

INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LOS FONONES QUIRALES EN UN CRISTAL QUIRAL DE
KAGOME 3D: PROTOTIPO $TaSi_2$

ANGELA SOFÍA BARAJAS OCHOA
BRAYAN RODOLFO BARAJAS OCHOA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2025

INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LOS FONONES QUIRALES EN UN CRISTAL QUIRAL DE
KAGOME 3D: PROTOTIPO $TaSi_2$

ANGELA SOFÍA BARAJAS OCHOA
BRAYAN RODOLFO BARAJAS OCHOA

Trabajo de Grado para optar al título de FÍSICO

Director

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

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA DE FÍSICA
BUCARAMANGA
2025

DEDICATORIA

A nuestra madre, Emma, pilar fundamental en nuestras vidas. Su sacrificio incondicional y su fe inquebrantable en nuestras capacidades hicieron posible la culminación de este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

El desarrollo de esta tesis ha sido un camino enriquecido por el apoyo y la guía de numerosas personas e instituciones, a quienes deseamos expresar nuestro más profundo agradecimiento.

En primer lugar, nuestro más sincero agradecimiento a nuestra familia. A nuestros padres, Emma Ochoa y Rodolfo Barajas, a nuestra hermana, Lorent, por su amor, paciencia y apoyo incondicional, que han sido el pilar fundamental a lo largo de toda nuestra formación, y a nuestro gatos, Murphy y Nomi, cuya silenciosa compañía y travesuras alegraron las largas horas dedicadas a esta investigación. Extendemos un recuerdo especial y agradecido a nuestra abuela, Rogelia, que en paz descanse, por sus enseñanzas y el tiempo invaluable que nos dedicó.

En el ámbito académico, nuestro reconocimiento y gratitud se dirigen de manera especial a nuestro director, el profesor Andrés Camilo García Castro. Su mentoría, paciencia y rigor científico no solo guiaron el desarrollo técnico de esta investigación, sino que también nos inculcaron valores fundamentales para nuestra carrera como físicos. Agradecemos profundamente su disposición constante y la oportunidad de haber sido sus estudiantes.

Asimismo, extendemos nuestro agradecimiento a los profesores de la Escuela de Física de la Universidad Industrial de Santander, cuyas enseñanzas sentaron las bases para este trabajo.

Finalmente, agradecemos al grupo de investigación en Física de la Materia Condensada Computacional (FICOMACO) y a la Universidad Industrial de Santander por proporcionar la infraestructura y los recursos necesarios para la realización de esta investigación.

CONTENIDO

pág.

INTRODUCCIÓN	18
1 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	21
1.1 Fonones	21
1.1.1 Clasificación de los fonones:	21
1.1.2 Zona de Brillouin y Modos de Fonones:	22
1.1.3 Relaciones de Dispersión de Fonones:	23
1.2 Quiralidad	24
1.2.1 Definición y conceptos básicos:	24
1.2.2 Cristales quirales:	25
1.3 Quiralidad en los Fonones:	27
1.3.1 Fonones Quirales:	27
1.3.2 Momento Angular de los Fonones (PAM):	28
1.3.3 Detección de Fonones Quirales:	29
1.4 Red de Kagome	31
1.4.1 Estructura y Geometría:	31
1.4.2 Estructura de Bandas:	34
1.4.3 Propiedades de los Fonones	37
1.5 Caracterización del prototipo TaSi ₂	41
1.6 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	42
1.6.1 Fundamento Teórico:	42
1.6.2 Ventajas Computacionales:	43
1.6.3 Precisión y Limitaciones:	43

CONTENIDO

2 Resultados: Desarrollo Teórico del Pseudo-Momento Angular (PAM) de los Fonones	45
2.1 Definición del pseudo-momento angular de los fonones (PAM)	45
2.2 Comprobación del momento angular cero de un sistema de fonones trivial sin interacción espín-fonón	46
2.3 Pseudo-momento angular del fonón en el límite clásico	48
2.4 Implementación Computacional del Momento Angular Fonónico	50
3 Resultados: Implementación Computacional en la Librería PHONOPY	52
3.1 PHONOPY: Fundamentos y Arquitectura	52
3.1.1 Introducción a PHONOPY:	52
3.1.2 Arquitectura del Software:	54
3.1.3 Cálculo de Propiedades Fonónicas Estándar:	56
3.1.4 Formato de Datos y Estructuras:	56
3.2 Diseño de la Extensión PAM:	57
3.2.1 Análisis de Requisitos:	58
3.2.2 Decisiones de Diseño:	59
3.2.3 Estructura de Módulos:	62
3.3 Implementación del Módulo <code>pam.py</code>	62
3.3.1 Función <code>phonon_angular_momentum</code>	63
3.3.2 Consideraciones Numéricas:	63
3.3.3 Tratamiento de la Temperatura:	65
3.4 Implementación de PAMDos en <code>dos.py</code>	66
3.4.1 Arquitectura de la Clase <code>PAMDos</code>	67
3.4.2 Algoritmo de Separación por Signo y Ponderación por Magnitud:	68
3.4.3 Adaptación de los Métodos de Cálculo de DOS:	70
3.4.4 Integración de la Densidad de Estados:	71
3.5 Interfaz de Usuario y Comandos	73

CONTENIDO

3.5.1	Nuevos Parámetros de Línea de Comandos:	73
3.5.2	Integración con phonopy-load:	74
3.5.3	Compatibilidad y Versionado:	74
3.6	Validación y Testing	76
3.6.1	Suite de Pruebas y Verificación de Código:	76
3.6.2	Validación Física:	77
3.7	Limitaciones y Trabajo Futuro	78
3.7.1	Limitaciones Actuales:	79
3.7.2	Optimizaciones Potenciales	81
3.7.3	Extensiones Propuestas:	83
3.8	Herramientas Adicionales de Visualización	84
4	Resultados: Análisis y Discusión - Candidato TaSi₂	86
4.1	Detalles metodológicos de los cálculos computacionales.	86
4.1.1	Cálculos de Primeros Principios: Opt. Estructural y Prop. Electrónicas.	86
4.1.2	Cálculos Fonónicos: Constantes de Fuerza.	87
4.1.3	Post-procesamiento: Dispersión Fonónica y Momento Angular	88
4.2	Caracterización Electrónica y Estructural de TaSi ₂	90
4.2.1	Estructura cristalina y simetría	90
4.2.2	Estructura de bandas electrónicas	91
4.2.3	Densidad de estados y naturaleza del enlace	93
4.3	Operaciones de simetría	94
4.3.1	Momento angular de acuerdo al rompimiento de simetría	94
4.3.2	Análisis de las operaciones de simetría del compuesto TaSi ₂	95
4.4	Resultados Computacionales: Fonones Quirales en TaSi ₂	101
4.4.1	Densidad de Estados Resuelta en Momento Angular (PAM-DOS)	101
4.4.2	Estructura de Bandas y Momento Angular Fonónico Proyectado	104
4.4.3	Análisis de fonones de acuerdo a su momento angular asociado	108

CONTENIDO

5 CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	116
BIBLIOGRAFÍA	118
Anexo A	125
Anexo B	128
Anexo C	131
5.0.1 Formato de Datos y Estructuras:	131
5.0.2 Algoritmo Detallado:	132
5.0.3 Funciones Auxiliares	136
5.0.4 Nuevos Parámetros de Línea de Comandos:	137
5.0.5 El Script de Post-procesamiento: <code>plot_phonon_dispersion_color.py</code>	139
5.0.6 Algoritmos de Coloración:	142
5.0.7 Optimizaciones de Rendimiento:	143
Anexo D	145

LISTA DE FIGURAS

pág.

Figura 1	<i>Representación esquemática de la red Kagome bidimensional, donde a es la longitud de los vectores primitivos.</i>	32
Figura 2	<i>Ejemplo de bandas electrónicas para un compuesto metálico en una red de Kagome.</i>	36
Figura 3	<i>Ejemplo de curvas de dispersión de fonones para las antiperovskitas Ca_3BO en su fase de alta simetría cúbica.</i>	39
Figura 4	<i>Estructura cristalina del compuesto TaSi_2.</i>	40
Figura 5	<i>Flujo de datos y procesos en un cálculo típico con PHONOPY.</i>	55
Figura 6	<i>Diagrama de flujo detallado del proceso de cálculo armónico dentro de PHONOPY.</i>	57
Figura 7	<i>Diagrama de clases UML simplificado.</i>	61
Figura 8	<i>Visualización del proceso de integración del PAM-DOS.</i>	73
Figura 9	<i>Árbol de decisión procesal que ilustra la lógica de ejecución del script <i>phonopy-load</i> modificado.</i>	75
Figura 10	<i>Visualización de la metodología para obtener las gráficas haciendo uso de Vasp, Phonopy y el código propio implementado.</i>	89
Figura 11	<i>9 átomos totales de la celda unitaria convencional del compuesto TaSi_2</i>	91
Figura 12	<i>Estructura de bandas de TaSi_2 a lo largo de una trayectoria de alta simetría. La energía de Fermi se fija en $E_F = 0$ eV.</i>	92
Figura 13	<i>DOS total y proyectada por orbitales</i>	93
Figura 14	<i>PAM-DOS para el compuesto TaSi_2 en su grupo espacial 180 ($P6_222$).</i>	102

LISTA DE FIGURAS

Figura 15	<i>PAM-DOS para el compuesto TaSi₂ en su grupo espacial 181 (P6₄22).</i>	103
Figura 16	<i>Estructura de bandas fonónicas y PAM proyectado para TaSi₂ en el grupo espacial 180 (P6₂22).</i>	105
Figura 17	<i>Estructura de bandas fonónicas y PAM proyectado para TaSi₂ en el grupo espacial 181 (P6₄22).</i>	106
Figura 18	<i>Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 2 para el grupo de simetría 180, con frecuencia=52,337894 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = 4,826908 e - 01$.</i>	112
Figura 19	<i>Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 2 para el grupo de simetría 181, con frecuencia=52,295809 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = -4,826663 e - 01$.</i>	112
Figura 20	<i>Estructura de bandas fonónicas proyectadas por contribución atómica Ta y Si para los grupos 180 y 181.</i>	114
Figura 21	<i>Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 7 para el grupo de simetría 180, con frecuencia=157,866052 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = -4,785034 e - 01$.</i>	128
Figura 22	<i>Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 7 para el grupo de simetría 181, con frecuencia=157,853592 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = 4,785024 e - 01$.</i>	129
Figura 23	<i>Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 19 para el grupo de simetría 180, con frecuencia=323,838851 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = 4,465218 e - 01$.</i>	129
Figura 24	<i>Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 19 para el grupo de simetría 181, con frecuencia=323,483449 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = -4,452149 e - 01$.</i>	130
Figura 25	<i>Diagrama de flujo que ilustra el proceso algorítmico de la función <code>phon_angular_momentum</code>.</i>	134

LISTA DE TABLAS

pág.

Tabla 1	<i>Lista de los 22 grupos cristallograficos espaciales quirales, formando 11 pares enantiomorfos.</i>	26
Tabla 2	<i>Análisis de la complejidad computacional del cálculo del PAM.</i>	65
Tabla 3	<i>Comparación de los métodos de cálculo de DOS implementados para PAM-DOS.</i>	72
Tabla 4	<i>Matriz de limitaciones de la implementación actual del PAM.</i>	81
Tabla 5	<i>Clasificación de materiales según la simetría de inversión espacial (P) y temporal (T), y su capacidad para albergar fonones con momento angular neto.</i>	96
Tabla 6	<i>Datos de frecuencia y momento angular en z para los fonones correspondientes al grupo de simetría 180 en el punto (0, 0, 1/4).</i>	126
Tabla 7	<i>Datos de frecuencia y momento angular en z para los fonones correspondientes al grupo de simetría 181 en el punto (0, 0, 1/4).</i>	127
Tabla 8	<i>Formatos de archivo relevantes en PHONOPY.</i>	131
Tabla 9	<i>Resumen de los nuevos parámetros de línea de comandos para el cálculo del PAM.</i>	139

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A Datos de frecuencia y momento angular en z (l_z/\hbar) para los fonones correspondientes al grupo de simetría 180 y 181 en el punto (0, 0, 1/4).	125
Anexo B Comparación de secuencia de desplazamiento del modo fonónico.	128
Anexo C Detalles de la Implementación Computacional	131
Anexo D Ampliación del desarrollo matemático para obtención de la expresión final de momento angular de fonones	145

RESUMEN

TÍTULO: INVESTIGACIÓN TEÓRICA DE LOS FONONES QUIRALES EN UN CRISTAL QUIRAL DE KAGOME 3D: PROTOTIPO $TaSi_2$ *

AUTORES: ANGELA SOFÍA BARAJAS OCHOA & BRAYAN RODOLFO BARAJAS OCHOA **

PALABRAS CLAVE: Cristales quirales, fonones quirales, red de kagome, Teoría del Funcional de la Densidad.

DESCRIPCIÓN:

La quiralidad estructural en cristales, definida por la ausencia de simetrías impropias como la inversión o los planos especulares, puede manifestarse en la dinámica de la red a través de fonones quirales: modos vibracionales colectivos que portan un momento angular fonónico (PAM) intrínseco. Esta tesis presenta una investigación teórica y computacional exhaustiva de este fenómeno en el disiliciuro de tántalo ($TaSi_2$), un compuesto que cristaliza en una red Kagome 3D y que posee los grupos espaciales enantiomórficos $P6_222$ (SG 180) y $P6_422$ (SG 181), convirtiéndolo en un prototipo ideal.

Mediante cálculos de primeros principios basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) y el desarrollo de una extensión computacional para la librería Phonopy, se calculó el espectro fonónico completo y la distribución del PAM en la zona de Brillouin. Los resultados demuestran inequívocamente la existencia de fonones quirales en $TaSi_2$, y se identificó que el PAM es particularmente significativo a lo largo de la dirección del eje helicoidal c (trayectoria $\Gamma \rightarrow A$), indicando una polarización predominantemente circular para los modos que se propagan en esta dirección.

El hallazgo central de este trabajo es la demostración directa de la relación entre la quiralidad estructural y la dinámica fonónica. Al comparar las dos estructuras enantiomórficas, se observa que, si bien sus dispersiones de fonones son isoenergéticas, el signo del PAM se invierte sistemáticamente para bandas

* Trabajo de grado

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

RESUMEN

equivalentes. Un modo fonónico con PAM positivo en la estructura $P6_222$ presenta un PAM negativo de igual magnitud en la estructura $P6_422$. Estos resultados, confirmados mediante el análisis de los patrones de desplazamiento atómico, establecen que la “mano” (handedness) del cristal se transmite directamente a la rotación de los modos vibracionales. Con ello se validan predicciones teóricas, al tiempo que se abren nuevas perspectivas para la manipulación del transporte térmico y el acoplamiento espín–fonón en materiales quirales.

ABSTRACT

TITLE: THEORETICAL INVESTIGATION OF CHIRAL PHONONS IN A 3D KAGOME CHIRAL CRYSTAL: *TaSi₂* PROTOTYPE *

AUTHORS: ANGELA SOFÍA BARAJAS OCHOA & BRAYAN RODOLFO BARAJAS OCHOA **

KEYWORDS: Chiral crystals, Chiral phonons, Kagome lattices, Density-functional theory

DESCRIPTION:

Structural chirality in crystals, defined by the absence of improper symmetries such as inversion or mirror planes, can manifest in the lattice dynamics through chiral phonons: collective vibrational modes that carry an intrinsic phononic angular momentum (PAM). This thesis presents a comprehensive theoretical and computational investigation of this phenomenon in tantalum disilicide (TaSi_2), a compound that crystallizes in a three-dimensional Kagome lattice and belongs to the enantiomorphic space groups $P6_22$ (SG 180) and $P6_422$ (SG 181), making it an ideal prototype.

Through first-principles calculations based on Density Functional Theory (DFT) and the development of a computational extension for the Phonopy library, the full phonon spectrum and the PAM distribution across the Brillouin zone were obtained. The results unequivocally demonstrate the existence of chiral phonons in TaSi_2 , with PAM being particularly significant along the direction of the helicoidal c -axis (path $\Gamma \rightarrow A$), indicating predominantly circular polarization for modes propagating in this direction.

The central finding of this work is the direct demonstration of the relationship between structural chirality and phononic dynamics. A comparison between the two enantiomorphic structures reveals that, while their phonon dispersions are isoenergetic, the sign of the PAM systematically reverses for equivalent bands. A phonon mode with positive PAM in the $P6_22$ structure exhibits a negative PAM of equal magnitude in the $P6_422$ structure. These results, confirmed by analyzing atomic displacement patterns,

* Bachelor Thesis

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

ABSTRACT

establish that the crystal's handedness is directly transmitted to the rotation of vibrational modes. This not only validates theoretical predictions but also opens new perspectives for manipulating thermal transport and spin–phonon coupling in chiral materials.

