estamos simulando. Con la dinámica de spin-flip, hay entonces  $N$  espines diferentes que podríamos voltear, y por lo tanto  $N$  posibles estados  $\nu$  a los que podemos llegar desde un estado dado  $\mu$ . Por lo tanto, hay  $N$  probabilidades de selección  $g(\mu \rightarrow \nu)$  que son no nulas, y cada una de ellas toma el valor

$$g(\mu \rightarrow \nu) = \frac{1}{N}. \quad (2.58)$$

Con estas probabilidades de selección, la condición de balance detallado, ecuación (2.57), toma la forma

$$\frac{P(\mu \rightarrow \nu)}{P(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{g(\mu \rightarrow \nu)A(\mu \rightarrow \nu)}{g(\nu \rightarrow \mu)A(\nu \rightarrow \mu)} = \frac{A(\mu \rightarrow \nu)}{A(\nu \rightarrow \mu)} = e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.59)$$

Ahora tenemos que elegir las razones de aceptación  $A(\mu \rightarrow \nu)$  para satisfacer esta ecuación. Una posibilidad es elegir

$$A(\mu \rightarrow \nu) = A_0 e^{-\frac{1}{2}\beta(E_\nu - E_\mu)}. \quad (2.60)$$

La constante de proporcionalidad  $A_0$  se cancela en la ecuación 2.60, por lo que podemos elegir cualquier valor para ella que nos guste. Para asegurarnos de que  $A(\mu \rightarrow \nu) \leq 1$  queremos elegir

$$A_0 \leq e^{-\beta z J} \quad (2.61)$$

En la ecuación 2.60 hemos asumido una forma funcional particular para la razón de aceptación, pero la condición de balance detallado, dada en la ecuación 2.59, no requiere realmente que tome esta forma. Dicha ecuación nos deja mucho margen para maniobrar. De hecho, como mostramos anteriormente, la forma de maximizar las relaciones de aceptación (y por lo tanto producir un algoritmo más eficiente) es siempre dar al mayor de los dos ratios de aceptación el valor más grande posible (osea 1) y luego ajustar el otro para

satisfacer la restricción. Para ver cómo funciona esto en este caso, supongamos que de los dos estados  $\mu$  y  $\nu$  que estamos considerando aquí,  $\mu$  tiene la menor energía y  $\nu$  la mayor:  $E_\mu < E_\nu$ . Entonces, el mayor de los dos ratios de aceptación es  $A(\nu \rightarrow \mu)$ , por lo que lo establecemos en uno. Para satisfacer la Ecuación 2.60,  $A(\mu \rightarrow \nu)$  debe entonces tomar el valor  $e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)}$ . Así, el algoritmo óptimo es uno en el que

$$A(\mu \rightarrow \nu) = \begin{cases} e^{-\beta(E_\nu - E_\mu)} & \text{si } E_\nu - E_\mu > 0 \\ 1 & \text{en otro caso.} \end{cases} \quad (2.62)$$

En otras palabras, si seleccionamos un nuevo estado que tiene una energía menor o igual a la del presente, siempre deberíamos aceptar la transición a ese estado. Si tiene una energía mayor, entonces tal vez lo aceptemos, con la probabilidad dada anteriormente. Este es el algoritmo de Metropolis para el modelo de Ising con dinámica de inversión de un solo spin. Es la Ecuación 2.62 la que lo convierte en el algoritmo de Metropolis. Esta es la parte que fue pionera por Metropolis y sus coautores en su artículo sobre gases de esferas duras, y cualquier algoritmo, aplicado a cualquier modelo, que elija probabilidades de selección según una regla como la de la ecuación 2.62 puede decirse que es un algoritmo de Metropolis. Al principio, esta regla puede parecer un poco extraña, especialmente la parte sobre cómo siempre aceptamos un movimiento que reducirá la energía del sistema. El primer algoritmo que sugerimos parece mucho más natural en este aspecto, ya que a veces rechaza movimientos a energías más bajas. Sin embargo, como hemos mostrado, el algoritmo de Metropolis satisface el balance detallado, y es con mucho el algoritmo más eficiente, por lo que, natural o no, se ha convertido en el algoritmo de elección en la abrumadora mayoría de los estudios de Monte Carlo.

### 2.4.3. Diferencias con Otros Algoritmos

El algoritmo de Metropolis se diferencia de otros algoritmos de Monte Carlo principalmente por su enfoque en el balance detallado y la aceptación de estados basados en el ratio de aceptación. Otros algoritmos, como el método de muestreo directo (más natural), intentan evaluar todas las configuraciones posibles, lo cual es computacionalmente prohibitivo para sistemas grandes. En contraste, el algoritmo de Metropolis se enfoca en un subconjunto de estados importantes, lo que lo hace mucho más eficiente.

Además, el uso de cadenas de Markov permite al algoritmo explorar el espacio de estados de manera eficiente, asegurando que, con suficientes iteraciones, la cadena converja a la distribución de probabilidad deseada.

#### 2.4.4. Otras consideraciones

En las ultimas subsecciones introdujimos la base conceptual del método Monte Carlo utilizado en esta tesis. Sin embargo, hay ciertos conceptos que son mencionados (aquí y en la bibliografía) que no queremos dejar de mencionar.

Entre ellos se encuentran el cálculo de propiedades termodinámicas de interés (como el calor específico  $c_v$ , la magnetización, la susceptibilidad magnética, entre otros), el concepto de dejar que el sistema llegue al equilibrio ( y como evaluar cuando este llega al equilibrio mirando distintas propiedades termodinámicas del sistema), la utilización de condiciones periódicas de contorno, el cálculo de errores (ya sea estadísticos o sistemáticos), etc.

Todos ellos forman parte de la implementación practica del método, de la misma manera que aspectos como el K sampling, la forma que se resuelven los ciclos autoconsistentes, entre otros, forman parte de la implementación practica de DFT.

#### 2.4.5. Implementación practica

En esta sección hemos discutido la base del método Monte Carlo utilizando el algoritmo de Metropolis. Ahora, ¿como utilizamos todo lo aprendido para realizar las simulaciones que son de nuestro interés? A modo de resumen, comentamos los distintos pasos relevantes. Vale destacar que en esta tesis, se utilizo un código "de la casa" (utilizado ya en varias publicaciones, como [88]).

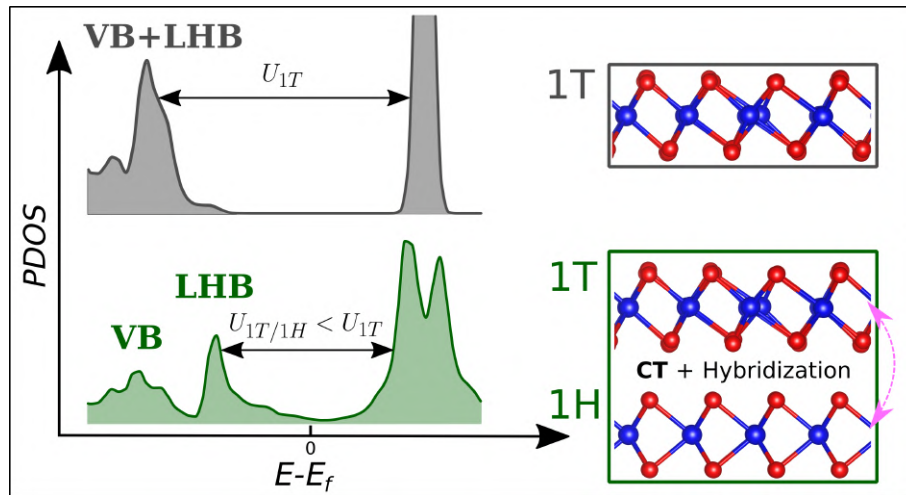
1. Debemos definir nuestro Hamiltoniano y la celda que queremos simular. El Hamiltoniano va a definir las energías que hay de interacción entre los distintos sitios de nuestro sistema de espines, así como otros términos. Esas energías serán las utilizadas para calcular la probabilidad de transición.
2. Debemos definir la cantidad de pasos Monte Carlo a realizar. Es decir, cuanto haremos al sistema recorrer los ciclos "autoconsistentes" o que criterio de convergencia optamos.
3. Definimos optativamente distintos aspectos inherentes a como esta implementado el método (Parallel tempering, si se parte de una configuración inicial, etc)
4. El método realiza un "calentamiento" del sistema. En general, las propiedades termodinámicas se computaran con los estados generados despues de este calentamiento. Para esto, una cantidad N de pasos Monte Carlo serán descartados inicialmente
5. Comienza el Loop Monte Carlo. El algoritmo parte de una configuración dada y prueba dar vuelta M espines, donde M es el tamaño del sistema. Obtenemos una configuración nueva, guardamos.

6. Realizamos el ciclo anterior una cantidad definida de veces, o hasta que el sistema converja. Para cada ciclo Monte Carlo, calculamos propiedades termodinámicas como el valor medio de la energía, el cual podemos utilizar para evaluar la convergencia.
7. Al finalizar la cantidad de pasos Monte Carlo indicada, el código calcula propiedades termodinámicas de interés y graba la configuración de espines del sistema
8. Para determinar las excitaciones del tipo solitón, se realizó un post procesado de la orientación de los espines en las cadenas. El mismo se encuentra explicado en conjunto con los resultados asociados a ellos.

Hay ciertos detalles puntuales de la implementación numérica propia del código utilizado en esta tesis, que no han sido comentados. Sin embargo, este *paso a paso* en líneas generales, describe como se ejecuto la simulación.

# Capítulo 3

## Heteroestructuras de NbSe<sub>2</sub>



---

En este capítulo discutiremos los resultados obtenidos sobre monocapas y heteroestructuras de las fases 1H y 1T de NbSe<sub>2</sub>. Comenzaremos con una descripción general de ambas fases, así como del estado del arte experimental. Además, abordaremos las problemáticas metodológicas inherentes al estudio de estos sistemas mediante DFT, justificando el análisis por separado de las monocapas y estableciendo un esquema de cálculo coherente basado en parámetros comunes.

Posteriormente, nos centraremos en el estudio de las heteroestructuras de NbSe<sub>2</sub>, analizando las diferentes configuraciones de apilamiento cristalográfico y su influencia en la interacción entre monocapas. A partir de esto, obtendremos información clave sobre el magnetismo y la estructura electrónica de dichas heteroestructuras. Finalmente, discutiremos la relación entre nuestros resultados y los obtenidos experimentalmente por Liu[28].

Los resultados presentados en este trabajo están publicados en el [artículo](#) de Pico et al.[96].

---

## Contenido

1.1. Hacia la baja dimensionalidad . . . . .	10
1.2. Materiales Bidimensionales . . . . .	13
1.2.1. Dicalcogenuros de metales de transición . . . . .	17
1.2.2. Heteroestructuras de $NbSe_2$ . . . . .	19
1.3. Materiales unidimensionales . . . . .	22
1.3.1. Moléculas Organometálicas . . . . .	24
1.3.2. Ftalocianinas de Hierro y sus excitaciones . . . . .	26

### 3.1. Introducción

Como se discutió en la introducción, el  $NbSe_2$  es un dicalcogenuro de transición (TMD), parte del grupo de los materiales bidimensionales de van der Waals. Una de las características clave de estos materiales radica en su nombre: al ser materiales de van der Waals, esto indica que poseen una estructura en capas, lo que permite generar una diversidad de estructuras. Estas pueden ir desde un cristal tipo "bulk", reduciendo su tamaño en una dirección hasta llegar a unas pocas capas (como en láminas delgadas), e incluso hasta el límite de una sola monocapa.

La estructura general de este tipo de materiales está compuesta por capas. En general, para todos los dicalcogenuros de transición, la estructura es X-M-X, donde X es el calcogenuro (en este caso, Se) y M es el metal de transición, en este caso Nb.  $NbSe_2$  existe en distintas formas, incluyendo 1H, 2H, 4H, 1T y 3R, donde las siglas indican las fases Hexagonal, Trigonal y Romboédrica, mientras que los números indican la cantidad de capas Se-Nb-Se presentes en una celda unidad (ver figura 3.1).

En este capítulo discutiremos los resultados relacionados con las fases H y T de  $NbSe_2$ . Antes de comenzar, es necesario hacer una aclaración. En la bibliografía, el término "fase 1T" se refiere indistintamente a la fase trigonal. Sin embargo, para la fase 1H, algunos autores utilizan indistintamente las denominaciones 1H o 2H, sin diferenciar entre una monocapa o un cristal tridimensional o bulk. En esta tesis, a menos que se indique lo contrario, trabajaremos siempre con la fase 1H (monocapa) y la llamaremos de igual manera. Cabe destacar que algunos autores usan 2H para referirse a cristales tridimensionales de la fase 1H de  $NbSe_2$ , mientras que otros la utilizan para referirse a bicapas.

La fase 1H consiste en un arreglo hexagonal de átomos de Nb, envuelto por átomos de Se en coordinación trigonal prismática. Desde el punto de vista del apilamiento, la fase 1H es del tipo *CAC* y, al igual que varios TMDCs, suele presentar una distorsión geométrica

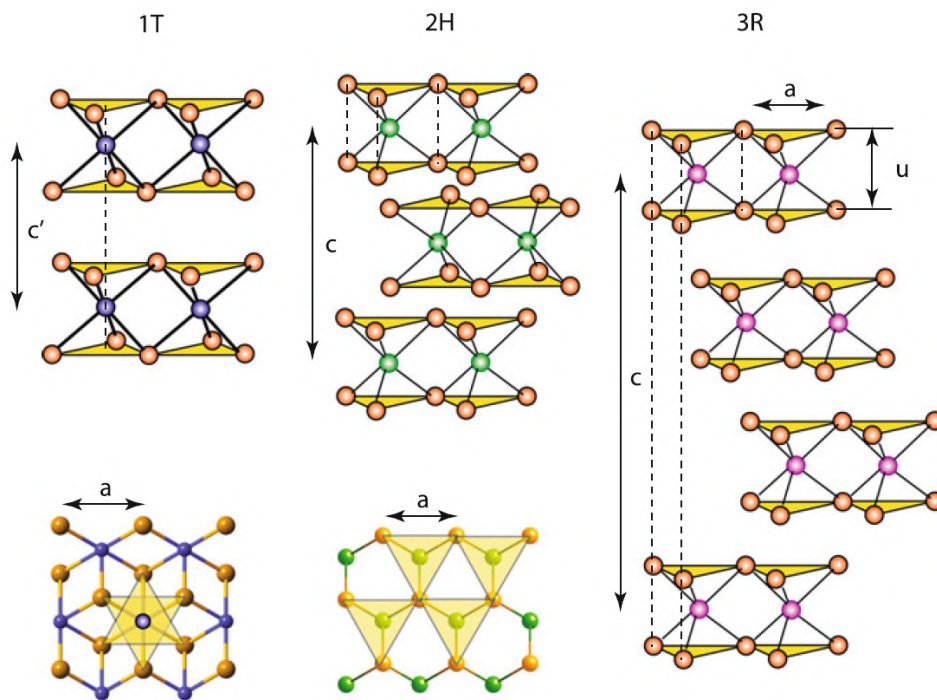


Figura 3.1: Imagen esquemática de algunos de los polimorfismos del  $\text{NbSe}_2$ . De izquierda a derecha, se muestran la fase 1T, la fase 2H y la fase 3R. Los triángulos amarillos indican la posición de los átomos de Selenio (esferas naranjas), mientras que las esferas violetas, verdes y rosadas representan al Nb.

asociada a una onda de densidad de carga (CDW, por sus siglas en inglés). Esta distorsión geométrica "redefine" la celda unidad del sistema. La supercelda que caracteriza a la fase 1H- $\text{NbSe}_2$  es una  $3 \times 3$  en el plano. A nivel experimental, es posible obtener tanto cristales bulk de 2H- $\text{NbSe}_2$  como monocapas, siendo la técnica de Molecular Beam Epitaxy (MBE) la más adecuada para estas últimas.

Desde un punto de vista electrónico, la fase 1H presenta una fenomenología variada. Se sabe que es metálica y, a bajas temperaturas, desarrolla superconductividad con una  $T_c = 7,2$  K para muestras cristalinas bulk de 2H- $\text{NbSe}_2$  y una  $T_c = 3,2$  K en el límite de monocapa [97, 98, 99, 100, 101, 102] (dependiendo de los detalles de fabricación, la  $T_c$  puede disminuir aún más en el caso de la monocapa). Además, desde un punto de vista electrónico, esta fase presenta una transición hacia un estado CDW por debajo de los 32 K [103]. Trabajos recientes han mostrado que existe una coexistencia de distintas distorsiones geométricas que pueden asociarse a una CDW  $3 \times 3$ , todo esto dentro de un rango de energía pequeño (3 meV).

Desde un punto de vista magnético, está claro que la fase bulk no es magnética. Sin embargo, a nivel de monocapa, esto no está tan claro. Se entiende que el sistema no presenta magnetismo desde un punto de vista de interacciones de largo alcance. No obstante, simulaciones y experimentos aún no han podido dilucidar su carácter. Un estudio desarrollado por Divilov et al.[104] sugiere que un estado fundamental magnético es compatible

con una mejor explicación de los espectros STM obtenidos hasta la fecha.

Centrando nuestra atención en la fase 1T, esta posee una fenomenología que poco tiene que envidiarle a la fase 1H. Geométricamente, la fase 1T consiste en un arreglo de átomos de Nb que presentan coordinación octaédrica con los átomos de Se vecinos. Se puede pensar en la fase 1T como una versión de la fase 1H, en la que una de las dos capas de Selenio está desplazada respecto a la otra (ver figura 3.2). A diferencia de la fase 1H, la fase 1T solo es accesible experimentalmente en el límite de monocapa (usualmente crecida también mediante MBE [32], y recientemente en algunas pocas capas [105]).

Si fijamos nuestra atención en las propiedades, esta fase posee, al igual que la fase 1H, una CDW. Sin embargo, presenta diferencias significativas con respecto a la anterior. Primero, esta CDW tiene una periodicidad de  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ . Además, genera una distorsión geométrica mucho más significativa en comparación con la fase 1H, en la cual ciertos átomos de Nb, que se encuentran alrededor de lo que llamaremos Nb<sub>c</sub>, se contraen hacia él. Esta CDW, junto con la distorsión que genera, da lugar a un patrón electrónico que en la bibliografía se denomina Estrella de David (SOD, por sus siglas en inglés), producto de las imágenes STM topográficas obtenidas de esta fase.

A pesar de que la fase 1H es metálica y superconductora a baja temperatura, la fase 1T es aislante. Más aún, inicialmente se creía que era un aislante de Mott [32], pero fue caracterizada recientemente como un aislante de transferencia de carga (CT insulator) [28]. La banda de valencia, principalmente compuesta por estados  $p_z$ , se hibridiza con la banda de Hubbard inferior (Lower Hubbard Band, LHB). Esto da lugar a una densidad de estados que dificulta separar el aporte de cada banda a las diferentes fenomenologías presentes en el sistema.

Se sabe que en distintos TMDs la interacción de la CDW en el bulk puede afectar de manera notable los estados electrónicos propios de cada capa. Liu et al. [28] demostraron que la monocapa de 1T-NbSe<sub>2</sub> crecida sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG, por sus siglas en inglés) exhibe un estado aislante, lo que indica que el gap no se debe al apilamiento de la CDW o a la interacción con el sustrato. Investigaciones adicionales sugieren que el origen del gap es complejo, involucrando tanto interacciones de Coulomb locales como de largo alcance, en lugar de solo la CDW o el intercambio no local [106]. Otros estudios han propuesto que el estado aislante resulta de un efecto cooperativo de interacciones de la red y magnéticas, que aumentan el gap, así como de fuertes correlaciones electrónicas que abren un gap de carga [28, 107]. Por lo tanto, en el caso de la monocapa, tanto las correlaciones electrónicas como su propia CDW intrínseca contribuyen a su estado aislante.

Por último, el magnetismo de la fase 1T-NbSe<sub>2</sub> es peculiar. Como hemos comentado, esta fase se encuentra en un estado CDW conmensurado, en el cual hay una banda plana semi-llena dominada por los orbitales  $d$  del átomo central de Nb en la SOD. La repulsión de Coulomb en los sitios centrales de Nb divide aún más la banda plana en una banda

de Hubbard superior y una banda de Hubbard inferior (UHB y LHB), lo que resulta en un estado aislante correlacionado con un carácter de espín  $1/2$ . Desde la teoría del sólido, obtendríamos que el sistema es metálico si consideramos que tiene un número impar de electrones.

### 3.1.1. Motivación y problemática metodológica

Al comparar ambas fases desde un punto de vista electrónico, podemos observar que presentan una fenomenología compleja y diversa, con características marcadamente distintas. La fase 1H es metálica, mientras que la fase 1T es aislante. Además, desde el punto de vista teórico y dentro del marco de cálculos basados en DFT, la descripción simultánea de monocapas en las fases 1H y 1T de NbSe<sub>2</sub> ha sido un gran desafío debido a las diferentes características físicas que cada una de ellas presenta. En consecuencia, se han utilizado diferentes aproximaciones en su tratamiento computacional para abordar esta complejidad y mejorar la precisión general del marco teórico [103, 28, 104, 107]. Este desafío probablemente explica la falta de estudios teóricos dedicados a comprender la interacción entre las capas 1T y 1H, así como el comportamiento del momento magnético de la capa 1T cuando está en contacto con la fase 1H, un aspecto crucial para la ocurrencia del efecto Kondo reportado en experimentos.

A nivel metodológico, en este capítulo buscamos estudiar la interacción entre ambas monocapas. Sin embargo, para realizar esto, primero debemos analizarlas por separado y encontrar un esquema de cálculo común y coherente. Nuestro objetivo es capturar simultáneamente las principales características de ambas fases a partir de cálculos DFT, determinando un conjunto común de parámetros, tales como la constante de red y la interacción de Coulomb efectiva en el sitio ( $U_{eff}$ ), que describan correctamente ambas fases. Una vez logrado esto, podremos centrarnos en explorar las interacciones en la interfaz entre capas. Esta exploración es crucial para comprender cómo las propiedades distintivas de cada fase se influyen mutuamente cuando se combinan en una heteroestructura. Investigamos los detalles del acoplamiento entre capas, en particular cómo afecta las propiedades electrónicas y magnéticas del sistema combinado. Esta parte de nuestro trabajo tiene como objetivo proporcionar una visión más profunda de los efectos sinérgicos en juego entre las fases 1H y 1T, arrojando luz sobre el potencial de estas interacciones para inducir nuevos fenómenos en las heteroestructuras de NbSe<sub>2</sub>.

La búsqueda de un esquema común de cálculo nos obliga a establecer criterios claros. Para definirlos, optamos por utilizar como guía las características experimentales que varios autores han estudiado. Para la fase 1H, buscamos que conserve su metalicidad, mientras que para la fase 1T optamos por preservar su estado aislante, la banda de Hubbard desocupada y la forma en que se manifiestan las propiedades electrónicas del sistema (SOD y magnetismo concentrado principalmente en la zona central).

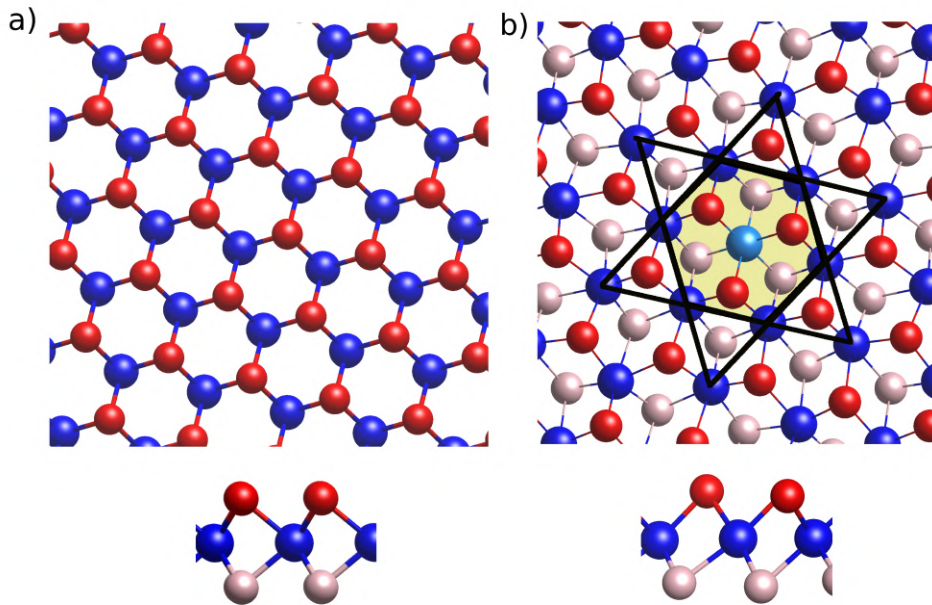


Figura 3.2: Estructura de las fases 1H (a) y 1T (b) de  $\text{NbSe}_2$  vistas desde arriba y desde el lateral. En estos diagramas, las esferas azules representan a los átomos de Nb, mientras que las esferas rojas (rosas) representan a los átomos de Se de la capa superior (inferior). La zona central de la SOD se encuentra resaltada en amarillo claro en (b). Dicha zona contiene el átomo de Nb central ( $\text{Nb}_c$ ) representado en celeste. Los átomos de Nb próximos a él se denominan  $\text{Nb}_1$ . Los átomos de Se dentro de esta zona se denominan  $\text{Se}_c$ , y los de afuera,  $\text{Se}_o$ .

Además, para estudiar posteriormente la heteroestructura, es necesario considerar ciertos detalles vinculados al esquema de cálculo que empleamos. En primer lugar, para realizar un cálculo periódico, debemos asegurarnos de que ambos sistemas sean conmensurables. Como cada fase posee una CDW de dimensiones distintas, y la supercelda mínima para describir ambas sería imposible de simular debido a su tamaño, optamos por conservar la CDW de la fase 1T al simular la bicapa. Esto se debe a que la diferencia energética entre las distintas CDW de la fase 1H y su ausencia es sustancialmente menor que el aumento de energía que experimentaría el sistema 1T sin su CDW. Por lo tanto, a menos que se indique lo contrario, todos los cálculos se realizarán para celdas  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ .

Del mismo modo, la fase 1H fue estudiada en bulk, y ciertos resultados de la bibliografía están asociados a ello. Sin embargo, como aquí estamos interesados en estudiar monocapas, debemos hacer esta aclaración.

### 3.1.2. Detalles computacionales

Los detalles computacionales referidos a este capítulo, así como otras exploraciones no aplicadas aquí se encuentran en el apéndice A.

## 3.2. Estudio de las fases 1T y 1H

### 3.2.1. Fase 1H

Las características de la fase 1H varían cuando comparamos el bulk y la monocapa, los dos extremos geométricos del sistema. El bulk tiene un parámetro de red bien conocido. Sin embargo, a nivel de monocapa, esto no está tan claro. Experimentalmente, Huang et al. [108] obtuvieron un parámetro de red de  $a_0^H = (3,48 \pm 0,14)$  Å. Desde un punto de vista teórico, existe una variedad de resultados debido a las diferencias entre los esquemas de cálculo. Esto se puede observar en la tabla 3.1.

Referencia monocapa 1H	Cte de Red (Å)	Metodología
Nano Lett. 18, 2924-2929 (2018)[109]	d(Nb-Nb): 3.35-3.43	PBE+D3 VASP
Phys. Rev. B 98, 195419 (2018)[110]	3.45	PBE - VASP
NPG Asia Materials, 12, 24 (2020)[111]	3.45	No optimizado. Cte de eq de la literatura.
Nano Lett. 2019, 19, 3027-3032[103]	3.48	SIESTA
Phys. Rev. B 97 081101 (R) 2018[112]	3.474	PBE VASP
Phys. Rev. Mater. 2, 064002 (2018)[113]	3.45	LDA - ABINIT
Phys. Chem. Chem. Phys., 2023, 25, 1632[114]	3.478	PBE VASP

Tabla 3.1: Resultados teóricos de otros autores para la constante de red de la fase 1H.

Por esta razón, exploramos el comportamiento del sistema monocapa de 1H-NbSe<sub>2</sub> para varios parámetros de red y valores de  $U_{eff}$ . Utilizamos una celda unidad 1x1 con un espaciado vertical de 21 Å (la altura de la monocapa es de aproximadamente 3.5 Å), y la celda contiene 3 átomos. Se varió el parámetro de red en el rango de 3.44 Å a 3.53 Å, y para cada valor estudiado, variamos  $U_{eff}$  desde 0 hasta 3 eV. De cada simulación se obtuvo información sobre la densidad de estados del sistema, así como su momento magnético y energía.

Los valores óptimos de parámetro de red para cada valor de  $U_{eff}$  fueron 3.475 Å, 3.485 Å, 3.492 Å y 3.51 Å para  $U = 0$  eV, 1 eV, 2 eV y 3 eV, respectivamente.