INTRODUCCIÓN

El estudio de las excitaciones colectivas en materiales sólidos ha desempeñado un papel central en la física de la materia condensada, al permitir entender fenómenos emergentes que surgen del comportamiento conjunto de un gran número de grados de libertad. Dentro de estas excitaciones, los fonones, que corresponden a cuantos de vibración en una red cristalina, constituyen un pilar fundamental para describir propiedades macroscópicas como la conductividad térmica, la capacidad calorífica, la dilatación térmica, la resistividad eléctrica y fenómenos más complejos como la superconductividad y el aislamiento topológico¹²³. Estas excitaciones se describen a partir de la matriz dinámica del sistema, cuya diagonalización proporciona las frecuencias fonónicas (autovalores) y los modos normales de vibración (autovectores). Dicha matriz incorpora las constantes de fuerza interatómicas y respeta las simetrías espaciales del cristal, lo que implica que los modos fonónicos se clasifican mediante las representaciones del grupo puntual asociado a la estructura.

En los últimos años, ha cobrado creciente interés el estudio de fonones quirales, excitaciones vibracionales que poseen un momento angular intrínseco asociado a un patrón de desplazamiento atómico de tipo helicoidal o circular. Esta propiedad no se encuentra en fonones convencionales, donde el desplazamiento suele ser lineal u oscilatorio sin rotación neta. El momento angular fonónico, también llamado pseudo-momento angular (PAM), puede definirse a partir del movimiento orbital colectivo de los átomos en torno a sus posiciones de equilibrio. Esta cantidad se expresa como:

$$\mathcal{J}^{\text{ph}} = \sum_P \sum_j \mathbf{u}_j^P \times \dot{\mathbf{u}}_j^P ,$$

-
- ¹ Mehrtash Babadi et al. "Theory of parametrically amplified electron-phonon superconductivity". En: *Physical Review B* 96.1 (2017). <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.96.014512>, pág. 014512.
 - ² Xin Qian, Jiawei Zhou y Gang Chen. "Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials". En: *Nature Materials* 20.9 (2021). <https://www.nature.com/articles/s41563-021-00918-3>, págs. 1188-1202.
 - ³ Charles Kittel y Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018.

INTRODUCCIÓN

donde \mathbf{u}_j^P es el desplazamiento del átomo j en la celda P , ponderado por su masa, y $\dot{\mathbf{u}}_j^P$ es su derivada temporal ⁴. Esta característica implica que, aún siendo excitaciones colectivas, los fonones pueden portar un momento angular bien definido. Su aparición está estrechamente relacionada con la falta de simetría de inversión en la red, y con la presencia de simetrías no simórficas como rotoejes helicoidales, las cuales permiten la emergencia de modos con momento angular no entero ⁵⁶.

El concepto de quiralidad, históricamente asociado a moléculas orgánicas y sistemas biológicos, ha encontrado una realización cristalina concreta en materiales con grupos espaciales quirales: aquellos que carecen de planos de reflexión, centros de inversión o rotoinversiones. Estos cristales quirales presentan propiedades únicas, como efectos ópticos no recíprocos, respuestas piezoeléctricas especiales y, en el contexto vibracional, la posibilidad de fonones con polarización circular y PAM no trivial ⁷⁸. Una consecuencia notable de esta estructura es la posibilidad de enantiómeros cristalinos, versiones especulares no superponibles de una misma red, que pueden exhibir momentos angulares fonónicos de signo opuesto.

En este contexto, las redes Kagome tridimensionales quirales constituyen una plataforma geométrica ideal para la aparición de fonones quirales. La red Kagome 3D se caracteriza por una disposición entrelazada de triángulos en el espacio, con frustración geométrica, planos helicoidales y topología no trivial. Esta arquitectura da lugar a bandas fonónicas con características únicas, incluyendo modos planos,

⁴ Lifa Zhang y Qian Niu. "Angular momentum of phonons and the Einstein–de Haas effect". En: *Physical Review Letters* 112.8 (2014). <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.112.085503>, pág. 085503.

⁵ Tiantian Zhang y Shuichi Murakami. "Chiral phonons and pseudoangular momentum in nonsymmorphic systems". En: *Physical Review Research* 4.1 (2022). <https://journals.aps.org/prresearch/abstract/10.1103/PhysRevResearch.4.L012024>, pág. L012024.

⁶ Hao Chen et al. "Chiral phonons in chiral materials". En: *arXiv preprint arXiv:2109.08872* (2021). <https://arxiv.org/abs/2109.08872>.

⁷ Claudia Felser y Johannes Gooth. "Topology and chirality". En: *CHIRAL MATTER: Proceedings of the Nobel Symposium 167*. https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789811265068_0010. World Scientific. 2023, págs. 115-141.

⁸ Gerhard H Fecher, Jürgen Kübler y Claudia Felser. "Chirality in the solid state: Chiral crystal structures in chiral and achiral space groups". En: *Materials* 15.17 (2022). <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/17/5812>, pág. 5812.

INTRODUCCIÓN

dispersivos y con fuerte acoplamiento entre polarización y simetría^{9,10}. En particular, la ruptura de simetría de inversión y la presencia de rotoejes permiten la aparición de fonones quirales con polarización circular definida.

El objetivo general de esta investigación es analizar teóricamente la emergencia de fonones quirales en una red Kagome 3D, usando como prototipo el compuesto TaSi_2 , que cristaliza en dos fases quirales descritas por los grupos espaciales $P6_22_2$ (180) y $P6_42_2$ (181). Estas fases se diferencian por el tipo de eje helicoidal presente (6_2 y 6_4 , respectivamente) y representan enantiómeros estructurales. A través de cálculos ab initio basados en la teoría del funcional de la densidad (DFT), se obtendrá la estructura de bandas fonónicas del sistema y se caracterizarán los modos acústicos y ópticos presentes, considerando su clasificación según el grupo puntual D_6 .

Para detectar la quiralidad vibracional, se desarrollará una herramienta computacional que permita calcular el momento angular fonónico proyectado sobre los ejes cartesianos, a partir de los vectores propios del problema dinámico. Esta herramienta permitirá estudiar la distribución espacial del PAM a lo largo de trayectorias de alta simetría en la zona de Brillouin, y en particular analizar su orientación, magnitud y signo para cada banda fonónica.

Finalmente, se complementará el análisis computacional con la visualización de los desplazamientos atómicos para ciertas bandas seleccionadas, con el fin de observar el sentido de giro y comparar directamente el comportamiento dinámico entre los dos enantiómeros estructurales. De esta forma, el presente trabajo busca aportar una comprensión detallada de la relación entre la simetría cristalina y el momento angular fonónico, así como establecer una metodología concreta para el estudio de fonones quirales en sistemas con geometría no trivial.

⁹ Hao Chen et al. "Chiral phonons in kagome lattices". En: *Physical Review B* 100.9 (2019). <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.100.094303>, pág. 094303.

¹⁰ Hao Chen et al. "Chiral phonons in two-dimensional materials". En: *2D Materials* 6.1 (2018). <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aaf292/meta>, pág. 012002.

MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.1. Fonones

Los fonones son cuasipartículas derivadas de la cuantización de las vibraciones de la red en sólidos cristalinos, que aportan a la comprensión de las características físicas de los materiales ¹¹. Es posible realizar una analogía con los fotones en las ondas electromagnéticas, dado que simbolizan paquetes discretos de energía vibracional a través de una red cristalina.

En un sólido cristalino, los átomos se mueven alrededor de sus posiciones de equilibrio, generando modos normales de vibración. Los fonones se generan considerando la cuantización, dado que cada modo actúa como un oscilador armónico. Según esto, la energía E del fonon se proporciona por:

$$E = \hbar\omega, \quad (1)$$

donde \hbar es la constante de Planck reducida y ω es la frecuencia angular de la vibración.

1.1.1. Clasificación de los fonones: Los fonones se pueden clasificar basándose en sus modos vibracionales ¹²:

Fonones ópticos: Los fonones ópticos ocurren cuando los átomos dentro de la celda unitaria se mueven fuera de fase entre sí, típicamente a frecuencias más altas. Se denominan ópticos debido a su interacción con la radiación electromagnética en el rango óptico, lo que da lugar a fenómenos como la absorción infrarroja y la dispersión Raman ¹³. Los fonones ópticos se dividen en:

¹¹ Neil W Ashcroft y N David Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart y Winston, 1976.

¹² Max Born y Kun Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1954.

¹³ Peter Y Yu y Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, 2010.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

- Fonones Ópticos Longitudinales (LO): Los átomos se mueven paralelos a la dirección de propagación de la onda, pero fuera de fase.
- Fonones Ópticos Transversales (TO): Los átomos se mueven perpendiculares a la dirección de propagación de la onda y fuera de fase.

Fonones acústicos: Los fonones acústicos son caracterizados por vibraciones de longitud de onda larga, donde los átomos se mueven en fase a lo largo de la red. Estos se puede comparar con las ondas de sonido que se propagan a través del material y son útiles para entender la conductividad térmica. Los fonones acústicos tienen las siguientes ramas:

- Fonones acústicos longitudinales (LA): Los átomos se mueven de forma paralela a la dirección de propagación de la onda.
- Fonones acústicos transversales (TA): Los átomos se mueven de forma perpendicular a la dirección de propagación de la onda, con dos posibles ramas en un espacio tridimensional.

1.1.2. Zona de Brillouin y Modos de Fonones: La zona de Brillouin, definida como la celda de Wigner-Seitz en la red recíproca, es fundamental para entender la propagación de ondas en estructuras periódicas ¹¹. Representa la región en el espacio recíproco donde se pueden encontrar todas las soluciones de vectores de onda únicos.

Red Recíproca y Construcción de la Zona de Brillouin: Para un cristal con vectores primitivos $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3$, los vectores recíprocos correspondientes $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2, \mathbf{b}_3$ se definen como:

$$\mathbf{b}_i = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)} \quad \text{para permutaciones cíclicas de } i, j, k \quad (2)$$

La zona de Brillouin se construye como el conjunto de puntos en el espacio recíproco más cercanos al origen que a cualquier otro punto de la red recíproca.

Representación de Modos de Fonones: Los modos de fonones en una red cristalina se describen mediante vectores de onda \mathbf{q} en el espacio recíproco. Para un cristal con N átomos por celda

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

unitaria, el desplazamiento del átomo j -ésimo puede expresarse como:

$$\mathbf{u}_j(\mathbf{R}_l, t) = \frac{1}{\sqrt{N}} \sum_{\mathbf{q}, \nu} \epsilon_j(\mathbf{q}, \nu) e^{i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R}_l - \omega_\nu(\mathbf{q})t)} \quad (3)$$

donde $\epsilon_j(\mathbf{q}, s)$ es el vector de polarización y $\omega_\nu(\mathbf{q})$ es la frecuencia del fonón.

1.1.3. Relaciones de Dispersión de Fonones:

Aproximación Armónica: La aproximación armónica modela las vibraciones de la red asumiendo que la energía potencial de los átomos es una función cuadrática de sus desplazamientos ¹². Esto conduce a la ecuación de movimiento:

$$M \frac{d^2 \mathbf{u}_i}{dt^2} = - \sum_j \Phi_{ij} \mathbf{u}_j \quad (4)$$

donde M es la masa atómica, Φ_{ij} es la matriz de constantes de fuerza, y \mathbf{u}_i es el desplazamiento del átomo i .

Matriz Dinámica y Problema de Autovalores: La matriz dinámica $D(\mathbf{q})$ se deriva de la ecuación de movimiento:

$$D(\mathbf{q})\mathbf{u} = \omega^2 \mathbf{u} \quad (5)$$

Al resolver el problema de autovalores:

$$\det |D(\mathbf{q}) - \omega^2 I| = 0 \quad (6)$$

se obtienen las relaciones de dispersión de los fonones $\omega(\mathbf{q})$.

Ramas Acústicas y Ópticas: La relación de dispersión de los fonones se divide en ramas acústicas y ópticas:

- **Fonones Acústicos:** Las frecuencias se acercan a cero cuando $\mathbf{q} \rightarrow 0$, con $\omega_{\text{acoustic}} \approx v_s |\mathbf{q}|$ cerca

del punto Γ .

- **Fonones Ópticos:** Las frecuencias permanecen finitas en $\mathbf{q} = 0$, con $\omega_{\text{optical}}(\mathbf{q} = 0) \neq 0$.

1.2. Quiralidad

1.2.1. Definición y conceptos básicos: La quiralidad es una propiedad geométrica de una figura u objeto que lo distingue de su imagen especular; es decir, el objeto no puede superponerse con su imagen especular ^{14 15}. Esta falta de superponibilidad es una característica clave que define la quiralidad.

Matemáticamente, un objeto es quiral si no puede ser mapeado sobre su imagen especular mediante rotaciones y traslaciones únicamente. Por ejemplo, una mano humana es quiral porque la mano izquierda no puede superponerse con la mano derecha mediante ninguna combinación de rotaciones y traslaciones, sin embargo, el concepto de quiralidad puede generalizarse a dimensiones superiores y estructuras más complejas, incluyendo moléculas y cristales ¹⁶.

El concepto de quiralidad fue reconocido por primera vez por Louis Pasteur en 1848 durante sus estudios sobre el ácido tartárico. Pasteur observó que los cristales de ácido tartárico podían rotar la luz polarizada en el plano, una propiedad que atribuyó a la asimetría de las moléculas. Separó manualmente los enantiómeros (formas izquierdas y derechas) de los cristales de ácido tartárico, proporcionando la primera evidencia experimental de la quiralidad molecular ¹⁵. El trabajo de Pasteur sentó las bases para la estereoquímica y el estudio de la quiralidad en varios campos científicos.

La quiralidad puede describirse utilizando la teoría de grupos y operaciones de simetría. En teoría de grupos, un objeto es quiral si pertenece a un grupo puntual que no contiene rotaciones impropias (rotaciones seguidas de reflexiones), tales como planos de reflexión (σ), centros de inversión (i), o ejes de rotoinversión (S_n) ¹⁶. Estas operaciones de simetría mapearían un objeto sobre su imagen especular, por lo que los objetos que carecen de tales operaciones son quirales.

¹⁴ Laurence D Barron. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. Cambridge University Press, 2009.

¹⁵ Stephen F Mason. *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations*. Cambridge University Press, 1982.

¹⁶ Philip R Bunker y Per Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press, 1998.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

Para formalizar esto, consideremos el grupo de simetría G de un objeto. Si G contiene solo rotaciones propias (elementos del grupo ortogonal $O(3)$ sin reflexiones), entonces el objeto es quiral. Si G incluye rotaciones impropias (elementos de $O(3)$ con reflexiones), entonces el objeto es aquiral.

Por ejemplo, los grupos puntuales C_n (grupos cíclicos) y D_n (grupos diedros sin σ_h o σ_v) son ejemplos de grupos quirales, mientras que grupos como C_{nh} , C_{nv} y D_{nh} son aquirales porque incluyen planos de reflexión ¹⁶.

1.2.2. Cristales quirales: Los cristales quirales son cristales que no poseen ningún plano de reflexión, centros de inversión o ejes de rotoinversión en su estructura ¹⁷. Estos cristales exhiben quiralidad porque su estructura no puede superponerse con su imagen especular. Esta propiedad es una consecuencia directa de la disposición de átomos o moléculas dentro de la red cristalina, lo que lleva a la falta de elementos simétricos que, de otro modo, anularían la quiralidad.

En cristalografía, los cristales quirales pueden clasificarse en función de sus propiedades de simetría. A diferencia de los cristales aquirales, que poseen simetría de inversión o simetría de reflexión, los cristales quirales pertenecen a uno de los 65 grupos espaciales de Sohncke ¹⁸. Los grupos espaciales de Sohncke son especiales porque solo contienen operaciones de simetría que pueden realizarse en ausencia de rotaciones impropias (inversiones y reflexiones).

Las características clave de los cristales quirales incluyen el enantiomorfismo, lo que significa que los cristales quirales existen en dos formas enantiomorfas, que son imágenes especulares entre sí. Además, los cristales quirales pueden rotar el plano de la luz polarizada, un fenómeno conocido como actividad óptica ¹⁴.

Grupos cristalograficos espaciales quirales: El concepto de grupos espaciales quirales es fundamental para comprender las propiedades de simetría que conducen a la quiralidad en los cristales. Hay 230 grupos espaciales en la cristalografía tridimensional, pero solo 65 de estos son grupos espaciales de Sohncke, los cuales permiten la quiralidad ⁸. Dentro de estos 65 grupos de Sohncke, hay 22 grupos espaciales quirales que forman 11 pares enantiomorfos, los cuales se pueden ver en la tabla

¹⁷ Howard D Flack. "Chiral and Achiral Crystal Structures". En: *Helv. Chim. Acta* 86.5 (2003), págs. 905-921.

¹⁸ Theo Hahn, ed. *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry*. Springer, 2002.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1. Estos pares representan los grupos que pueden existir en forma derecha o izquierda, de manera análoga a las manos izquierda y derecha.