Si observamos la figura 3.3, podemos ver cómo evoluciona el momento magnético para las distintas configuraciones. Su valor se ve levemente afectado al modificar el parámetro de red del sistema, mientras que el efecto de  $U_{eff}$  es más notorio (lo cual es esperable). Sin embargo, al observar los casos de  $U_{eff} = 1$  eV y  $U_{eff} = 3$  eV, el momento magnético varía solo 0.13  $\mu_b$ , lo cual, en comparación con la magnitud del  $U$  utilizado, es también pequeño. En un contexto más global, el momento magnético de todo el sistema se mantiene aproximadamente constante.

Este comportamiento en la monocapa difiere de lo que se obtiene en el bulk. En este, para un valor de  $U$  suficientemente alto, el sistema se vuelve magnético. Esto es esperable, ya que es bien sabido que el término  $U$  en los orbitales tipo  $d$  dentro del formalismo DFT+U incrementa las repulsiones electrónicas locales en los orbitales parcialmente ocu-

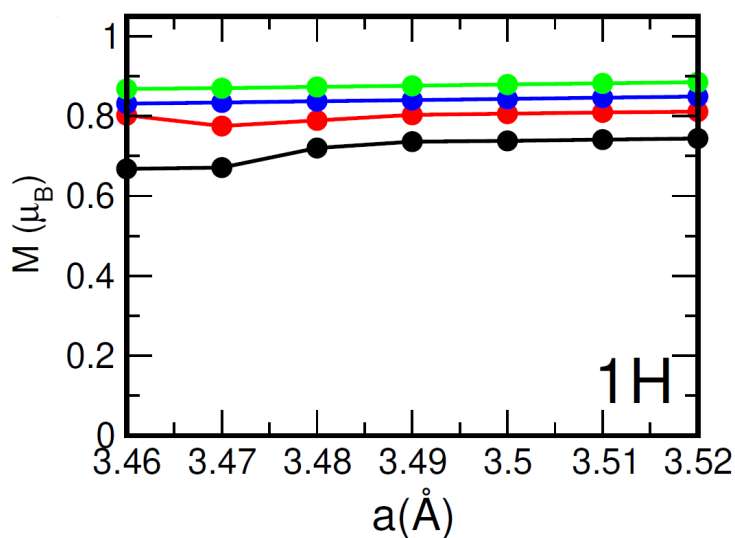


Figura 3.3: Efecto de la constante de red  $a$  en los momentos magnéticos de los Nb, en las monocapas 1H-NbSe<sub>2</sub>, siendo  $U_{eff} = 1$  eV (línea negra),  $U_{eff} = 1,3$  eV (línea roja),  $U_{eff} = 2$  eV (línea azul) y  $U_{eff} = 3$  eV (línea verde).

pados<sup>1</sup>. Sin embargo, a diferencia de la monocapa, al aumentar el parámetro de red del sistema (recordando que el experimental en el bulk es de 3.44 Å), este se vuelve magnético por encima de 3.47 Å. Divilov et al.[104] obtuvieron un comportamiento cuantitativo similar utilizando distintos funcionales y parámetros de red. Con todo esto, y teniendo en cuenta que la fase 2H en bulk es no magnética, podemos entender que el sistema está cerca de una solución magnética. No existe, hasta el día de hoy, bibliografía que haya explorado el efecto de una tensión en la fase 2H bulk (es decir, aplicar algún tipo de deformación para aumentar artificialmente el parámetro de red) que investigue este comportamiento.

Si ponemos nuestra atención en la figura 3.4, podemos observar cómo evoluciona el band gap del sistema con el parámetro de red para distintos valores de  $U$  (vale destacar que estamos realizando un abuso de lenguaje, ya que el concepto de band gap en un metal es trivial). De la misma manera que con el momento magnético, el comportamiento metal-aislante se ve poco afectado por el parámetro de red del sistema. Sin embargo, el efecto de  $U$  es notoriamente más influyente que en el caso anterior. Para valores de  $U_{eff} = 0$  eV hasta  $U_{eff} = 1,8$  eV (no mostrado en la gráfica), el sistema mantiene un comportamiento metálico. Sin embargo, para valores de  $U$  suficientemente grandes, se abre un gap no despreciable. Este comportamiento como aislante, esperable con el aumento de  $U_{eff}$ , funciona como una guía. En conjunto con los criterios establecidos en la sección anterior, podemos comenzar a establecer límites en los parámetros que podemos modificar en DFT cuando estos ya no describen adecuadamente el sistema.

Para caracterizar de manera más apropiada la fase 1H, calculamos la densidad de

<sup>1</sup>Al aumentar  $U$ , se favorece la localización de los electrones en estos orbitales, lo que a su vez tiende a estabilizar un estado magnético al reducir la movilidad de los electrones y promover la alineación de los espines.

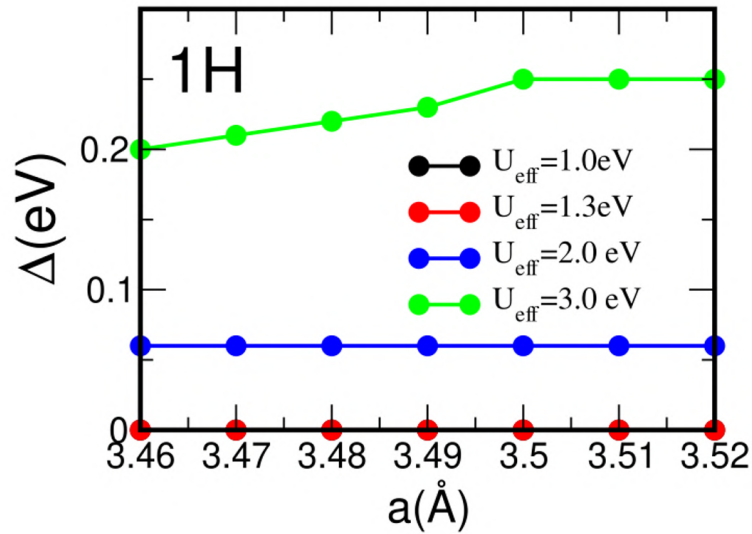


Figura 3.4: Efecto de la constante de red  $a$ , sobre el band gap de la monocapa de 1H-NbSe2 con  $U_{eff} = 1, 1.3, 2, \text{ y } 3$  eV. Las líneas negras y rojas están superpuestas.

estados para distintos valores de  $U$  (figura 3.5). Para  $U = 0$ , la solución no magnética, reportada además por algunos autores, compite en energía con la solución magnética. Sin embargo, apenas el valor de  $U$  deja de ser 0, la solución magnética se convierte en la de menor energía. Por otro lado, para valores mayores de  $U$  (por ejemplo, 3 eV), la fase 1H deja de tener estados en el nivel de Fermi y se convierte en un aislante.

Si ponemos el foco en la curva de  $U = 1,3$  eV, encontramos que nuestra densidad de estados se compara favorablemente con los espectros experimentales de  $dI/dV$  medidos por Divilov et al.[104]. Para los estados ocupados, la DOS teórica exhibe una estructura de picos a aproximadamente  $-0.8$  eV y una disminución en la DOS hasta cerca de  $E_F$ , donde se desarrolla otro pico alrededor de  $0.2$  eV. Estas características pueden identificarse de manera aproximada en el espectro experimental de  $dI/dV$ . Sin embargo, el pico ensanchado para los estados no ocupados en los datos experimentales se encuentra a  $0.4$  V. Esta discrepancia puede deberse a las limitaciones de los cálculos DFT para describir con precisión los estados vacíos (como también se observa en otros esquemas de cálculo).

Por último, para establecer cómo afecta la ausencia de la CDW en nuestros resultados, se exploraron superceldas  $1 \times 1$  y  $3 \times 3$  para distintas configuraciones y parámetros. En la figura 3.6, podemos ver que, para distintas superceldas, la densidad de estados se ve poco afectada. Aún más, investigaciones anteriores han encontrado varias estructuras que son compatibles con una distorsión geométrica asociada a una CDW  $3 \times 3$  [115, 116, 110, 117, 103, 118], todas ellas dentro de un rango de energía de tan solo 3 meV. Esto sugiere, por un lado, la coexistencia de estas estructuras y, por otro, que el efecto de la CDW en el sistema es menor en comparación con la fase 1T. Estos resultados, junto con otros que presentaremos más adelante respecto a la función de trabajo, sugieren que la CDW  $3 \times 3$

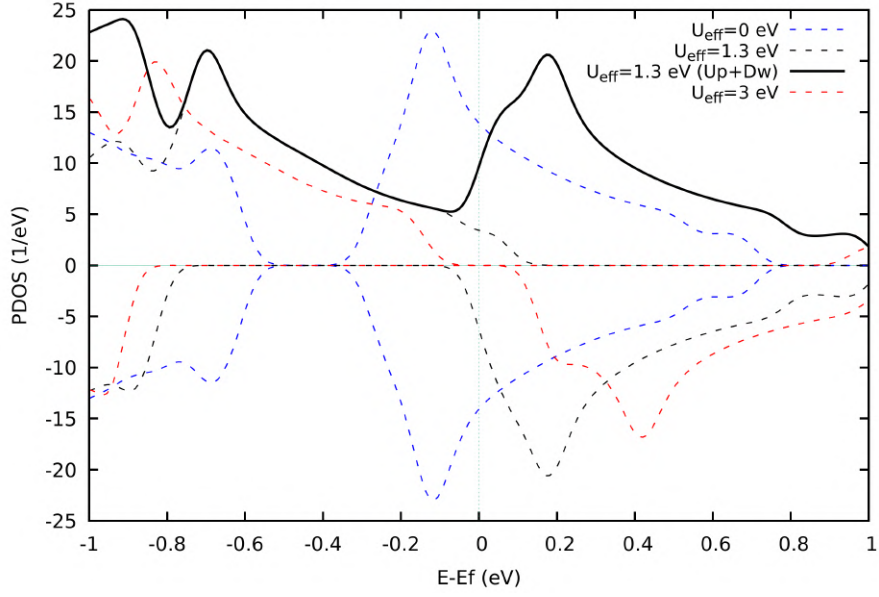


Figura 3.5: Densidad de estados proyectada para la fase 1H para distintos valores de  $U_{eff}$ . El ensanchamiento gaussiano para estos cálculos es de 0.05 eV.

de esta fase puede ser omitida en una primera aproximación al estudiar las propiedades electrónicas de las bicapas [34, 119]. Utilizando todo lo obtenido, nos disponemos a explorar de igual manera la fase 1T.

### 3.2.2. Fase 1T

La fase 1T de NbSe<sub>2</sub> existe únicamente como monocapa (y recientemente, mediante una construcción artificial, se ha logrado obtener pocas capas). A diferencia de la fase 1H, su crecimiento en condiciones controladas es relativamente reciente. Trabajos como el de Wang et al. [29] lograron crearla utilizando un pulso eléctrico en una superficie de 1H-NbSe<sub>2</sub>. Sin embargo, no fue hasta 2016 que Nakata et al. [32] mostraron cómo hacer crecer esta fase en bicapas de grafeno utilizando MBE [28, 120, 105, 121].

La fase 1T está caracterizada por la CDW  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$  [32], por lo que nuestra supercelda contendrá dicha geometría. De manera similar a su contraparte 1H, exploramos cómo los distintos valores del parámetro de red y los valores de  $U$  impactan en sus propiedades.

Al igual que con la fase 1H, de cada simulación se obtuvo información sobre la densidad de estados del sistema, su momento magnético y su energía. Los valores óptimos del parámetro de red, para cada valor de  $U_{eff}$ , fueron 3.485 Å, 3.51 Å y 3.525 Å para  $U = 1$  eV, 2 eV y 3 eV, respectivamente.

En la figura 3.7, podemos ver cómo evoluciona el momento magnético para distintos parámetros de red y valores de  $U_{eff}$ . Sin embargo, a diferencia de su contraparte 1H, para valores de  $U$  y de parámetro de red lo suficientemente pequeños, el carácter magnético del sistema se pierde [122]. Por otro lado, a medida que aumentamos  $U$ , el magnetismo se concentra cada vez más en el Nb central y no tanto en los Nb aledaños que también

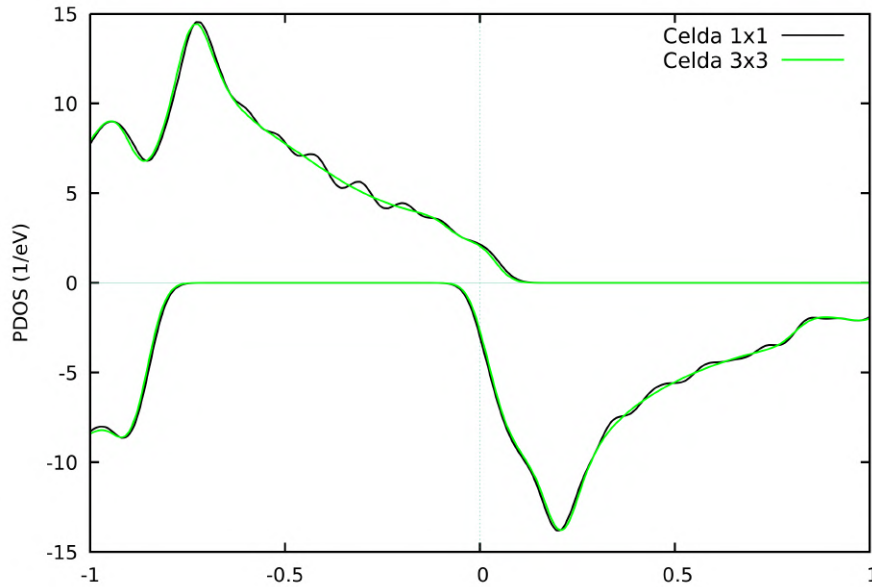


Figura 3.6: Comparación entre distintas densidades de estados para la fase 1H. La curva en negro corresponde a una representación 1x1, y la verde a una posible estructura CDW 3x3.

forman parte de esta estructura del tipo SOD.

En todos los casos, el momento magnético de todo el sistema es de  $1 \mu_b$ .

Cuando comparamos este comportamiento con el que podemos observar en la figura 3.8, no nos debe sorprender encontrar similitudes. En la figura, se muestra la dependencia del gap de la fase 1T con el parámetro de red y el valor de  $U_{eff}$ . Podemos notar una marcada dependencia del gap con respecto a estos parámetros, hasta el punto de perder el estado aislante y el magnetismo característico de la fase.

La explicación de este comportamiento está alineada con lo comentado en la introducción de este capítulo. El sistema 1T sin CDW sufre una reconstrucción hacia la CDW, que separa la banda plana de Hubbard en dos bandas distintas, las cuales se alejan lo suficiente como para abrir un gap, otorgando al mismo tiempo el carácter de espín 1/2 al sistema. Para parámetros de red pequeños, esta reconstrucción no es suficiente para mantener las bandas separadas, posiblemente debido a una hibridización entre los átomos de Nb del sistema. Por otro lado, el valor de  $U$  tiene un efecto similar. Al penalizar en menor medida la localización de los estados, se favorece aún más la hibridización de los orbitales  $d$ , disminuyendo aún más el carácter localizado de esta banda plana.

En línea con estos resultados, los mismos sugieren que podría realizarse una funcionalización de la fase 1T a través del strain que posee. Huang et al.[108] mostraron que, al crecer dicha fase en BLG o en 1H-NbSe<sub>2</sub>, esta crecía en forma de islas que se agrandaban progresivamente. Encontraron que, para islas suficientemente pequeñas, el estado aislante característico de la fase se perdía. Esto puede entenderse desde un punto de vista geométrico sencillo: al ser suficientemente pequeñas, las islas copian las dimensiones del sustrato en el que están depositadas, afectando así sus dimensiones geométricas y, por

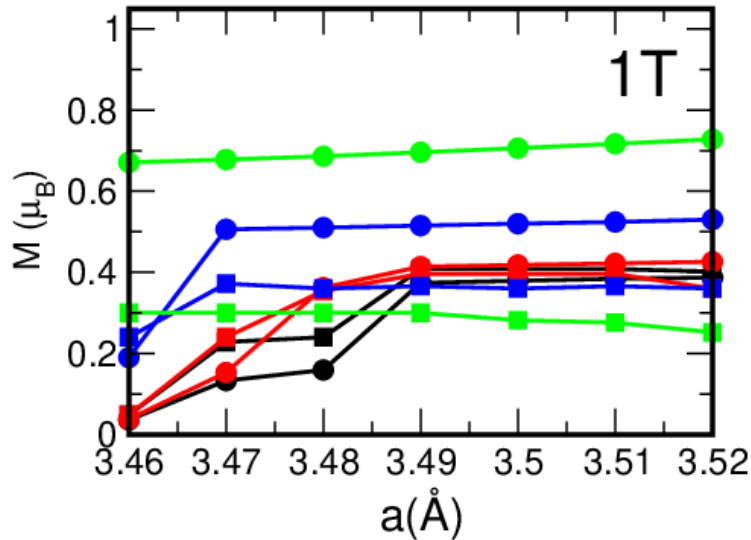


Figura 3.7: Efecto de la constante de red,  $a$  (Å), en los momentos magnéticos resueltos por átomo de monocapas 1T-NbSe<sub>2</sub>, siendo  $U_{eff} = 1$  eV (línea negra),  $U_{eff} = 1,3$  eV (línea roja),  $U_{eff} = 2$  eV (línea azul) y  $U_{eff} = 3$  eV (línea verde). Los círculos y cuadrados corresponden al Nb<sub>c</sub> y a los seis Nb<sub>1</sub> respectivamente.

lo tanto, el parámetro de red. Esto afecta directamente las propiedades electrónicas del sistema, como discutimos anteriormente.

Recopilando todos los resultados, estamos en condiciones de establecer un esquema de cálculo que describa las propiedades de ambos sistemas de manera única. Sin embargo, queremos volver a recalcar la importancia de realizar esta sistematización metodológica. Por un lado, la fase 1H suele ser descrita teóricamente utilizando una gran variedad de esquemas de cálculo. Además, muchos estudios de la bibliografía ignoran directamente los aspectos magnéticos en la simulación y asumen el parámetro de red de monocristales tipo bulk de NbSe<sub>2</sub>. Entendemos que la razón de esto es, en muchos casos, por conveniencia o por la simple suposición de que no afecta los resultados.

Por otro lado, la fase 1T también se simula comúnmente con el parámetro de red de cristales tipo bulk de NbSe<sub>2</sub> y utilizando valores muy grandes de  $U$  (los cuales, como estudiamos, abren un gap y establecen el magnetismo del sistema de manera casi artificial). Nosotros encontramos que, utilizando un parámetro de red levemente mayor, el estado aislante y magnético característico de dicha fase, en conjunto con la distorsión tipo CDW, pueden ser obtenidos sin la utilización de un parámetro  $U$ . Este solo es necesario para ajustar más finamente las propiedades experimentales del sistema.

Encontramos que, utilizando un parámetro de red de 3.52 Å y un valor de  $U_{eff} = 1,3$  eV, obtenido de nuestra propuesta, es posible capturar y describir efectivamente las propiedades físicas de ambas fases en monocapa. Esta elección reproduce las características conductoras de la fase 1H, así como las características magnéticas y aislantes de la fase 1T. Vale la pena destacar que este valor de parámetro de red presenta una dispersión menor al 1% con respecto a los valores óptimos obtenidos en nuestros cálculos (mencionados

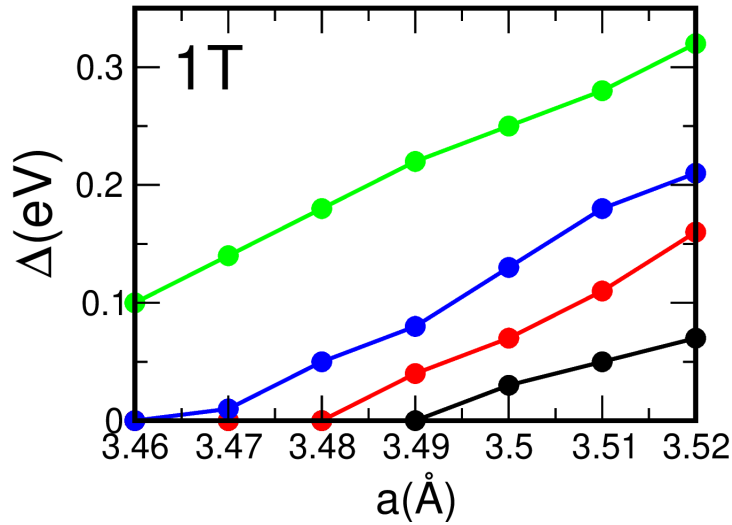


Figura 3.8: Efecto de la constante de red  $a$ , sobre el band gap de la monocapa de 1T-NbSe2 con  $U_{eff} = 1, 1.3, 2, \text{ y } 3$  eV. siendo  $U_{eff} = 1$  eV (línea negra),  $U_{eff} = 1.3$  eV (línea roja),  $U_{eff} = 2$  eV (línea azul) y  $U_{eff} = 3$  eV (línea verde).

al principio de esta subsección). Además, la estructura SOD muestra un comportamiento similar al de un sistema de espín-1/2, con el átomo central de Nb ( $Nb_c$ ), su vecino más cercano Nb ( $Nb_1$ ) y su segundo vecino más cercano ( $Nb_2$ ), mostrando momentos magnéticos de  $m_{Nb_c} = 0,43\mu_B$ ,  $m_{Nb_1} = 0,40\mu_B$  (en total) y  $m_{Nb_2} \approx 0\mu_B$  (en total), respectivamente.

Utilizando estos parámetros, calculamos la densidad de estados para la fase 1T. Si observamos la figura 3.9, donde graficamos la densidad de estados total para dicha fase, obtenemos un band gap de aproximadamente 0.18 eV, en buen acuerdo con los resultados experimentales obtenidos por Liu et al.[28]. Además, podemos identificar el pico asociado a la banda plana desocupada de Hubbard, característico de esta fase, mientras que en el lado ocupado es más difícil discernir una estructura tipo "flat band". Esto se debe a que, como se sabe, la banda de Hubbard inferior y la banda de valencia se encuentran

### 3.2.3. Exploraciones adicionales para las monocapas 1T y 1H

Antes de cambiar nuestro foco al estudio de las bicapas, existen ciertos aspectos fenomenológicos y numéricos que vale la pena discutir. Desde el aspecto numérico, se exploraron distintos esquemas de cálculo. Además del esquema PBE+U, se exploró el funcional HSE06. Encontramos que dicho funcional describía incorrectamente a la fase 1H como aislante para todas las constantes de red estudiadas en este capítulo, y a la fase 1T como metálica para ciertos parámetros de red. Además, Kamil et al.[106] encontró que, al utilizar el funcional HSE06 (con un parámetro  $\alpha = 0,25$ ), clasificaban a la fase 1T como metálica. Estos resultados contrastan fuertemente con los obtenidos usando un esquema del tipo PBE+U, el cual es ampliamente utilizado en la bibliografía y reproduce de manera satisfactoria varios aspectos de la fenomenología ya discutida de ambas fases. Adicionalmente, implementamos la teoría de respuesta lineal[76] (descrita en el capítulo

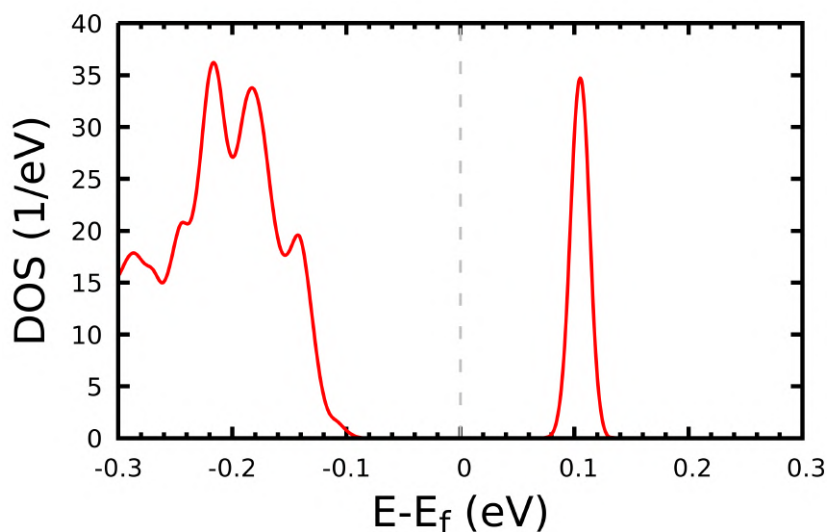


Figura 3.9: Densidad de estados de la fase 1T, para un valor de  $U_{eff}=1.3$  eV y  $a=3.52$  Å.

de metodología) para obtener de manera autoconsistente los valores de  $U_{eff}$  para ambas fases. Para los distintos parámetros de red, los valores obtenidos estaban en el rango de 1.0 a 1.1 eV, muy cercanos al valor elegido de 1.3 eV. Además, dado que el NbSe<sub>2</sub> es un material de van der Waals, se exploró el efecto de diferentes esquemas de corrección de estas fuerzas. Además del ya mencionado esquema de Tkatchenko-Scheffler (IVDW=20 en VASP), se evaluó también el impacto del esquema DFT-D3 de Grimme (IVDW=11 en VASP). Se encontró que ambos esquemas producían diferencias mínimas en los aspectos de interés estudiados, por lo que se optó por utilizar el esquema de Tkatchenko-Scheffler en los cálculos subsiguientes. Otro aspecto relevante explorado fue el comportamiento de la función de trabajo bajo distintas configuraciones de(CDW). Para diversas configuraciones de CDW, se encontró que las diferencias en las energías obtenidas para las funciones de trabajo eran despreciables.

Desde el lado fenomenológico, se consideró el acople espín-órbita y su efecto en ambas fases. Sin embargo, la bibliografía ya había explorado su efecto en estas fases. En la fase 1T, Calandra[107] demostró que el acople espín-órbita no es importante y no altera de manera significativa la estructura de bandas. Por otro lado, en la fase 1H, el acople espín-órbita es importante en la escala de energía superconductor, pero no en una escala electrónica significativa. De la Barrera et al.[123] estimaron que el valor del acople espín-órbita promediado en el espacio  $K$  es de aproximadamente 50 meV. Aunque esta escala de energía sería visible en nuestra densidad de estados, las características principales que estamos estudiando no serían afectadas. Además, incorporar el acople espín-órbita a los cálculos de interés, como los de la heteroestructura, aumentaría considerablemente los costos computacionales sin modificar significativamente los niveles de energía ni los fenómenos que buscamos describir.

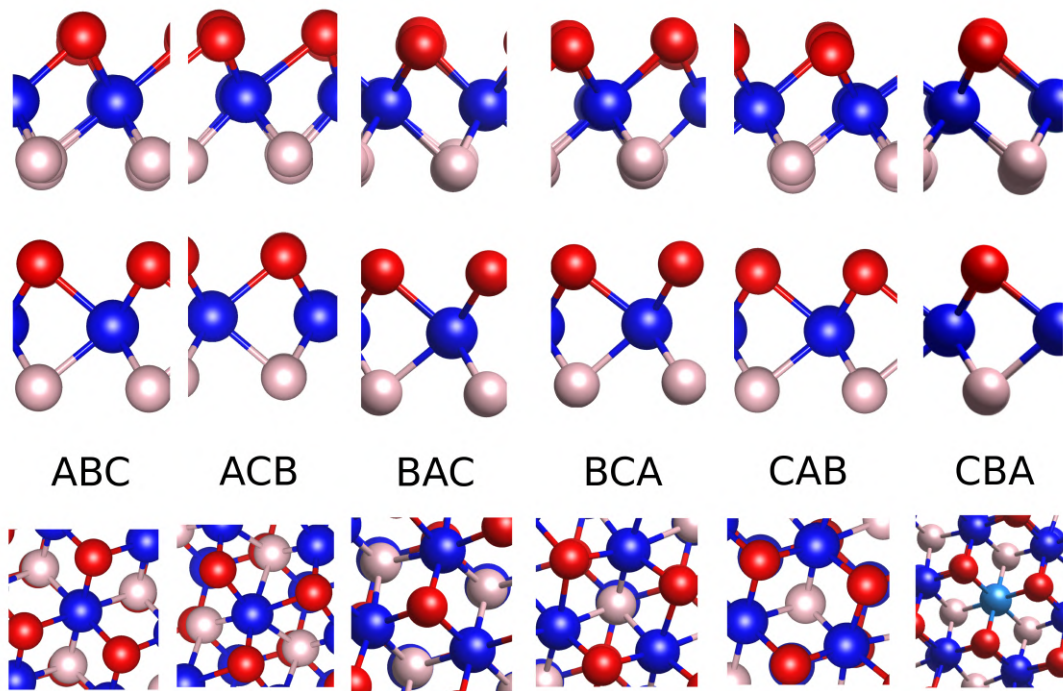


Figura 3.10: Vista desde arriba y desde el lateral de la distintas configuraciones de apilamiento para armar heteroestructuras 1T-1H.