Tabla 1. **Lista de los 22 grupos cristallográficos espaciales quirales, formando 11 pares enantiomorfos.**

Sistema cristalino	Clase de Laue	Grupo Puntual	Símbolo Hermann-Mauguin
Tetragonal	4	C_4	$P4_1 - P4_3$
	422	D_4	$P4_122 - P4_322$
			$P4_12_12 - P4_32_12$
Trigonal	3	C_3	$P3_1 - P3_2$
	32	D_3	$P3_112 - P3_212,$
			$P3_121 - P3_221$
Hexagonal	6	C_6	$P6_1 - P6_5$
	622	D_6	$P6_2 - P6_4$
			$P6_122 - P6_522$ $P6_222 - P6_422$
Cúbico	432	O	$P4_132 - P4_332$

Fuente: Chirality in the solid state: Chiral crystal structures in chiral and achiral space groups

19.

Estos pueden dividirse en los siguientes grupos:

1. **Grupos cíclicos (C_n):** Estos grupos consisten en un solo eje de rotación n -ple (por ejemplo, C_2 , C_3). Los fonones quirales pueden surgir en estos grupos debido a la falta de planos de reflexión y centros de inversión ¹⁶.
2. **Grupos diedros (D_n):** Estos grupos incluyen ejes de rotación n -ples y ejes perpendiculares 2-ples. Algunos grupos diedros que carecen de planos de reflexión (D_n) pueden albergar fonones

quirales ²⁰.

- Ejes helicoidales** (P_{2_1} , P_{3_1} , P_{3_2} , P_{4_1} , P_{4_3}): Los ejes helicoidales son una combinación de rotación y traslación a lo largo del eje de rotación. Los ejes helicoidales quirales, como los de P_{3_1} y P_{3_2} , soportan la existencia de fonones quirales. Por ejemplo, P_{3_1} corresponde a un eje helicoidal diestro, mientras que P_{3_2} corresponde a un eje helicoidal izquierdo ¹⁸.

1.3. Quiralidad en los Fonones:

1.3.1. Fonones Quirales: Los fonones quirales son una clase de cuasipartículas que representan modos vibracionales cuantizados en un material cristalino, exhibiendo propiedades de quiralidad ²¹. A diferencia de los fonones convencionales, que típicamente se caracterizan por sus relaciones de dispersión y son no quirales, los fonones quirales poseen una quiralidad intrínseca. Esta quiralidad en los fonones surge debido a las propiedades de simetría de la red cristalina en la que se propagan, específicamente dentro de materiales quirales o no centrosimétricos ²².

En un cristal no quiral (centrosimétrico), los fonones no exhiben ninguna preferencia por una dirección de rotación específica de sus vectores de desplazamiento. Sin embargo, en un cristal quiral o no centrosimétrico, los fonones pueden mostrar preferencia por un sentido rotacional particular, lo que da lugar al concepto de fonones quirales. Estos fonones quirales pueden visualizarse con desplazamientos atómicos que siguen una trayectoria helicoidal a medida que el fonón se propaga a través del cristal. Este movimiento helicoidal es similar a la quiralidad observada en las moléculas quirales y conduce a propiedades físicas distintivas ²³.

En términos de relaciones de dispersión, los fonones quirales exhiben características únicas que los distinguen de los fonones convencionales. Las relaciones de dispersión de los fonones quirales pueden mostrar ramas no degeneradas, lo que significa que para un vector de onda dado, la energía del modo

²⁰ André Authier. *International Tables for Crystallography, Volume D: Physical Properties of Crystals*. Wiley, 2013.

²¹ Lifa Zhang y Qian Niu. "Chiral Phonons at High-Symmetry Points in Monolayer Hexagonal Lattices". En: *Physical Review Letters* 115.11 (2015), pág. 115502.

²² Hanyu Zhao et al. "Observation of Chiral Phonons". En: *Nature Physics* 16.7 (2020), págs. 751-755.

²³ Junyeong Park y Bohm-Jung Yang. "Topological Phonons in Three-Dimensional Crystal Systems". En: *npj Quantum Materials* 4 (2019), pág. 40.

de fonón depende de su quiralidad. Esta división de las ramas de fonón es una característica distintiva del comportamiento quiral y puede ser estudiada experimentalmente ²³. Otra característica importante de los fonones quirales es su capacidad para transportar momento angular. Esto es una consecuencia directa de sus patrones de desplazamiento helicoidal. El momento angular transportado por los fonones quirales puede interactuar con otras cuasipartículas, como los electrones, dando lugar a nuevos fenómenos físicos ²¹.

1.3.2. Momento Angular de los Fonones (PAM): En un modo de fonón con polarización circular, los átomos vibran de forma coordinada siguiendo trayectorias cerradas alrededor de sus posiciones de equilibrio. Esta vibración colectiva y coherente es la que transporta un momento angular neto. El momento angular del fonón se refiere al movimiento orbital de los núcleos atómicos en una red alrededor de sus posiciones de equilibrio, y puede compararse con el orbital de un electrón alrededor del centro atómico ²⁴.

Consideraciones de Simetría: La aparición de fonones quirales en los cristales está fundamentalmente ligada a las propiedades de simetría de la red cristalina. Las consideraciones clave de simetría implican la ausencia de ciertos elementos de simetría, lo que puede llevar a la ruptura de la degeneración y la aparición de quiralidad en los modos fonónicos ²⁵.

1. **Simetría de Espejo (σ):** Un plano de espejo en un cristal es un plano de simetría que divide el cristal en dos mitades especulares. En los cristales que poseen simetría de espejo, los modos fonónicos pueden clasificarse como simétricos o antisimétricos con respecto al plano de espejo. Sin embargo, la presencia de simetría de espejo impide la posibilidad de modos fonónicos quirales, ya que la imagen especular de un modo quiral sería indistinguible de su modo original ¹⁶.

2. **Simetría de Inversión (i):** La simetría de inversión implica un punto en el cristal a través del cual

²⁴ Tiantian Zhang y Shuichi Murakami. "Chiral phonons entangled with multiple Hall effects and unified convention for pseudoangular momentum in two-dimensional materials". En: *Physical Review B* 105.23 (2022). <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.105.235204>, pág. 235204.

²⁵ Jie Ma y Ying Ran. "Chiral Phonons in Chiral Crystals". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 30.45 (2018), pág. 453001.

cualquier punto del cristal se mapea a un punto equivalente directamente opuesto. Los cristales con simetría de inversión no pueden albergar fonones quirales porque la operación de inversión mapearía un modo de fonón quiral en su enantiómero, anulando así la quiralidad ²⁰.

3. **Ejes de Rotación Impropia (S_n):** Una rotación impropia es una combinación de una rotación alrededor de un eje seguida por una reflexión a través de un plano perpendicular a ese eje. Estas simetrías también impiden la existencia de modos fonónicos quirales, ya que la rotación impropia transformaría un modo quiral en su imagen especular ¹⁸.
4. **Ejes de Rotación Propia y Simetría de Traslación:** Los modos fonónicos quirales pueden existir en cristales que solo poseen simetrías de rotación propia (como rotaciones simples) y simetrías de traslación. Estas operaciones no implican reflexiones o inversiones, lo que permite la preservación de la quiralidad de los modos fonónicos. Los cristales que pertenecen a grupos espaciales quirales, que incluyen solo estas simetrías propias, pueden, por lo tanto, albergar modos fonónicos quirales ¹⁷.

1.3.3. Detección de Fonones Quirales: La detección y estudio de los fonones quirales involucra una variedad de técnicas experimentales avanzadas. Estas técnicas permiten a los investigadores observar las propiedades únicas de los fonones quirales, como sus patrones de desplazamiento helicoidal, momento angular e interacción con la luz polarizada circularmente ²².

Espectroscopía Raman: La espectroscopía Raman es una de las técnicas más ampliamente utilizadas para estudiar fonones en materiales cristalinos. En el contexto de los fonones quirales, la espectroscopía Raman puede proporcionar información sobre los modos vibracionales de un cristal y sus propiedades de simetría ¹⁴.

1. **Principio:** La espectroscopía Raman implica la dispersión inelástica de fotones por fonones en un material. Cuando la luz interactúa con la red cristalina, puede excitar modos de fonón, resultando en un cambio en la energía de la luz dispersada. Este cambio de energía corresponde a la energía del fonón y proporciona información sobre los modos vibracionales.
2. **Espectroscopía Raman Polarizada Circularmente:** Para detectar fonones quirales, se utiliza luz

polarizada circularmente en los experimentos Raman. Al comparar los espectros Raman obtenidos con luz polarizada circularmente a la izquierda y a la derecha, los investigadores pueden identificar modos fonónicos quirales. Estos modos exhibirán diferentes intensidades de dispersión para las dos polarizaciones debido a su naturaleza helicoidal ²².

3. **Reglas de Selección:** El análisis de los espectros Raman requiere comprender las reglas de selección, que están dictadas por las propiedades de simetría de los modos fonónicos y de la red cristalina. Los fonones quirales, al ser no degenerados, pueden distinguirse por sus reglas de selección específicas que dependen de la quiralidad de la polarización circular ¹⁶.

Dicroísmo Circular: El dicroísmo circular (CD) es una técnica espectroscópica que mide la absorción diferencial de luz polarizada circularmente a la izquierda y a la derecha. Esta técnica es particularmente útil para estudiar las propiedades quirales de los fonones en materiales ²⁶.

1. **Principio:** En los experimentos de dicroísmo circular, la muestra se expone a luz polarizada circularmente, y se mide la diferencia en la absorción entre las polarizaciones a la izquierda y a la derecha. Los fonones quirales pueden causar diferencias en los espectros de absorción, lo que indica su presencia y propiedades.
2. **Efectos Magneto-Ópticos:** En algunos casos, el uso de un campo magnético puede aumentar la sensibilidad de las mediciones de dicroísmo circular a los fonones quirales. El campo magnético puede interactuar con el momento angular de los fonones quirales, lo que lleva a diferencias más pronunciadas en la absorción de la luz polarizada circularmente ²⁷.

Dispersión de Neutrones: La dispersión de neutrones es otra técnica poderosa para estudiar fonones en cristales. Proporciona información directa sobre los desplazamientos atómicos y la dinámica

²⁶ Nina Berova, Koji Nakanishi y Robert W Woody, eds. *Circular Dichroism: Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2000.

²⁷ D S L Abergel y Tapash Chakraborty. "Magneto-optical effects in graphene: Chiral phonons and Faraday rotation". En: *Physical Review Letters* 102.5 (2008), pág. 056807.

de las vibraciones de la red ²⁸.

1. **Dispersión Inelástica de Neutrones (INS):** En INS, los neutrones son dispersados inelásticamente por los fonones en el cristal. Se miden las transferencias de energía y momento entre los neutrones y los fonones, proporcionando información detallada sobre las relaciones de dispersión de los fonones y sus propiedades de simetría.
2. **Dispersión de Neutrones Polarizados:** Para detectar específicamente fonones quirales, se puede emplear la dispersión de neutrones polarizados. Mediante el uso de neutrones polarizados, los investigadores pueden distinguir entre modos fonónicos con diferentes helicidades. La diferencia en las secciones transversales de dispersión para neutrones polarizados a la izquierda y a la derecha puede indicar la presencia de fonones quirales ²⁸.

1.4. Red de Kagome

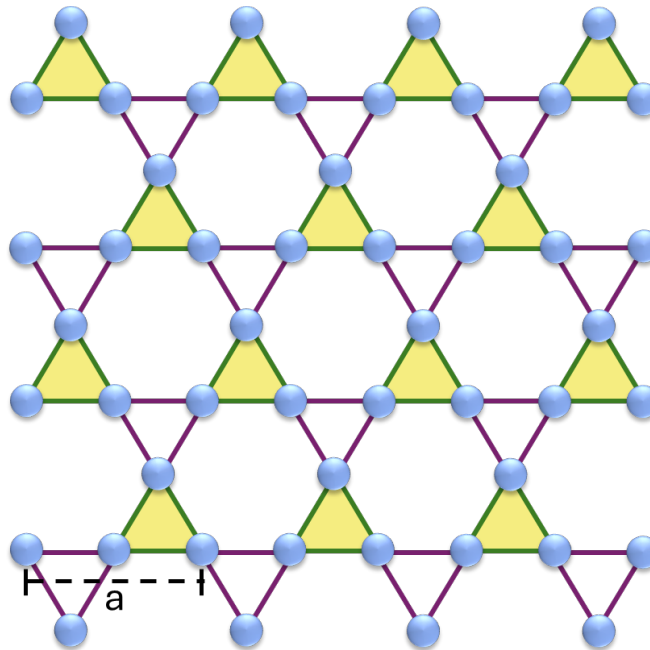
1.4.1. Estructura y Geometría: La red de Kagome es una red bidimensional (2D) de triángulos que comparten vértices, derivando su nombre de un patrón tradicional japonés de tejido de cestas llamado "Kagome"²⁹. En esta red, cada vértice (átomo) está conectado a otros cuatro, formando un patrón hexagonal de triángulos, tal como se ve en la figura 1. Esta disposición conduce a una estructura altamente simétrica y periódica que puede describirse utilizando las herramientas de la cristalografía y la teoría de redes ³⁰.

²⁸ Gordon L Squires. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Cambridge University Press, 2012.

²⁹ Leon Balents. "Spin liquids in frustrated magnets". En: *Nature* 464.7286 (2010), págs. 199-208.

³⁰ Evelyn Tang, Jia-Wei Mei y Xiao-Gang Wen. "High-Temperature Fractional Quantum Hall States". En: *Physical Review Letters* 106.23 (2011), pág. 236802.

Figura 1. **Representación esquemática de la red Kagome bidimensional, donde a es la longitud de los vectores primitivos.**



Fuente: Elaboración propia.

Matemáticamente, la red de Kagome puede describirse usando una red de Bravais con una base. La red de Bravais subyacente es típicamente una red triangular, y la base consiste en tres átomos por celda unitaria, posicionados en los vértices de un triángulo equilátero. Los vectores de red para la red de Kagome pueden escribirse como:

$$\mathbf{a}_1 = a(1, 0),$$

$$\mathbf{a}_2 = a \left(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2} \right),$$

donde a es la constante de red, la distancia entre puntos de red adyacentes. Los vectores de base que definen la posición de los átomos dentro de la celda unitaria son:

$$\mathbf{b}_1 = (0, 0),$$

$$\mathbf{b}_2 = \left(\frac{1}{2}, 0\right),$$

$$\mathbf{b}_3 = \left(\frac{1}{4}, \frac{\sqrt{3}}{4}\right).$$

Propiedades de Simetría: La red de Kagome exhibe varias propiedades de simetría importantes, incluyendo simetría traslacional, simetría rotacional y simetría de espejo ³¹.

1. **Simetría Traslacional:** La simetría traslacional de la red de Kagome se caracteriza por su repetición periódica en dos dimensiones. Los vectores de red \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 generan toda la red a través de combinaciones lineales con coeficientes enteros. Esta simetría traslacional conduce a la formación de una red recíproca en el espacio de momentos, que también es triangular.
2. **Simetría Rotacional:** La red de Kagome posee una simetría rotacional de seis pliegues (C_6), lo que significa que la red permanece invariante bajo rotaciones en múltiplos de 60 grados alrededor de cualquier vértice. Esta simetría es crucial para comprender las propiedades electrónicas y vibracionales de la red, ya que impone restricciones sobre los estados de energía permitidos y sus degeneraciones.
3. **Simetría de Espejo:** La red tiene varios planos de espejo que pasan por los vértices y los puntos medios de los bordes de los triángulos. Estos planos de espejo aseguran que la red sea simétrica con respecto a las reflexiones, lo que influye en las reglas de selección para varios procesos físicos, como las transiciones ópticas y la dispersión de fonones.

³¹ Jia-Xin Yin et al. "Giant and anisotropic many-body spin-orbit tunability in a strongly correlated kagome magnet". En: *Nature* 562.7725 (2018), págs. 91-95.

Comparación con Otras Redes: Comparar la red de Kagome con otras redes 2D comunes, como la red de panal y la red cuadrada, resalta sus características estructurales únicas ³².

- **Red de Panal:** La red de panal, que es la estructura del grafeno, consiste en dos subredes triangulares interpenetradas. A diferencia de la red de Kagome, que tiene tres átomos por celda unitaria y triángulos compartidos por vértices, la red de panal tiene dos átomos por celda unitaria y exhibe simetría hexagonal con posiciones alternas de átomos de carbono. Las propiedades electrónicas de la red de panal, como la presencia de puntos de Dirac, son el resultado de esta disposición distinta.
- **Red Cuadrada:** La red cuadrada es la red 2D más simple, con átomos posicionados en los vértices de una celda unitaria cuadrada. Exhibe simetría rotacional de cuatro pliegues y no tiene el intrincado patrón de triángulos visto en la red de Kagome. La estructura de bandas electrónicas de la red cuadrada es fundamentalmente diferente, careciendo de las bandas planas y puntos de Dirac característicos de la red de Kagome.

La geometría y simetría únicas de la red de Kagome conducen a propiedades físicas interesantes y exóticas, que se discutirán en las siguientes secciones sobre la estructura de bandas y las propiedades de los fonones.

1.4.2. Estructura de Bandas: La estructura de bandas electrónicas de la red de Kagome está llena de características únicas debido a su configuración geométrica y propiedades de simetría ³³, un ejemplo representativo de una gráfica de bandas electrónicas se puede observar en la figura 2. Dos de las características más significativas de la estructura de bandas de la red de Kagome son la presencia de puntos de Dirac y bandas planas, que tienen profundas implicaciones para las propiedades electrónicas y las posibles aplicaciones de los materiales con esta estructura de red.

³² Tian-Heng Han et al. "Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet". En: *Nature* 492.7429 (2012), págs. 406-410.

³³ Hang Liu et al. "Observation of topological phase transitions in the topological semimetal ZrTe5". En: *Nature Physics* 14.11 (2018), págs. 1125-1131.

Puntos de Dirac: Los puntos de Dirac son ubicaciones en la zona de Brillouin donde las bandas de conducción y valencia se tocan linealmente, lo que da como resultado dispersión cónica alrededor de estos puntos. En la red de Kagome, los puntos de Dirac surgen debido a la simetría hexagonal y la presencia de una subred, similar a la del grafeno ³⁰.

La dispersión electrónica cerca de un punto de Dirac puede describirse mediante el Hamiltoniano efectivo:

$$H(\mathbf{k}) = \hbar v_F (\sigma_x k_x + \sigma_y k_y),$$

donde \mathbf{k} es el vector de onda, v_F es la velocidad de Fermi, y σ_x y σ_y son matrices de Pauli. Este Hamiltoniano describe una relación de dispersión lineal, similar a la relativista:

$$E(\mathbf{k}) = \pm \hbar v_F |\mathbf{k}|.$$

En la red de Kagome, los puntos de Dirac están ubicados en puntos de alta simetría específicos de la zona de Brillouin, como los puntos K y K'. La presencia de estos puntos de Dirac significa que los electrones cerca de estos puntos se comportan como fermiones de Dirac sin masa, lo que conduce a una alta movilidad electrónica y propiedades de transporte únicas.

Implicaciones para las Propiedades Electrónicas:

1. **Potencial para Fases Topológicas:** La presencia de puntos de Dirac es un ingrediente clave para la realización de fases topológicas de la materia. En particular, la introducción de acoplamiento espín-órbita o campos externos puede abrir brechas en los puntos de Dirac, lo que lleva a la formación de estados protegidos topológicamente y a la realización de aislantes topológicos ³³.
2. **Alta Movilidad Electrónica:** La dispersión lineal cerca de los puntos de Dirac da como resultado una alta movilidad electrónica, lo que es beneficioso para dispositivos electrónicos que requieren respuestas electrónicas rápidas.

Bandas Planas: Otra característica distintiva de la red de Kagome es la existencia de bandas planas en su estructura de bandas electrónicas. Las bandas planas son regiones en la estructura de bandas donde la energía es casi independiente del vector de onda, lo que da como resultado una alta

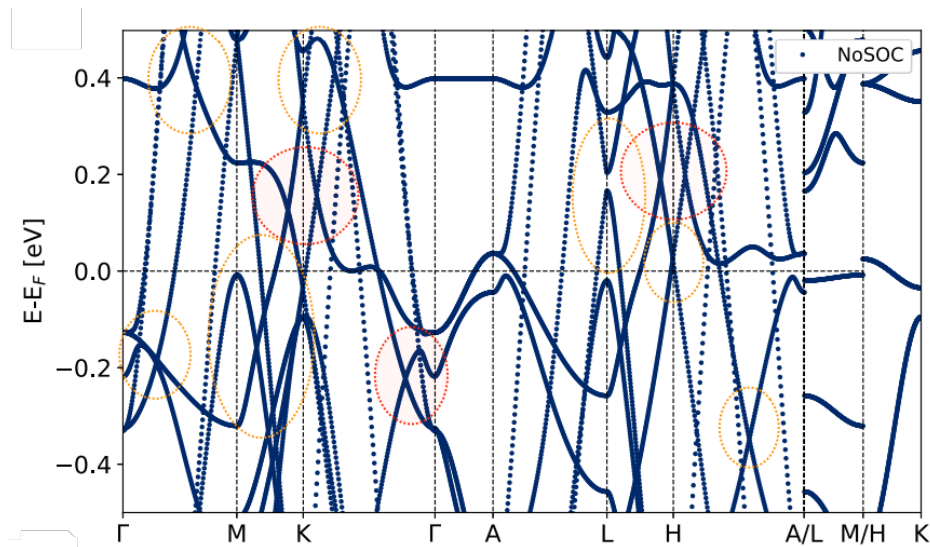
densidad de estados (DOS) ³⁴.

Las bandas planas en la red de Kagome pueden entenderse considerando el modelo de enlace fuerte. Para un simple Hamiltoniano de salto entre vecinos más cercanos en la red de Kagome, los valores propios de energía pueden escribirse como:

$$E(\mathbf{k}) = -2t \cos(k_x) - 2t \cos(k_y) \pm t,$$

donde t es el parámetro de salto. Una de las bandas resultantes es plana, lo que corresponde a estados localizados.

Figura 2. **Ejemplo de bandas electrónicas para un compuesto metálico en una red de Kagome.**



Se señalan: Los nodos con huecos a lo largo de las direcciones k de alta simetría. Fuente: "Kagome KMn_3Sb_5 metal: Magnetism, lattice dynamics, and anomalous Hall conductivity" ³⁵.

Implicaciones para las Propiedades Electrónicas:

1. **Alta Densidad de Estados:** Las bandas planas conducen a una alta densidad de estados a

³⁴ Andreas Mielke. "Ferromagnetism in the Hubbard model and Hund's rule". En: *Physical Review Letters* 67.8 (1991), pág. 1206.

energías específicas, lo que puede mejorar las interacciones electrón-electrón o electrón-fonón. Esta alta DOS es crucial para fenómenos como la superconductividad y el magnetismo.

2. **Efectos de Correlación Fuerte:** La naturaleza localizada de los estados electrónicos en las bandas planas aumenta la importancia de los efectos de correlación electrónica. Esto puede llevar a la aparición de fases electrónicas fuertemente correlacionadas, como aislantes de Mott o líquidos de espín ²⁹.

1.4.3. Propiedades de los Fonones

Dispersión de Fonones: Las relaciones de dispersión de los fonones en la red de Kagome exhiben características únicas debido a la configuración geométrica y las propiedades de simetría de la red ²³. Los fonones, que son modos vibracionales cuantizados de la red, pueden analizarse utilizando la aproximación armónica, donde se consideran pequeños los desplazamientos atómicos.

- **Bandas Planas:** Al igual que la estructura de bandas electrónicas, la dispersión de fonones de la red de Kagome puede exhibir bandas planas. Estas bandas planas de fonones indican modos vibracionales altamente localizados, que surgen debido a la disposición geométrica específica de la red. Un ejemplo de una gráfica de dispersión de fonones con presencia de bandas planas se puede observar en la figura 3.
- **Modos de Fonones Tipo Dirac:** La red de Kagome también puede soportar modos de fonones tipo Dirac en puntos de alta simetría de la zona de Brillouin. Estos modos exhiben dispersión lineal cerca de los puntos de Dirac y son una consecuencia directa de la simetría de la red.
- **Inestabilidades de van Hove:** Las inestabilidades de van Hove ³⁶ se observan en sistemas con una elevada densidad de estados (DOS) para ciertos tipos de fonones. En las redes Kagome, la estructura de bandas de los fonones puede contener singularidades de van Hove, que se relacionan con puntos en los que se anula la derivada de la relación de dispersión en relación al vector

³⁶ Léon Van Hove. "The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal". En: *Physical Review* 89.6 (1953), pág. 1189.

de onda. En términos matemáticos, si $\omega(\vec{q})$ simboliza la frecuencia de un modo fonónico y \vec{q} es el vector de onda, se producen las singularidades de van Hove cuando:

$$\frac{d\omega}{d\vec{q}} = 0.$$

Estas singularidades aumentan la DOS en frecuencias específicas, lo que significa que varios modos de vibración pueden cohabitar a la misma frecuencia.

En la red de Kagome, estas inestabilidades generalmente están vinculadas a estructuras geométricas que facilitan modos fonónicos degenerados en determinados puntos de la zona de Brillouin, como los puntos de alta simetría Γ , K y M . Las inestabilidades de van Hove son relevantes ya que la elevada DOS fonónica a una frecuencia determinada incrementa las posibilidades de interacción entre fonón-fonón, haciendo posible generar efectos altamente anarmónicos, como el deterioro estructural o la presencia de transiciones de fase bajo condiciones determinadas. Estos efectos conducen a cambios notables en las características térmicas y dinámicas del material, dado que potencian la reacción de la red cristalina ante alteraciones externas ³⁷.

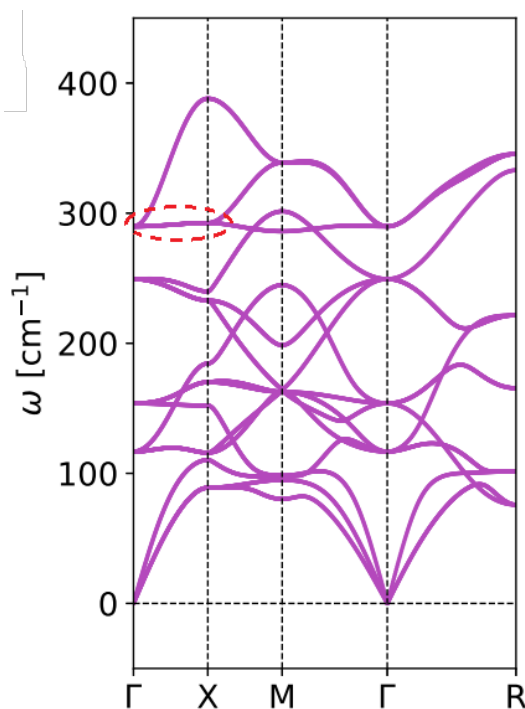
Modos de Fonones Quirales: En el contexto de la red de Kagome, los modos de fonones quirales pueden surgir particularmente en las estructuras tridimensionales (3D) de Kagome con simetría quiral ²¹.

En una red de Kagome tridimensional, la simetría quiral implica que la estructura carece de simetrías de inversión y de espejo, pero posee simetrías rotacionales que pueden llevar a disposiciones helicoidales de los átomos. Este tipo de simetría puede encontrarse en ciertas estructuras cristalinas como los grupos espaciales quirales ²². Por otro lado, la aparición de modos de fonones quirales en una red de Kagome 3D puede entenderse examinando la simetría de los modos vibracionales. Cuando la red carece de simetría de inversión, los modos de fonones pueden exhibir un patrón de desplazamiento helicoidal, lo que da lugar a fonones quirales ²¹.

En comparación, en la red Kagome 2D, los modos de fonones quirales se encuentran restringidos a

³⁷ Angelo Ziletti et al. "Van Hove singularity and ferromagnetic instability in phosphorene". En: *Physical Review B* 92.8 (2015), pág. 085423.

Figura 3. **Ejemplo de curvas de dispersión de fonones para las antiperovskitas Ca_3BO en su fase de alta simetría cúbica.**



Se puede observar una banda plana ubicada en en la zona óptica alta ($\sim 300cm^{-1}$) entre el camino $\Gamma \rightarrow X$. Fuente: *Interplay between the B-sites' valence states and phonon dynamics in the Ca_3BO antiperovskites*³⁸.

causa de la existencia de planos de simetría y la ausencia de complejidad geométrica. La red Kagome 2D muestra simetrías de reflexión y, por lo general, no tiene una estructura en forma helicoidal en sus modos de vibración. Esto implica que, a diferencia de la red 3D, los fonones en la red Kagome 2D carecen de quiralidad en el sentido de un desplazamiento helicoidal en torno a un eje; en cambio, en la red 2D los modos vibracionales suelen ser planos, careciendo de un componente quiral específico debido a su simetría bidimensional. Por lo tanto, mientras que los modos de fonones quirales en la red 2D son limitados y suelen ser simétricos, en la red 3D se pueden apreciar modos vibracionales con desplazamientos helicoidales, proporcionando una dinámica única al sistema y permitiendo la presencia de fonones quirales.

La diferencia entre una red de kagome 2D (figura 1), y una red de kagome 3D se puede observar en

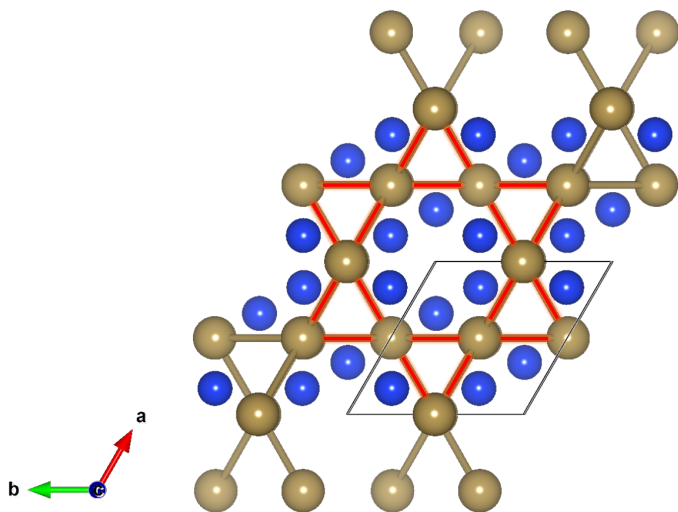
CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

la estructura cristalina del compuesto TaSi_2 , ya que esta presenta una disposición en la que puede observarse una red de Kagome cuando se visualiza desde un cierto ángulo. En la figura 4a, la red de Kagome se revela al observar los átomos organizados en patrones de triángulos conectados que comparten vértices, característico de las redes Kagome.

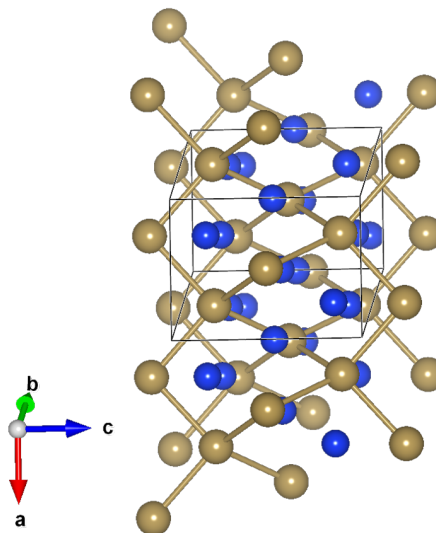
Sin embargo, al analizar la figura 4b, se observa que los átomos que conforman los patrones de triángulos característicos de la red Kagome no están completamente coplanarios. En lugar de estar alineados en un único plano bidimensional, los átomos presentan un desplazamiento a lo largo del eje c , generando una estructura Kagome que se extiende en tres dimensiones. Esta disposición 3D es posible debido a la simetría del cristal, que permite que las capas de átomos no se ubiquen en un único plano, sino que se alternen en posiciones desplazadas en el eje perpendicular al plano inicial de la red de Kagome. Este desplazamiento de los átomos en la dirección c y la falta de coplanaridad confiere al TaSi_2 una estructura Kagome tridimensional, en la cual los patrones hexagonales y triangulares típicos se repiten con una periodicidad en el espacio 3D.

Figura 4. **Estructura cristalina del compuesto** TaSi_2 .

(a) Vista de la red de kagome sobre el plano a-b.



(b) Vista de la red de kagome 3D.



Fuente: Elaboración propia.

1.5. Caracterización del prototipo TaSi₂

El disilicato de tantalio, TaSi₂, cristaliza en una estructura hexagonal que pertenece a uno de los dos grupos espaciales enantiomórficos: $P6_222$ (SG 180) o $P6_422$ (SG 181). La ausencia de simetría de espejo y centros de inversión en esta estructura da como resultado una red que inherentemente soporta la propagación de fonones quirales. La disposición helicoidal de los átomos dentro de la celda unitaria contribuye a los modos vibracionales únicos que podrían exhibir quiralidad¹⁸. Este compuesto fue escogido específicamente por su pertenencia a grupos espaciales quirales, lo que garantiza la ruptura de simetrías especulares necesarias para observar fenómenos de quiralidad en los fonones. Además, al encontrarse tanto en el SG.180 como en el SG.181, el TaSi₂ ofrece la oportunidad de estudiar la influencia de distintas simetrías quirales en la dinámica fonónica. Por otra parte, la simplicidad estructural del compuesto, con pocos átomos en su celda unitaria, permite enfocarse de manera más precisa en los fonones quirales, facilitando el análisis computacional y teórico sin la complejidad añadida de sistemas más grandes.