### 3.3. Heteroestructuras de $NbSe_2$

#### 3.3.1. Arreglo Geométrico de las bicapas 1T-1H

Para poder estudiar las bicapas, primero debemos determinar cómo se dispone la fase 1T sobre la fase 1H. Para ello, exploramos diferentes configuraciones de apilamiento que se muestran en la figura 3.10. Existen seis secuencias de apilamiento cristalino de alta simetría donde la monocapa 1T puede apilarse sobre la monocapa 1H[124, 125]. Además, si observamos la fase 1H, existen tres sitios de alta simetría en la misma: el sitio Se, que llamaremos *A*, el sitio Nb, que llamaremos *B*, y el centro del hexágono (cuando vemos la estructura 1H desde arriba), llamado *C*. La fase 1T puede subdividirse en las tres capas que la conforman (Selenio, Niobio, Selenio). Así, la nomenclatura que utilizaremos siempre se referirá a cuál capa de la fase 1T se encuentra sobre cuál sitio de la fase 1H. Por ejemplo, si decimos XYZ, la capa inferior de la fase 1T estará sobre el sitio X, la capa central sobre el sitio Y, y la capa superior sobre el sitio Z.

Si observamos la secuencia de apilamiento cristalino BAC en la figura 3.10, podemos ver que la capa inferior de la fase 1T está sobre el Nb, la capa central (los Nb) sobre los Se de la fase 1H, y la capa superior de la fase 1T está sobre el sitio hexagonal (llamado *hollow* en inglés). De manera similar, podemos construir las otras cinco secuencias de apilamiento cristalino.

Ahora, debemos evaluar cuál configuración es energéticamente más favorable. Para

ello, exploramos las distintas configuraciones mencionadas, permitiendo que los átomos de la celda se relajen e inicializando ambas monocapas a diferentes distancias. En la tabla 3.2, mostramos el cálculo más óptimo para cada una de dichas secuencias.

Configuración de apilamiento	$E_b(eV)$ (vdW)	Mag $Nb_c$ ( $\mu_b$ ) 1T	$d_z$ (Se <sub>1T</sub> -Se <sub>1H</sub> ) (Å)
ABC	-3.003 (-3.549)	0.257	3.47
ACB	-3.069 (-3.61)	0.282	3.42
BAC	-4.173 (-4.42)	0.279	3.06
BCA	-4.303 (-4.745)	0.237	2.90
CAB	-4.199 (-4.55)	0.278	2.95
CBA	-4.471 (-5.130)	0.239	2.80

Tabla 3.2: Distintas configuraciones de apilamiento de las monocapas 1T y 1H siguiendo la nomenclatura del texto. Las configuraciones ABC y ACB se encuentran muy lejanas en energía, mientras que la más óptima es la configuración CBA.

$E_b$  nos indica cuál es la energía de enlace entre las dos monocapas. De todas las secuencias estudiadas, podemos separar dos grupos. Las configuraciones que tienen al selenio superior de la fase 1H y el selenio inferior de la fase 1T uno encima del otro son las peores energéticamente (ABC y ACB), además de que presentan distancias entre capas significativamente mayores a las otras. Por otro lado, como es esperable, las configuraciones que colocan los átomos de selenio en otros sitios son mucho más estables en energía. Sin embargo, la configuración CBA resulta ser la más estable de todas. En esta disposición, los átomos de Nb en las capas individuales de 1T y 1H se encuentran alineados, y los átomos de Se interfaciales en la capa inferior, designados como B1T dentro de la estructura de 1T, se alinean precisamente con los sitios huecos hexagonales correspondientes a los átomos de Se interfaciales en la capa superior, designados como T1H dentro de la estructura de 1H. Esta disposición geométrica da lugar a un patrón hexagonal cuando se observa desde arriba (una representación de esto se puede observar en la figura 3.13).

Tipo	Distancia Nb <sub>c</sub> -Nb <sub>1</sub> (Å)	Distancia Nb <sub>c</sub> -Nb <sub>2</sub> (Å)
1T Aislada	3.263	5.762
1T en heteroestructura	3.285	5.784
1H Aislada	3.520	6.092
1H en heteroestructura	3.525	6.095

Tabla 3.3: Distancias entre diferentes átomos de Nb para las monocapas 1T y 1H, y para las fases 1T y 1H en la bicapa. Se observa una pequeña distorsión al comparar las monocapas con la bicapa para la fase 1T.

### 3.3.2. Análisis de la función de onda

Desde un punto de vista electrónico, el apilamiento hexagonal entre los átomos de Se en la interfaz aumenta significativamente el solapamiento de las funciones de onda interfaciales entre ellos. Cada átomo de Se dentro de la capa B1T se hibridiza con sus vecinos

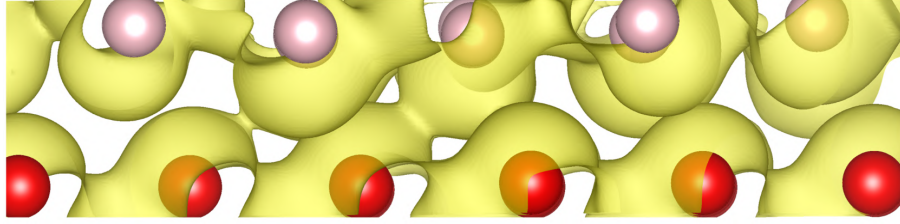


Figura 3.11: Densidad de carga en la interfaz entre las capas de los átomos de Se 1T y 1H en la banda de valencia, con un isovalor de  $10^{-5} e^-/\text{Å}^3$ .

más cercanos en la capa 1H, como se muestra visualmente en la figura 3.11. Esta interacción da lugar a la aparición de enlaces entre capas que exhiben características similares a "enlaces cuasi-covalentes". Este comportamiento de hibridación entre las capas también se ha observado en otros sistemas bicapas, como se menciona en trabajos anteriores[126]. Estos resultados destacan las interacciones intercapas que ocurren entre las fases 1T y 1H.

Tipo	Mag $Nb_c$ ( $\mu_b$ )	Mag $Nb_1$ ( $\mu_b$ )	Mag $Nb_o$ ( $\mu_b$ )	Mag $Se$ ( $\mu_b$ )
1T monocapa	0.426	0.399	-0.004	0.179
1T en heteroestructura	0.237	0.293	0.067	0.123

Tabla 3.4: Momentos magnéticos obtenidos mediante Bader para la monocapa 1T y la fase 1T en la heteroestructura.

Especie	$\Delta_q(\text{Nb})$ ( $e^-$ )	$\Delta_q(\text{Se})$ ( $e^-$ )	$\Delta_m(\text{Nb})$ ( $\mu_B$ )	$\Delta_m(\text{Se})$ ( $\mu_B$ )
1T	0.014 (tot.)	-0.180 (tot.)	-0.189 ( $Nb_c$ )	$\approx 0$ (prom.)
1H	0.273 (total)	-0.107 (total)	-0.106 (prom.)	$\approx 0$ (prom.)

Tabla 3.5: Análisis de transferencia de carga Bader realizado para la bicapa 1T-1H.  $\Delta_q(\text{Nb})$  y  $\Delta_q(\text{Se})$  representan la carga total transferida para todos los átomos de Nb y Se, respectivamente, en las fases 1T o H de la heteroestructura, en relación con las monocapas aisladas. Además, los cambios en el momento magnético en los átomos de Nb y Se para las fases 1T o 1H de la bicapa, con respecto a las monocapas aisladas, están representados por  $\Delta_m(\text{Nb})$  ( $\mu_B$ ) y  $\Delta_m(\text{Se})$  ( $\mu_B$ ), respectivamente. El valor correspondiente al centro de la SOD se da para la fase 1T, mientras que para los otros casos se presenta el valor promedio para todos los átomos.

Podemos entender la interacción entre capas exhaustivamente a través de un análisis comprensivo del proceso de transferencia de carga entre las fases 1T y 1H. La figura 3.12 muestra la carga acumulada (amarillo) y disminuida (turquesa) en las bicapas. Este análisis se realizó tomando en cuenta la densidad de carga de ambas fases por separado y restándola a la densidad de carga de la bicapa. La nube electrónica de ambas bicapas se extiende desde cerca de los átomos de la interfaz hacia el centro de la misma.

Por otro lado, la Tabla 3.5 revela una transferencia y reorganización de la carga al comparar las monocapas con la estructura bicapa recién construida. La misma fue calculada utilizando el esquema de Bader[127]. En particular, el átomo central de Nb en la fase 1T, y en menor medida los átomos vecinos  $Nb_1$ , exhiben una disminución pequeña

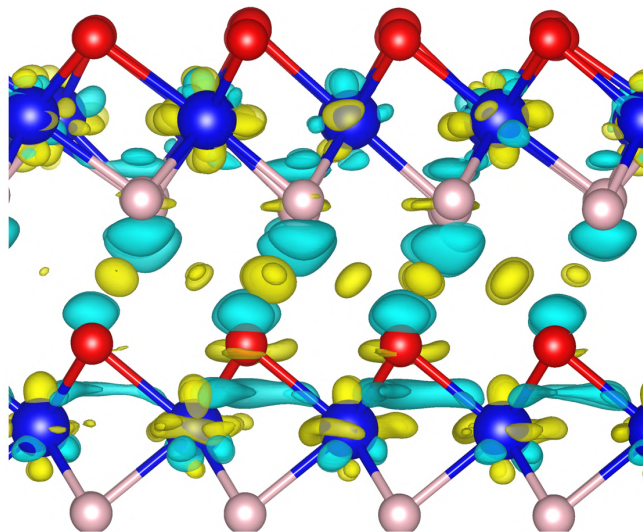


Figura 3.12: Densidad de carga inducida,  $\Delta\rho = \rho_{1T-1H} - \rho_{1T} - \rho_{1H}$ , representando la diferencia de densidad de carga entre la bicapa y las monocapas aisladas 1T y 1H. El Isovalor es  $7 \times 10^{-4} e^-/\text{\AA}^3$ ). Las regiones amarillas y celestes representan regiones de acumulación y agotamiento de carga, respectivamente.

en la carga, con variaciones por átomo que se cuantifican en menos de 0.01 e. Los átomos externos de Nb en la estructura SOD acumulan una carga también pequeña de  $\approx 0.01$  e por átomo. En conjunto, el cambio neto en la carga total de la capa de Nb dentro de la fase 1T asciende a un incremento menor de  $\approx 0.01$  e, lo cual es casi despreciable.

Cabe destacar que los átomos de Se inferiores dentro de la fase 1T experimentan una pérdida de carga aproximadamente cinco veces más significativa que sus contrapartes superiores dentro de la misma fase, resultando en una reducción neta de carga de 0.18 e en las capas de Se de la fase 1T. Como resultado, se observa una transferencia de carga de 0.17 e, fluyendo desde la fase 1T hacia la fase 1H.

Dentro de la capa 1H, también se observa una redistribución de carga. La capa de Nb aumenta su carga en 0.27 e, mientras que hay una ligera reducción de carga (0.10 e) en las capas de Se. Es importante destacar que la transferencia de carga desde la fase 1T a la fase 1H es significativamente menor en comparación con el sistema de TaS<sub>2</sub>, como se documentó previamente en Crippa et al. [34], y esta variación en el proceso de transferencia de carga puede llevar a otros comportamientos y resultados distintos.

Por otro lado, podemos calcular la función de trabajo para estos sistemas y verificar si este comportamiento es coherente desde un punto de vista teórico. Por ello, calculamos la función de trabajo para ambas fases aisladas. Si una monocapa tiene una función de trabajo menor que la otra, deberíamos esperar una transferencia de carga desde la monocapa con menor función de trabajo hacia la de mayor. En nuestro caso, los resultados obtenidos fueron  $W_f^{1T} = 5,21$  eV, en comparación con la fase 1H,  $W_f^{1H} = 5,36$  eV, lo cual está en línea con lo obtenido a través del análisis de Bader.

En resumen, los procesos de transferencia y reorganización de carga, como se descri-

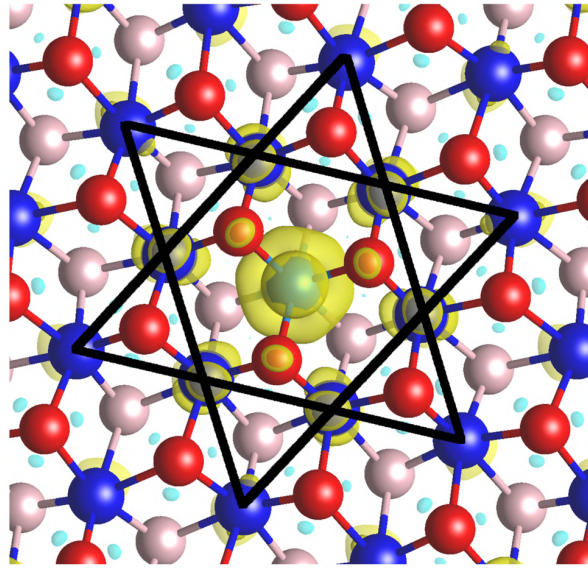


Figura 3.13: Distribución de la densidad de espín de la fase 1T, en la heteroestructura. El isovalor es  $1.5 \times 10^{-3} e^-/\text{\AA}^3$ .

bieron anteriormente, resultan en la acumulación de carga en la interfaz entre las capas 1T y 1H, con una concentración mayoritaria en la vecindad de los átomos de Se de las capas B1T y T1H (ver figura 3.12). Esta observación se alinea con la presencia de estados interfaciales, ejemplificados visualmente en la figura 3.11. Cuando las capas 1T y 1H entran en proximidad, se produce una reducción en el momento magnético de la estructura SOD, como se muestra en la Tabla 3.5.

Así como las propiedades electrónicas se ven modificadas al pasar a la estructura bicapa, las propiedades magnéticas de la fase 1T también lo son. Al entrar en contacto ambas capas, se produce una reducción en el momento magnético de la estructura SOD, como se muestra en la Tabla 3.5. El momento magnético del  $Nb_c$  se reduce respecto a su valor original, siendo  $m_{Nb_c} = 0,24 \mu_B$ . Por otro lado, los  $Nb_1$  se ven afectados de manera similar, con un valor de  $m_{Nb_1} = 0,29 \mu_B$  (en total). Por último, los Nb externos se polarizan mínimamente, con una magnetización de  $m_{Nb_2} = 0,07 \mu_B$  (en total).

Análogamente al caso de la monocapa 1T, el momento magnético de la estructura SOD proviene principalmente de los estados  $Nb(dz^2)$  de los átomos  $Nb_c$  y  $Nb_1$ , como se muestra en la figura 3.13. El momento magnético total de estos estados disminuye de  $0.72 \mu_B$  en la configuración 1T monocapa a  $0.43 \mu_B$  en la configuración 1T bicapa, lo que explica la reducción en el momento magnético total de la estructura SOD en aproximadamente  $0.3 \mu_B$  (de  $1 \mu_B$  a  $0.72 \mu_B$ ).

En resumen, la hibridación electrónica de los átomos de selenio en la interfaz y el proceso de transferencia de carga entre las monocapas son factores cruciales que influyen de manera significativa en la estructura electrónica de todo el sistema. Estos resultados contrastan fuertemente con el comportamiento de ambas fases cuando se encuentran en estado aislado.

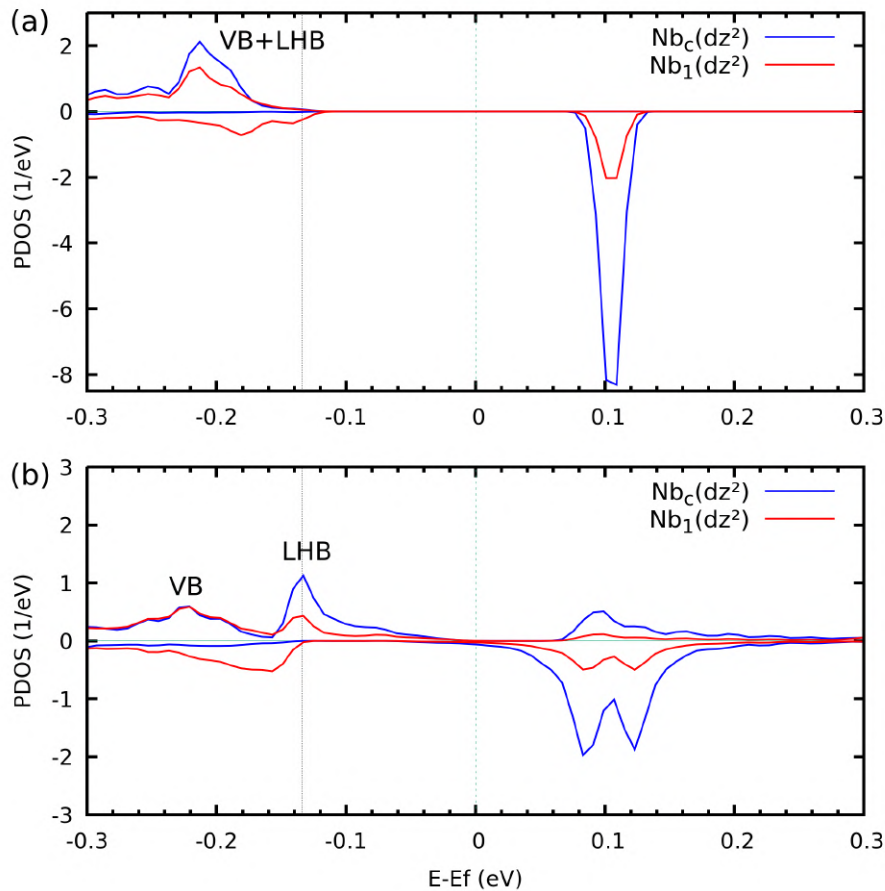


Figura 3.14: Densidad de estados proyectada (PDOS) para los estados  $Nb_c(dz^2)$  (en azul) y  $Nb_1(dz^2)$  (en rojo) en configuraciones de monocapa (a) y bicapa (b).

### 3.3.3. Interacción en la bicapa

Para comprender de manera más precisa cuáles son las modificaciones que experimenta la fase 1T al entrar en contacto con la fase 1H, podemos analizar las densidades de estados y sus respectivas densidades de estados proyectadas (PDOS). En la figura 3.14, mostramos las densidades de estados proyectadas en los orbitales  $d_{z^2}$  para el  $Nb_c$  (azul) y  $Nb_1$  (rojo). La figura superior corresponde a la fase monocapa, y la figura inferior a la fase 1T en la bicapa.

En la monocapa 1T, como se observa en la primera de las dos figuras, la banda de valencia (VB) y la banda de Hubbard inferior (LHB) se encuentran hibridizadas, lo que da lugar a un pico muy ensanchado [128, 105, 129], centrado en -0.22 eV. Esta hibridación se debe al solapamiento significativo de los estados  $p_z$  de la banda de valencia con la LHB. La compleja interacción entre estos estados electrónicos presenta un desafío al intentar determinar con precisión la posición y la forma de la LHB. En contraste, la banda de Hubbard superior (UHB) en la monocapa 1T exhibe un pico estrecho y bien definido, centrado en 0.11 eV en nuestro caso. Es importante recordar que, en el caso de un aislante, VASP coloca el nivel de Fermi de manera cuasi arbitraria.

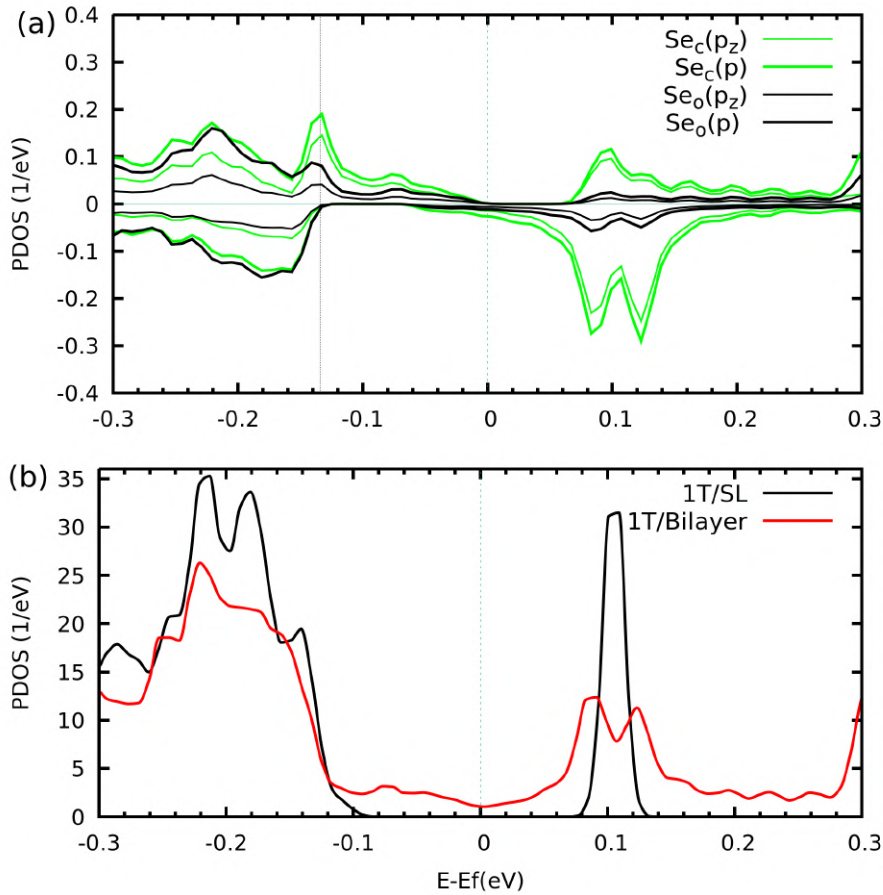


Figura 3.15: Arriba: PDOS para los estados  $Se_c(p)$  (línea verde gruesa),  $Se_c(p_z)$  (línea verde delgada),  $Se_o(p)$  (línea negra gruesa) y  $Se_o(p_z)$  (línea negra delgada). Los datos están normalizados por átomo. Abajo: PDOS total para todos los átomos en la monocapa 1T (en negro) y en la parte 1T de la bicapa (en rojo).

Al comparar la monocapa con su bicapa correspondiente (segunda parte de la figura 3.14), el pico ensanchado observado previamente a -0.22 eV se resuelve en dos picos más pequeños. El pico a -0.14 eV presenta características de polarización de espín, originadas principalmente por la participación de los orbitales  $Nb(d_{z^2})$  y  $Se(p_z)$ . Que el pico esté polarizado en espín significa que sus características orbitales no están degeneradas en espín, es decir, solo tiene una proyección (en este caso, hacia arriba), lo que contribuye directamente al magnetismo. La contribución del  $Nb_c$  en el centro de la SOD supera notablemente la de los átomos de Nb vecinos  $Nb_1$ . Estas características también se reflejan en la distribución espacial de la densidad de carga resuelta en energía, como se observa en la figura 3.16. Aunque esta imagen representa la fase 1T en la bicapa, todavía podemos distinguir la función de onda que se observa experimentalmente en las imágenes topográficas tipo STM. La banda de valencia presenta un patrón con forma de estrella, mientras que la LHB tiene una estructura más triangular. Estas dos imágenes en conjunto dan lugar a la característica forma de estrella, donde tres de las puntas muestran una señal ligeramente mayor que las otras.

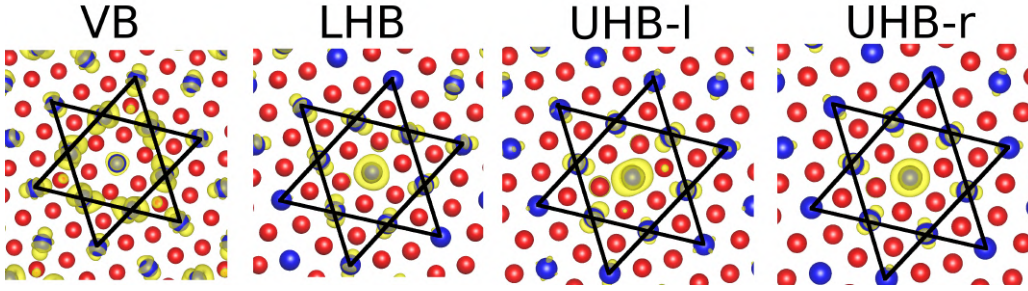


Figura 3.16: Visualización de las funciones de onda para distintas bandas. Las funciones de onda UHB-l y UHB-r corresponden a los picos izquierdo y derecho de la figura 3.14.

Volviendo a la densidad de estados, el pico a  $-0.22$  eV muestra una menor polarización de espín, con un carácter más hibridizado, donde  $Nb_c$  y sus vecinos contribuyen casi equitativamente. Esta estructura electrónica se extiende sobre un rango de energía más amplio, con una contribución significativa de los orbitales  $Se(p_z)$ . Nuestros cálculos sugieren que la banda de valencia y la LHB, que en la monocapa están altamente hibridizadas, se separan cuando la capa 1T está en proximidad con la capa 1H. El pico centrado en  $-0.14$  eV presenta características de LHB (con una contribución mayoritaria de orbitales  $d$  y una polarización en espín), mientras que la estructura centrada en  $-0.22$  eV tiene un carácter de banda de valencia.

En cuanto a la UHB, nuestras observaciones muestran que se ve fuertemente afectada. La UHB se ensancha notoriamente y se divide en dos picos que se encuentran en contacto. Analizamos desde distintos puntos de vista la razón de esta división (estudiando la función de onda, la contribución orbital, entre otros aspectos), pero no fue posible dilucidar el origen de esta división. Aunque la causa exacta de esta división no está clara, ambos picos tienen contribuciones significativas de los estados  $Nb_c(d_{z^2})$ , junto con las de sus vecinos. Podemos observar estas contribuciones inicialmente en la figura 3.14 inferior, y con mayor precisión en la figura 3.16. Para continuar con la caracterización de la interacción en la bicapa, es importante detenernos un momento y revisar lo que hemos hecho en las últimas páginas. La asignación del carácter de las distintas estructuras que aparecen en la densidad de estados puede parecer algo arbitraria. Aún más, desde un punto de vista experimental, es común encontrar en la bibliografía que la asignación de carácter de distintas estructuras que aparecen en el  $dI/dV$  se acepta casi como un hecho. De igual manera, podríamos haber seguido ese camino. Sin embargo, existe cierta dispersión en la bibliografía sobre esta asignación en la densidad de estados (o  $dI/dV$ ). Para respaldar la asignación de la LHB, VB y UHB (además de estudiar el carácter y la contribución orbital de cada una de las estructuras), realizamos cálculos utilizando diferentes  $U_{eff}$  en el marco de DFT+U. Estos cálculos revelaron que el pico asociado con la LHB se desplaza hacia energías más bajas y que la brecha entre la LHB y la UHB aumenta al incrementar  $U_{eff}$ , como era de esperarse. Además, observamos que la división de la UHB también está influenciada por  $U_{eff}$ .

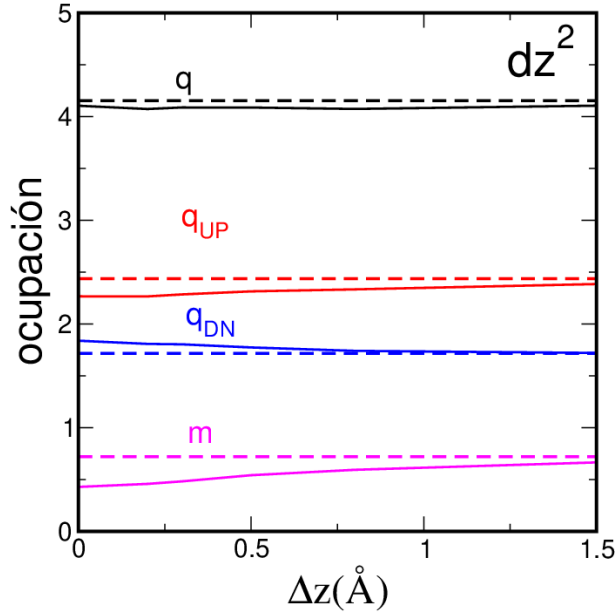


Figura 3.17: Carga y momento magnético para los estados  $d_{z^2}$  para todos los átomos de Nb en la región central de la SOD en función de la distancia entre las capas 1T y 1H en la heteroestructura. La línea de puntos corresponde a la monocapa 1T aislada.

Como vimos en las figuras que muestran las densidades de estados y sus proyecciones, la proximidad entre las capas 1T y 1H afecta significativamente la LHB y la UHB, acercándolas al nivel de Fermi. Podemos atribuir esta fenomenología a los efectos de apantallamiento dieléctrico provenientes de la capa inferior, que reducen la repulsión de Coulomb *in situ* (Hubbard  $U$ ), disminuyendo así la brecha de energía entre la LHB y la UHB<sup>2</sup>. Como consecuencia, se reduce la carga en el espín mayoritario y se incrementa la ocupación de los estados  $Nb_c(dz^2)$  y  $Nb_1(dz^2)$  en el espín minoritario, sin cambios significativos en la carga total del sistema. Este fenómeno explica la disminución del momento magnético en la estructura SOD, lo cual puede observarse más claramente en la figura 3.17.

La reducción de la repulsión de Coulomb *in situ*  $U$  disminuye efectivamente la brecha entre las bandas de Hubbard. Junto con su hibridación con la banda de valencia, esto provoca un ensanchamiento, una menor localización y la aparición de colas extendidas. Estos efectos contribuyen a la emergencia de estados en el nivel de Fermi, lo que es consistente con la transición hacia una fase metálica en la fase 1T. La evidencia de esto se observa principalmente en la PDOS de la figura 3.14 inferior.

La composición orbital de estos estados no solo involucra átomos y orbitales directamente asociados con las bandas de Hubbard. Esta observación refuerza fuertemente la idea de que el sistema en su totalidad, y no solo las bandas de Hubbard, juegan un papel fundamental en la población de estos estados y, por ende, en la transición aislante-metal dentro de la fase 1T en el sistema de bicapa. Esta transición es el resultado directo del

<sup>2</sup>Una reducción similar, atribuida a la adición de capas, se observó también en 1T-TaSe<sub>2</sub> [130].

efecto de proximidad inducido por la contraparte metálica 1H, reflejando la compleja interacción de las interacciones electrónicas dentro del sistema.

De la misma forma que extrajimos información valiosa de las densidades de estados, podemos cambiar nuestro foco rápidamente a las bandas de estos sistemas. Al comparar la estructura de bandas de la monocapa 1T con la estructura de bandas proyectada de la fase 1T en la bicapa (figura 3.18), surgen algunos puntos interesantes. Primero, al observar la figura 3.18 (a), encontramos un buen acuerdo cualitativo con estructuras de bandas calculadas en la bibliografía. En particular, la característica banda plana del NbSe<sub>2</sub> 1T asociada con la UHB se encuentra a 0.1 eV. Al comparar con la figura 3.18 (c), podemos identificar algunas diferencias.

Primero, lo que se conoce como la Banda de Hubbard Inferior (LHB) + Banda de Valencia (VB) a -0.22 eV sufre una separación, coherente con lo que hemos discutido. Las bandas asociadas principalmente con la VB permanecen mayormente inalteradas, como la que tiene un máximo a -0.2 eV alrededor del punto *K*. Sin embargo, la LHB, compuesta principalmente por estados *d*, reduce su repulsión de Coulomb *in situ* *U* y se dispersa, dando lugar a la aparición de estados en el nivel de Fermi. El comportamiento metálico asociado con esta banda, que ocurre alrededor del punto *M*, es el resultado de la hibridación de los orbitales Nb(*d*) y Se(*p*) de la 1T con los estados metálicos de la fase 1H.

Cabe mencionar que esta banda se dispersa en la dirección en el plano (-M-K) y no en la dirección interplano, como ocurre en otros sistemas similares [131]. Esta marcada diferencia nos sugiere una fenomenología muy interesante. La metalicidad del sistema no estaría siendo inducida directamente por la interacción entre las bicapas ni por una penetración del estado metálico de la fase 1H, sino que la propia fase 1T se vuelve metálica, posiblemente inducida por una depletación de carga (como sucede de manera más marcada en bicapas de 1T/1H TaS<sub>2</sub>). Esto, en conjunto con la separación de la banda de Hubbard de la banda de valencia en la fase 1T, podría indicar que dichas bandas están influenciándose mutuamente dentro de la misma fase.

Al dirigir nuestra atención a los estados no ocupados, la banda originalmente plana asociada con la UHB sufre una fuerte hibridación alrededor de 0.1 eV, nuevamente mostrando una fuerte hibridación con la fase metálica.

En resumen, nuestros resultados indican que el momento magnético de la estructura SOD persiste dentro de la heteroestructura, lo cual es un ingrediente esencial para el efecto Kondo, como se reveló experimentalmente en [28]. Además, la fase 1T en sí misma desarrolla metalicidad. También encontramos evidencia de hibridación entre las capas 1T y 1H, junto con una reducción de la interacción de Coulomb efectiva, *U*, dentro de las bandas de Hubbard inferior y superior. La metalicidad de la fase 1T en la bicapa podría observarse en experimentos realizados por encima de la temperatura de Kondo.

A temperaturas muy bajas, cuando la fase 1H se vuelve superconductora (un efecto

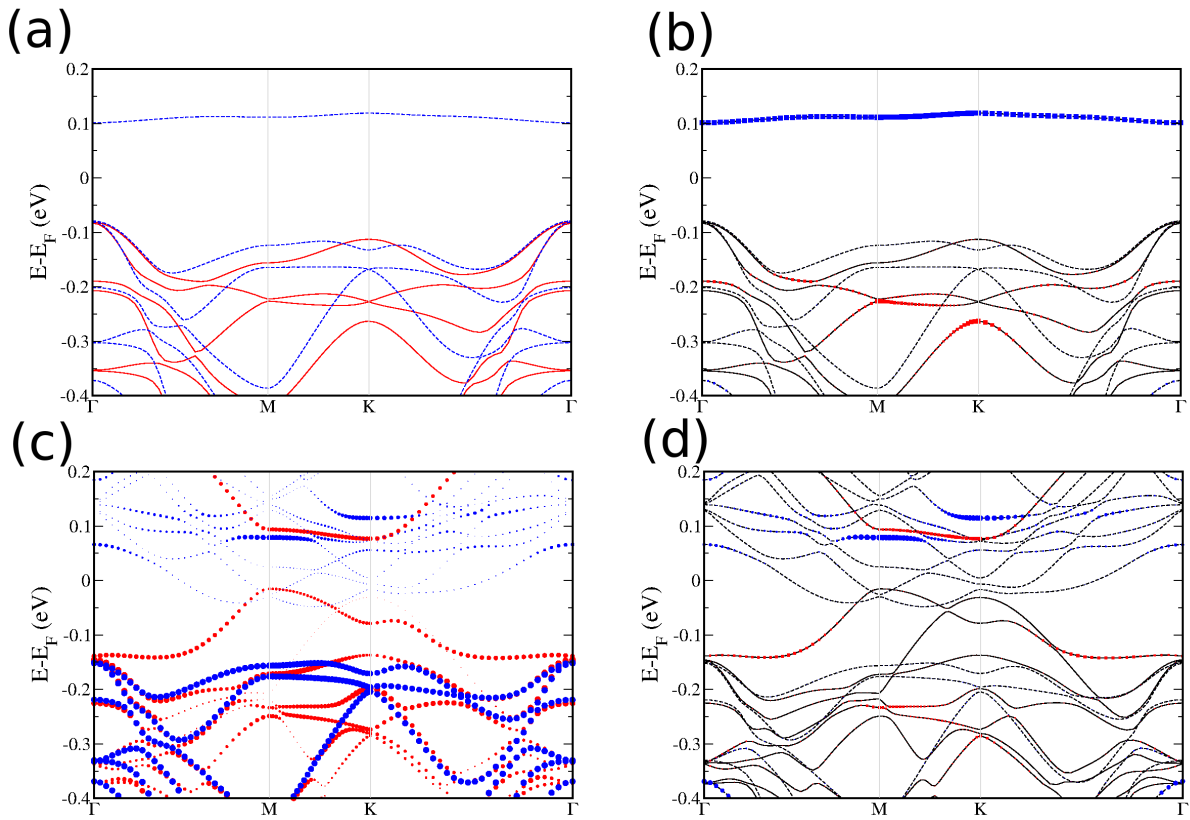


Figura 3.18: Estructura de bandas para (a,b) la monocapa 1T y para (c,d) la fase 1T del sistema bicapa. (a) Las líneas rojas sólidas y las líneas azules discontinuas corresponden a espín up y down, respectivamente. (b) Los símbolos rojos y azules son proyecciones en los orbitales  $Nb_c(dz^2)$ . Las líneas sólidas y discontinuas corresponden a espín up y down, respectivamente. (c) Los símbolos rojos y azules son proyecciones en la porción 1T del sistema 1T/1H. (d) Los símbolos rojos y azules son proyecciones en los orbitales  $Nb_c(dz^2)$ . Las líneas sólidas y discontinuas corresponden a espín up y down, respectivamente.

que no es capturado por los cálculos DFT), nuestros resultados sugieren que esta superconductividad podría inducirse en la fase 1T debido al acoplamiento entre capas. Tanto el efecto Kondo como las resonancias del tipo Yu-Shiba-Rusinov observadas en experimentos requieren un acoplamiento significativo entre el momento magnético y el sistema anfitrión. Hasta ahora, se pensaba que este acoplamiento ocurría exclusivamente entre las capas 1T y 1H. Sin embargo, nuestro estudio sugiere que dicho acoplamiento podría ocurrir dentro de la capa 1T misma, lo que potencialmente llevaría a una mayor hibridación. La ocurrencia del efecto Kondo, e incluso de un comportamiento tipo red de Kondo, debido a la metalicidad desarrollada dentro de una fase del tipo strip-T, ya ha sido reportada en Liu et al.[132].

### 3.4. Conclusiones

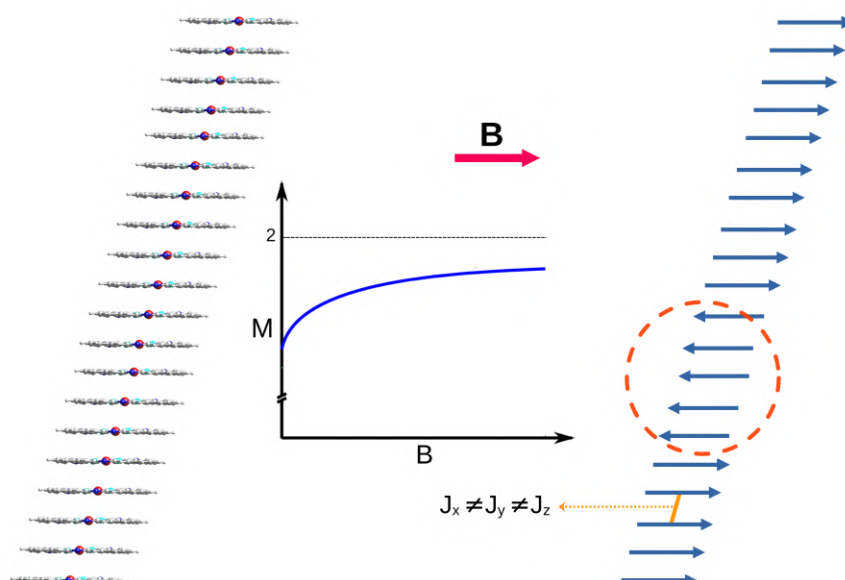
En este capítulo se estudiaron las monocapas de las fases 1T y 1H de NbSe<sub>2</sub>, así como las heteroestructuras resultantes. Ante la complejidad metodológica de describir ambas fases en conjunto, se abordaron por separado los aspectos electrónicos, magnéticos y geométricos, con el objetivo de reproducir resultados experimentales conocidos de dichas fases. Este análisis permitió establecer un esquema de cálculo común, con una constante de red de 3.52 Å y un valor de  $U_{eff} = 1.3$  eV.

Posteriormente, se investigaron las distintas secuencias de apilamiento cristalográfico posibles para las monocapas, encontrando que la secuencia CBA presentaba la energía más favorable. Además, mediante un análisis de carga de Bader, se identificó una transferencia y reordenamiento de carga entre las capas de 0.17 e, desde la fase 1T hacia la fase 1H, consistente con los cálculos de función de trabajo realizados para ambas fases por separado. Asimismo, se observó una acumulación de carga en la interfaz, asociada a la presencia de estados interfaciales. Además, se detectó una reducción en el momento magnético del SOD de  $0.3 \mu_b$ , sin llegar a eliminarlo por completo, lo cual es crucial para la obtención del efecto Kondo.

En cuanto a la densidad de estados ( de la monocapa 1T, donde la VB y LHB aparecían hibridizadas formando un pico ancho, se encontraron diferencias significativas al analizar la proyección de la densidad de estados de la fase 1T en la heteroestructura. La LHB, que previamente se encontraba hibridizada con la VB, se separó en dos estructuras: una claramente asociada a la LHB y otra con características propias de la VB, lo cual fue corroborado mediante el estudio del impacto de  $U$  en la PDOS. Además, el pico correspondiente a la UHB, que en la monocapa de la fase 1T era estrecho, se ensanchó en la heteroestructura. Estos cambios en la densidad de estados se acompañaron de una reducción en el  $U$  de Hubbard, atribuible al apantallamiento dieléctrico entre capas. En conjunto, estos efectos contribuyeron de manera decisiva a la aparición de estados metálicos en el nivel de Fermi.

# Capítulo 4

## Cadenas 1D de Ftalocianinas de Hierro



---

En este Capítulo desarrollaremos los resultados referidos a cadenas 1D de Ftalocianinas de Hierro. Primero, introduciremos de manera general lo que son las Ftalocianinas, y sus distintas variantes basadas en el tipo de átomo central que poseen. Posterior a esto, introduciremos los cálculos Ab Initio que realizamos sobre FePc para definir primero el estado fundamental de estas en fase gas y, posteriormente, estudiar la geometría más óptima en la cual se ubican.

Luego, construiremos un modelo magnético para este tipo de sistemas, utilizando por un lado aspectos fundamentales de magnetismo y, por otro, el estado del arte experimental. Con este modelo, estudiaremos distintas configuraciones magnéticas para poder extraer los parámetros del mismo.

Por último, a través de cálculos Monte Carlo, realizaremos simulaciones utilizando el modelo obtenido y los parámetros extraídos desde primeros principios para estudiar su comportamiento macroscópico y sus excitaciones naturales para el mismo: los solitones magnéticos.

Los resultados presentados en este trabajo están publicados en el [artículo](#) de Pico et al. [133]

---

## 4.1. Introducción

Las Ftalocianinas (Pc) constituyen una clase de compuestos macrocíclicos orgánicos que poseen una gran variedad de propiedades químicas y físicas dependiendo del tipo. Las mismas están íntimamente relacionadas con las Porfirinas, compuestos del tipo Tetrapirrol (como la hemoglobina o clorofila). Químicamente, estas moléculas están compuestas por cuatro grupos isoindol (el cual es un compuesto heterocíclico) unidos entre sí para formar un anillo que incluye nitrógenos en posiciones internas de la misma. En el centro de cada ftalocianina se puede coordinar un átomo metálico (dando lugar a ftalocianinas metálicas o MPC en sus siglas en inglés). Esta coordinación central no solo estabiliza la estructura, sino que también modifica sus propiedades electrónicas y magnéticas. Esta versatilidad en alojar átomos metálicos las vuelve especialmente interesantes para aplicaciones en campos como la electrónica molecular y la catálisis.

Las Ftalocianinas junto con átomos metálicos forman moléculas planares, las cuales en fase gas o de manera aislada se comportan como "Single Molecular Magnets" (SMNs) [134]. Por otro lado, las mismas pueden crecer en forma cristalina gracias a un proceso de autoensamblaje (SAM). Este crecimiento es una consecuencia de la gran anisotropía estructural que poseen. La misma se debe a las interacciones de Van der Waals, producto de los anillos aromáticos, que son mayores cuando las moléculas están cara a cara en lugar de lado a lado. Esta afinidad da lugar a un apilamiento de moléculas en el que los átomos metálicos centrales forman cadenas unidimensionales. Estas SAMs poseen, para una misma fórmula química, distintos polimorfos o fases, las cuales son caracterizadas por el ángulo de apilamiento entre moléculas (definido como el ángulo entre el eje de apilamiento y el plano de la molécula) y la distancia interplanar entre las mismas.

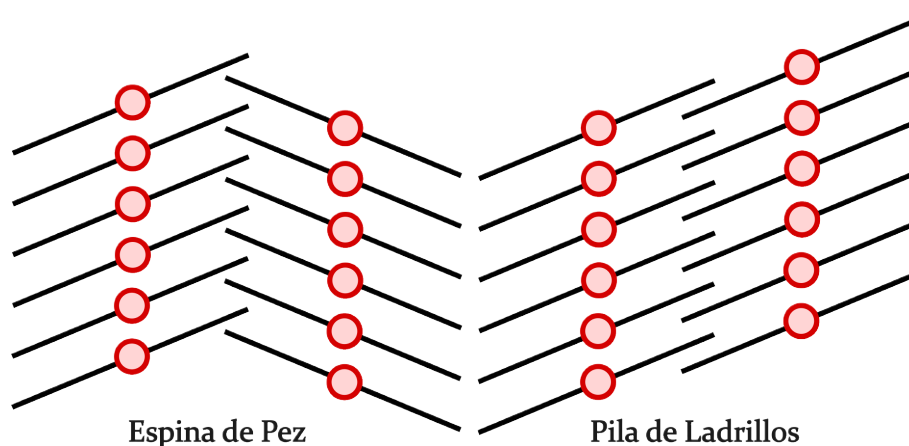


Figura 4.1: Arreglos geométricos propuestos para describir el apilamiento de las MPCs.

Dependiendo de las condiciones de crecimiento, las MPCs cristalizan en una variedad de estructuras, como polvos, láminas delgadas (TF) y nanohilos. Dos arreglos diferentes fueron propuestos para describir la geometría de apilamiento de estos sistemas. El primero, llamado espina de pez (Herringbone en inglés), donde las moléculas se apilan con ángulos

opuestos entre columnas adyacentes. El segundo, llamado pila de ladrillos (Brickstack en inglés), donde las moléculas se apilan con la misma orientación en todas las columnas. Ambas geometrías de apilamiento pueden verse en la figura 4.1. En general, las formas en que las MPc cristalizan dan lugar a 3 fases, las cuales se diferencian por el ángulo de apilamiento. La fase  $\alpha$  está asociada a cristales de láminas delgadas, donde el ángulo de apilamiento es de  $\theta \sim 25^\circ$ . La fase  $\beta$  está asociada a polvos, y posee un ángulo de apilamiento de  $\theta \sim 45^\circ$ . Por último, se tiene la fase  $\eta$ , la cual está asociada a los nanohilos, los cuales se caracterizan por formar cristales de mucha más longitud en una de sus direcciones con respecto a las otras.

Las propiedades electrónicas y magnéticas de las MPc dependen del estado fundamental del átomo metálico M, el cual está determinado además por la coordinación del mismo con todo el macrociclo molecular (es decir, toda la estructura orgánica que envuelve al átomo metálico), y el polimorfismo puntual del sistema (la forma en la cual las moléculas forman cristales). La simetría molecular de las mismas es muy cercana al grupo puntual  $D_{4h}$ , lo cual implica que, en primera aproximación, los orbitales  $d$  del átomo metálico se pueden clasificar según un campo ligando cuadrado-planar (Square-planar ligand-field). Cada estado monoeléctrico  $d$  se puede denotar por la representación irreducible bajo la cual cada uno se transforma en la simetría  $D_{4h}$ . Los cinco orbitales  $d$  se transforman entonces en  $a_{1g}$  ( $d_{z^2}$ ),  $b_{1g}$  ( $d_{x^2-y^2}$ ),  $e_g$  ( $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ) y  $b_{2g}$  ( $d_{xy}$ ). Los distintos metales llenan estos estados dependiendo de la valencia que poseen.

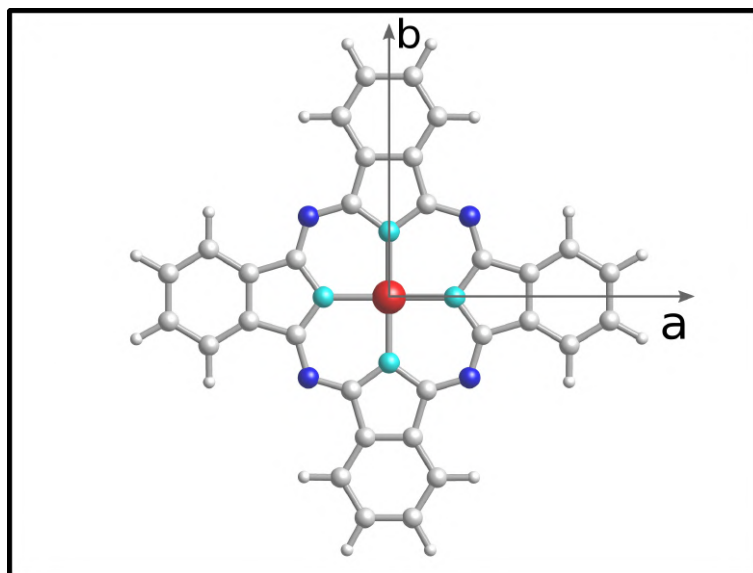


Figura 4.2: Molécula de Ftalocianina de hierro vista desde arriba. Los átomos corresponden a hierro (rojo), nitrógeno Pirrol (cían), nitrógeno puente (azul), carbono (esfera blanca grande) e hidrógeno (esfera blanca pequeña).

Como fue mencionado al inicio de este capítulo, las MPc poseen propiedades bastante particulares dependiendo del átomo metálico y el polimorfismo. Para el caso de las Ftalocianinas de Manganeso (MnPc), la fase determina el estado fundamental (siendo la

fase  $\beta$  ferromagnética y la  $\alpha$  antiferromagnética). Esto puede verse teniendo en cuenta el mecanismo de superintercambio que se da a través de los anillos aromáticos de la molécula (en la figura 4.3 se pueden observar las posiciones relativas que tienen los átomos de dos moléculas contiguas). En la fase beta tenemos competencia entre mecanismos de intercambio que prefieren un estado fundamental ferromagnético versus el antiferromagnético. Sin embargo, al pasar a la fase  $\alpha$ , el mecanismo que prefiere un acople ferromagnético se ve debilitado mientras que el correspondiente a un acople antiferromagnético no, dando lugar a estados fundamentales distintos para distintas fases.

Para las Ftalocianinas de Cobalto (CoPc), ambas fases son paramagnéticas. Sin embargo, al igual que muchas MPcs, el campo cristalino, en conjunto con el acople espín-órbita, rompe la degeneración y, como consecuencia, tenemos un sistema con anisotropía magnética. En el caso de las CoPc, la posición de los nitrógenos de una molécula con respecto al Cobalto de la adyacente cambia dependiendo de la fase que se observa. Esto tiene como resultado una anisotropía más acentuada en la fase  $\beta$  en comparación con la fase  $\alpha$ .

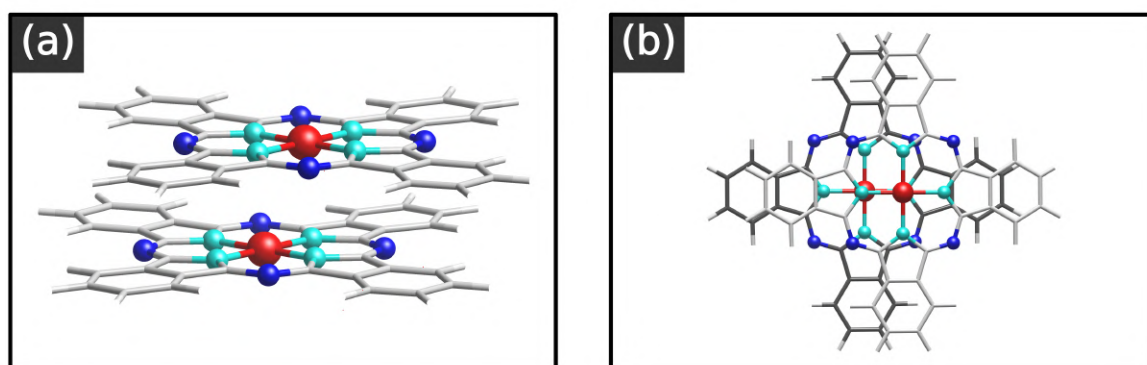


Figura 4.3: Posiciones relativas entre dos moléculas de FePc en la fase laminas delgadas, desde un costado (a) y desde arriba (b).

Trasladando nuestra atención hacia las Ftalocianinas de Hierro (FePc), las mismas poseen, para la fase bulk, dos polimorfos. La fase  $\beta$ , caracterizada por un ángulo de apilamiento de  $44.8^\circ$ , se comporta de manera paramagnética. Sin embargo, para la fase  $\alpha$  encontrada en polvos, se han encontrado correlaciones ferromagnéticas por debajo de 10 K y una transición marcada alrededor de los 5 K. La evidencia experimental apunta a que la misma posee un arreglo del tipo espina de pez. Para los cristales del tipo TF, el tipo de arreglo que adoptan las moléculas es del tipo pila de ladrillos (al ser crecidas en una variedad de sustratos).

En este capítulo estudiaremos el tipo de estructura denominado TF. Distintos autores han llamado de diversas maneras al polimorfismo de las TF ( $\alpha_+$  [135],  $\alpha$  [47] o TF a secas [43]). Esto se debe a que, aunque poseen un arreglo del tipo pila de ladrillos, son diferentes de la fase  $\alpha$  del bulk debido a la posición relativa de las moléculas con sus vecinas en los otros planos moleculares.

En esta tesis llamaremos a este polimorfismo como  $\alpha_+$ . Dicha fase ha mostrado estar correlacionada ferromagnéticamente a temperaturas por debajo de 20 K [47], y mostrar temperaturas de transición a 4.5 K [136], valores muy similares a los obtenidos en polvos a 5 K [137].

### 4.1.1. Motivación y Problemática Metodológica

El trabajo de Evangelisti et al.[46] fue de los primeros en abordar el estudio del magnetismo de este sistema en su fase sólida desde una perspectiva integral. Su trabajo analizó la susceptibilidad magnética en función de la temperatura, un aspecto que proporciona información clave sobre el magnetismo inherente y la temperatura de transición al estado ferromagnético. No obstante, uno de los resultados más sorprendentes surgió al estudiar el sistema en presencia de un campo magnético. Inicialmente, midieron que la magnetización molar crecía con el aumento del campo magnético, como era de esperarse, pero encontraron que no convergía al valor de saturación de  $2g\mu_b$  (valor teórico para un sistema de espín  $S = 1$ ) a campos de hasta 5 Tesla. Más aún, al llevar el campo magnético a valores tan altos como 20 Tesla, la magnetización molar seguía siendo monótona y permanecía por debajo del valor teórico de saturación (ver imagen 4.4).

Esta incongruencia fue interpretada en términos geométricos. En su trabajo estudiaron la fase  $\alpha$ . Sin embargo, en dicha fase ya sabemos que la estructura es del tipo espina de pez (figura 4.1 a). Esta inclinación impide que los espines de todas las moléculas se alineen completamente con la dirección del campo magnético, lo que explicaría la ausencia de saturación. No obstante, al estudiar otra fase sólida, en forma de láminas delgadas [47], la cual presentaba un arreglo estructural sin inclinación entre columnas (del tipo pila de ladrillos, figura 4.1 b), la magnetización molar del sistema tampoco alcanzaba la saturación. Por lo tanto, la explicación basada únicamente en la estructura en espina de pez resultó ser insuficiente.

Desde el punto de vista experimental, Wu et al.[47] estudiaron FePc depositadas en Kapton, silicio y vidrio, en sus distintas fases sólidas. Además de investigar las propiedades magnéticas de cada una de estas fases, exploraron cómo se comportaba la susceptibilidad en función de la temperatura y el campo magnético. Encontraron que la susceptibilidad formaba una cresta, la cual fue interpretada como una excitación masiva de solitones magnéticos (ver imagen 4.4). Sin embargo, el modelo que desarrollaron para realizar esta interpretación proponía que la temperatura a la cual se generaba la mayor cantidad de excitaciones del tipo solitón estaba muy alejada de la temperatura de transición, desde el lado del desorden. Podemos pensar a un solitón magnético como una excitación en la que los espines rotan suavemente en una pequeña sección de la cadena (ver figura 1.10). Teniendo en cuenta que estamos interesados en las excitaciones de un sistema formado por cadenas ferromagnéticas unidimensionales débilmente acopladas, de espín  $S = 1$ , el

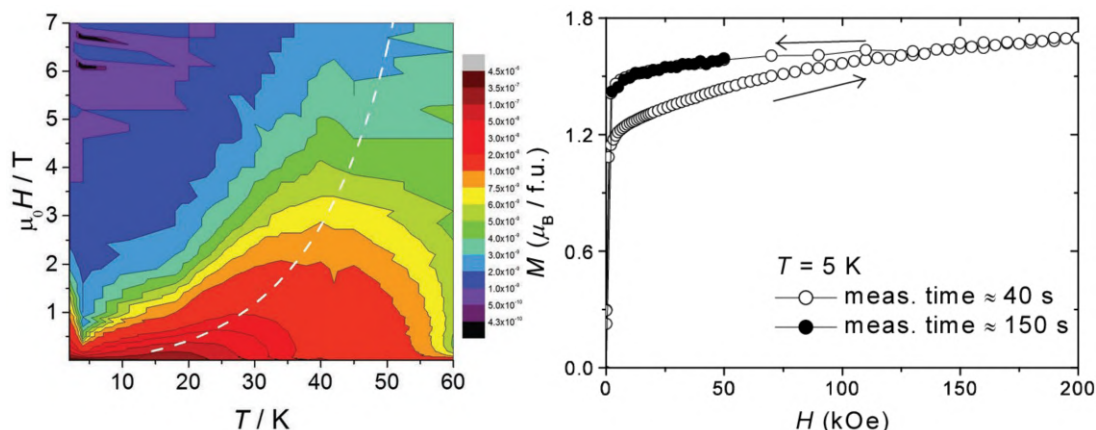


Figura 4.4: Izquierda: Susceptibilidad en función del campo aplicado y la temperatura. La línea de puntos indica el modelo aplicado por Wu et al. Imagen extraída de [47]. Derecha: Magnetización molar en función del campo aplicado hasta campos de 20 Tesla. Imagen extraída de [46].

método de Monte Carlo clásico es la opción más natural para estudiarlas.