La elección del disiliciuro de tantalio (TaSi₂) y sus fases en los grupos espaciales $P6_222$ (SG 180) y $P6_422$ (SG 181) como sistema prototipo para esta investigación se fundamenta en varios criterios clave:

1. **Existencia de un Par Enantiomórfico:** Estos dos grupos espaciales forman un par enantiomórfico. Esto significa que son imágenes especulares no superponibles el uno del otro, diferenciándose únicamente por la “mano” (handedness) de su eje de tornillo principal (6_2 vs. 6_4). Esta característica ofrece una oportunidad única para aislar el efecto de la quiralidad estructural en la dinámica de la red, ya que todas las demás propiedades (composición, conectividad local) son idénticas.
2. **Quiralidad Garantizada:** Como grupos espaciales quirales, carecen de operaciones de simetría impropias (inversión, planos especulares), lo cual es una condición necesaria para la existencia de fonones quirales.
3. **Relevancia Física y Simplicidad Computacional:** El TaSi₂ es un material real y su celda unitaria, con 9 átomos, es lo suficientemente compleja para exhibir una física rica, pero computacionalmente manejable con métodos de primeros principios. Además, la presencia de una subred de Kagome lo convierte en una plataforma de interés en el campo de la materia cuántica.

1.6. Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) ha emergido como uno de los métodos computacionales más poderosos y ampliamente utilizados en la física de la materia condensada, la química y la ciencia de materiales ³⁹. Su popularidad se debe a su capacidad para proporcionar predicciones precisas de las propiedades de los materiales mientras mantiene costos computacionales relativamente bajos en comparación con otros métodos ⁴⁰.

El principio fundamental de DFT es que las propiedades de un sistema de muchos electrones pueden determinarse utilizando funcionales de la densidad electrónica, en lugar de la función de onda de muchos cuerpos ⁴¹. Este enfoque reduce significativamente la complejidad computacional de los cálculos mecánico-cuánticos, haciendo posible estudiar sistemas más grandes y complejos de lo que anteriormente era factible.

1.6.1. Fundamento Teórico: DFT se basa en dos teoremas fundamentales propuestos por Hohenberg y Kohn en 1964 ⁴¹:

1. Las propiedades del estado fundamental de un sistema de muchos electrones están determinadas de manera única por la densidad electrónica $n(\mathbf{r})$.
2. Existe un funcional universal $E[n]$ de la densidad, independiente del potencial externo, tal que la energía exacta del estado fundamental es el mínimo global de este funcional.

Estos teoremas sentaron las bases para la implementación práctica de la DFT a través de las ecuaciones de Kohn-Sham ⁴², que mapean el problema de muchos cuerpos interactuantes en un sistema no interactuante con la misma densidad del estado fundamental.

³⁹ Kieron Burke. "Perspective on density functional theory". En: *The Journal of chemical physics* 136.15 (2012), pág. 150901.

⁴⁰ Robert O Jones. *Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future*. Reviews of modern physics, 2015.

⁴¹ Pierre Hohenberg y Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas". En: *Physical review* 136.3B (1964), B864.

⁴² Walter Kohn y Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". En: *Physical review* 140.4A (1965), A1133.

1.6.2. Ventajas Computacionales: Una de las principales ventajas de la DFT es su eficiencia computacional. Para un sistema con N electrones, los métodos tradicionales basados en funciones de onda requieren resolver $3N$ variables (las coordenadas espaciales de cada electrón). En contraste, la DFT reduce esto a resolver solo tres variables (la densidad electrónica tridimensional), independientemente del número de electrones ⁴³. Matemáticamente, esto puede expresarse como:

$$\text{Complejidad (Función de onda)} \propto 3^N \quad \text{vs.} \quad \text{Complejidad (DFT)} \propto N$$

Esta reducción en la complejidad permite que la DFT maneje sistemas mucho más grandes, haciendo posible estudiar materiales complejos y nanoestructuras que serían intratables computacionalmente con métodos basados en funciones de onda.

1.6.3. Precisión y Limitaciones: La DFT ha demostrado ser notablemente precisa en la predicción de diversas propiedades de los materiales, incluidas las características estructurales, electrónicas y magnéticas ⁴⁴. Sin embargo, es importante señalar que la DFT es, en principio, una teoría exacta solo para el estado fundamental. La precisión de los cálculos de DFT depende críticamente de la elección del funcional de intercambio-corrección, que aproxima las interacciones electrón-electrón de la mecánica cuántica ⁴⁵.

Algunas limitaciones y desafíos de la DFT incluyen:

- **Estados Excitados:** La DFT estándar está diseñada para propiedades del estado fundamental y no puede acceder directamente a los estados excitados. Se ha desarrollado la DFT dependiente del tiempo (TDDFT) para abordar esta limitación ⁴⁶.
- **Correlaciones Fuertes:** Los funcionales tradicionales de DFT a menudo tienen dificultades con

⁴³ Richard M Martin. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.

⁴⁴ Axel D Becke. "Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics". En: *The Journal of chemical physics* 140.18 (2014), 18A301.

⁴⁵ John P Perdew, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple". En: *Physical review letters* 77.18 (1996), pág. 3865.

⁴⁶ Erich Runge y E. K. U. Gross. "Density-functional theory for time-dependent systems". En: *Physical Review Letters* 52.12 (1984), pág. 997.

sistemas que exhiben fuertes correlaciones electrónicas, como los óxidos de metales de transición ⁴⁷.

- **Interacciones de Van der Waals:** Muchos funcionales comunes no capturan con precisión las fuerzas de dispersión de largo alcance, aunque los desarrollos recientes han mejorado este aspecto ⁴⁸.
- **Problema del Band Gap:** La DFT tiende a subestimar las brechas de banda en semiconductores y aislantes, lo que ha llevado al desarrollo de funcionales más avanzados y métodos híbridos ⁴⁹.

⁴⁷ Vladimir I Anisimov, Jan Zaanen y Ole K Andersen. "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I". En: *Physical Review B* 44.3 (1991), pág. 943.

⁴⁸ Stefan Grimme et al. "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu". En: *The Journal of chemical physics* 132.15 (2010), pág. 154104.

⁴⁹ Jochen Heyd, Gustavo E Scuseria y Matthias Ernzerhof. "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential". En: *The Journal of chemical physics* 118.18 (2003), págs. 8207-8215.

Resultados: Desarrollo Teórico del Pseudo-Momento Angular (PAM) de los Fonones

2.1. Definición del pseudo-momento angular de los fonones (PAM)

En esta sección, realizamos descripción de las relaciones detrás del momento angular en los fonones, definido previamente en ⁴. Así entonces, el pseudo-momento angular de los fonones, \mathbf{J}^{ph} , se define matemáticamente como:

$$\mathbf{J}^{ph} = \sum_{lj} \mathbf{u}_{lj} \times \dot{\mathbf{u}}_{lj}. \quad (7)$$

En esta expresión $\mathbf{u}_{l\alpha}$ y $\dot{\mathbf{u}}_{lj}$ son los vectores de desplazamiento de átomo j en la celda unitaria l , multiplicado por la raíz cuadrada de la masa y su derivada temporal, respectivamente.

Para obtener una descripción cuántica de este observable, que es la relevante para este trabajo, es necesario aplicar el formalismo de segunda cuantización. Este procedimiento implica promover las coordenadas de desplazamiento a operadores cuánticos, expresarlos en términos de operadores de creación (a^\dagger) y aniquilación (a) de fonones, y finalmente calcular el valor de expectación en un estado de equilibrio térmico.

El desarrollo matemático completo, que parte de la Ecuación 7 y sigue el tratamiento fundamental propuesto por Zhang y Niu ⁴. Algunos de los pasos y procedimientos intermedios son presentados en el **Anexo 4**. Dicho anexo incluye pasos intermedios y justificaciones que no están explícitas en el trabajo original, con el fin de proporcionar al lector una derivación autocontenida y clara.

Tras este tratamiento, es posible alcanzar la expresión final para el valor esperado de la componente z del momento angular fonónico total:

$$\langle J_z^{ph} \rangle = \sum_{\nu, \mathbf{q}} l_{\mathbf{q}, \nu}^z \left[f(\omega_{\mathbf{q}, \nu}) + \frac{1}{2} \right] \quad (8)$$

donde los términos de la ecuación representan:

CAPÍTULO 2. RESULTADOS: DESARROLLO TEÓRICO DEL PSEUDO-MOMENTO ANGULAR (PAM) DE LOS FONONES

- $l_{\mathbf{q},\nu}^z$ es el momento angular fonónico intrínseco del modo (\mathbf{q}, ν) , una cantidad que depende únicamente de la polarización del fonón. Se calcula a partir del vector de polarización complejo $\epsilon_{\mathbf{q}\nu}$ como:

$$l_{\mathbf{q},\nu}^z = -i\hbar \sum_j (\epsilon_{j,\mathbf{q}\nu}^* \times \epsilon_{j,\mathbf{q}\nu})_z \quad (9)$$

donde la suma se realiza sobre todos los átomos j en la celda primitiva.

- $f(\omega_{\mathbf{q},\nu})$ es la función de distribución de Bose-Einstein, que describe la ocupación térmica promedio de un modo fonónico con frecuencia ω a una temperatura T :

$$f(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} \quad (10)$$

La Ecuación 8 es la base para todos los cálculos computacionales del momento angular fonónico realizados en este trabajo.

2.2. Comprobación del momento angular cero de un sistema de fonones trivial sin interacción espín-fonón

Para el sistema trivial de fonones $H = \frac{1}{2}p^T p + \frac{1}{2}u^T K u$, se tiene un problema de valores propios de la siguiente forma

$$D(\mathbf{k})\epsilon(\mathbf{k}, \sigma) = \omega_{\mathbf{k},\sigma}^2 \epsilon(\mathbf{k}, \sigma). \quad (11)$$

Es importante notar que $D(\mathbf{k})$ es una matriz hermítica, es decir, satisface $D^\dagger = D$. Entonces

$$\epsilon^\dagger(\mathbf{k}, \sigma)D(\mathbf{k}) = \omega_{\mathbf{k},\sigma}^2 \epsilon^\dagger(\mathbf{k}, \sigma). \quad (12)$$

De la ecuación 11, para el vector de onda $-\mathbf{k}$, se tiene

$$D(-\mathbf{k})\epsilon(-\mathbf{k}, \sigma) = \omega_{-\mathbf{k},\sigma}^2 \epsilon(-\mathbf{k}, \sigma),$$

entonces

CAPÍTULO 2. RESULTADOS: DESARROLLO TEÓRICO DEL PSEUDO-MOMENTO ANGULAR (PAM) DE LOS FONONES

$$\epsilon^T(-\mathbf{k}, \sigma) D^T(-\mathbf{k}) = \omega_{-\mathbf{k}, \sigma}^2 \epsilon^T(-\mathbf{k}, \sigma).$$

Ahora, se utiliza la propiedad de simetría inversa en la matriz dinámica $D(\mathbf{k})$. En la mayoría de los sistemas cristalinos, existe una simetría en el espacio recíproco que conecta \mathbf{k} con $-\mathbf{k}$, de modo que $D^T(-\mathbf{k}) = D^T(\mathbf{k})$, entonces

$$\epsilon^T(-\mathbf{k}, \sigma) D(\mathbf{k}) = \omega_{-\mathbf{k}, \sigma}^2 \epsilon^T(\mathbf{k}, \sigma). \quad (13)$$

De las ecuaciones 12 y 13, tenemos

$$\omega_{-\mathbf{k}, \sigma} = \omega_{\mathbf{k}, \sigma}, \quad (14)$$

$$\epsilon(-\mathbf{k}, \sigma) = \epsilon^*(\mathbf{k}, \sigma). \quad (15)$$

Entonces,

$$l_{-\mathbf{k}, \sigma}^z = \left(\epsilon_{-\mathbf{k}, \sigma}^\dagger M \epsilon_{-\mathbf{k}, \sigma} \right) \hbar = \left(\epsilon_{\mathbf{k}, \sigma}^T M \epsilon_{\mathbf{k}, \sigma}^* \right) \hbar = \left(\epsilon_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger M^T \epsilon_{\mathbf{k}, \sigma} \right) \hbar, \quad (16)$$

dado que la matriz M , que en este caso describe el momento angular, es antisimétrica, se cumple que $M^T = -M$, entonces

$$l_{-\mathbf{k}, \sigma}^z = -l_{\mathbf{k}, \sigma}^z. \quad (17)$$

Esto indica que el momento angular de los fonones cambia de signo cuando se invierte el vector de onda \mathbf{k} . Finalmente, $f(\omega_{\mathbf{k}, \sigma})$ es la función de ocupación para un modo de fonón a una frecuencia $\omega_{\mathbf{k}, \sigma}$, y satisface la relación $f(\omega_{-\mathbf{k}, \sigma}) = f(\omega_{\mathbf{k}, \sigma})$. Recordando la expresión general para el momento angular fonónico total de la Ecuación 8, dado que $l_{-\mathbf{k}, \sigma}^z = -l_{\mathbf{k}, \sigma}^z$, los términos se cancelan entre sí al sumar sobre todos los \mathbf{k} , resultando en:

$$J_z^{\text{ph}} = 0.$$

CAPÍTULO 2. RESULTADOS: DESARROLLO TEÓRICO DEL PSEUDO-MOMENTO ANGULAR (PAM) DE LOS FONONES

Este resultado indica que no hay flujo neto de momento angular en el sistema de fonones sin interacción espín-fonon ⁴.

2.3. Pseudo-momento angular del fonón en el límite clásico

La distribución de Bose-Einstein para fonones está dada por:

$$f(x) = \frac{1}{e^x - 1},$$

donde $x = \frac{\hbar\omega}{k_B T}$.

En el límite de altas temperaturas ($T \rightarrow \infty$), x es muy pequeño ($x \ll 1$), por lo que podemos expandir la función $f(x)$ en una serie de Taylor alrededor de $x = 0$:

$$f(x) = \frac{1}{x} - \frac{1}{2} + \frac{x}{12} + O(x^2), \quad (18)$$

donde $\frac{1}{x}$ es el término dominante en altas temperaturas, ya que x es pequeño.

Insertándolo en la ecuación del momento angular de los fonones en equilibrio $J_z^{\text{ph}} = \sum_{\sigma, \mathbf{k}} l_{\mathbf{k}, \sigma}^z [f(\omega_{\mathbf{k}, \sigma}) + \frac{1}{2}]$, tenemos

$$J_z^{\text{ph}}(T \rightarrow \infty) = \sum_{\sigma > 0, \mathbf{k}} \left[\left(\frac{k_B T}{\hbar\omega} + \frac{\hbar\omega}{12k_B T} \right) l_{\mathbf{k}, \sigma}^z \right]. \quad (19)$$

El término lineal a T ($\frac{k_B T}{\hbar\omega_{\mathbf{k}, \sigma}}$) es cero, esto es, $\sum_{\sigma > 0, \mathbf{k}} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger M \epsilon_{\mathbf{k}, \sigma}}{\omega_{\mathbf{k}, \sigma}} = 0$, y lo demostramos de la siguiente forma.