Para obtener una comprensión más completa, proponemos estudiar las cadenas de FePc en su fase TF. Realizaremos simulaciones DFT para determinar su estructura geométrica, guiándonos por los datos experimentales disponibles, y posteriormente desarrollaremos un modelo magnético obtenido a través de dichos cálculos. Este modelo incluirá un término de intercambio anisotrópico tipo Heisenberg, junto con términos de anisotropía de ion único. Utilizaremos los cálculos DFT para extraer los parámetros del modelo y, finalmente, realizaremos simulaciones del tipo Monte Carlo clásico para estudiar tanto el orden magnético como las excitaciones del sistema a diferentes temperaturas y campos magnéticos.

#### 4.1.2. Detalles computacionales

Los detalles computacionales referidos a este capítulo, así como otras exploraciones no aplicadas aquí se encuentran en el apéndice A.

## 4.2. Fase Gas

Dado que las propiedades electrónicas y magnéticas de las Ftalocianinas están intrínsecamente ligadas a su estado fundamental, el cual está influenciado por la coordinación del átomo metálico y el polimorfismo del sistema, es crucial considerar también el comportamiento de estas moléculas en otras fases. Hasta ahora, hemos comentado algunas de las propiedades de las FePc en su fase bulk y en cristales del tipo TF. No obstante, para tener una comprensión completa de las propiedades intrínsecas de las FePc, es necesario también analizar su comportamiento en fase gas. El estudio de las mismas en fase gas proporciona una visión más clara de las propiedades fundamentales de la molécula sin la influencia de interacciones intermoleculares presentes en las fases sólidas. A pesar de

los numerosos estudios teóricos y experimentales, todavía no existe un consenso definitivo sobre el estado fundamental de la molécula. Sin embargo, hay un consenso amplio en que la molécula de FePc en fase gaseosa tiene un espín  $S = 1$ . Estudios de DFT han predicho  ${}^3A_{2g}$  [ $(d_{z^2}^{\uparrow\downarrow}) (d_{xz,yz}^{\uparrow\uparrow}) (d_{xy}^{\uparrow\downarrow})$ ] [138],  ${}^3E_g(a)$  [ $(d_{z^2}^{\uparrow}) (d_{xz,yz}^{\uparrow\uparrow}) (d_{xy}^{\uparrow\downarrow})$ ] [139, 140] y  ${}^3B_{2g}$  [ $(d_{z^2}^{\uparrow}) (d_{xz,yz}^{\uparrow\downarrow\uparrow}) (d_{xy}^{\uparrow})$ ] [141] como posibles estados fundamentales y la predicción en realidad depende de la elección de los funcionales de intercambio y correlación (XC) [138]. La misma conclusión ha sido establecida por un trabajo reciente basado en un estudio de Monte Carlo por difusión, donde obtienen principalmente  ${}^3A_{2g}$ , pero también  ${}^3B_{2g}$  e incluso  ${}^3E_g$  dependiendo de XC [45].

Dentro de nuestro cálculo, obtuvimos  ${}^3E_g(a)$  como el estado fundamental (GS), un estado  ${}^3A_{2g}$  a 36 meV y  ${}^3B_{2g}$  a 279 meV de mayor energía, en línea con los resultados obtenidos por Ichiba et al. [45] para cálculos de DFT+U con  $U = 4$  eV, y también con Ref. [142]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, en la molécula aislada, numerosas configuraciones parecen ser cercanamente competitivas. Por ejemplo, en nuestro caso, la diferencia de energía entre  ${}^3E_g(a)$  y  ${}^3A_{2g}$  es de apenas 36 meV. Métodos sofisticados como los de Refs. [45, 143] necesitan ser empleados para obtener una respuesta definitiva sobre el GS de la molécula aislada. Finalmente, para todas las configuraciones electrónicas, el momento magnético de espín de la molécula es cercano a  $2\mu_b$ , concentrado en el centro de Fe.

### 4.3. Láminas delgadas de FePc

Tornamos nuestra atención al principal sistema estudiado en este capítulo. En láminas delgadas de FePc (desde ahora FePc TF) crecidas sobre diferentes sustratos, las moléculas se apilan capa por capa casi paralelas (con un ángulo de inclinación de 7 o 9 grados) a la superficie del sustrato [43, 47, 44]. En esta configuración "flat-lying", dos capas moleculares adyacentes están desplazadas una distancia  $\Delta$  (Ver figura 4.5 (a)) una de la otra a lo largo de la dirección del enlace Fe-N<sub>py</sub>, indicada por los ejes  $a$ , o alternativamente  $b$ , en la figura 4.2. Como resultado, el átomo de Fe de una molécula está cerca de un átomo de N<sub>py</sub> en la molécula debajo de ella [43, 47] (ver figura 4.3 (b)). En esta geometría de apilamiento, los átomos de Fe forman cadenas unidimensionales paralelas que se desvían de la normal al plano molecular por un ángulo  $\varphi$  (ver figura 4.5 (a)). En el caso del arreglo tipo espina de pez encontrado en polvos, además de la estructura inclinada de dos subredes, el otro aspecto que las diferencia es que el desplazamiento entre moléculas de FePc ocurre a lo largo del enlace Fe-N<sub>bridge</sub> [43]. En el caso de FePc TF crecidas en Au(111) [43], un refinamiento estructural basado en simulaciones XLPA da  $\Delta = 1.48$  Å, que es muy cercano al valor estimado a partir de imágenes STM,  $\Delta = (1.0 \pm 0.3)$  Å. La distancia entre planos moleculares adyacentes es  $d_z = 3.25$  Å, y las moléculas dentro del plano molecular forman una red cuadrada con un parámetro de red de  $13.0 \pm 0.2$  Å [43]

(ver figura 4.5 (b)).

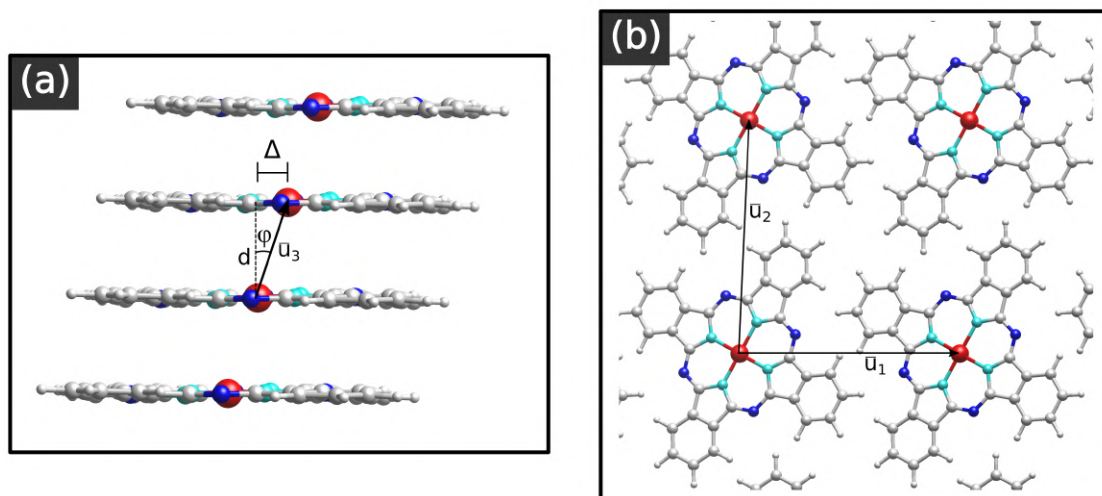


Figura 4.5: (a) Geometría de apilamiento para láminas de FePc.  $d$  es la distancia entre los planos moleculares y  $\varphi$  es el ángulo entre el eje de apilamiento  $\bar{u}_3$  y un vector perpendicular al plano molecular. (b) Los parámetros de red para una supercelda que contiene una molécula son  $|\bar{u}_1| = 13.24 \text{ \AA}$ ,  $|\bar{u}_2| = 13.43 \text{ \AA}$ ,  $|\bar{u}_3| = 3.60 \text{ \AA}$ ,  $(\bar{u}_1, \bar{u}_2) = 85^\circ$ ,  $(\bar{u}_1, \bar{u}_3) = 63.6^\circ$ ,  $(\bar{u}_2, \bar{u}_3) = 74.1^\circ$ . Es importante tener en cuenta que, para el modelo magnético, utilizamos una celda que es el doble en tamaño en la dirección  $\bar{u}_3$  y contiene dos moléculas por celda.

El valor experimental estimado para FePc TF crecido sobre PTCDA(/Si(100) (dianhídrido perilentetracarboxílico sobre Silicio 100)[47] es  $d_z = 3.42 \text{ \AA}$  y una distancia  $d_{Fe-Fe} = 3.77 \text{ \AA}$  entre los átomos de Fe más cercanos dentro de una cadena [47]. En el caso de FePc TF crecido en zafiro recubierto de Au, la separación entre planos moleculares fue de  $d_z = 3 \text{ \AA}$  y la separación lateral entre cadenas es de aproximadamente  $13 \text{ \AA}$  [44]. Valores similares, con ángulos de apilamiento dependientes del grosor, han sido encontrados en un estudio reciente de FePc TF en diferentes sustratos [144]. Las similitudes en los datos estructurales reportados para FePc TF en la configuración "flat-lying" sugieren que, una vez que el crecimiento capa por capa es iniciado debido a los efectos del sustrato [145], las interacciones intermoleculares parecen definir la forma en que crecen las láminas. Esto lleva a realizar cálculos estructurales DFT sin incluir el sustrato.

De nuestro lado, hemos realizado cálculos DFT para estructuras tipo bulk con una molécula por celda unitaria, optimizando simultáneamente la celda unitaria y los grados de libertad moleculares, con el objetivo de reproducir lo más posible la estructura experimental de las láminas delgadas. Para la configuración de menor energía obtenida, el desplazamiento de dos capas adyacentes ocurre a lo largo de la línea que forma el enlace Fe-N<sub>py</sub><sup>1</sup>, con una distancia de  $\Delta = 1.61 \text{ \AA}$ . La distancia entre planos moleculares, el ángulo de apilamiento de la cadena de Fe y la distancia Fe-Fe dentro de una cadena son, respectivamente,  $d_z = 3,22 \text{ \AA}$ ,  $\varphi = 26,6^\circ$  y  $d_{Fe-Fe} = 3,60 \text{ \AA}$ . Además, las dimen-

<sup>1</sup>La desviación es menor de  $2^\circ$

siones de los vectores de la celda unitaria  $u_1$  y  $u_2$  y el ángulo entre ellos son 13.2 Å, 13.4 Å y 85°, respectivamente. Ahora, gracias a que el plano molecular está cercano al plano definido por los vectores de la celda  $u_1$  y  $u_2$ <sup>2</sup>, sus dimensiones pueden compararse con la distancia lateral entre cadenas medida experimentalmente. En general, todos los parámetros concuerdan bien con los datos experimentales previamente descritos, lo que respalda los cálculos DFT para la fase  $\alpha_+$ . Para esta geometría de apilamiento, los cálculos muestran que cada molécula está en una configuración  $E_g(a)$  [ $(d_{z^2}^\uparrow)$  ( $d_{xz,yz}^{\uparrow\downarrow}$ ) ( $d_{xy}^{\uparrow\downarrow}$ )]. Este resultado coincide con cálculos Constrained DFT previos [142] y con evidencia experimental [146, 147], aunque otros trabajos predicen que el estado fundamental de las FePc TF es una superposición de  ${}^3A_{2g}$ ,  ${}^3B_{2g}$  y  ${}^3E_g$  [148]. Vale destacar que, para los funcionales híbridos explorados (HSE06 y PBE0), el estado fundamental del sistema concuerda cualitativamente con el obtenido a través de DFT+U. Finalmente, el momento magnético de espín calculado para el átomo de Fe es  $m_s(Fe) = 2,021\mu_b$ , correspondiente a  $S = 1$ , el mismo que en la fase gaseosa.

## 4.4. Modelo Magnético

En esta sección, abordaremos el modelo magnético propuesto para las cadenas unidimensionales de FePc en la fase  $\alpha_+$ . La comprensión de las propiedades magnéticas de estos sistemas es fundamental, ya que las interacciones magnéticas determinan el comportamiento fundamental del sistema y nos ayudará a entender las excitaciones colectivas de las cadenas de FePc.

Desde el trabajo de Evangelisti, se han realizado varios estudios experimentales sobre FePc en sus distintas fases [146, 43, 47]. Sin embargo, no hay un modelo consensuado y poco se ha estudiado a nivel DFT. Dado que las moléculas de FePc son semiconductoras y contienen átomos de hierro con momentos magnéticos localizados en los orbitales  $d$ , el comportamiento magnético de este sistema puede describirse adecuadamente mediante un modelo de espines. Los electrones desapareados en los orbitales  $d$  de los átomos de Fe interactúan entre sí a través de un mecanismo de intercambio magnético, que surge de la combinación de la repulsión coulombiana y el principio de exclusión de Pauli. A nivel modelístico, podemos suponer que las FePc crecen formando cadenas magnéticas. Además, dichas moléculas presentan un momento angular orbital significativo y, por lo tanto, un acople espín-órbita importante. Por lo tanto, es esperable que, al estudiar un modelo magnético unidimensional, este incluya términos anisotrópicos importantes. La interacción de intercambio antes mencionada, junto con la anisotropía magnética de cada ion de Fe, hacen que el sistema pueda modelarse adecuadamente mediante un Hamiltoniano de tipo Heisenberg generalizado con anisotropía magnética de ion único. Este modelo permite capturar tanto las interacciones de espín-espín entre los átomos de Fe como la naturaleza

---

<sup>2</sup>La desviación angular es  $\sim 4^\circ$

anisotrópica de estas interacciones.

Sobre la base de la evidencia experimental se han propuesto varios modelos magnéticos para la fase bulk  $\alpha$  y para la fase TF  $\alpha_+$  de FePc. Existe un consenso en que la molécula tiene espín  $S = 1$  y también que hay una anisotropía magnética  $D$  positiva (en esta tesis nos referiremos a la anisotropía magnética single ion como anisotropía magnética), además del intercambio ferromagnético  $J$ . Trabajando con polvos de FePc, Evangelisti et al. [46] observaron que la magnetización no saturaba incluso a campos magnéticos altos, y esto fue interpretado en términos del mencionado arreglo espina de pez, una estructura inclinada entre dos subredes magnéticas diferentes, originalmente propuesta para *MnPc*. Se propuso un modelo efectivo de Ising  $S = 1/2$ . Este modelo de Ising fue respaldado posteriormente en Ref. [147]. Sin embargo, no se consideró apropiado para explicar el comportamiento observado en TF de FePc [47], y en su lugar se propuso un modelo isotrópico de Heisenberg con anisotropía magnética. En cuanto al mecanismo del intercambio magnético, en Ref. [46] se propuso que entre Fe de distintas moléculas había una interacción de intercambio directo, lo que daría lugar a que la misma sea de carácter ferromagnético. Sin embargo, el valor propuesto para el parámetro de intercambio  $J/k_B$  o  $J_z/k_B$  varía significativamente cuando se miran distintos experimentos. En un modelo de Ising escrito como  $-2J_z \sum_i S_{z,i} S_{z,i+1}$  para polvos, se estimó que tenía un valor de  $25,7K$  en Ref. [46] y de  $76K$  en Ref. [147]. En modelos de Heisenberg isotrópicos  $-J \sum_i S_i S_{i+1}$ ,  $J/k_B$  se estimó en  $20K$  en Ref. [47] y  $13K$  en Ref. [144], estos últimos trabajando en TF. Por otro lado, aunque hay consenso en que la anisotropía magnética  $D$  es positiva (asociada a una anisotropía de plano fácil), su valor ha sido estimado a partir de experimentos, variando de  $D = 92K$  en Ref. [149] a  $D = 53K$  en Ref. [47].

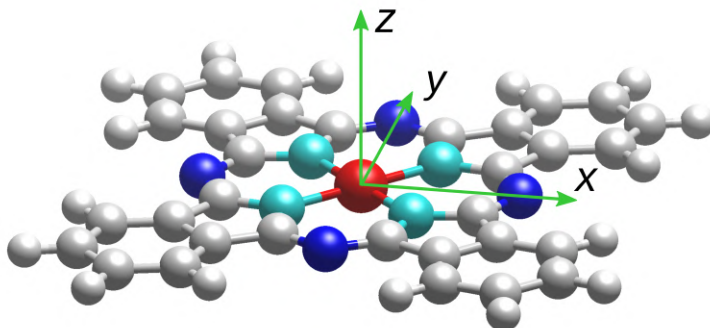


Figura 4.6: Direcciones donde la energía total fue computada en DFT, incluyendo acople espín-orbita. Los ejes x,y,z corresponden a las direcciones perpendicular al plano molecular (001) y dos direcciones ortogonales en el plano (100 y 010).

La energía de interacción espín-órbita es importante en las moléculas de FePc, ya que presentan un momento orbital alto (unquenched) [146, 147]. En este caso, es bien sabido que se puede derivar un hamiltoniano de espín efectivo, que contiene términos de la forma  $DS_z^2 + E(S_x^2 + S_y^2)$ , siendo los parámetros  $D$  y  $E$  elementos de matriz proporcionales al momento magnético orbital. La simetría  $D_{4H}$  presente en moléculas de FePc en fase gas se rompe cuando se forman las cadenas en la estructura bulk o TF, ya que el eje de apilamiento no es perpendicular al plano molecular. Considerando que las moléculas de FePc presentan un acoplamiento espín-órbita significativo y que interactúan magnéticamente entre sí a través de un mecanismo de intercambio, es posible que el término de intercambio de Heisenberg sea anisotrópico, como ha sido sugerido para sistemas con acoplamiento espín-órbita considerable [48]. Un caso extremo de esto es precisamente el modelo de Ising considerado en Ref. [46]. Sin embargo, la mayoría de los trabajos recientes en fases del tipo bulk o TF han considerado solo el modelo isotrópico de Heisenberg [47, 44, 150]. Por otro lado, se espera que el intercambio entre cadenas sea relativamente pequeño, debido a las distancias laterales relativamente grandes entre los centros de Fe, como lo confirman cálculos realizados en cadenas de CrPc [151]. Estas consideraciones permiten tratar a las TF de FePc, en lo que respecta a los cálculos DFT, como cadenas unidimensionales de moléculas de FePc, dispuestas geoméricamente como se describe en la sección anterior, con la posibilidad de intercambio magnético anisotrópico y con otras interacciones derivadas de la interacción espín-órbita presentes, como términos de anisotropía magnética. Por otro lado, en cuanto al intercambio anisotrópico antisimétrico de Dzyaloshinskii-Moriya (DM), es importante considerar que su orden de magnitud está dado por  $D_{DM} \sim (\Delta(g)/g)J$  [152]. Con la estimación más reciente de  $g$  en TF de FePc,  $g = 2,16$  [47], la magnitud puede estimarse en  $D_{DM} \sim 0,08J$ . En consecuencia, podemos considerar que esta interacción no es significativa en comparación a las otras para nuestro sistema.

Considerando todo esto que hemos discutido, el hamiltoniano modelo propuesto para las cadenas unidimensionales de moléculas de FePc en el polimorfismo  $\alpha_+$  incluirá todos los términos recién discutidos:

$$\begin{aligned}
H = & \sum_i D(S_i^z)^2 + \sum_i E(S_{ix}^2 - S_{iy}^2) \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_z(S_i^z \cdot S_j^z) - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_x(S_i^x \cdot S_j^x) \\
& - \frac{1}{2} \sum_{\langle i,j \rangle} J_y(S_i^y \cdot S_j^y)
\end{aligned} \tag{4.1}$$

donde la suma sobre  $i$  corre sobre todos los átomos de Fe en la supercelda y la notación  $\langle i, j \rangle$  representa los átomos vecinos más cercanos. El factor  $1/2$  se introduce para

evitar contar dos veces la interacción. El primer término en el hamiltoniano describe la anisotropía de ion único al elegir  $z$  como la dirección fuera del plano. El segundo término describe la anisotropía en el plano. La interacción de intercambio anisotrópico se considera en los tres últimos términos. Es importante destacar que, salvo en el caso de la interacción del tipo DM, hemos incluido en el modelo todos los términos que podrían ser relevantes. Dado que no estamos realizando suposiciones previas sobre el orden de magnitud ni el carácter de los parámetros del modelo, los cálculos DFT nos indicarán qué términos son significativos y cuáles no. Por otro lado, no hemos considerado un término de intercambio  $J_2$  entre segundos vecinos, ya que el intercambio magnético en FePc es predominantemente directo entre moléculas adyacentes. Como los segundos vecinos están más alejados y en la misma línea que los primeros, el intercambio  $J_1$  debe ser mucho más relevante, dado que la interacción de intercambio disminuye rápidamente con la distancia.

Ahora, con el modelo magnético en claro, vamos a proceder a calcular todos sus parámetros utilizando cálculos DFT, mediante el método ampliamente utilizado de mapeo de energía (Energy Mapping) [153, 48]. Para ello, calculamos la diferencia de energía entre distintas configuraciones clásicas. Las mismas están descritas en la ecuación 4.2.

$$\begin{aligned}
E_x^{FM} &= 2ES^2 - 2J_xS^2 + E_0 \\
E_x^{AF} &= 2ES^2 + 2J_xS^2 + E_0 \\
E_y^{FM} &= -2ES^2 - 2J_yS^2 + E_0 \\
E_y^{AF} &= -2ES^2 + 2J_yS^2 + E_0 \\
E_z^{FM} &= 2DS^2 - 2J_zS^2 + E_0 \\
E_z^{AF} &= 2DS^2 + 2J_zS^2 + E_0
\end{aligned} \tag{4.2}$$

Dichos cálculos se realizaron para una cadena definida por dos moléculas por celda unitaria. Para cada configuración, las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  se definen como en la figura 4.6. En cada línea de la Ec. 4.2, se define  $E_{direction}^{FM/AFM}$ , donde  $FM$  significa que los momentos magnéticos de ambas moléculas son paralelos y  $AFM$ , antiparalelos. Para determinar los parámetros  $J_x$ ,  $J_y$ ,  $J_z$ ,  $D$  y  $E$ , utilizamos la energía del estado fundamental obtenida de nuestros cálculos DFT para cada configuración en la ecuación 4.2. Luego, los parámetros expresados en función de las energías de los estados fundamentales fueron

$$J_i = \frac{E_i^{AF} - E_i^{FM}}{4S^2} \tag{4.3}$$

$$D = \frac{1}{2} \left[ E_z^{FM} - \frac{E_x^{FM} + E_y^{FM}}{2} + 2 \left( J_z - \frac{J_x + J_y}{2} \right) \right] \tag{4.4}$$

$$E = \frac{1}{4} \left[ E_x^{FM} - E_y^{FM} + 2(J_x - J_y) \right] \tag{4.5}$$

donde el índice  $i$  corre para  $x, y, z$ .

Los resultados obtenidos para el intercambio de Heisenberg anisotrópico fueron  $J_x = 1,77$  meV,  $J_y = 2,31$  meV y  $J_z = 2,07$  meV. La precisión de los cálculos DFT en VASP es más que suficiente para asegurar el último dígito. Aunque el valor medio del intercambio es muy similar a los valores de  $J$  propuestos en modelos isotrópicos, nuestros cálculos muestran que el intercambio es anisotrópico, con una anisotropía muy marcada  $J_y/J_x = 1,31$ . Es importante notar que el valor positivo del intercambio de Heisenberg significa que tenemos un acople ferromagnético, en línea con resultados experimentales previos [46, 47]. Vale destacar que el tipo de acople y su valor, para las MPCs, está fuertemente influenciado por el ángulo de apilamiento, y por lo tanto por el valor de  $\Delta$  [151].

La anisotropía magnética calculada es  $D = 0,65$  meV, que equivale a  $\sim 7,5$  K, un valor mucho menor que las estimaciones de experimentos mencionados anteriormente. No obstante, es importante señalar que el valor calculado concuerda con hallazgos teóricos anteriores en los que también se identificó la dirección de magnetización preferida en el plano [142]. La anisotropía de plano fácil obtenida se debe a la interacción espín-órbita que intenta alinear el espín con el momento magnético orbital, siendo esto el resultado de los movimientos orbitales de los electrones de Fe. Nuestros resultados muestran un momento magnético orbital mayor en el plano molecular, con valores de 0.118, 0.140 y 0.039  $\mu_B$  a lo largo de las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$ , respectivamente. Sin embargo, es probable que estos valores estén subestimados, como sugieren investigaciones previas [146]. Los cálculos DFT tienden a subestimar el momento magnético orbital cuando los efectos de correlación electrónica son importantes [154, 155], y se espera que el valor real de  $D$  sea mayor que en nuestros cálculos. Finalmente, los cálculos mostraron que  $E$  es muy pequeño en comparación con los otros parámetros del modelo, y en consecuencia se descartará de ahora en adelante.

A este modelo unidimensional para las cadenas de FePc añadimos interacciones ferromagnéticas entre cadenas  $J_{inter}$ , que se espera sean un orden de magnitud menores que las intracadenas, debido a la gran distancia entre centros de Fe en comparación con la distancia intracadenas [47, 151]. Aunque los cálculos DFT se realizaron para la geometría de la fase  $\alpha+$  encontrada en TF de FePc, esperamos que el modelo explique la física de otros polimorfismos también. Nuestros resultados se resumen en la Tabla 4.1.

$\alpha_+$	$J_x$	$J_y$	$J_z$	D	E
(meV)	1.77	2.31	2.07	0.65	0.04
(K)	20.5	26.8	24.0	7.5	0.5

Tabla 4.1: Parámetros calculados por DFT para el modelo magnético de la fase  $\alpha_+$  de FePc TF.

#### 4.4.1. Cálculos Monte Carlo.

Teniendo en cuenta el estado fundamental ferromagnético de las cadenas de FePc débilmente acopladas, y que cada molécula posee espín  $S = 1$ , el método de Monte Carlo clásico es de los más adecuados para estudiar sus propiedades magnéticas. Todas las simulaciones de Monte Carlo presentadas en este capítulo se realizaron en cadenas periódicas de FePc dentro de una supercelda de  $3 \times 3 \times 1000$ . En esta disposición, cada espín, que representa el momento magnético del Fe, interactúa con sus dos vecinos más cercanos dentro de su cadena (arriba y abajo de ella) y con 4 vecinos más cercanos pertenecientes a diferentes cadenas ubicadas a lo largo de las direcciones de los ejes  $x$  y  $y$ . El Hamiltoniano a utilizar es el descrito en la Ec. 4.1, con los parámetros obtenidos previamente desde los cálculos DFT:  $J_{1x} = 1,76$  meV,  $J_{1y} = 2,31$  meV,  $J_{1z} = 2,07$  meV (equivalentes a 20.5, 27 y 24 Kelvin, respectivamente), anisotropía magnética  $D = 0,65$  meV y con la adición de interacciones entre cadenas  $J_{inter}$ , las cuales Wu et al. mostró que eran relativamente pequeñas pero no despreciables [47, 151]. El valor elegido es  $J_{inter} = 0,01$  meV, ya que para este valor la temperatura de transición (es decir, la temperatura a la que hay un pico en las curvas de susceptibilidad o calor específico, no mostradas) es de alrededor de 5 Kelvin, un valor muy similar al reportado en experimentos.

#### 4.4.2. Magnetización.

En experimentos de magnetización tanto en polvos como en láminas delgadas, nuestros resultados mostraron que, incluso a campos altos del orden de varios Tesla, la magnetización por molécula nunca llegó a su valor de saturación correspondiente para  $S = 1$ , es decir,  $2g\mu_B$ . En los polvos de FePc, esto se interpretó en términos de la estructura tipo espina de pez, debido a la inclinación de las subredes [46] (es decir, una limitación geométrica a la magnetización). Por otro lado, en láminas delgadas, hay evidencia de que la estructura es del tipo pila de ladrillos [47], por lo que no hay una estructura inclinada de dos subredes que limite en principio el valor máximo de la magnetización. Aun así, la magnetización en láminas delgadas no llega a saturar a campos altos. Esto sugiere que ha de existir otro mecanismo que podría estar desempeñando un papel en este comportamiento observado.

Concretamente en Ref. [47], trabajando con TF, se muestra que incluso a las temperaturas más bajas alcanzadas, de  $2K$ :

- Para el campo en el plano molecular (figura 4 *d* y *e*, láminas templadas), la magnetización no llega a saturar para campos de hasta 7 Tesla, alcanzando  $1,8\mu_B$  a este valor del campo.
- Para el campo perpendicular al plano molecular (figura 4 *a* y *b*, láminas no templa-

das), la magnetización es menor que la correspondiente al mismo valor de  $B$  para  $B$  en el plano molecular ( $M < 1\mu_B$  para  $B < 6$  Tesla).

En los experimentos en láminas delgadas, se forman granos. Esto implica que, cuando el campo está en el plano molecular, en principio le es energéticamente indistinto formar cualquier ángulo con el eje molecular 'y' definido anteriormente. Para simular esto, hemos realizado simulaciones de Monte Carlo con el campo magnético  $B$ , utilizando distintos ángulos con respecto al eje  $y$  de la molécula, y hemos promediado la magnetización, en la dirección del campo, para todas las direcciones de  $B$  entre 0 y 90 grados. Los resultados se pueden ver en la tabla 4.2. Todos corresponden a una temperatura de  $T = 2$  Kelvin, la más baja reportada en los experimentos.

Tabla 4.2: Magnetización promedio (en magnetones de Bohr) para diferentes valores de  $B$ , con el campo siempre en el plano molecular. Los cálculos de Monte Carlo corresponden a  $T = 2$  K.

B (T)	1	2	3	4	5	6	7
$M_{avg}(\mu_B)$	1.30	1.39	1.47	1.54	1.61	1.66	1.73
$M_{avg}/M_{sat}$	0.65	0.70	0.73	0.77	0.80	0.83	0.86

Es importante destacar que los resultados están en muy buen acuerdo con los experimentos presentados en Ref. [47]. Para campos por debajo de 3 Tesla, la magnetización es inferior a  $1,5 \mu_B$ , es decir, el 75% del valor de saturación, y para un campo de magnitud 7 Tesla, obtenemos una magnetización de  $1,73 \mu_B \equiv 86\% M_{sat}$ , cerca de los  $1,8 \mu_B$  reportados en los experimentos que representaron el 83% del valor de saturación. Por lo tanto, en el marco de nuestro modelo, la magnetización no se satura incluso a campos de 7 Tesla, debido al intercambio anisotrópico  $J$ .<sup>3</sup>

Además, remarcamos que con nuestro modelo, podemos explicar la no saturación de la magnetización dentro del plano molecular como una consecuencia de la anisotropía espacial que tiene el intercambio  $J$ , ya que la diferencia entre  $J_y$  y  $J_x$  es de  $\sim 0,5$  meV. Esto puede explicar por qué la magnetización no se satura con un campo de varios Tesla, ya que un campo de 1 Tesla implica una energía de  $g\mu_B B \sim 0,1$  meV para  $S = 1$ .

Por otro lado, para un campo perpendicular al plano molecular, es decir, en la dirección  $z$ , los resultados de Monte Carlo muestran que la magnetización es siempre menor, para cualquier valor de  $B$ , que la magnetización promedio para  $B$  en el plano molecular. Aunque los resultados muestran que  $|J_x| < |J_z| < |J_y|$ , con  $J_x = 1,77$  meV,  $J_z = 2,07$  meV y  $J_y = 2,31$  meV, lo que indicaría que es más favorable para el momento magnético moverse en el plano  $yz$ , si se tiene en cuenta el valor positivo de  $D = 0,65$  meV, el

<sup>3</sup>Dentro de nuestro modelo, la saturación se alcanza de hecho a campos mucho mayores, y la no saturación de la magnetización en polvos de FePc a  $B = 20$  Tesla reportada en Ref. [46] debe explicarse añadiendo la inclinación de las subredes de FePc encontradas en la fase espina de pez.

resultado final nos dice que es energéticamente más favorable que el momento magnético permanezca en el plano molecular. Esto explica el resultado mencionado anteriormente.

Los resultados anteriores están en línea con las mediciones de magnetización en las direcciones  $x$ ,  $y$  y  $z$  obtenidas por Bartolome et al. [146], y también pueden explicar por qué en las láminas no templadas [47], en las que las moléculas son perpendiculares al sustrato, cuando se aplica un campo paralelo al sustrato, la magnetización es siempre menor que para las películas templadas, en las que el campo está siempre en el plano molecular. Esto se debe a que en las láminas no templadas, para algunos granos, el campo es (o casi es) perpendicular al plano molecular, mientras que para otros está en el plano molecular, con situaciones intermedias para otros granos, de modo que la magnetización promedio puede simularse como un promedio de la magnetización en el plano con la fuera del plano.

En resumen, nuestro modelo proporciona una explicación que puede, al menos en parte, dar cuenta de los resultados reportados sobre la no saturación de la magnetización en películas delgadas de FePc. Se puede esperar que estos resultados también contribuyan a comprender los experimentos en polvos de FePc y otras MPCs.

A nuestro conocimiento, esta es la primera explicación satisfactoria de este fenómeno desde un modelo derivado desde primeros principios.

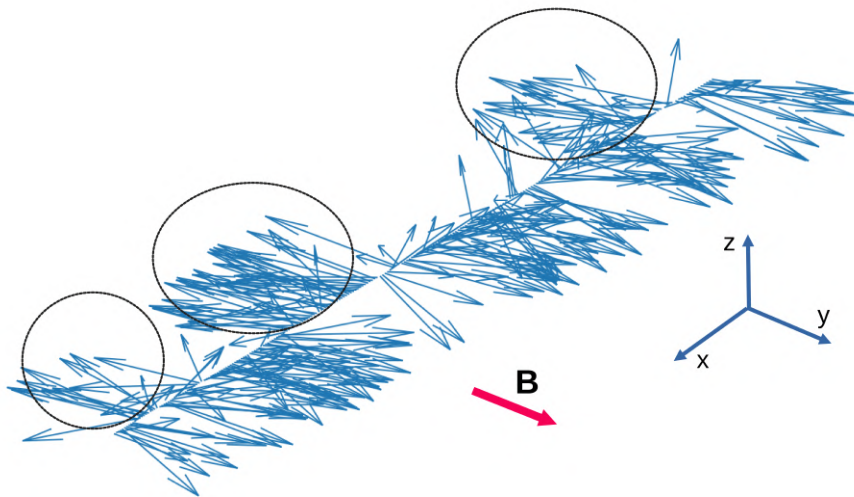


Figura 4.7: Imagen instantánea de los espines a lo largo de un segmento de 200 sitios (de los 1000 sitios que forman la cadena), representado el arreglo 1-dimensional de las moléculas de FePc, para una temperatura de  $T = 8$  K y un campo magnético  $B = 0,25$  Tesla. Los círculos de la imagen marcan distintos solitones magnéticos.

### 4.4.3. Solitones Magnéticos

En un ferromagneto con anisotropía magnética, las excitaciones pueden entenderse (en primer orden) como pequeñas modificaciones del vector de magnetización, las cuales se pueden describir en términos análogos a las oscilaciones armónicas de un cristal (y llamadas en la bibliografía, ondas de espín). En mecánica cuántica, estas ondas de espín están asociadas a cuasipartículas conocidas como magnones. Cada magnón reduce la magnetización del sistema en equilibrio y se puede interpretar como un "spin-flip". Sin embargo, cuando se tiene en cuenta la interacción entre ellos, se puede demostrar que presentan una interacción atractiva entre ellos debido al intercambio anisotrópico [156]. En el régimen no lineal, una onda de espín con amplitud finita se vuelve inestable. La razón física de esta inestabilidad es la atracción entre magnones que forma la onda de espín. Dicha inestabilidad da lugar a solitones (magnéticos) que son soluciones localizadas y estables de las ecuaciones que rigen la dinámica del sistema. Estas excitaciones representan estados agrupados de magnones que se mantienen estables por sus propiedades no lineales.

En base a esto, podemos considerar entonces que los sistemas ferromagnéticos unidimensionales con intercambio anisotrópico tienen a los solitones magnéticos como excitaciones naturales por encima del estado fundamental [157, 47, 156]<sup>4</sup>. Los solitones poseen propiedades que los hacen especiales, como estabilidad, capacidad de moverse sin perder su forma original y eficiencia desde el punto de vista energético, lo que los convierte en candidatos prometedores para diversas aplicaciones en el campo de la espintrónica o el procesamiento de información. Por ejemplo, se han propuesto a los solitones magnéticos como un mecanismo para manipular remotamente qubits individuales [158]. Además, la densidad de solitones magnéticos influye en las mediciones experimentales de calor específico [159], experimentos de dispersión de neutrones [160], espectro Mössbauer [161] y el factor de estructura dinámico [162]. Varios estudios en Hamiltonianos modelo similares [157, 163, 164] han encontrado este tipo de excitaciones. También se han reportado en estudios experimentales de compuestos cuasi unidimensionales, siendo  $CsNiF_3$  [160, 159] el compuesto paradigmático portador de solitones ferromagnéticos, y también otros como los antiferromagnetos cuasi 1D  $Li_2Mn_{0,98}Fe_{0,02}F_5$  y  $Na_2Mn_{0,98}Fe_{0,02}F_5$  [161]. En relación con las cadenas de FePc, en Ref. [147], las mediciones de susceptibilidad a.c. y de Mössbauer, y en Ref. [47], las mediciones de susceptibilidad, se interpretaron en términos de solitones magnéticos, pero con modelos diferentes, o mediante una ecuación para la energía de los solitones derivada de una teoría de Sine-Gordon renormalizada [157]. Aquí, en el contexto de nuestro Hamiltoniano derivado de primeros principios, estudiamos su existencia, tipo y densidad, en particular como una función de la temperatura y el campo magnético.

---

<sup>4</sup>Una discusión más extensa sobre los solitones se puede encontrar en el review de Kosevich et al. [156]

En la figura 4.7, graficamos las tres componentes de los espines a lo largo de un segmento de 200 sitios de nuestro modelo, para  $T = 8$  K y un campo magnético de 0,25 Tesla en la dirección 'y'. Se pueden visualizar solitones del tipo  $2\pi$ . Los solitones observados son predominantemente del tipo  $xy$ , es decir, los espines permanecen mayormente en el plano de la molécula, pero también tienen presente una cierta cantidad de la componente  $z$ . Para contrastar con el valor de  $D$  obtenido de manera indirecta en algunos experimentos, realizamos cálculos con  $D$  10 veces mayor al obtenido por los cálculos DFT y verificamos que el número de solitones cambia poco, pero su componente  $z$  disminuye mucho más. En modelos de Heisenberg con acoplamiento ferromagnético isotrópico, y con anisotropía magnética, se espera que los solitones sean puramente del tipo  $xy$  para temperaturas mucho más bajas que  $T = (JD)^{1/2}/k_B$ , lo que equivale a entre 12 y 14 K para los parámetros de este modelo, pero  $\sim 40$  K para  $D$  10 veces mayor, y esta es la razón por la que observamos una cierta cantidad de componente  $z$  en los solitones para los parámetros de nuestro modelo, pero casi ninguna para  $D$  aumentado por un factor de 10.

Para calcular la densidad de solitones magnéticos, establecimos el siguiente criterio cuantitativo, basándonos en criterios similares establecidos en trabajos previos [163, 165]:

1. Para una temperatura  $T$  dada, promediamos los componentes  $y$  de todos los sitios y obtenemos  $\bar{S}_y$ .
2. Contamos un solitón si  $\bar{S}_y > 0,4 \times S$  (en nuestro caso  $S = 1$ ) y en un sitio determinado  $i$ ,  $S_i^y < -0,4 \times \bar{S}_y$ , y esto se mantiene válido para al menos 3 sitios más, es decir, el ancho del solitón es mayor que 3 sitios. Así obtenemos  $n_s$ .
3. Luego promediamos los valores de  $n_s$  repitiendo el paso 2) cada  $10^6$  pasos de MC de un total de  $10^9$  pasos.

Además, para campos bajos, como en la figura 4.7, podemos contar aproximadamente el número de solitones por 100 sitios visualmente, como se esquematiza en esa figura. El criterio anterior da el mismo número que el conteo visual. Con este criterio, la densidad de solitones magnéticos se grafica en la figura 4.8, junto con un ajuste mediante una ecuación del tipo Arrhenius [163], ecuación 4.6. Hemos probado que en todo el rango de temperaturas y magnitudes de campo magnético investigadas, el error estadístico asociado con nuestros resultados se mantuvo por debajo de  $1,10^{-2}$  y disminuye a medida que  $n_s$  disminuye.

$$n_s = \left(\frac{A}{T}\right) \exp\left(-\frac{E_s}{T}\right) \quad (4.6)$$

Por otro lado, podemos ver que la densidad de solitones aumenta exponencialmente como función de la temperatura hasta la temperatura de transición. A partir de esta temperatura, los solitones magnéticos decaen abruptamente a cero (no mostrado), y esto

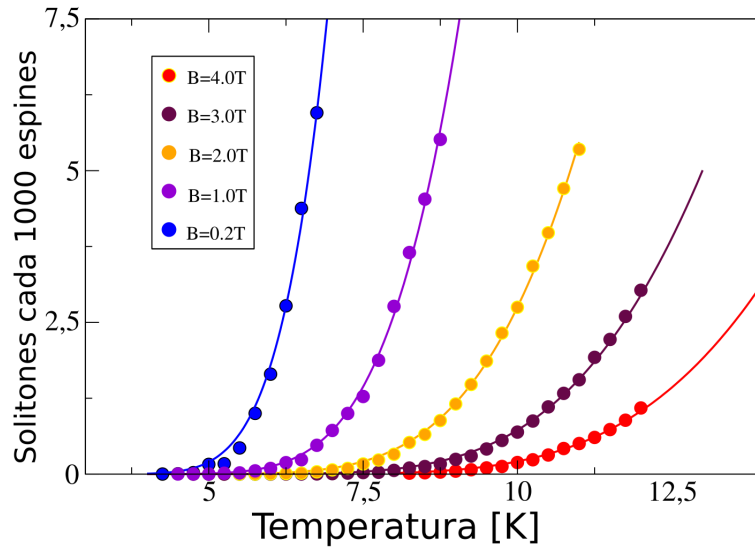


Figura 4.8: Densidad de solitones magnéticos en función de la temperatura para varios campos magnéticos. Las líneas son ajustadas con la ecuación 4.6. Las barras de error están cubiertas por los símbolos.

ocurre naturalmente porque el orden magnético desaparece. El ajuste con la ecuación 4.6 da excelentes resultados. Las energías de los solitones se muestran en la figura 4.9 como una función del campo magnético. Para campos magnéticos bajos, la energía es del orden de 73 K, y crece linealmente con el campo. Esta energía es mucho mayor que cualquiera de los  $J$ , y esto está en línea con lo encontrado en modelos de Heisenberg con acople antiferromagnético, donde se mostró que una pequeña cantidad de intercambio anisotrópico llevaba a la formación de solitones [163], de energía mucho mayor que  $J$ . El valor obtenido para la energía del solitón tiene un muy buen acuerdo con lo obtenido a partir de experimentos de susceptibilidad Mössbauer/a.c. [147, 43], es decir, 72 K con  $B = 0,08$  Tesla. También está entre los valores de energía de la teoría clásica de paredes de dominio  $E_s = 2 \pi \sqrt{JD} \simeq 90K$  y la teoría de Sine-Gordon  $E_s = 4 \sqrt{JD} \simeq 60K$  [161] para un modelo de Heisenberg isotrópico con anisotropía magnética  $D$ , adoptando para  $J$  el valor de  $J_y$  para nuestro modelo.

Finalmente, en la figura 4.10 mostramos un mapa de colores para la densidad de solitones magnéticos como función del campo magnético y la temperatura. Se puede observar claramente cómo los solitones magnéticos se excitan con la temperatura y el campo magnético hasta la transición a la fase paramagnética. El campo magnético aumenta la temperatura de transición (por ejemplo, a  $B = 1$  Tesla, la temperatura de transición es  $\sim 12$  K y para  $B = 4$  Tesla es  $\sim 20$  K) y, en consecuencia, los solitones se excitan

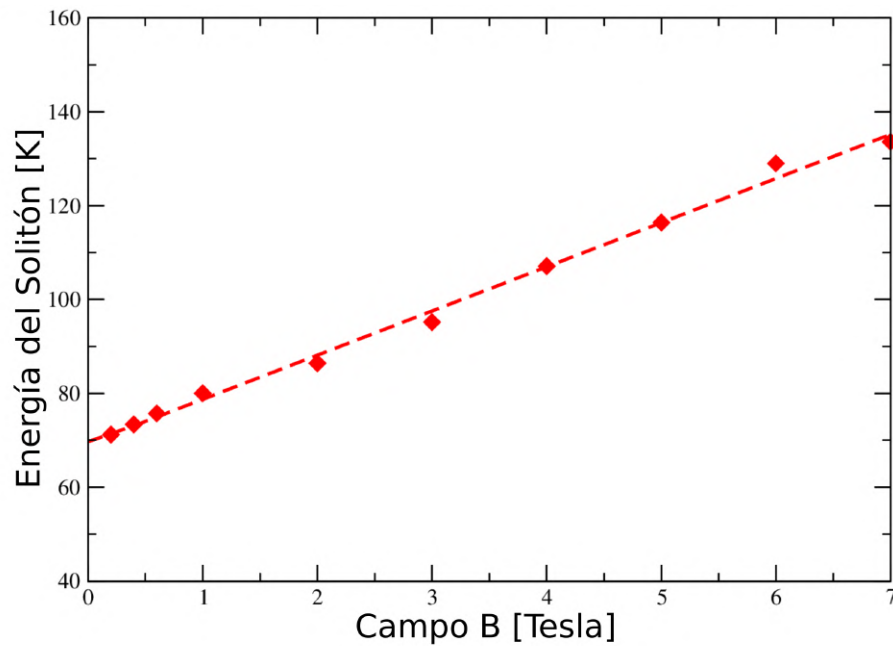


Figura 4.9: Energía de los solitones magnéticos en función del campo de acuerdo con el ajuste realizado por la ecuación 4.6. Una regresión lineal es mostrada por la línea punteada.

hasta temperaturas más altas a medida que aumenta el campo, pero al mismo tiempo la densidad de solitones alcanza valores más bajos. Las mayores densidades de solitones se alcanzan para campos por debajo de 2 Tesla a temperaturas entre 8 y 12 K.

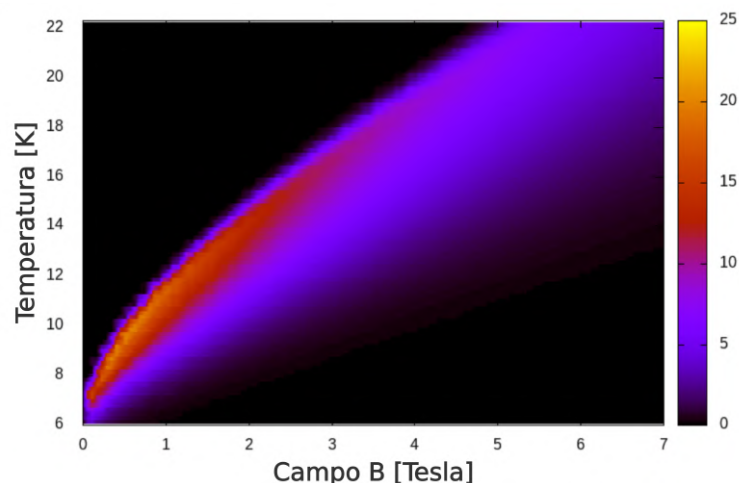


Figura 4.10: Mapa 2D de la densidad de solitones magnéticos como una función de la temperatura y el campo.

En resumen, las simulaciones de Monte Carlo muestran la existencia de solitones magnéticos en el modelo propuesto para  $\alpha_+$  FePc en láminas delgadas, que se activan térmicamente en la fase ferromagnética y aumentan su energía con la aplicación de un campo magnético, lo que los hace más difíciles de excitar térmicamente. Además, la figura

4.10 nos indica que la excitación de solitones no puede explicar la cresta en la susceptibilidad observada en experimentos.

## 4.5. Conclusiones

En este capítulo, estudiamos teóricamente el polimorfismo  $\alpha_+$  de las ftalocianinas de FePc, el cual se encuentra en películas delgadas y está compuesto por cadenas cuasi-unidimensionales de dichas moléculas. En 2002, Evangelisti et al. encontraron que el sistema bulk de FePc no saturaba su magnetización, incluso para campos de 20T, lo que fue explicado mediante un argumento geométrico. Sin embargo, esta explicación resultó insatisfactoria, ya que Wu et al. demostraron que esta no saturación ocurría en una fase donde dicho argumento no aplicaba. A raíz de esto, realizamos cálculos DFT para estudiar geoméricamente las cadenas de FePc en esta fase. Tras reproducir las propiedades estructurales, calculamos los parámetros de un modelo de Heisenberg con anisotropía de ion único. Encontramos que, debido a la interacción espín-órbita, la interacción de intercambio magnético es anisotrópica, es decir,  $J_x \neq J_y \neq J_z$ , con  $J_x = 1,77$  meV,  $J_y = 2,31$  meV y  $J_z = 2,07$  meV. Además, los cálculos revelan una anisotropía de ion único  $D$  de 0,65 meV y un valor despreciable para  $E$ .

Al incorporar un pequeño hopping entre cadenas, estimado a partir de experimentos y teorías previas [47, 151], realizamos simulaciones clásicas de Monte Carlo para calcular la magnetización a bajas temperaturas. Los resultados muestran que la no saturación observada en películas delgadas hasta campos de 7 Tesla puede ser explicada por nuestro modelo, debido al intercambio anisotrópico. Sin embargo, en los polvos de FePc, la no saturación de la magnetización se extiende a campos mucho mayores, lo que atribuimos a la estructura inclinada del arreglo en espina de pez.

También hallamos que nuestro modelo es consistente con la existencia de solitones magnéticos en películas delgadas de FePc. Los solitones observados en las simulaciones de Monte Carlo corresponden al tipo  $2\pi$  o doble kink. Encontramos una densidad apreciable de solitones incluso en ausencia de campo magnético, con una energía de solitón para campo cero de aproximadamente 73 K, lo cual concuerda con los experimentos de Mössbauer y de susceptibilidad a.c. Además, su energía aumenta linealmente con el campo magnético, mientras que la ventana de energía térmica en la que se excitan se desplaza a temperaturas más altas a medida que el campo aumenta, aunque su densidad disminuye simultáneamente.



# Conclusiones generales y perspectivas futuras

El estudio de los sistemas de baja dimensionalidad ha demostrado ser un área de investigación que no solo ha desafiado los paradigmas tradicionales de la física de la materia condensada, sino que también ha abierto una puerta hacia aplicaciones tecnológicas avanzadas. A medida que las técnicas experimentales han avanzado, lo que antes solo se podía estudiar teóricamente ahora se puede sintetizar y caracterizar en laboratorio. Este progreso ha permitido observar directamente fenómenos cuánticos que son radicalmente diferentes a los que surgen en tres dimensiones, revelando una rica fenomenología en estos sistemas. Así, los materiales 1D y 2D han dejado de ser simples curiosidades teóricas y se han convertido en una plataforma fundamental para el desarrollo de nuevas tecnologías.

Los materiales bidimensionales, en particular, han mostrado un potencial único debido a su capacidad para ser manipulados y ajustados a un nivel sin precedentes. Esta flexibilidad no solo permite estudiar fenómenos cuánticos exóticos, sino que también posibilita el diseño de propiedades electrónicas y magnéticas a medida, lo cual es crucial para el desarrollo de dispositivos de nueva generación. Al mismo tiempo, los sistemas unidimensionales ofrecen la posibilidad de explorar los fenómenos cuánticos en su forma más pura, donde la dimensionalidad restringida resalta aún más los efectos de correlación electrónica y las interacciones. En esta tesis, hemos abordado ambos tipos de sistemas, enfocándonos en la caracterización electrónica y magnética de materiales como  $\text{NbSe}_2$  en su forma 2D y de cadenas unidimensionales de  $\text{FePc}$ , con el objetivo de contribuir a la comprensión fundamental de sus propiedades.

En el capítulo 3 estudiamos las fases monocapa 1T y 1H de  $\text{NbSe}_2$  por separado. Dado que tradicionalmente ambas fases se abordaban con esquemas de cálculo diferentes y no compatibles, fue necesario desarrollar un enfoque metodológico unificado. Tras un análisis minucioso, determinamos un conjunto de parámetros que describió de manera satisfactoria las propiedades de ambas fases. Además, nuestros cálculos demostraron que el uso “indiscriminado” del parámetro  $U$  en DFT+ $U$  podía llevar a descripciones incorrectas de estos sistemas. Con el esquema metodológico definido, investigamos las distintas heteroestructuras posibles de 1T/1H y encontramos que el apilamiento cristalográfico CBA resultaba ser el más favorable. A través de un análisis de carga de Bader, identificamos

una transferencia de carga de 0.17 e desde la fase 1T hacia la fase 1H, así como una reducción del momento magnético del SOD en  $0.3 \mu_B$ , sin llegar a eliminarse por completo, lo cual es crucial para la aparición del efecto Kondo. Al analizar la densidad de estados, observamos que la VB y la LHB, las cuales en la fase 1T aislada aparecían hibridizadas, se separaron en dos estructuras claramente diferenciadas. Además, la UHB mostró un ensanchamiento. Estos cambios, junto con una reducción del U de Hubbard debido al apantallamiento dieléctrico entre capas, favorecieron la aparición de estados metálicos en el nivel de Fermi.

Posteriormente, en el capítulo 4 estudiamos la fase de láminas delgadas de FePc, las cuales forman cadenas cuasi-unidimensionales de dichas moléculas. Realizamos cálculos DFT para estudiar geoméricamente estas cadenas. Luego, propusimos un modelo de Heisenberg anisotrópico, con anisotropía de ion único y anisotropía en el plano. A través de los cálculos DFT, obtuvimos los parámetros de dicho modelo, que resultaron ser  $J_x = 1,77$  meV,  $J_y = 2,31$  meV,  $J_z = 2,07$  meV, con una anisotropía de ion único  $D$  de 0,65 meV y un valor despreciable para  $E$ . Al incorporar un pequeño "hopping" entre cadenas, estimado a partir de experimentos y teorías previas [47, 151], realizamos simulaciones de Monte Carlo clásico para calcular la magnetización a bajas temperaturas. Los resultados muestran que la no saturación observada en películas delgadas hasta campos de 7 Tesla puede ser explicada por nuestro modelo, debido al intercambio anisotrópico. Sin embargo, en los polvos de FePc, la no saturación de la magnetización se extiende a campos mucho mayores, lo que atribuimos a la estructura inclinada del arreglo espina de pez. Asimismo, nuestro modelo resultó consistente con la existencia de solitones magnéticos en películas delgadas de FePc. Los solitones observados en las simulaciones de Monte Carlo corresponden al tipo  $2\pi$  o doble kink. Encontramos una densidad apreciable de solitones incluso en ausencia de campo magnético, con una energía de solitón para campo cero de aproximadamente 73 K, lo cual concuerda con los experimentos de Mössbauer y de susceptibilidad a.c. Además, su energía aumenta linealmente con el campo magnético, mientras que la ventana de energía térmica en la que se excitan se desplaza a temperaturas más altas a medida que el campo aumenta, aunque su densidad disminuye simultáneamente. Nuestro estudio sobre las cadenas unidimensionales de FePc permitió una comprensión más detallada de sus propiedades magnéticas desde un enfoque basado en primeros principios. A través de cálculos DFT, logramos derivar un modelo físico que describe con precisión las interacciones magnéticas anisotrópicas y las excitaciones del sistema. Este enfoque metodológico reafirma la importancia de partir de cálculos ab initio para explorar fenómenos complejos en sistemas cuasi-unidimensionales, y nos brinda herramientas robustas para interpretar resultados experimentales que aún presentan interrogantes.

A lo largo de esta tesis, DFT se ha destacado como una herramienta muy fuerte para el estudio de sistemas de baja dimensionalidad desde cero, sin necesidad de realizar muchas suposiciones. DFT nos ha permitido explorar tanto las heteroestructuras bidimensionales

de  $\text{NbSe}_2$  como las cadenas cuasi-unidimensionales de  $\text{FePc}$ , obteniendo una comprensión profunda de sus propiedades electrónicas y magnéticas a partir de primeros principios. Aunque la teoría presenta ciertas limitaciones en la descripción de sistemas con fuertes correlaciones electrónicas, su capacidad para partir de una base mínima de conocimiento y obtener resultados coherentes ha sido clave para desarrollar modelos físicos sólidos. Este enfoque nos proporcionó una plataforma teórica robusta para interpretar y predecir fenómenos observados experimentalmente.