La relación de completitud para los modos normales de vibración en un sistema discreto se expresa como:

$$\sum_{\sigma} x_{\mathbf{k}, \sigma} \otimes \tilde{x}_{\mathbf{k}, \sigma}^T = I_{4n \times 4n}, \quad (20)$$

con $x_{\mathbf{k}} = \begin{pmatrix} \mu_{\mathbf{k}} \\ \epsilon_{\mathbf{k}} \end{pmatrix}$, $\tilde{x}_{\mathbf{k}}^T = \frac{1}{-2i\omega_{\mathbf{k}}} (\epsilon_{\mathbf{k}}^\dagger - \mu_{\mathbf{k}}^\dagger)$, donde $\mu_{\mathbf{k}, \sigma}$ representa las amplitudes asociadas a los momentos (o velocidades) de los átomos en el modo (\mathbf{k}, σ) y $\epsilon_{\mathbf{k}, \sigma}$ representa las amplitudes de desplazamiento

CAPÍTULO 2. RESULTADOS: DESARROLLO TEÓRICO DEL PSEUDO-MOMENTO ANGULAR (PAM) DE LOS FONONES

(vectores de polarización) en el mismo modo. Así, el bloque fuera de la es:

$$\sum_{\sigma} \epsilon_{\mathbf{k},\sigma} \otimes \tilde{\epsilon}_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} / (-2i\omega_{\mathbf{k},\sigma}) = O_{2n \times 2n}, \quad (21)$$

donde $\tilde{\epsilon}_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} = (\tilde{x}_{\mathbf{k},\sigma}^T)^{\dagger}$ es el conjugado hermítico de $\tilde{x}_{\mathbf{k},\sigma}^T$ y $O_{2n \times 2n}$ es una matriz de ceros. El hecho de que este bloque sea una matriz de ceros implica que las amplitudes de desplazamiento y sus duales están ortogonalmente relacionadas de tal manera que su suma sobre todos los modos resulta en cero. Entonces considerando un i y j arbitrarios, tenemos

$$\sum_{\sigma} \frac{\epsilon_i(\mathbf{k},\sigma)\epsilon_j^*(\mathbf{k},\sigma)}{\omega_{\mathbf{k},\sigma}} = 0. \quad (22)$$

Comenzamos con:

$$\sum_{\mathbf{k},\sigma < 0} \frac{\epsilon_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} M \epsilon_{\mathbf{k},\sigma}}{\omega_{\mathbf{k},\sigma}}. \quad (23)$$

Notamos que para cada \mathbf{k} y $\sigma < 0$, podemos escribir $\mathbf{k}' = -\mathbf{k}$ y $\sigma' = -\sigma$, donde $\sigma' > 0$. Entonces, la suma sobre $\sigma < 0$ se puede reescribir en términos de $\sigma' > 0$ de la siguiente forma

$$\sum_{\mathbf{k},\sigma < 0} \frac{\epsilon_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} M \epsilon_{\mathbf{k},\sigma}}{\omega_{\mathbf{k},\sigma}} = \sum_{\mathbf{k}',\sigma' > 0} \frac{\epsilon_{-\mathbf{k}',-\sigma'}^{\dagger} M \epsilon_{-\mathbf{k}',-\sigma'}}{\omega_{-\mathbf{k}',-\sigma'}}. \quad (24)$$

Las frecuencias cumplen $\omega_{-\mathbf{k}',-\sigma'} = -\omega_{\mathbf{k}',\sigma'}$ y los vectores de polarización satisfacen $\epsilon_{-\mathbf{k}',-\sigma'} = \epsilon_{\mathbf{k}',\sigma'}^*$. Por lo tanto:

$$\sum_{\mathbf{k}',\sigma' > 0} \frac{\epsilon_{-\mathbf{k}',-\sigma'}^{\dagger} M \epsilon_{-\mathbf{k}',-\sigma'}}{\omega_{-\mathbf{k}',-\sigma'}} = \sum_{\mathbf{k}',\sigma' > 0} \frac{(\epsilon_{\mathbf{k}',\sigma'}^*)^{\dagger} M \epsilon_{\mathbf{k}',\sigma'}}{-\omega_{\mathbf{k}',\sigma'}} = \sum_{\mathbf{k}',\sigma' > 0} \frac{\epsilon_{\mathbf{k}',\sigma'}^T M \epsilon_{\mathbf{k}',\sigma'}^*}{-\omega_{\mathbf{k}',\sigma'}} = \sum_{\mathbf{k},\sigma > 0} \frac{\epsilon_{\mathbf{k},\sigma}^{\dagger} M \epsilon_{\mathbf{k},\sigma}}{\omega_{\mathbf{k},\sigma}}. \quad (25)$$

Entonces

CAPÍTULO 2. RESULTADOS: DESARROLLO TEÓRICO DEL PSEUDO-MOMENTO ANGULAR (PAM) DE LOS FONONES

$$\sum_{\mathbf{k}, \sigma > 0} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger M \varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma}}{\omega_{\mathbf{k}, \sigma}} = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{k}, \sigma} \frac{\varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger M \varepsilon_{\mathbf{k}, \sigma}}{\omega_{\mathbf{k}, \sigma}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, \sigma \\ j, i}} \frac{\varepsilon_j^*(\mathbf{k}, \sigma) M_{ji} \varepsilon_i(\mathbf{k}, \sigma)}{\omega_{\mathbf{k}, \sigma}} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{\mathbf{k}, i \\ j, i}} M_{ji} \sum_{\sigma} \frac{\varepsilon_j^*(\mathbf{k}, \sigma) \varepsilon_i(\mathbf{k}, \sigma)}{\omega_{\mathbf{k}, \sigma}} = 0. \quad (26)$$

Por lo tanto, a altas temperaturas, el momento angular total fonónico es proporcional a $1/T$ y tiende a cero

$$J_z^{ph}(T \rightarrow \infty) = \sum_{\sigma > 0, \mathbf{k}} \frac{\hbar \omega_{\mathbf{k}, \sigma}}{12 k_B T} l_{\mathbf{k}, \sigma}^z \rightarrow 0 \quad (27)$$

De modo que es posible concluir que el momento angular del fonón sólo es relevante en sistemas cuánticos de baja temperatura ⁴.

La validez de esta aproximación depende de la frecuencia del fonón. Se puede definir una temperatura característica para cada modo, $\Theta(\omega) = \hbar \omega / k_B$. La condición $T \gg \Theta(\omega)$ debe cumplirse. Para fonones ópticos en $TaSi_2$, las frecuencias pueden alcanzar hasta $\approx 400 \text{ cm}^{-1}$ ($\approx 12 \text{ THz}$). Esto corresponde a una energía de $\approx 50 \text{ meV}$ y una temperatura característica de $\Theta \approx 580 \text{ K}$. Por lo tanto, en este contexto, altas temperaturas se refieren a temperaturas significativamente por encima de los 580 K para poder considerar que todo el espectro fonónico se encuentra en el límite clásico. Para los modos acústicos de baja frecuencia, este límite se alcanza a temperaturas mucho más bajas.

2.4. Implementación Computacional del Momento Angular Fonónico

Las secciones anteriores han establecido el marco teórico para el pseudo-momento angular de los fonones (PAM). En esta sección, se detalla cómo estas formulaciones teóricas se traducen en una implementación computacional concreta dentro del código ‘phonopy’, específicamente en el módulo ‘phonopy/phonon/pam.py’. El objetivo es demostrar que el cálculo realizado por el código es una representación directa y precisa de la teoría.

El punto de partida es el momento angular de un modo fonónico individual (\mathbf{q}, ν) , donde \mathbf{q} es el vector de onda y ν es el índice de la banda. A partir de la derivación que conduce a la Ecuación 8, el valor esperado del PAM para un modo específico, $l_{\mathbf{q}, \nu}$, se define en términos de su vector propio de polarización $\varepsilon_{\mathbf{q}, \nu}$. El vector $\varepsilon_{\mathbf{q}, \nu}$ es una entidad de $3N_p$ -dimensiones, donde N_p es el número de átomos en la celda primitiva,

CAPÍTULO 2. RESULTADOS: DESARROLLO TEÓRICO DEL PSEUDO-MOMENTO ANGULAR (PAM) DE LOS FONONES

y puede ser descompuesto en los desplazamientos tridimensionales de cada átomo j como $\epsilon_{j,\mathbf{q}\nu}$.

La componente cartesiana α del PAM para este modo es:

$$l_{\mathbf{q},\nu}^{\alpha} = \hbar \sum_{j=1}^{N_p} \text{Im} (\epsilon_{j,\mathbf{q}\nu}^* \times \epsilon_{j,\mathbf{q}\nu})_{\alpha} \quad (28)$$

donde la suma se realiza sobre todos los átomos j en la celda primitiva. Expandiendo el producto vectorial, obtenemos las tres componentes cartesianas:

$$l_{\mathbf{q},\nu}^x = \hbar \sum_j (\epsilon_{j,y,\mathbf{q}\nu}^* \epsilon_{j,z,\mathbf{q}\nu} - \epsilon_{j,z,\mathbf{q}\nu}^* \epsilon_{j,y,\mathbf{q}\nu}) = 2\hbar \sum_j \text{Im} (\epsilon_{j,y,\mathbf{q}\nu}^* \epsilon_{j,z,\mathbf{q}\nu}) \quad (29)$$

$$l_{\mathbf{q},\nu}^y = \hbar \sum_j (\epsilon_{j,z,\mathbf{q}\nu}^* \epsilon_{j,x,\mathbf{q}\nu} - \epsilon_{j,x,\mathbf{q}\nu}^* \epsilon_{j,z,\mathbf{q}\nu}) = 2\hbar \sum_j \text{Im} (\epsilon_{j,z,\mathbf{q}\nu}^* \epsilon_{j,x,\mathbf{q}\nu}) \quad (30)$$

$$l_{\mathbf{q},\nu}^z = \hbar \sum_j (\epsilon_{j,x,\mathbf{q}\nu}^* \epsilon_{j,y,\mathbf{q}\nu} - \epsilon_{j,y,\mathbf{q}\nu}^* \epsilon_{j,x,\mathbf{q}\nu}) = 2\hbar \sum_j \text{Im} (\epsilon_{j,x,\mathbf{q}\nu}^* \epsilon_{j,y,\mathbf{q}\nu}) \quad (31)$$

Estas tres ecuaciones son la base directa para la implementación computacional.

Resultados: Implementación Computacional en la Librería

PHONOPY

El presente capítulo detalla el diseño y la implementación computacional del Momento Angular Fonónico (PAM, por sus siglas en inglés, *Phonon Angular Momentum*) como una extensión del software de código abierto PHONOPY. Se inicia con una descripción exhaustiva de la arquitectura de PHONOPY, sentando las bases para justificar las decisiones de diseño adoptadas en la extensión. Posteriormente, se desglosan los algoritmos y estructuras de datos desarrollados para el cálculo del PAM y su densidad de estados asociada (PAM-DOS). La validación del código y su integración con la interfaz de línea de comandos de PHONOPY son también abordadas, proveyendo un panorama completo del trabajo computacional que sustenta los resultados teóricos de esta tesis.

3.1. PHONOPY: Fundamentos y Arquitectura

Para llevar a cabo la investigación de los fonones quirales y el cálculo del Momento Angular Fonónico, es imperativo seleccionar una plataforma de software que no solo sea robusta y validada por la comunidad científica, sino que también ofrezca la flexibilidad necesaria para su extensión. PHONOPY, un paquete de código abierto para el cálculo de fonones⁵⁰, emerge como la elección idónea debido a su arquitectura modular, su amplia adopción y su interfaz de programación de aplicaciones (API) en PYTHON, que facilita la integración de nuevas funcionalidades. Esta sección se dedica a desglosar los fundamentos de PHONOPY, su historia, su arquitectura interna y el flujo de trabajo estándar, estableciendo así el contexto sobre el cual se construyó la implementación del PAM.

3.1.1. Introducción a PHONOPY: PHONOPY es un software de post-procesamiento diseñado para calcular propiedades de fonones a partir de las fuerzas atómicas obtenidas de un calculador de primeros

⁵⁰ Atsushi Togo. "First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py". En: *Journal of the Physical Society of Japan* 92.1 (2023), pág. 012001.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

principios o de un potencial de campo de fuerzas. Su desarrollo, liderado por Atsushi Togo, comenzó como una evolución del código *fropho*, con el objetivo de proporcionar una herramienta más general, flexible y fácil de usar para la comunidad de la ciencia de materiales y la física del estado sólido.

Desde su concepción, PHONOPY se ha posicionado como un actor central en el ecosistema de software para la dinámica de redes. Su principal ventaja competitiva radica en su enfoque agnóstico respecto al calculador de fuerzas. Mientras que muchos paquetes de primeros principios como VASP, Quantum ESPRESSO o ABINIT incluyen sus propios módulos para el cálculo de fonones (principalmente mediante la Teoría de Perturbaciones de Densidad Funcional, DFPT), PHONOPY adopta el método de supercelda y desplazamientos finitos, lo que le permite interactuar con prácticamente cualquier código capaz de calcular las fuerzas sobre los átomos en una estructura periódica. Esta versatilidad se ve reflejada en la extensa lista de interfaces que mantiene, incluyendo VASP, Quantum ESPRESSO, ABINIT, CRYSTAL, SIESTA, entre otros.

Las ventajas de PHONOPY sobre otras implementaciones pueden resumirse en los siguientes puntos:

- **Modularidad y Extensibilidad:** Su base en Python y su API bien definida permiten la extensión de sus capacidades, como se demuestra en esta tesis con la implementación del PAM.
- **Generalidad:** Al desacoplar el cálculo de fuerzas de la construcción de la matriz dinámica, PHONOPY no está limitado a las aproximaciones de un único paquete de software (e.g., tipo de funcional, base de pseudopotenciales).
- **Soporte a la Comunidad y Validación:** Es un software ampliamente utilizado y validado, con una comunidad de usuarios activa y una documentación robusta. Sus resultados han sido contrastados en innumerables publicaciones científicas.
- **Manejo de Simetría:** Integra la librería *spglib* (⁵¹) para un manejo riguroso de la simetría cristalográfica, lo que es crucial para reducir el coste computacional y asegurar la correcta degeneración de los modos fonónicos.

Para el propósito de esta tesis, la característica más relevante es su extensibilidad. La implementación

⁵¹ Atsushi Togo. "First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py". En: *J. Phys. Soc. Jpn.* 92.1 (2023), pág. 012001. DOI: 10.7566/JPSJ.92.012001.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

del PAM requirió un acceso profundo a las estructuras de datos internas que manejan los eigenvectores y eigenvalores fonónicos, algo que la arquitectura de PHONOPY facilita de manera natural.

3.1.2. Arquitectura del Software: La arquitectura de PHONOPY está diseñada en torno a una separación clara de responsabilidades, lo que le confiere su carácter modular.

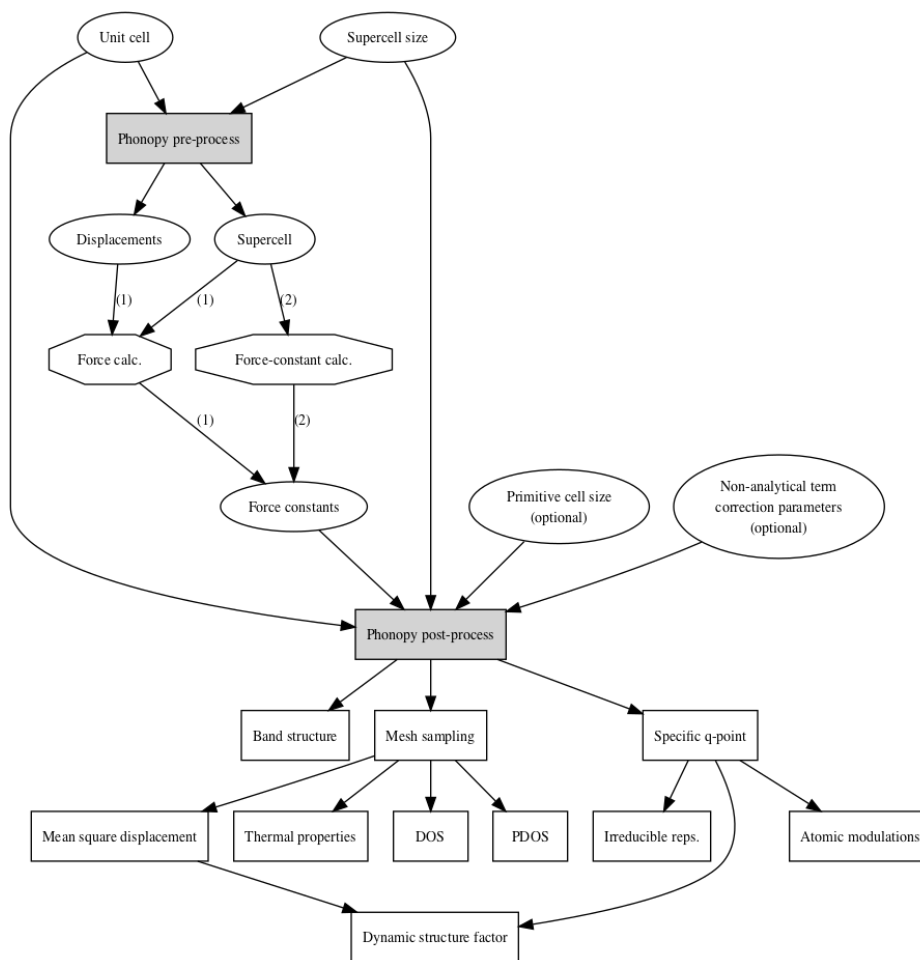
El flujo de datos típico en un cálculo de PHONOPY, por ejemplo con VASP, sigue un pipeline bien definido, como se muestra en la figura 5.

1. **Entrada del Usuario:** El proceso se inicia con una estructura de celda unitaria (e.g., 'POSCAR') y un archivo de configuración de PHONOPY (e.g., 'phonopy.conf' o parámetros de línea de comandos) que especifica la matriz de supercelda y otros parámetros de cálculo.
2. **Generación de Desplazamientos:** PHONOPY utiliza la simetría del cristal para generar un conjunto mínimo de desplazamientos atómicos en una supercelda. Estos desplazamientos se guardan en archivos de estructura (e.g., 'POSCAR-001', 'POSCAR-002', ...) y la información de los desplazamientos se almacena en el archivo 'phonopy_disp.yaml'.
3. **Cálculo de Fuerzas (Externo):** El usuario ejecuta un cálculo de fuerzas para cada una de las superceldas con desplazamientos utilizando un software externo (e.g., VASP). Este es el paso computacionalmente más costoso.
4. **Recolección de Fuerzas:** PHONOPY recolecta las fuerzas de los archivos de salida del calculador (e.g., 'vasprun.xml') y las asocia con sus desplazamientos correspondientes, generando un conjunto de datos de fuerzas-desplazamientos ('FORCE_SETS').
5. **Cálculo de Constantes de Fuerza:** A partir del conjunto de datos de fuerzas-desplazamientos, se calculan las constantes de fuerza de segundo orden ($\Phi_{\alpha\beta}(ij)$) mediante un ajuste por mínimos cuadrados (pseudo-inversa).
6. **Construcción de la Matriz Dinámica:** Con las constantes de fuerza, PHONOPY construye la matriz dinámica para cualquier vector de onda q del espacio recíproco.
7. **Post-procesamiento:** Finalmente, se diagonaliza la matriz dinámica para obtener las frecuencias y eigenvectores de los fonones, que se utilizan para calcular diversas propiedades como la

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

estructura de bandas, la densidad de estados (DOS) o las propiedades térmicas.