Como perspectiva a futuro, basados en los resultados obtenidos y en el estado del arte actual, se abren diversos puntos de interés. En cuanto al  $\text{NbSe}_2$ , quedó claro que el parámetro de red del sistema en la fase 1T afecta significativamente sus propiedades electrónicas. Otros autores han encontrado un comportamiento similar de manera experimental [21]. Sin embargo, hasta el momento, no existe un estudio teórico detallado que explore cómo la tensión afecta esta fase. Además, ha quedado demostrado que el apilamiento de distintas fases tiene un impacto notorio en las propiedades electrónicas del sistema [96, 17, 105, 34]. A pesar de esto, existen pocos estudios que investiguen en profundidad dichos efectos, y la fenomenología emergente no está completamente clara [33]. Por último, para profundizar en el entendimiento de la interacción entre las fases 1T y 1H, sería ideal proponer un modelo que permita comprender de manera integral el surgimiento de la resonancia Kondo en conjunto con los estados YSR en el gap.

Por otro lado, respecto a las cadenas de  $\text{FePc}$ , la metodología desarrollada para obtener un Hamiltoniano con sus parámetros puramente desde DFT abre la posibilidad de explorar cómo funcionaría esta metodología en otras ftalocianinas metálicas. Además, Evangelisti propuso que la no saturación de la magnetización en los polvos de  $\text{FePc}$  era producto de la geometría de la fase espina de pez. Esto sugiere que sería interesante estudiar fases geométricas asociadas a polvos, para dilucidar mejor este argumento. Finalmente, inspirados por la motivación del capítulo 3, podríamos investigar heteroestructuras de MPC. Dado que es posible seleccionar diferentes iones metálicos con distintos valores de espín y configuraciones electrónicas específicas, la creación de heteroestructuras podría dar lugar a una fenomenología interesante tanto en la interfaz como en la cadena en su conjunto [44]. Con estas conclusiones y perspectivas a futuro, queda claro que el área de la materia condensada de baja dimensionalidad se encuentra más activa que nunca, con un crecimiento constante y prometedor. Por todo lo discutido en esta tesis, podemos afirmar con aún más convicción que *el siglo XXI estará marcado por la funcionalización*.



# Apéndice A

## Detalles Adicionales de los Cálculos

En este apéndice se incluyen detalles adicionales de los cálculos realizados, tales como parámetros específicos de las simulaciones y resultados preliminares descartados.

### A.1. Detalles computacionales para NbSe<sub>2</sub>

#### A.1.1. Parámetros numéricos

Los cálculos DFT con polarización de espín se realizaron con el código VASP [82, 81, 83, 84, 80, 85] dentro del esquema de de supercelda y utilizando el método PAW [80]. Las funciones de onda se expandieron utilizando un conjunto base de ondas planas con una energía de corte de 500 eV. Usamos el funcional PBE [54] para tratar la energía de intercambio-corrección. Añadimos las interacciones de van der Waals faltantes utilizando el esquema de Tkatchenko-Scheffler [78]. Para tratar los electrones d del Nb correctamente, se utilizó la corrección DFT+U para tener en cuenta los efectos fuertemente correlacionados característicos de ellos[65]. En este estudio, investigamos la influencia de variar los valores de  $U_{eff}$  para los átomos de Nb(d) en la constante de red, propiedades electrónicas y magnéticas de monocapas aisladas de 1T y 1H. Además, utilizamos la teoría de respuesta lineal [76] para estimar un valor óptimo de  $U_{eff}$  para ambas monocapas.

Las monocapas aisladas de 1H y 1T fueron estudiadas utilizando celdas unitarias de  $1 \times 1$  y  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ . Para la heteroestructura 1T/1H, se utilizó una celda unitaria de  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ . Vale la pena mencionar que incorporar una celda unitaria conmensurada para la CDW de ambas capas 1T y 1H requeriría una supercelda extremadamente grande. Los estados  $4p^6 4d^4 5s^1$  de los átomos de Nb y los estados  $4s^2 4p^4$  de los átomos de Se se trataron como estados de valencia.

Para la relajación iónica, utilizamos grillas de puntos K de  $13 \times 13 \times 1$  y  $3 \times 3 \times 1$  para las celdas  $1 \times 1$  y  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ , respectivamente. Para la PDOS, utilizamos grillas de  $100 \times 100 \times 1$  y  $18 \times 18 \times 1$  para las celdas  $1 \times 1$  y  $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ , respectivamente. Todas las optimizaciones geométricas se llevaron a cabo hasta que las fuerzas sobre cada átomo fueran menores a

0.01 eV/Å

Para analizar el proceso de transferencia de carga, empleamos el esquema de Bader [127] para calcular la carga en las estructuras óptimas 1T/1H, 1T y 1H. Para obtener más información, también calculamos la diferencia entre las densidades de carga del modelo completo 1T/1H y las capas 1T y 1H separadas, denotado como  $\Delta\rho = \rho_{1T/1H} - \rho_{1T} - \rho_{1H}$ . Aquí,  $\rho_{1T/1H}$ ,  $\rho_{1T}$  y  $\rho_{1H}$  se refieren a las densidades de carga del sistema completo 1T/1H, de la capa 1T y de la capa 1H, respectivamente. Para obtener  $\rho_{1T}$  y  $\rho_{1H}$ , eliminamos la monocapa 1H y las capas 1T del sistema completo, respectivamente, manteniendo las estructuras atómicas restantes sin cambios.

Aunque para la fase 1H [123] la interacción espín-órbita (SOC) es importante a la escala de energía de la superconductividad, no tiene un efecto significativo a la escala de energía electrónica, que es la que fue de nuestro interés. Además, para la fase 1T, se ha demostrado que el SOC tiene un efecto menor [107]. Dado que nuestro enfoque está en la fase 1T en la heteroestructura, la inclusión de la SOC aumentaría el ya elevado costo computacional sin modificaciones significativas en los resultados presentados.

### A.1.2. Exploraciones metodológicas adicionales

Como se discutió en el Capítulo 3, exploramos el efecto de variar el parámetro  $U$  en los cálculos de DFT+ $U$  aplicados a las heteroestructuras. Al modificar este parámetro, observamos que las bandas que habíamos identificado como bandas de Hubbard (superior e inferior) en la densidad de estados se veían afectadas de manera significativa. Sin embargo, las bandas que asociamos con la banda de valencia mostraron modificaciones mucho menores.

Por otro lado, consideramos que el uso de un funcional híbrido podría ser una opción superior en comparación con DFT+ $U$ . Para evaluar esto, realizamos cálculos de prueba, relajando la estructura en varias configuraciones de las fases 1H y 1T, variando parámetros como la constante de red y las condiciones de inicialización electrónicas, entre otros. No obstante, los resultados obtenidos con los funcionales híbridos no fueron satisfactorios. Además del alto costo computacional (debido a que la supercelda de las heteroestructuras contenía 78 átomos), los aspectos electrónicos y magnéticos resultantes no coincidían con los datos experimentales disponibles para estos sistemas.

Dado que estos materiales están regidos por interacciones de van der Waals, es fundamental tenerlas en cuenta en los cálculos. Inicialmente, decidimos utilizar el esquema de Tkatchenko-Scheffler, ampliamente aplicado en este tipo de sistemas. No obstante, exploramos otros esquemas similares, como DFT-D3. Al obtener resultados muy similares entre ambos métodos, optamos por mantener el esquema de Tkatchenko-Scheffler como el más adecuado.

Al construir las heteroestructuras, nos basamos en las seis configuraciones previamente

explicitadas, que ya habían sido utilizadas en trabajos anteriores. Para cada configuración, inicializamos diferentes distancias entre las capas y permitimos que la geometría de todos los átomos de la celda se relajara completamente. Observamos que, independientemente de la distancia inicial, todas las configuraciones convergían hacia el valor óptimo de apilamiento.

Hicimos cálculos de prueba para la CDW  $3\times 3$  de la fase 1H, y los resultados revelaron que nuestras conclusiones principales se mantienen sin cambios, incluso al considerar una celda unitaria de  $1\times 1$ . Además, calculamos la función de trabajo para ambas estructuras y encontramos diferencias insignificantes. En conjunto, estos hallazgos sugieren que la CDW  $3\times 3$  en la capa 1H puede ser descartada al estudiar las propiedades electrónicas del sistema bicapa. En cambio, el enfoque debe centrarse principalmente en la CDW de la fase 1T, dado su impacto significativo en las propiedades electrónicas y magnéticas. Esta metodología fue empleada en investigaciones recientes realizadas por Crippa et al. [34] y Ayania et al. [119], quienes utilizaron un enfoque similar para investigar las propiedades de sistemas de heteroestructuras que comprenden tanto las fases 1T como 1H de TaS<sub>2</sub>, caracterizadas por CDWs similares a las observadas en NbSe<sub>2</sub>.

## A.2. Detalles computacionales para cadenas de FePc

### A.2.1. Parámetros numéricos

Los cálculos DFT se realizaron con el código VASP [82, 81, 83, 84, 80, 85] dentro del enfoque de supercelda (slab-supercell) y utilizando el método PAW [80]. Las funciones de onda se expandieron utilizando un conjunto base de ondas planas con una energía de corte de 550 eV. Se probaron diferentes esquemas para mejorar la descripción de la interacción de van der Waals: el enfoque PBE+D3 [91] y los funcionales de correlación no local optB86b-vdW[95], optB88-vdW[94], optPBE-vdW, y vdW-DF2 [92]. A partir de cálculos de prueba para la estructura TF de FePc, concluimos que el esquema optb86b es el que proporciona la mejor distancia interplanar con respecto al valor experimental, por lo tanto, se utiliza para la determinación estructural de las estructuras TF. Sin embargo, al calcular los parámetros del modelo magnético, en particular los parámetros de anisotropía  $D$  y  $E$ , que requieren que la interacción espín-órbita esté activada, el esquema opt86b no es adecuado, y se utiliza el esquema PBE+D3 en su lugar. Los parámetros de acoplamiento de intercambio  $J_x$ ,  $J_y$  y  $J_z$  también se calcularon dentro de este esquema PBE+D3. Para fines de prueba, en un modelo de Heisenberg isotrópico, el acoplamiento de intercambio  $J$  no presenta diferencias apreciables cuando se calcula con  $PBE+D3$  o con optb86b.

La corrección de Hubbard U se considera con la aproximación DFT+U [65] para tratar los electrones d del Fe a nivel de DFT. Se eligió un valor de  $U_{eff} = U - J = 3$  eV, ya que este valor también ha sido utilizado en estudios previos en moléculas de FePc [89, 90].

Se estudió el polimorfismo  $\alpha_+$  de FePc. A fines de prueba, también se exploró la fase gas FePc. Los cálculos para la fase gas se realizaron en una grilla  $1 \times 1 \times 1$  ( $\Gamma$ ). Para la fase  $\alpha_+$ , la grilla de puntos  $k$  fue de  $2 \times 2 \times 15$ . Se realizaron cálculos con y sin SOC. Los cálculos con SOC se realizaron en geometría fija. En todos los casos, se logró la convergencia en los puntos  $k$ . Todas las optimizaciones geométricas se llevaron a cabo hasta que las fuerzas sobre cada átomo fueran menores a  $0.02 \text{ eV}/\text{Å}$ , y todos los cálculos fueron polarizados en espín.

### A.2.2. Exploraciones metodológicas adicionales

Al explorar la celda unitaria, realizamos dos tipos de simulaciones. En una, permitimos que solo se relaje la geometría de los átomos y estudiamos, para distintos funcionales, diferentes parámetros de red. En el otro tipo, permitimos que la celda, además de los átomos, se relajara completamente (volumen y relación entre los parámetros de red). Inicialmente habíamos propuesto una celda con forma de paralelepípedo rectangular y la molécula paralela a la base del mismo. Sin embargo, para todos los funcionales encontramos que la celda deformaba su forma de tal manera que el 'tilt' mencionado en la bibliografía se obtenía de manera natural en todos los cálculos, incluso a nivel cuantitativo.

Desde el aspecto magnético, intentamos simular cuatro moléculas de FePc en una misma supercelda. Sin embargo, el costo computacional para realizar dicha tarea al incluir el acoplamiento espín-órbita (SOC), junto con las mayores dificultades que surgen en una simulación DFT al trabajar con más de 220 átomos y estudiar propiedades magnéticas con tanto detalle, truncaron nuestros esfuerzos. La convergencia era difícil de lograr, y consideramos que, al no poder ser concluyentes con los resultados obtenidos, debíamos excluir estos datos.

### A.2.3. Tratamiento del Espín en DFT

Hohenberg y Kohn desarrollaron DFT inicialmente para sistemas sin espín, es decir, considerando únicamente la densidad electrónica. Posteriormente, von Barth y Hedin[93] lograron extenderla para incluir la posibilidad de sistemas con espines polarizados, lo que permitió describir materiales con momentos magnéticos o alineación de espines. En esta extensión, conocida como DFT con polarización de espín (spin-polarized DFT), las funciones de onda electrónicas se expresan en términos de espinores, y la densidad electrónica se generaliza para incluir una matriz de densidad que incorpora tanto la densidad escalar como una densidad vectorial para el espín.

La matriz de densidad,  $\hat{\rho}(r)$ , en el formalismo de DFT con espín, puede descomponerse en una densidad escalar  $\rho$  y una densidad vectorial de espín  $\mathbf{m}(r)$ :

$$\hat{\rho}(r) = \psi^\alpha(r) (\delta^{\alpha\beta} + \sigma^{\alpha\beta} \mathbf{m}(r)) \psi^\beta(r), \quad (\text{A.1})$$

donde  $\sigma$  son las matrices de Pauli, y  $\psi^\alpha$  es la función de onda asociada a la componente  $\alpha$  del espín (con  $\alpha = \uparrow, \downarrow$ ). Esta expresión puede reescribirse más convenientemente como:

$$\hat{\rho}(r) = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} \rho(r) + m_z(r) & m_x(r) - im_y(r) \\ m_x(r) + im_y(r) & \rho(r) - m_z(r) \end{pmatrix}, \quad (\text{A.2})$$

donde  $\rho(r)$  es la densidad total de electrones y  $\mathbf{m}(r) = (m_x(r), m_y(r), m_z(r))$  es el vector de magnetización que describe la orientación y magnitud del espín en el sistema.

En ausencia de un acoplamiento magnético externo (como el acoplamiento espín-órbita), las ecuaciones de Kohn-Sham para sistemas polarizados en espín adoptan una forma similar a las ecuaciones originales, pero se deben resolver por separado para las funciones de onda con espín up o down. La ecuación tipo Schrödinger para estos sistemas es:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho^\alpha(r')}{|r-r'|} dr' + V_{\text{ext}}^\alpha(r) + \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho^\alpha(r)} \right] \psi^\alpha(r) = \epsilon^\alpha \psi^\alpha(r), \quad (\text{A.3})$$

donde  $\alpha = \uparrow, \downarrow$ ,  $V_{\text{ext}}^\alpha(r)$  es el potencial externo que actúa sobre los electrones con espín  $\alpha$ , y  $E_{\text{XC}}$  es el funcional de intercambio y correlación, que también depende explícitamente de la densidad de espín.

En los casos más simples de alineación colineal de espines, como en sistemas antiferromagnéticos o ferromagnéticos, el potencial se vuelve diagonal en las componentes de espín, y las ecuaciones de Kohn-Sham se desacoplan para espín up y down.

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho^\uparrow(r')}{|r-r'|} dr' + V_{\text{ext}}^\uparrow(r) + V_{\text{XC}}^\uparrow(r) \right] \psi^\uparrow(r) = \epsilon^\uparrow \psi^\uparrow(r), \quad (\text{A.4})$$

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 + \int \frac{\rho^\downarrow(r')}{|r-r'|} dr' + V_{\text{ext}}^\downarrow(r) + V_{\text{XC}}^\downarrow(r) \right] \psi^\downarrow(r) = \epsilon^\downarrow \psi^\downarrow(r). \quad (\text{A.5})$$

Estas ecuaciones describen cómo los electrones con espín up o down interactúan de manera independiente en el sistema. Sin embargo, debido a la inclusión del funcional de intercambio y correlación dependiente del espín, estos sistemas pueden exhibir comportamientos complejos como magnetismo itinerante, dominios magnéticos y texturas de espín.



# Trabajos publicados

1. Modelling the magnetic properties of 1D arrays of FePc molecules, R. Pico, A. Rebola, J. Lasave, P. Abufager, I. Hamad. *J. Phys. Chem. C* 2024, 128, 17, 7266–7274.
2. Understanding the interlayer coupling in 1T/1H-NbSe<sub>2</sub> heterobilayers, R. E. Pico, P. Abufager, I. Hamad, R. Robles, N. Lorente. *Phys. Rev. B* 2024, 110, 075427.

## Reuniones y congresos

### Internacionales

1. Understanding the Interlayer Coupling in 1T/1H-NbSe<sub>2</sub> Hetero-Bilayers. R. E. Pico, P. Abufager, I. Hamad, R. Robles, N. Lorente. *Phys. Rev. B* 2024, 110, 075427. São Paulo School of Advanced Science on Quantum Materials, San Pablo, Brasil, 16 a 26 de Julio de 2024.
2. Structural and magnetic properties of FePc chains and hybrid superlattices. R. Pico, N. M. Vargas, P. Abufager, I. Hamad, Ivan K. Schuller. International Seminar on Condensed Matter Physics and Statistical Physics. Temuco, Araucanía, Chile, 24 a 26 de noviembre de 2021.

### Nacionales

1. Modulaci3n de Propiedades Electr3nicas en Materiales 2D: Explorando el Acoplamiento entre Capas en 1T-1H NbSe<sub>2</sub>. R. E. Pico, P. Abufager, I. Hamad, R. Robles, N. Lorente, IX Reuni3n Nacional de S3lidos. Rosario, Argentina, 15 al 17 de noviembre de 2023.
2. Estructura y comportamiento magn3tico de cadenas de Ftalocianinas de hierro. R. Pico, A. Rebola, J. Lasave, P. Abufager, I. Hamad. 109<sup>a</sup> Reuni3n de la Asociaci3n F3sica Argentina. Bariloche, Argentina, 27-30 de Septiembre 2022.
3. Propiedades estructurales y magn3ticas en monocapas/heteroestructuras de NbSe<sub>2</sub>. R. E. Pico, P. Abufager, I. Hamad, R. Robles, N. Lorente, 109<sup>a</sup> Reuni3n de la Asociaci3n F3sica Argentina. Bariloche, Argentina, 27-30 de Septiembre 2022.



# Bibliografía

- [1] D. A. Tennant, R. A. Cowley, S. E. Nagler, and A. M. Tsvelik, “Measurement of the spin-excitation continuum in one-dimensional  $\text{KCuF}_3$  using neutron scattering,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. 13368–13380, Nov 1995.
- [2] E. Ising, “Beitrag zur theorie des ferromagnetismus,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 31, pp. 253–258, Feb 1925.
- [3] H. Bethe, “Zur theorie der metalle,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 71, pp. 205–226, Mar 1931.
- [4] P. W. Anderson, “An approximate quantum theory of the antiferromagnetic ground state,” *Phys. Rev.*, vol. 86, pp. 694–701, Jun 1952.
- [5] M. T. Hutchings, G. Shirane, R. J. Birgeneau, and S. L. Holt, “Spin dynamics in the one-dimensional antiferromagnet  $(\text{CD}_3)_4\text{nmncl}_3$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 5, pp. 1999–2014, Mar 1972.
- [6] L. Faddeev and L. Takhtajan, “What is the spin of a spin wave?,” *Physics Letters A*, vol. 85, no. 6, pp. 375–377, 1981.
- [7] F. Haldane, “Continuum dynamics of the 1-d heisenberg antiferromagnet: Identification with the  $\mathfrak{o}(3)$  nonlinear sigma model,” *Physics Letters A*, vol. 93, no. 9, pp. 464–468, 1983.
- [8] F. D. M. Haldane, “Nonlinear field theory of large-spin heisenberg antiferromagnets: Semiclassically quantized solitons of the one-dimensional easy-axis néel state,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 50, pp. 1153–1156, Apr 1983.
- [9] M. König, S. Wiedmann, C. Brüne, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X.-L. Qi, and S.-C. Zhang, “Quantum spin hall insulator state in hgte quantum wells,” *Science*, vol. 318, no. 5851, pp. 766–770, 2007.
- [10] P. Ares and K. S. Novoselov, “Recent advances in graphene and other 2d materials,” *Nano Materials Science*, vol. 4, no. 1, pp. 3–9, 2022. Special issue on Graphene and 2D Alternative Materials.

- [11] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Science*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, 2004.
- [12] M. Xu, Z. Xin, J. Wang, T. W. Tang, Y. Li, Y. Li, T.-H. Kim, and Z. Luo, “Emerging application of 2d materials for dendrite-free metal batteries,” *Energy Materials*, vol. 4, no. 3, 2024.
- [13] Y. Khan, S. M. Obaidulla, M. R. Habib, A. Gayen, T. Liang, X. Wang, and M. Xu, “Recent breakthroughs in two-dimensional van der waals magnetic materials and emerging applications,” *Nano Today*, vol. 34, p. 100902, 2020.
- [14] N. D. Mermin, “Thermal properties of the inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 137, pp. A1441–A1443, Mar 1965.
- [15] D. Deng, K. S. Novoselov, Q. Fu, N. Zheng, Z. Tian, and X. Bao, “Catalysis with two-dimensional materials and their heterostructures,” *Nature Nanotechnology*, vol. 11, pp. 218–230, Mar 2016.
- [16] R. Frisenda, A. J. Molina-Mendoza, T. Mueller, A. Castellanos-Gomez, and H. S. J. van der Zant, “Atomically thin p–n junctions based on two-dimensional materials,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 47, pp. 3339–3358, 2018.
- [17] H. Pan, F. Wu, and S. Das Sarma, “Band topology, hubbard model, heisenberg model, and dzyaloshinskii-moriya interaction in twisted bilayer wse<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. Res.*, vol. 2, p. 033087, Jul 2020.
- [18] O. V. Yazyev and L. Helm, “Defect-induced magnetism in graphene,” *Phys. Rev. B*, vol. 75, p. 125408, Mar 2007.
- [19] A. Avsar, A. Ciarrocchi, M. Pizzochero, D. Unuchek, O. V. Yazyev, and A. Kis, “Defect induced, layer-modulated magnetism in ultrathin metallic ptse<sub>2</sub>,” *Nature Nanotechnology*, vol. 14, pp. 674–678, Jul 2019.
- [20] P. Rani and V. K. Jindal, “Designing band gap of graphene by b and n dopant atoms,” *RSC Adv.*, vol. 3, pp. 802–812, 2013.
- [21] J. Lee, J. Huang, B. G. Sumpter, and M. Yoon, “Strain-engineered optoelectronic properties of 2d transition metal dichalcogenide lateral heterostructures,” *2D Materials*, vol. 4, p. 021016, feb 2017.
- [22] H. Cai, Y. Yu, Y.-C. Lin, A. A. Puretzy, D. B. Geohegan, and K. Xiao, “Heterogeneities at multiple length scales in 2d layered materials: From localized defects and dopants to mesoscopic heterostructures,” *Nano Research*, vol. 14, pp. 1625–1649, Jun 2021.

- [23] K. F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, and T. F. Heinz, “Atomically thin  $\text{mos}_2$ : A new direct-gap semiconductor,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 105, p. 136805, Sep 2010.
- [24] K. T. Law and P. A. Lee, “ $1t\text{-ta}_2\text{I}_2/\text{I}_2$  as a quantum spin liquid,” *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 114, no. 27, pp. 6996–7000, 2017.
- [25] E. Navarro-Moratalla, J. O. Island, S. Mañas-Valero, E. Pinilla-Cienfuegos, A. Castellanos-Gomez, J. Quereda, G. Rubio-Bollinger, L. Chirolli, J. A. Silva-Guillén, N. Agraït, G. A. Steele, F. Guinea, H. S. J. van der Zant, and E. Coronado, “Enhanced superconductivity in atomically thin  $\text{ta}_2$ ,” *Nature Communications*, vol. 7, p. 11043, Mar 2016.
- [26] J. J. Hauser, M. Robbins, and F. J. DiSalvo, “Effect of  $3d$  impurities on the superconducting transition temperature of the layered compound  $\text{nbse}_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 8, pp. 1038–1042, Aug 1973.
- [27] P. Williams, C. Scruby, and G. Tatlock, “Charge density waves in  $2h\text{-nbse}_2$ ,” *Solid State Communications*, vol. 17, no. 9, pp. 1197–1200, 1975.
- [28] M. Liu, J. Leveillee, S. Lu, J. Yu, H. Kim, C. Tian, Y. Shi, K. Lai, C. Zhang, F. Giustino, and C.-K. Shih, “Monolayer  $1t\text{-nbse}_2$  as a  $2d$ -correlated magnetic insulator,” *Science Advances*, vol. 7, no. 47, p. eabi6339, 2021.
- [29] H. Wang, J. Lee, M. Dreyer, and B. I. Barker, “A scanning tunneling microscopy study of a new superstructure around defects created by tip–sample interaction on  $2h\text{-nbse}_2$ ,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 21, p. 265005, jun 2009.
- [30] F. Komori, T. Iwaki, K. Hattori, O. Shiino, and T. Hasegawa, “New superstructure on the surface of  $2h\text{-nbse}_2$  and tunneling spectra at  $4.2\text{ k}$ ,” *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 66, no. 2, pp. 298–301, 1997.
- [31] N. Ramšak, H. J. P. van Midden, A. Prodan, V. Marinković, F. W. Boswell, and J. C. Bennett, “Defect-induced room-temperature modulation in  $\text{nbse}_2$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 4513–4516, Aug 1999.
- [32] Y. Nakata, K. Sugawara, R. Shimizu, Y. Okada, P. Han, T. Hitosugi, K. Ueno, T. Sato, and T. Takahashi, “Monolayer  $1t\text{-nbse}_2$  as a mott insulator,” *NPG Asia Materials*, vol. 8, no. 11, 2016.
- [33] V. Vaño, M. Amini, S. C. Ganguli, G. Chen, J. L. Lado, S. Kezilebieke, and P. Liljeroth, “Artificial heavy fermions in a van der waals heterostructure,” *Nature*, vol. 599, pp. 582–586, Nov 2021.

- [34] L. Crippa, H. Bae, P. Wunderlich, I. I. Mazin, B. Yan, G. Sangiovanni, T. Wehling, and R. Valentí, “Heavy fermions vs doped mott physics in heterogeneous taldichalcogenide bilayers,” *Nature Communications*, vol. 15, p. 1357, Feb 2024.
- [35] A. K. Geim and I. V. Grigorieva, “Van der waals heterostructures,” *Nature*, vol. 499, pp. 419–425, Jul 2013.
- [36] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Lu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen, “Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes,” *Nature*, vol. 397, pp. 598–601, Feb 1999.
- [37] D. M. Eigler and E. K. Schweizer, “Positioning single atoms with a scanning tunnelling microscope,” *Nature*, vol. 344, pp. 524–526, Apr 1990.
- [38] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone, “Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains,” *Nature*, vol. 416, pp. 301–304, Mar 2002.
- [39] C. Mier, J. Hwang, J. Kim, Y. Bae, F. Nabeshima, Y. Imai, A. Maeda, N. Lorente, A. Heinrich, and D.-J. Choi, “Atomic manipulation of in-gap states in the  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{Pd}$  superconductor,” *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 045406, Jul 2021.
- [40] O. M. Yaghi, G. Li, and H. Li, “Selective binding and removal of guests in a microporous metal–organic framework,” *Nature*, vol. 378, pp. 703–706, Dec 1995.
- [41] W. Yin, G. Zhang, X. Wang, and H. Pang, “One–dimensional metal–organic frameworks for electrochemical applications,” *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 298, p. 102562, 2021.
- [42] M. G. V. Wee, A. Chinnappan, and S. Ramakrishna, “Elucidating improvements to mil-101(cr)’s porosity and particle size distributions based on innovations and fine-tuning in synthesis procedures,” *Advanced Materials Interfaces*, vol. 10, no. 18, p. 2300065, 2023.
- [43] F. Bartolome, O. Bunau, L. M. Garcia, C. R. N. M. Piantek, J. I. Pascual, I. K. Schuller, T. Gredig, F. Wilhelm, A. Rogalev, and J. Bartolome, “Molecular tilting and columnar stacking of fe phthalocyanine thin films on au(111),” *Journal of Applied Physics*, vol. 117, p. 17A735, 2015.
- [44] N. M. Vargas, F. Torres, A. A. Baker, J. R. I. Lee, M. Kiwi, T. M. Willey, C. Monton, and I. K. Schuller, “Helical spin structure in iron chains with hybridized boundaries,” *Applied Physics Letters*, vol. 117, p. 213105, 11 2020.
- [45] T. Ichibha, Z. Hou, K. Hongo, and R. Maezono1, “New insight into the ground state of fepc: A diffusion monte carlo study,” *Sci. Rep.*, vol. 7, p. 2011, 2017.

- [46] M. Evangelisti, J. Bartolomé, L. J. de Jongh, and G. Filoti, “Magnetic properties of  $\alpha$ -iron(ii) phthalocyanine,” *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 144410, Oct 2002.
- [47] Z. Wu, P. Robaschik, L. R. Fleet, S. Felton, G. Aeppli, and S. Heutz, “Controlling ferromagnetic ground states and solitons in thin films and nanowires built from iron phthalocyanine chains,” *Advanced Functional Materials*, vol. 29, no. 30, p. 1902550, 2019.
- [48] M.-H. Whangbo and H. Xiang, *Magnetic Properties from the Perspectives of Electronic Hamiltonian*, ch. 10, pp. 285–343. John Wiley and Sons, Ltd, 2017.
- [49] M. Born and R. Oppenheimer, “Zur quantentheorie der molekeln,” *Annalen der Physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [50] P. Hohenberg and W. Kohn, “Inhomogeneous electron gas,” *Phys. Rev.*, vol. 136, pp. B864–B871, Nov 1964.
- [51] W. Kohn and L. J. Sham, “Self-consistent equations including exchange and correlation effects,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1133–A1138, Nov 1965.
- [52] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [53] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “Ground state of the electron gas by a stochastic method,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, pp. 566–569, Aug 1980.
- [54] J. P. Perdew and K. Burke, “Comparison shopping for a gradient-corrected density functional,” *International Journal of Quantum Chemistry*, vol. 57, no. 3, pp. 309–319, 1996.
- [55] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep 1988.
- [56] A. D. Becke, “Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior,” *Phys. Rev. A*, vol. 38, pp. 3098–3100, Sep 1988.
- [57] J. P. Perdew and Y. Wang, “Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy,” *Phys. Rev. B*, vol. 45, pp. 13244–13249, Jun 1992.
- [58] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized gradient approximation made simple,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, Oct 1996.
- [59] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, “Norm-conserving pseudopotentials,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, Nov 1979.

- [60] D. Vanderbilt, “Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism,” *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, Apr 1990.
- [61] Wikimedia Commons contributors, “Pseudopotential diagram.” <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Pseudopotential.png>, 2007. Accedido: 27 de septiembre de 2024.
- [62] F. Bloch, “Über die quantenmechanik der elektronen in kristallgittern,” *Zeitschrift für Physik*, vol. 52, pp. 555–600, Jul 1929.
- [63] A. I. Liechtenstein, V. I. Anisimov, and J. Zaanen, “Density-functional theory and strong interactions: Orbital ordering in mott-hubbard insulators,” *Phys. Rev. B*, vol. 52, pp. R5467–R5470, Aug 1995.
- [64] A. B. Shick, A. I. Liechtenstein, and W. E. Pickett, “Implementation of the lda+u method using the full-potential linearized augmented plane-wave basis,” *Phys. Rev. B*, vol. 60, pp. 10763–10769, Oct 1999.
- [65] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, and A. P. Sutton, “Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An lsd+u study,” *Phys. Rev. B*, vol. 57, pp. 1505–1509, Jan 1998.
- [66] E. Abate and M. Asdente, “Tight-binding calculation of 3d bands of fe with and without spin-orbit coupling,” *Phys. Rev.*, vol. 140, pp. A1303–A1308, Nov 1965.
- [67] C. Elsasser, M. Fahnle, E. H. Brandt, and M. C. Bohm, “Theory of local magnetic anisotropy in amorphous alloys,” *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 18, p. 2463, nov 1988.
- [68] G. Bihlmayer, *Density-functional Theory of Magnetism*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [69] S. Blügel and G. Bihlmayer, *Magnetism of Low-dimensional Systems: Theory*. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [70] M. Blanco-Rey, P. Perna, A. Gudín, J. Diez, A. Anadón, P. Olleros-Rodríguez, L. Costa, S. Valvidares, P. Gargiani, A. Guedeja-Marrón, M. Cabero, M. Varela, C. Garcia-Fernandez, M. Otrokov, J. Camarero, R. Miranda, A. Arnau, and J. Cerdá, “Large perpendicular magnetic anisotropy in nanometer-thick epitaxial graphene/co/heavy metal heterostructures for spin-orbitronics devices,” *ACS Applied Nano Materials*, vol. XXXX, 03 2021.
- [71] A. D. Becke, “Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, pp. 5648–5652, 04 1993.

- [72] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch, “Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, pp. 11623–11627, Nov 1994.
- [73] C. Adamo and V. Barone, “Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, pp. 6158–6170, 04 1999.
- [74] A. V. Krukau, O. A. Vydrov, A. F. Izmaylov, and G. E. Scuseria, “Influence of the exchange screening parameter on the performance of screened hybrid functionals,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 125, p. 224106, 12 2006.
- [75] E. Kraisler, “Asymptotic behavior of the exchange-correlation energy density and the kohn-sham potential in density functional theory: Exact results and strategy for approximations,” *Israel Journal of Chemistry*, 2019.
- [76] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, “Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA + U method,” *Phys. Rev. B*, vol. 71, p. 035105, Jan 2005.
- [77] S. Grimme, “Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [78] A. Tkatchenko and M. Scheffler, “Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 102, p. 073005, Feb 2009.
- [79] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist, “Van der waals density functional for general geometries,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 92, p. 246401, Jun 2004.
- [80] G. Kresse and D. Joubert, “From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method,” *Phys. Rev. B*, vol. 59, p. 1758, 1999.
- [81] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, p. 13115, 1993.
- [82] G. Kresse and J. Hafner, “Ab initio molecular dynamics for liquid metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 47, p. 558, 1993.
- [83] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set,” *Comput. Mater. Sci.*, vol. 6, p. 15, 1996.

- [84] G. Kresse and J. Furthmüller, “Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set,” *Phys. Rev. B*, vol. 54, p. 11169, 1996.
- [85] J. Hafner, “Ab-initio simulations of materials using vasp: Density-functional theory and beyond,” *Journal of Computational Chemistry*, vol. 29, no. 13, pp. 2044–2078, 2008.
- [86] W. K. Hastings, “Monte Carlo sampling methods using Markov chains and their applications,” *Biometrika*, vol. 57, pp. 97–109, 04 1970.
- [87] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of State Calculations by Fast Computing Machines,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, pp. 1087–1092, 06 1953.
- [88] J. A. Mundy, C. M. Brooks, M. E. Holtz, J. A. Moyer, H. Das, A. F. Rébola, J. T. Heron, J. D. Clarkson, S. M. Disseler, Z. Liu, A. Farhan, R. Held, R. Hovden, E. Padgett, Q. Mao, H. Paik, R. Misra, L. F. Kourkoutis, E. Arenholz, A. Scholl, J. A. Borchers, W. D. Ratcliff, R. Ramesh, C. J. Fennie, P. Schiffer, D. A. Muller, and D. G. Schlom, “Atomically engineered ferroic layers yield a room-temperature magnetoelectric multiferroic,” *Nature*, vol. 537, pp. 523–527, Sep 2016.
- [89] A. Mugarza, R. Robles, C. Krull, R. Korytár, N. Lorente, and P. Gambardella, “Electronic and magnetic properties of molecule-metal interfaces: Transition-metal phthalocyanines adsorbed on ag(100),” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 155437, Apr 2012.
- [90] Z. Wang, Y.-Y. Sun, I. Abdelwahab, L. Cao, W. Yu, H. Ju, J. Zhu, W. Fu, L. Chu, H. Xu, and K. P. Loh, “Surface-limited superconducting phase transition on 1t-tas<sub>2</sub>,” *ACS Nano*, vol. 12, no. 12, pp. 12619–12628, 2018. PMID: 30403840.
- [91] S. Grimme, J. A. S. Ehrlich, , and H. Krieg, “A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (dft-d) for the 94 elements h-pu,” *J. Chem. Phys.*, vol. 132, p. 154104, 2010.
- [92] J. Klimes, D. R. Bowler, and A. Michaelides, “Van der waals density functionals applied to solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 195133, 2010.
- [93] U. von Barth and L. Hedin, “A local exchange-correlation potential for the spin polarized case. i,” *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 5, p. 1629, jul 1972.
- [94] J. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, “Chemical accuracy for the van der waals density functional,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, p. 022201, dec 2009.

- [95] J. c. v. Klimeš, D. R. Bowler, and A. Michaelides, “Van der waals density functionals applied to solids,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 195131, May 2011.
- [96] R. Pico, P. Abufager, I. Hamad, R. Robles, and N. Lorente, “Understanding the interlayer coupling in  $1t/1h$ -nbse<sub>2</sub> heterobilayers,” *Phys. Rev. B*, vol. 110, p. 075427, Aug 2024.
- [97] X. Xi, Z. Wang, W. Zhao, J.-H. Park, K. T. Law, H. Berger, L. Forró, J. Shan, and K. F. Mak, “Ising pairing in superconducting nbse<sub>2</sub> atomic layers,” *Nature Physics*, vol. 12, pp. 139–143, Feb 2016.
- [98] M. M. Ugeda, A. J. Bradley, Y. Zhang, S. Onishi, Y. Chen, W. Ruan, C. Ojeda-Aristizabal, H. Ryu, M. T. Edmonds, H.-Z. Tsai, A. Riss, S.-K. Mo, D. Lee, A. Zettl, Z. Hussain, Z.-X. Shen, and M. F. Crommie, “Characterization of collective ground states in single-layer nbse<sub>2</sub>,” *Nature Physics*, vol. 12, pp. 92–97, Jan 2016.
- [99] R. F. Frindt, “Superconductivity in ultrathin nbse<sub>2</sub> layers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 28, pp. 299–301, Jan 1972.
- [100] N. E. Staley, J. Wu, P. Eklund, Y. Liu, L. Li, and Z. Xu, “Electric field effect on superconductivity in atomically thin flakes of nbse<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 80, p. 184505, Nov 2009.
- [101] A. Hamill, B. Heischmidt, E. Sohn, D. Shaffer, K.-T. Tsai, X. Zhang, X. Xi, A. Suslov, H. Berger, L. Forró, F. J. Burnell, J. Shan, K. F. Mak, R. M. Fernandes, K. Wang, and V. S. Pribiag, “Two-fold symmetric superconductivity in few-layer nbse<sub>2</sub>,” *Nature Physics*, vol. 17, pp. 949–954, Aug 2021.
- [102] Y. Nakata, K. Sugawara, S. Ichinokura, Y. Okada, T. Hitosugi, T. Koretsune, K. Ueno, S. Hasegawa, T. Takahashi, and T. Sato, “Anisotropic band splitting in monolayer nbse<sub>2</sub>: implications for superconductivity and charge density wave,” *npj 2D Materials and Applications*, vol. 2, p. 12, May 2018.
- [103] B. Guster, C. Rubio-Verdu, R. Robles, J. Zaldivar, P. Dreher, M. Pruneda, J. a. Silva-Guillen, D.-J. Choi, J. I. Pascual, M. M. Ugeda, P. Ordejón, and E. Canadell, “Coexistence of elastic modulations in the charge density wave state of 2h-nbse<sub>2</sub>,” *Nano Letters*, vol. 19, no. 5, pp. 3027–3032, 2019. PMID: 30998364.
- [104] S. Divilov, W. Wan, P. Dreher, E. Bölen, D. Sánchez-Portal, M. M. Ugeda, and F. Ynduráin, “Magnetic correlations in single-layer nbse<sub>2</sub>,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 33, p. 295804, jun 2021.

- [105] Y. Chen, L. Liu, X. Song, H. Yang, Z. Huang, T. Zhang, H. Yang, H.-J. Gao, and Y. Wang, “Twisted charge-density-wave patterns in bilayer 2d crystals and modulated electronic states,” *2D Materials*, vol. 9, p. 014007, dec 2021.
- [106] E. Kamil, J. Berges, G. Schönhoff, M. Rösner, M. Schüler, G. Sangiovanni, and T. O. Wehling, “Electronic structure of single layer 1T-NbSe<sub>2</sub>: interplay of lattice distortions, non-local exchange, and Mott–Hubbard correlations,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 30, p. 325601, jul 2018.
- [107] M. Calandra, “Phonon-assisted magnetic mott-insulating state in the charge density wave phase of single-layer 1t–nbse<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 121, p. 026401, Jul 2018.
- [108] Z. Huang, X. Song, Y. Chen, H. Yang, P. Yuan, H. Ma, J. Qiao, Y. Zhang, J. Sun, T. Zhang, Y. Huang, L. Liu, H.-J. Gao, and Y. Wang, “Size dependence of charge-density-wave orders in single-layer nbse<sub>2</sub> hetero/homophase junctions,” *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 13, no. 8, pp. 1901–1907, 2022. PMID: 35179388.
- [109] C.-S. Lian, C. Si, and W. Duan, “Unveiling charge-density wave, superconductivity, and their competitive nature in two-dimensional nbse<sub>2</sub>,” *Nano Letters*, vol. 18, no. 5, pp. 2924–2929, 2018. PMID: 29652158.
- [110] F. Cossu, A. G. Moghaddam, K. Kim, H. A. Tahini, I. Di Marco, H.-W. Yeom, and A. Akbari, “Unveiling hidden charge density waves in single-layer nbse<sub>2</sub> by impurities,” *Phys. Rev. B*, vol. 98, p. 195419, Nov 2018.
- [111] F. Cossu, K. Palotás, S. Sarkar, I. D. Marco, and A. Akbari, “Strain-induced stripe phase in charge-ordered single layer nbse<sub>2</sub>,” *NPG Asia Materials*, vol. 12, p. 24, 2020.
- [112] F. Zheng, Z. Zhou, X. Liu, and J. Feng, “First-principles study of charge and magnetic ordering in monolayer nbse<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 081101, Feb 2018.
- [113] C.-Z. Xu, X. Wang, P. Chen, D. Flötotto, J. A. Hlevyack, M.-K. Lin, G. Bian, S.-K. Mo, and T.-C. Chiang, “Experimental and theoretical electronic structure and symmetry effects in ultrathin nbse<sub>2</sub> films,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, p. 064002, Jun 2018.
- [114] Y. Liu, Y. Feng, L. Hu, X. Wu, S. Qiao, and G. Gao, “Structural, electronic phase transitions and thermal spin transport properties in 2d nbse<sub>2</sub> and nbs<sub>2</sub>: a first-principles study,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 25, pp. 1632–1641, 2023.
- [115] J. a. Silva-Guillen, P. Ordejon, F. Guinea, and E. Canadell, “Electronic structure of 2H–NbSe<sub>2</sub> single-layers in the CDW state,” *2D Materials*, vol. 3, no. 3, p. 035028, 2016.

- [116] G. Gye, E. Oh, and H. W. Yeom, “Topological landscape of competing charge density waves in  $2H\text{-NbSe}_2$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 122, p. 016403, Jan 2019.
- [117] U. Chatterjee, J. Zhao, M. Iavarone, R. Di Capua, J. P. Castellan, G. Karapetrov, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, H. Claus, J. P. C. Ruff, F. Weber, J. van Wezel, J. C. Campuzano, R. Osborn, M. Randeria, N. Trivedi, M. R. Norman, and S. Rosenkranz, “Emergence of coherence in the charge-density wave state of  $2H\text{-NbSe}_2$ ,” *Nat Commun*, vol. 6, p. 6313, 2015.
- [118] D. Wickramaratne, S. Khmelevskiy, D. F. Agterberg, and I. I. Mazin, “Ising superconductivity and magnetism in  $\text{nbse}_2$ ,” *Phys. Rev. X*, vol. 10, p. 041003, Oct 2020.
- [119] C. G. Ayani, M. Bosnar, F. Calleja, A. P. Solé, O. Stetsovych, I. M. Ibarburu, C. Rebanal, M. Garnica, R. Miranda, M. M. Otrokov, M. Ondráček, P. Jelínek, A. Arnau, and A. L. Vázquez de Parga, “Unveiling the interlayer interaction in a  $1h/1t\text{ tas}_2$  van der waals heterostructure,” *Nano Letters*, vol. 24, no. 35, pp. 10805–10812, 2024. PMID: 39038223.
- [120] L. Liu, X. Song, J. Dai, H. Yang, Y. Chen, X. Huang, Z. Huang, H. Ji, Y. Zhang, X. Wu, J.-T. Sun, Q. Zhang, J. Zhou, Y. Huang, J. Qiao, W. Ji, H.-J. Gao, and Y. Wang, “Unveiling electronic behaviors in heterochiral charge-density-wave twisted stacking materials with 1.25 nm unit dependence,” *ACS Nano*, vol. 17, no. 3, pp. 2702–2710, 2023. PMID: 36661840.
- [121] Q. Zhang, Y. Hou, T. Zhang, Z. Xu, Z. Huang, P. Yuan, L. Jia, H. Yang, Y. Huang, W. Ji, J. Qiao, X. Wu, and Y. Wang, “Visualizing spatial evolution of electron-correlated interface in two-dimensional heterostructures,” *ACS Nano*, vol. 15, no. 10, pp. 16589–16596, 2021. PMID: 34606233.
- [122] Y. Liu, Y. Huang, and X. Duan, “Van der waals integration before and beyond two-dimensional materials,” *Nature*, vol. 567, pp. 323–333, Mar 2019.
- [123] S. C. de la Barrera, M. R. Sinko, D. P. Gopalan, N. Sivadas, K. L. Seyler, K. Watanabe, T. Taniguchi, A. W. Tsun, X. Xu, D. Xiao, and B. M. Hunt, “Tuning ising superconductivity with layer and spin-orbit coupling in two-dimensional transition-metal dichalcogenides,” *Nat Commun*, vol. 9, p. 1427, 2018.
- [124] S. Kezilebieke, M. N. Huda, P. Dreher, I. Manninen, Y. Zhou, J. Sainio, R. Mansell, M. M. Ugeda, S. van Dijken, H.-P. Komsa, and P. Liljeroth, “Electronic and magnetic characterization of epitaxial  $\text{vse}_2$  monolayers on superconducting  $\text{nbse}_2$ ,” *Communications Physics*, vol. 3, p. 116, Jun 2020.

- [125] X. Hu, Y. Wang, X. Shen, A. V. Krasheninnikov, L. Sun, and Z. Chen, “1t phase as an efficient hole injection layer to tmds transistors: a universal approach to achieve p-type contacts,” *2D Materials*, vol. 5, p. 031012, jun 2018.
- [126] J. Dai, J. Qiao, C. Wang, L. Zhou, X. Wu, L. Liu, X. Song, F. Pang, Z. Cheng, X. Kong, Y. Wang, and W. Ji, “Layer sliding and twisting induced electronic transitions in correlated magnetic 1t-nbse<sub>2</sub> bilayers,” *Advanced Functional Materials*, vol. 33, no. 38, p. 2302989, 2023.
- [127] M. Yu and D. R. Trinkle, “Accurate and efficient algorithm for bader charge integration,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, no. 6, p. 064111, 2011.
- [128] L. Liu, H. Yang, Y. Huang, X. Song, Q. Zhang, Z. Huang, Y. Hou, Y. Chen, Z. Xu, T. Zhang, X. Wu, J. Sun, Y. Huang, F. Zheng, X. Li, Y. Yao, H.-J. Gao, and Y. Wang, “Direct identification of mott hubbard band pattern beyond charge density wave superlattice in monolayer 1t-nbse<sub>2</sub>,” *Nature Communications*, vol. 12, p. 1978, Mar 2021.
- [129] Z.-Y. Liu, S. Qiao, B. Huang, Q.-Y. Tang, Z.-H. Ling, W.-H. Zhang, H.-N. Xia, X. Liao, H. Shi, W.-H. Mao, G.-L. Zhu, J.-T. Lü, and Y.-S. Fu, “Charge Transfer Gap Tuning via Structural Distortion in Monolayer 1T-NbSe<sub>2</sub>,” *Nano Letters*, vol. 21, no. 16, pp. 7005–7011, 2021.
- [130] Y. Chen, W. Ruan, M. Wu, S. Tang, H. Ryu, H.-Z. Tsai, R. L. Lee, S. Kahn, F. Liou, C. Jia, O. R. Albertini, H. Xiong, T. Jia, Z. Liu, J. A. Sobota, A. Y. Liu, J. E. Moore, Z.-X. Shen, S. G. Louie, S.-K. Mo, and M. F. Crommie, “Strong correlations and orbital texture in single-layer 1t-tase<sub>2</sub>,” *Nature Physics*, vol. 16, p. 2336, 2020.
- [131] P. Darancet, A. J. Millis, and C. A. Marianetti, “Three-dimensional metallic and two-dimensional insulating behavior in octahedral tantalum dichalcogenides,” *Phys. Rev. B*, vol. 90, p. 045134, Jul 2014.
- [132] Z.-Y. Liu, H. Jin, Y. Zhang, K. Fan, T.-F. Guo, H.-J. Qin, L.-F. Zhu, L.-Z. Yang, W.-H. Zhang, B. Huang, and Y.-S. Fu, “Charge-density wave mediated quasi-one-dimensional kondo lattice in stripe-phase monolayer 1t-nbse<sub>2</sub>,” *Nat Commun*, vol. 15, p. 1039, 2024.
- [133] R. E. Pico, A. F. Rebola, J. Lasave, P. Abufager, and I. J. Hamad, “Modeling the magnetic properties of 1d arrays of fepc molecules,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 128, no. 17, pp. 7266–7274, 2024.
- [134] X. Yin, L. Deng, L. Ruan, Y. Wu, F. Luo, G. Qin, X. Han, and X. Zhang, “Recent progress for single-molecule magnets based on rare earth elements,” *Materials*, vol. 16, no. 9, 2023.

- [135] A. Hoshino, Y. Takenaka, and H. Miyaji, “Redetermination of the crystal structure of  $\alpha$ -copper phthalocyanine grown on kcl,” *Acta Cryst. B*, vol. 59, p. 393, 2003.
- [136] T. Gredig, M. Werber, J. L. Guerra, E. A. Silverstein, M. P. Byrne, and B. G. Cacha, “Coercivity control of variable-length iron chains in phthalocyanine thin films,” *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, vol. 25, pp. 2199–2203, Oct 2012.
- [137] J. Bartolomé, C. Monton, and I. K. Schuller, *Magnetism of Metal Phthalocyanines*, pp. 221–245. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [138] N. Marom and L. Kronik, “Density functional theory of transition metal phthalocyanines, ii: electronic structure of mnpc and fepc—symmetry and symmetry breaking,” *Applied Physics A*, vol. 95, pp. 165–172, Apr 2009.
- [139] B. Białek, I. G. Kim, and J. I. Lee, “First-principles study on the electronic structures of iron phthalocyanine monolayer,” *Surface Science*, vol. 526, no. 3, pp. 367–374, 2003.
- [140] M. D. Kuz'min, R. Hayn, and V. Oison, “Ab initio calculated xanes and xmcid spectra of fe(ii) phthalocyanine,” *Phys. Rev. B*, vol. 79, p. 024413, Jan 2009.
- [141] B. Brena, C. Puglia, M. de Simone, M. Coreno, K. Tarafder, V. Feyer, R. Banerjee, E. Göthelid, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, and O. Eriksson, “Valence-band electronic structure of iron phthalocyanine: An experimental and theoretical photoelectron spectroscopy study,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, p. 074312, 02 2011.
- [142] K. Nakamura, Y. Kitaoka, T. Akiyama, and T. Ito, “Constraint density functional calculations for multiplets in a ligand-field applied to fe-phthalocyanine,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 235129, 2012.
- [143] Q. M. Phung, H. N. Nam, and M. Saitow, “Unraveling the spin-state energetics of  $fen_4$  complexes with ab initio methods,” *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 127, pp. 7544–7556, Sep 2023.
- [144] H. Xia, L. Li, M. Fang, T. S. Jones, and J. Yang, “Molecular-orientation-dependent magnetic properties of iron phthalocyanine (fepc) thin films and microwires,” *Organic Electronics*, vol. 121, p. 106870, 2023.
- [145] S. Yim, S. Heutz, and T. S. Jones, “Influence of intermolecular interactions on the structure of phthalocyanine layers in molecular thin film heterostructures,” *Phys. Rev. B*, vol. 67, p. 165308, Apr 2003.

- [146] J. Bartolomé, F. Bartolomé, L. M. García, G. Filoti, T. Gredig, C. N. Colesniuc, I. K. Schuller, and J. C. Cezar, “Highly unquenched orbital moment in textured fe-phthalocyanine thin films,” *Phys. Rev. B*, vol. 81, p. 195405, May 2010.
- [147] G. Filoti, M. D. Kuzmin, and J. Bartolomé, “Mössbauer study of the hyperfine interactions and spin dynamics in  $\alpha$ -iron(ii) phthalocyanine,” *Phys. Rev. B*, vol. 74, p. 134420, Oct 2006.
- [148] C. R. Natoli, P. Krüger, J. Bartolomé, and F. Bartolomé, “Determination of the ground state of an au-supported fepc film based on the interpretation of fe  $k$ - and  $l$ -edge x-ray magnetic circular dichroism measurements,” *Phys. Rev. B*, vol. 97, p. 155139, Apr 2018.
- [149] C. G. Barraclough, R. L. Martin, S. Mitra, and R. C. Sherwood, “Paramagnetic anisotropy, low temperature magnetization, and electronic structure of iron(ii) phthalocyanine,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 53, no. 5, pp. 1643–1648, 1970.
- [150] F. Torres, M. Kiwi, N. M. Vargas, C. Monton, and I. K. Schuller, “Chiral symmetry and scale invariance breaking in spin chains,” *AIP Advances*, vol. 10, no. 2, p. 025215, 2020.
- [151] W. Wu, N. M. Harrison, and A. J. Fisher, “Suitability of chromium phthalocyanines to test haldane’s conjecture: First-principles calculations,” *Phys. Rev. B*, vol. 88, p. 224417, Dec 2013.
- [152] T. Moriya, “Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism,” *Phys. Rev.*, vol. 120, pp. 91–98, Oct 1960.
- [153] D. Guterding, R. Valentí, and H. O. Jeschke, “Reduction of magnetic interlayer coupling in barlowite through isoelectronic substitution,” *Phys. Rev. B*, vol. 94, p. 125136, Sep 2016.
- [154] C. Wäckerlin, A. Cahlík, J. Goikoetxea, O. Stetsovych, D. Medvedeva, J. Redondo, M. Švec, B. Delley, M. Ondráček, A. Pinar, M. Blanco-Rey, J. Kolorenč, A. Arnau, and P. Jelínek, “Role of the magnetic anisotropy in atomic-spin sensing of 1d molecular chains,” *ACS Nano*, vol. 16, no. 10, pp. 16402–16413, 2022. PMID: 36200735.
- [155] I. Gallardo, A. Arnau, F. Delgado, R. Baltic, A. Singha, F. Donati, C. Wäckerlin, J. Dreiser, S. Rusponi, and H. Brune, “Large effect of metal substrate on magnetic anisotropy of co on hexagonal boron nitride,” *New Journal of Physics*, vol. 21, p. 073053, jul 2019.

- [156] A. Kosevich, B. Ivanov, and A. Kovalev, “Magnetic solitons,” *Physics Reports*, vol. 194, no. 3, pp. 117–238, 1990.
- [157] V. K. Samalam and P. Kumar, “Statistical mechanics of a magnetic chain,” *Phys. Rev. B*, vol. 26, pp. 5146–5152, Nov 1982.
- [158] A. Cuccoli, D. Nuzzi, R. Vaia, and P. Verrucchi, “Single-qubit remote manipulation by magnetic solitons,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 400, pp. 149–153, 2016. Proceedings of the 20th International Conference on Magnetism (Barcelona) 5-10 July 2015.
- [159] A. P. Ramirez and W. P. Wolf, “Specific heat of  $\text{CsNiF}_3$ : Evidence for spin solitons,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 49, pp. 227–230, Jul 1982.
- [160] J. K. Kjems and M. Steiner, “Evidence for soliton modes in the one-dimensional ferromagnet  $\text{CsNiF}_3$ ,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 41, pp. 1137–1140, Oct 1978.
- [161] C. Frommen, M. Mangold, and J. Pebler, “Magnetic solitons in the 1-d antiferromagnetic chains of  $\text{Li}_2\text{Mn}_0.98\text{Fe}_0.02\text{F}_5$  and  $\text{Na}_2\text{Mn}_0.98\text{Fe}_0.02\text{F}_5$ ,” *Zeitschrift für Naturforschung A*, vol. 51, no. 8, pp. 939–949, 1996.
- [162] K. Leung and D. Huber, “Soliton dynamic structure factors in a planar ferromagnetic chain,” *Solid State Communications*, vol. 32, no. 2, pp. 127–130, 1979.
- [163] B. D. Gaulin, “Soliton spin configurations along the classical anisotropic heisenberg chain,” *Journal of Applied Physics*, vol. 61, no. 8, pp. 4435–4437, 1987.
- [164] C. Etrich, H. J. Mikeska, E. Magyari, H. Thomas, and R. Weber, “Solitons on a discrete ferromagnetic spin chain,” *Zeitschrift für Physik B Condensed Matter*, vol. 62, pp. 97–111, Mar 1985.
- [165] R. Gerling and D. Landau, “Spin solitons in the classical xy-chain,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 45, no. 2, pp. 267–271, 1984.