Figura 5. **Flujo de datos y procesos en un cálculo típico con PHONOPY.**



Fuente: "First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py"⁵².

El núcleo de PHONOPY está implementado en Python, con partes críticas para el rendimiento escritas en C y accesibles a través de la API de CPython.

La clase principal, 'phonopy.api_phonopy.Phonopy', actúa como el orquestador central, gestionando las diferentes etapas del cálculo y almacenando los resultados en sus atributos.

3.1.3. Cálculo de Propiedades Fonónicas Estándar: El objetivo fundamental de PHONOPY es resolver la ecuación de movimiento de la red cristalina en la aproximación armónica. El objeto central de este cálculo es la matriz dinámica, $D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, j_1, j_2)$, que se define como la transformada de Fourier de las constantes de fuerza:

$$D_{\alpha\beta}(\mathbf{q}, j_1, j_2) = \frac{1}{\sqrt{m_{j_1} m_{j_2}}} \sum_{l_2} \Phi_{\alpha\beta}(0j_1, l_2j_2) e^{i\mathbf{q} \cdot (\mathbf{r}(l_2j_2) - \mathbf{r}(0j_1))} \quad (32)$$

donde m_j es la masa del átomo j , $\Phi_{\alpha\beta}(0j_1, l_2j_2)$ es la constante de fuerza entre el átomo j_1 en la celda de origen (0) y el átomo j_2 en la celda l_2 , y $\mathbf{r}(l_j)$ es el vector de posición del átomo.

El proceso interno para calcular propiedades estándar sigue el flujo de trabajo ilustrado en la Figura 6. PHONOPY primero calcula las constantes de fuerza Φ a partir de los datos en el archivo 'FORCE_SETS'. Luego, para un \mathbf{q} dado, construye la matriz dinámica $D(\mathbf{q})$ usando la Ecuación 32. La diagonalización de esta matriz hermitiana:

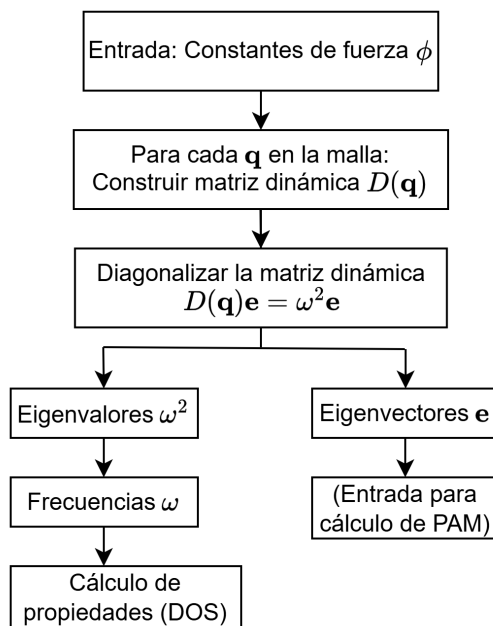
$$D(\mathbf{q})\mathbf{e}_{\mathbf{q},\nu} = \omega_{\mathbf{q},\nu}^2 \mathbf{e}_{\mathbf{q},\nu} \quad (33)$$

proporciona los eigenvalores $\omega_{\mathbf{q},\nu}^2$ (el cuadrado de las frecuencias fonónicas) y los eigenvectores complejos $\mathbf{e}_{\mathbf{q},\nu}$. Estos últimos son cruciales para el cálculo del PAM, ya que contienen la información de fase relativa de las vibraciones atómicas.

A partir de las frecuencias $\omega_{\mathbf{q},\nu}$ obtenidas en una malla de puntos \mathbf{q} en la zona de Brillouin, se puede calcular la densidad de estados fonónicos (DOS) convencional, $g(\omega)$. PHONOPY implementa dos métodos principales para esto: el método de ensanchamiento Gaussiano (*smearing*) y el método de los tetraedros. El primero convoluciona cada modo fonónico con una función Gaussiana, mientras que el segundo, más preciso, realiza una interpolación lineal de las frecuencias dentro de tetraedros que teselan la zona de Brillouin. La extensión a PAM-DOS, que se detallará en la sección 3.4, se basa en modificar este proceso de cálculo de DOS para incorporar la información del momento angular.

3.1.4. Formato de Datos y Estructuras: La interoperabilidad de PHONOPY se basa en un conjunto bien definido de formatos de archivo y estructuras de datos internas. Un aspecto fundamental para la implementación del PAM es la representación de los eigenvectores fonónicos complejos, cuya

Figura 6. **Diagrama de flujo detallado del proceso de cálculo armónico dentro de PHONOPY.**



Fuente: Elaboración propia.

información de fase es crucial para el cálculo. Una descripción detallada de los formatos de archivo más relevantes para esta tesis, incluyendo la Tabla 8, se presenta en el Anexo 5.0.1.

3.2. Diseño de la Extensión PAM:

La extensión de un software científico consolidado como PHONOPY exige un diseño cuidadoso que respete su arquitectura existente, garantice la robustez de los nuevos cálculos y mantenga la coherencia con sus patrones de uso. El objetivo principal del diseño fue integrar el cálculo del Momento Angular Fonónico (PAM) y la Densidad de Estados asociada (PAM-DOS) de una manera que se percibiera como una capacidad nativa del programa, en lugar de un añadido inconexo. Para ello, se adoptó una estrategia de mínima intrusión, favoreciendo la creación de nuevos módulos y la herencia de clases existentes sobre la modificación extensiva del código base. Este enfoque no solo preserva la estabilidad del software original, sino que también facilita el mantenimiento y la futura expansión de las funcionalidades aquí

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

implementadas. En esta sección, se detallan los requisitos que guiaron el desarrollo, las decisiones de diseño fundamentales que se tomaron y la estructura modular resultante.

3.2.1. Análisis de Requisitos: Antes de escribir una sola línea de código, se llevó a cabo un análisis exhaustivo de los requisitos funcionales y no funcionales que la nueva extensión debía cumplir. Estos requisitos se derivaron tanto de las necesidades teóricas del proyecto de investigación como de las mejores prácticas en el desarrollo de software científico.

Requisitos Funcionales: Los requisitos funcionales definen las capacidades específicas que la extensión debe proporcionar al usuario y al sistema:

- **Cálculo del Momento Angular Fonónico:** El sistema debe ser capaz de calcular el vector del PAM, $I(\mathbf{q}, \nu)$, para cada modo fonónico (\mathbf{q}, ν) a partir de los eigenvectores complejos y las frecuencias obtenidas de PHONOPY. Esto incluye la capacidad de incorporar efectos de la temperatura a través del factor de ocupación de Bose-Einstein.
- **Cálculo de la Densidad de Estados Resuelta en PAM (PAM-DOS):** Se debe implementar una nueva forma de Densidad de Estados que separe las contribuciones de los fonones con PAM positivo ($l_z > 0$) de aquellos con PAM negativo ($l_z < 0$) para cada eje cartesiano. Esta PAM-DOS debe poder ser calculada utilizando los métodos ya existentes en PHONOPY (ensanchamiento Gaussiano y método de los tetraedros) para asegurar la consistencia.
- **Integración con la Línea de Comandos (CLI):** Las nuevas funcionalidades deben ser accesibles a través de la interfaz de línea de comandos de PHONOPY (específicamente, 'phonopy-load'), con nuevos parámetros que permitan al usuario activar el cálculo del PAM-DOS, especificar la temperatura y controlar otros parámetros relevantes.
- **Visualización de Resultados:** Se debe proporcionar una herramienta para visualizar los resultados. Esto incluye:
 1. Un gráfico de la PAM-DOS que muestre las contribuciones positivas y negativas de forma clara, por ejemplo, en lados opuestos de un eje.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

2. Una visualización de la estructura de bandas de fonones donde el color de las bandas presente la magnitud y el signo del PAM (proyección del PAM).

- **Generación de Archivos de Salida:** Los resultados numéricos, tanto del PAM-DOS como de la proyección del PAM en las bandas, deben poder guardarse en archivos de texto para su posterior análisis y graficación con herramientas externas.

Requisitos No Funcionales: Estos requisitos definen las cualidades del sistema y las restricciones bajo las cuales debe operar:

- **Integración Arquitectónica:** La nueva funcionalidad debe integrarse de forma natural en la arquitectura de PHONOPY. Esto implica que la clase principal 'Phonopy' debe ser el punto de entrada para acceder a los nuevos cálculos, y las nuevas clases deben heredar de las clases base de PHONOPY siempre que sea posible para maximizar la reutilización de código.
- **Reutilización de Código:** El diseño debe evitar la duplicación de funcionalidades ya existentes. Por ejemplo, los métodos para el cálculo de DOS (tetraedros, smearing) y la infraestructura para el manejo de mallas de puntos q deben ser reutilizados, no reinventados.
- **Mantenibilidad y Modularidad:** El código de la extensión debe estar encapsulado en módulos bien definidos, separando la lógica del cálculo del PAM, el cálculo del PAM-DOS y la visualización. Esto facilita la depuración, el mantenimiento y futuras mejoras.
- **Compatibilidad hacia Atrás:** La adición de las nuevas funcionalidades no debe alterar el comportamiento existente de PHONOPY. Los usuarios que no utilicen los nuevos parámetros no deben experimentar ningún cambio en los resultados o en el flujo de trabajo.
- **Rendimiento:** Si bien la precisión es la prioridad, el diseño no debe impedir optimizaciones de rendimiento. El uso de operaciones vectorizadas de NumPy debe ser priorizado sobre bucles explícitos en Python para los cálculos numéricamente intensivos.

3.2.2. Decisiones de Diseño: Basados en el análisis de requisitos, se tomaron varias decisiones estratégicas de diseño para guiar la implementación. Estas decisiones buscaron un equilibrio entre la

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

eficiencia del desarrollo, la robustez del código y la elegancia de la integración.

Una de las decisiones más importantes fue cómo estructurar la nueva funcionalidad de PAM-DOS dentro del código existente. Se evaluaron dos patrones de diseño de software principales: la herencia y la composición.

- **Herencia para PAM-DOS:** PHONOPY ya posee una jerarquía de clases para el cálculo de la densidad de estados, con una clase base 'Dos' y una clase derivada 'TotalDos' (ver archivo 'phonopy/phonon/dos.py'). La funcionalidad requerida para la PAM-DOS es conceptualmente una especialización de la DOS total: en lugar de sumar todos los estados, los clasifica y los suma por separado según el signo del PAM. Por lo tanto, se optó por implementar 'PAMDos' como una nueva clase que hereda de la clase base 'Dos'. Esta decisión de diseño (ver figura 7) ofrece ventajas significativas:

1. **Reutilización de Código:** Se heredan directamente los métodos para configurar el rango de frecuencias, inicializar la malla de cálculo y aplicar los métodos de ensanchamiento o de tetraedros.
2. **Polimorfismo:** La nueva clase 'PAMDos' puede ser tratada como cualquier otro objeto de tipo 'Dos' en el resto del código de PHONOPY, asegurando una integración fluida.
3. **Consistencia:** La interfaz de la nueva clase es consistente con las clases de DOS existentes, lo que facilita su uso para desarrolladores familiarizados con el código de PHONOPY.

La implementación específica consistió en sobrecargar el método 'run' de la clase base para incluir el cálculo del PAM antes de proceder con el cálculo de la DOS, y adaptar los métodos de cálculo para manejar las contribuciones positivas y negativas por separado.

- **Módulo Independiente para el Cálculo del PAM:** A diferencia de la PAM-DOS, el cálculo del PAM en sí mismo no es una especialización de una funcionalidad existente en PHONOPY. Es un cálculo nuevo que toma frecuencias y eigenvectores como entrada. Por lo tanto, en lugar de integrarlo forzosamente en una clase existente, se decidió encapsular esta lógica en un nuevo módulo independiente: 'phonopy/phonon/pam.py'. Este módulo contiene funciones puras que realizan el cálculo matemático, siguiendo un patrón más funcional que orientado a objetos. Esta decisión promueve una alta cohesión (el módulo hace una sola cosa: calcular el PAM) y un bajo acoplamiento

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

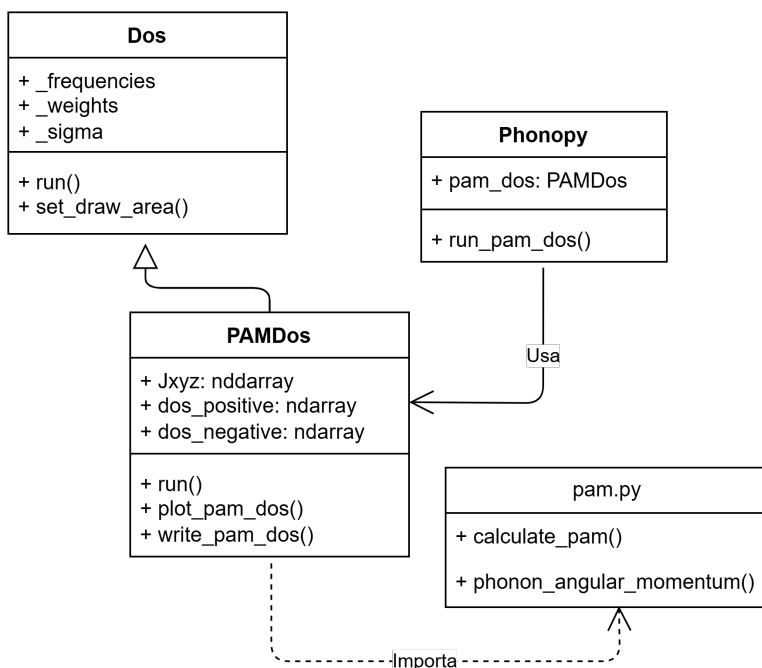
(no depende fuertemente de la estructura interna de otras clases de PHONOPY, solo de sus datos de entrada).

Para la integración a nivel de la API, se modificó la clase principal 'Phonopy' ('phonopy/api_phonopy.py') para que actúe como una "fábrica" de los nuevos objetos de cálculo. Se añadieron:

- Un método 'run_pam_dos()' para orquestar la ejecución del cálculo de la PAM-DOS.
- Una propiedad '@property def pam_dos(self)' que devuelve una instancia de la clase 'PAMDos', inicializada con los datos necesarios de la malla de cálculo.

Este enfoque mantiene la clase 'Phonopy' como el punto de entrada central y coherente para todas las funcionalidades, tal como esperan los usuarios de la API.

Figura 7. **Diagrama de clases UML simplificado.**



Muestra la relación de herencia entre la clase base `Dos` de PHONOPY y la nueva clase `PAMDos`. Fuente: Elaboración propia.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

3.2.3. Estructura de Módulos: La implementación se organizó en varios módulos, cada uno con una responsabilidad clara, para asegurar la modularidad y la mantenibilidad del código.

‘pam.py’ (Nuevo módulo) Contiene la lógica fundamental para el cálculo del vector del Momento Angular Fonónico. La función principal, ‘phonon_angular_momentum’, toma como entrada las frecuencias y los eigenvectores complejos y devuelve el PAM. Este módulo es autocontenido y no tiene dependencias con otras partes de PHONOPY, solo con NumPy.

‘dos.py’ (Módulo modificado) Este módulo existente de PHONOPY, que contiene las clases para el cálculo de la densidad de estados, fue extendido para incluir la nueva clase ‘PAMDos’. Esta clase hereda de ‘Dos’ y utiliza las funciones del módulo ‘pam.py’ para realizar sus cálculos. Contiene la lógica para separar los modos fonónicos por el signo de su PAM y ponderar sus contribuciones a la DOS.

‘api_phonopy.py’ (Módulo modificado) Es el corazón de la API de PHONOPY. Fue modificado para exponer la nueva funcionalidad. Se añadieron los métodos ‘run_pam_dos()’ y ‘plot_pam_dos()’, y la propiedad ‘pam_dos’ para dar acceso a la nueva clase. Este módulo actúa como el pegamento que conecta la nueva lógica de cálculo con el resto del sistema.

‘cui/settings.py’ (Módulo modificado) Este módulo gestiona la configuración de la línea de comandos. Se extendió para reconocer los nuevos parámetros como ‘-pamdos’, ‘-pam-bands’, ‘-pam-temperature’ y ‘-int-pamdos’, y para configurar el objeto ‘PhonopySettings’ en consecuencia.

‘cui/phonopy_script.py’ (Módulo modificado) Este script es el punto de entrada principal para el comando ‘phonopy-load’. Se modificó su lógica para invocar los nuevos métodos de la clase ‘Phonopy’ cuando los flags correspondientes son detectados en los argumentos de la línea de comandos.

Esta organización modular asegura que cada componente tenga un propósito bien definido, facilitando las pruebas, la depuración y futuras extensiones, al tiempo que se integra de manera coherente con la filosofía de diseño de PHONOPY.

3.3. Implementación del Módulo `pam.py`

El módulo `pam.py` constituye el núcleo central de la presente contribución computacional. Su finalidad es la traducción del formalismo teórico del Momento Angular Fonónico (PAM) a un conjunto de ruti-

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

nas numéricamente eficientes y estables, integradas dentro del ecosistema de PHONOPY. Este módulo encapsula la lógica fundamental para el cálculo del PAM a partir de los eigenvectores y eigenvalores fonónicos, el manejo de su dependencia con la temperatura, y la estructuración de los datos para su posterior análisis y visualización. El diseño del módulo prioriza la claridad algorítmica, la eficiencia computacional mediante el uso de operaciones vectorizadas de NumPy, y la modularidad para facilitar futuras extensiones.

A continuación, se desglosa en detalle la arquitectura e implementación de cada componente funcional de este módulo.

3.3.1. Función `phonon_angular_momentum` La función `phonon_angular_momentum` es la implementación directa del cálculo del PAM para un conjunto de modos fonónicos. Esta función recibe como entrada las frecuencias de los fonones y sus correspondientes eigenvectores complejos, y retorna un tensor tridimensional que contiene las componentes cartesianas del PAM para cada modo.

Fundamento Teórico: El momento angular de un modo fonónico ν en el punto \mathbf{q} del espacio recíproco, $I_{\mathbf{q}\nu}$, se define como la suma de las contribuciones de momento angular de todos los átomos en la celda primitiva. Siguiendo el formalismo establecido por Zhang y Niu (2014), la componente cartésiana α del momento angular del modo se expresa como se vio en las ecuaciones 29, 30 y 31.

La implementación numérica de esta fórmula se diseñó para ser computacionalmente eficiente mediante la vectorización de operaciones sobre arreglos de NumPy, evitando bucles explícitos en Python. El algoritmo detallado, incluyendo su diagrama de flujo (Figura 25) y el pseudocódigo correspondiente (Listing 5.1), se presenta en el Anexo 5.0.2. Adicionalmente, se desarrollaron funciones auxiliares para gestionar la lectura de datos de PHONOPY y la escritura de resultados; estas se describen en el Anexo 5.0.3.

3.3.2. Consideraciones Numéricas: La implementación de un formalismo físico en un entorno computacional requiere una cuidadosa consideración de aspectos numéricos para garantizar la precisión, estabilidad y eficiencia del cálculo.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

Precisión Numérica y Estabilidad: Para asegurar la máxima fidelidad con los resultados teóricos, todas las operaciones de punto flotante se realizan utilizando el tipo de dato `numpy.float64` para las cantidades reales y `numpy.complex128` para las cantidades complejas. Esta doble precisión es el estándar en la computación científica y es suficiente para mitigar errores de redondeo en la mayoría de los cálculos fonónicos, incluso para sistemas con simetrías complejas o degeneraciones cercanas.

Un punto crítico de estabilidad numérica surge en el tratamiento de modos de muy baja frecuencia (modos acústicos en $q = 0$ o modos blandos). Aunque la Ecuación 29 no depende explícitamente de la frecuencia, el factor de ocupación de Bose-Einstein sí lo hace (ver Sección 3.3.3). La implementación actual maneja estos casos en el cálculo del factor térmico, pero el cálculo intrínseco del PAM es robusto frente a frecuencias nulas.

Optimizaciones de Rendimiento: La principal optimización implementada es la **vectorización** completa del algoritmo. En lugar de utilizar bucles explícitos en Python para iterar sobre cada punto q , cada banda o cada átomo, se aprovecha la capacidad de NumPy para realizar operaciones elemento a elemento sobre arreglos multidimensionales. Como se observa en el pseudocódigo 5.1, las operaciones de extracción de componentes, multiplicación compleja, conjugación y suma se realizan en una sola línea de código para todo el conjunto de datos.

Esta estrategia de diseño reduce drásticamente la sobrecarga del intérprete de Python, delegando los bucles intensivos a las rutinas subyacentes de NumPy, que están precompiladas en C o Fortran y altamente optimizadas. La complejidad computacional del algoritmo, como se detalla en la Tabla 2, es lineal con respecto al tamaño del problema, lo que lo hace escalable a sistemas grandes y mallas de puntos q densas.

Tabla 2. **Análisis de la complejidad computacional del cálculo del PAM.**

Parámetro	Símbolo
Número de puntos q	N_q
Número de bandas (modos)	N_b
Número de átomos en la celda	N_a
Operación	Complejidad
Cálculo del producto $e_\beta^* e_\gamma$	$O(N_q \cdot N_b \cdot N_a)$
Suma sobre los átomos	$O(N_q \cdot N_b \cdot N_a)$
Aplicación del factor térmico	$O(N_q \cdot N_b)$
Complejidad Total	$O(N_q \cdot N_b \cdot N_a)$

Fuente: Elaboración propia.

3.3.3. Tratamiento de la Temperatura: El momento angular fonónico, $l_{q\nu}$, es una propiedad intrínseca de un modo fonónico. Sin embargo, para obtener una cantidad físicamente observable o comparable con experimentos, es necesario considerar su valor esperado en un ensamble térmico. Este valor depende de la población promedio de fonones en el modo (q, ν) , la cual está determinada por la temperatura T .

El Factor de Ocupación de Bose-Einstein: La población de un modo fonónico a una temperatura T se describe por la distribución de Bose-Einstein. La implementación en `pam.py` no solo considera la población térmica, sino también la contribución de la energía del punto cero del oscilador armónico cuántico. El factor multiplicativo total, que representa el valor de expectación del hamiltoniano del modo, $\langle \hat{a}^\dagger \hat{a} + 1/2 \rangle$, es:

$$n'_B(\omega, T) = n_B(\omega, T) + \frac{1}{2} = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1} + \frac{1}{2} \quad (34)$$

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

donde \hbar es la constante de Planck reducida y k_B es la constante de Boltzmann. Este factor adimensional se multiplica por el PAM intrínseco para obtener el valor térmicamente ponderado. El código implementa esta fórmula directamente, como se muestra en el extracto de `phonon_angular_momentum`:

```
if temp == 0.0:
    nbose = 0.5
else:
    nbose = 0.5 + 1.0 / (np.exp(freq * THZ_TO_EV / (KB * temp)) - 1.0)
```

Se utilizan las constantes `THZ_TO_EV` y `KB` para asegurar la consistencia de unidades, convirtiendo la frecuencia de THz a eV y utilizando k_B en unidades de eV/K.

Casos Límite La implementación maneja correctamente los casos límite físicos:

- **Límite de $T \rightarrow 0$ K:** Cuando la temperatura es cero, la función evita la división por cero y la evaluación de $\exp(\infty)$ asignando directamente `nbose = 0.5`. Esto corresponde físicamente a la contribución del momento angular del punto cero, una consecuencia puramente cuántica.
- **Límite de Altas Temperaturas ($k_B T \gg \hbar\omega$):** En este régimen, la Ecuación 34 se aproxima a $n'_B(\omega, T) \approx k_B T / \hbar\omega$. El código maneja esto de forma natural a través de la evaluación de la función exponencial, sin necesidad de una aproximación explícita.

3.4. Implementación de PAMDoS en `dos.py`

Mientras que el módulo `pam.py` se encarga del cálculo del Momento Angular Fonónico (PAM) para modos discretos, el análisis de las propiedades colectivas y la quiralidad global del sistema requiere una herramienta estadística como la densidad de estados (DOS). Para este fin, se ha desarrollado una extensión significativa del módulo `dos.py` de PHONOPY, introduciendo una nueva clase, `PAMDoS`, diseñada para calcular la DOS resuelta en PAM. Esta implementación no solo proporciona el espectro fonónico total, sino que lo descompone en contribuciones de modos con quiralidad positiva (PAM >0) y negativa (PAM <0) para cada eje cartesiano.

La decisión estratégica de extender el módulo `dos.py` existente, en lugar de crear un módulo completamente nuevo, se fundamenta en los principios de reutilización de código y mantenibilidad. Al heredar de

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

la infraestructura de DOS de PHONOPY, la implementación de PAMDos aprovecha los métodos numéricos robustos y ya validados (método de *smearing* y método de tetraedros), así como la gestión de la malla de cálculo y el rango de frecuencias, permitiendo centrar el desarrollo en la nueva lógica de separación y ponderación por quiralidad.

3.4.1. Arquitectura de la Clase PAMDos La clase PAMDos está diseñada como una especialización de la clase base Dos de PHONOPY. Esta relación de herencia es fundamental para la arquitectura, ya que permite que PAMDos herede toda la funcionalidad esencial para el cálculo de una DOS estándar, como la inicialización de la malla de frecuencias, la selección del método de cálculo y las rutinas de escritura de datos.

Herencia y Especialización La clase se define como:

```
class PAMDos(Dos):  
    # ...
```

Esta herencia directa proporciona acceso inmediato a los atributos y métodos de la clase Dos, tales como `_frequencies`, `_weights`, `_sigma`, y el método `set_draw_area`. La especialización se logra mediante la adición de nuevos atributos específicos para el PAM y la sobrecarga del método `run` para incorporar la lógica de separación por quiralidad.

Atributos y Métodos Específicos: La clase PAMDos introduce los siguientes atributos clave:

- `self.Jxyz`: Un arreglo NumPy de forma $(3, N_q, N_b)$ que almacena los valores de PAM precalculados para cada componente cartesiana, punto q y banda. Este atributo es la entrada fundamental que conecta el cálculo de DOS con los resultados del módulo `pam.py`.
- `self.dos_positive`: Un arreglo de forma $(3, N_f)$ que almacena la DOS para los modos con PAM positivo, para cada eje (x, y, z). N_f es el número de puntos en la malla de frecuencias.
- `self.dos_negative`: Análogo a `dos_positive`, pero para los modos con PAM negativo.
- `self.threshold`: Un pequeño valor de umbral para evitar la ambigüedad numérica de los valores de PAM cercanos a cero.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

El método principal que se sobrecarga es `run()`, que ahora orquesta la separación de modos y el cálculo ponderado de la DOS. Adicionalmente, se implementan nuevos métodos para la visualización (`plot_pam_dos()`) y la escritura de datos (`write_pam_dos()`), adaptados al formato de salida de tres componentes.

3.4.2. Algoritmo de Separación por Signo y Ponderación por Magnitud: El concepto central de la PAM-DOS es descomponer la densidad de estados total, $g(\omega)$, en contribuciones quirales. Para una componente cartesiana α , la DOS se separa en $g_{\alpha}^{+}(\omega)$ y $g_{\alpha}^{-}(\omega)$.

$$g(\omega) \approx g_x^{+}(\omega) + g_x^{-}(\omega) + g_y^{+}(\omega) + g_y^{-}(\omega) + g_z^{+}(\omega) + g_z^{-}(\omega) \quad (35)$$

Esta separación no es una simple clasificación binaria. Para reflejar la "intensidad" de la quiralidad, cada modo fonónico contribuye a su respectiva DOS (positiva o negativa) con un peso que es proporcional no solo a su multiplicidad en la Zona de Brillouin, sino también al **valor absoluto** de su momento angular fonónico, $|J_{q\nu}^{\alpha}|$. Este esquema de ponderación asegura que los modos con un PAM más grande tengan un mayor impacto en la DOS quiral, proporcionando una medida más física de la quiralidad del espectro. El algoritmo implementado para esta separación y ponderación es el siguiente, y se resume en el Pseudocódigo 3.1.

- 1. Iteración por Eje Cartesiano:** El proceso se realiza de forma independiente para cada componente del PAM (l_x, l_y, l_z) .
- 2. Enmascaramiento por Signo:** Para un eje α , se crean dos máscaras booleanas utilizando el arreglo `self.Jxyz[α]`:
 - `positive_mask`: True para todos los modos donde $l_{q\nu}^{\alpha} > \text{threshold}$.
 - `negative_mask`: True para todos los modos donde $l_{q\nu}^{\alpha} < -\text{threshold}$.

Estas máscaras tienen la misma forma que el arreglo de frecuencias y el de pesos de la malla $((N_q, N_b))$.

- 3. Filtrado de Frecuencias y Pesos:** Las máscaras se aplican para seleccionar los subconjuntos

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

de frecuencias y pesos de la Zona de Brillouin correspondientes a los modos de PAM positivo y negativo.

4. **Cálculo de Pesos Ponderados por PAM:** Aquí reside la lógica clave. Los pesos para el cálculo de la DOS no son solo los pesos de la malla ($w_{\mathbf{q}\nu}$), sino que se ponderan por la magnitud del PAM:

- $\text{positive_weights} = w_{\mathbf{q}\nu} \times |l_{\mathbf{q}\nu}^{\alpha}|$ para los modos en `positive_mask`.
- $\text{negative_weights} = w_{\mathbf{q}\nu} \times |l_{\mathbf{q}\nu}^{\alpha}|$ para los modos en `negative_mask`.

5. **Cálculo de la DOS Parcial:** Se invoca una rutina de cálculo de DOS (sea por *smearing* o tetraedros, ver sección 3.4.3) dos veces: una con las frecuencias y pesos positivos para obtener $g_{\alpha}^{+}(\omega)$, y otra con los negativos para obtener $g_{\alpha}^{-}(\omega)$.

Listing 3.1. Algoritmo de separación y ponderación para PAM-DOS

```
function calculate_pam_dos(frequencies, weights_BZ, Jxyz, threshold):
    dos_positive = zeros((3, num_freq_points))
    dos_negative = zeros((3, num_freq_points))

    for axis in [x, y, z]:
        # 1. Crear mascaras booleanas
        positive_mask = Jxyz[axis] > threshold
        negative_mask = Jxyz[axis] < -threshold

        # 2. Seleccionar frecuencias y pesos de la malla
        pos_freqs = frequencies[positive_mask]
        neg_freqs = frequencies[negative_mask]
        pos_mesh_weights = weights_BZ[positive_mask]
        neg_mesh_weights = weights_BZ[negative_mask]

        # 3. Ponderar por la magnitud del PAM
        pos_pam_values = abs(Jxyz[axis][positive_mask])
```

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

```
neg_pam_values = abs(Jxyz[axis][negative_mask])

final_pos_weights = pos_mesh_weights * pos_pam_values
final_neg_weights = neg_mesh_weights * neg_pam_values

# 4. Calcular las DOS separadas
dos_positive[axis] = _calculate_dos(pos_freqs, final_pos_weights)
dos_negative[axis] = _calculate_dos(neg_freqs, final_neg_weights)

return dos_positive, dos_negative
```

3.4.3. Adaptación de los Métodos de Cálculo de DOS: Una vez que los modos han sido separados y sus pesos correspondientes calculados, la construcción de la curva de DOS continua se realiza utilizando los métodos numéricos ya implementados en PHONOPY, con las adaptaciones necesarias.

Método de Ensanchamiento Gaussiano (*Smearing*): El método de *Smearing* es computacionalmente eficiente y consiste en reemplazar cada delta de Dirac en la definición de la DOS por una función de ensanchamiento, típicamente una Gaussiana. La PAM-DOS para la componente α y quiralidad \pm se calcula como:

$$g_{\alpha}^{\pm}(\omega) = \frac{1}{N} \sum_{i \in S_{\alpha}^{\pm}} w_i |l_i^{\alpha}| \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left(-\frac{(\omega - \omega_i)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (36)$$

donde la suma se realiza sobre el conjunto de modos S_{α}^{\pm} con PAM positivo o negativo para el eje α , w_i es el peso del modo i en la Zona de Brillouin, $|l_i^{\alpha}|$ es la magnitud de su PAM, y $G(\omega - \omega_i; \sigma)$ es la función Gaussiana con una anchura σ . La implementación en PAMDos reutiliza la clase `NormalDistribution` de PHONOPY, pasando el conjunto ponderado de pesos (`final_pos_weights` o `final_neg_weights`) a la rutina de cálculo de DOS.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

Método de Tetraedros: El método de tetraedros es un enfoque más sofisticado que evita el uso de un parámetro de ensanchamiento artificial. La Zona de Brillouin se tesela en un conjunto de tetraedros, y dentro de cada tetraedro, las frecuencias de los fonones se interpolan linealmente. Para adaptar este método al cálculo de la PAM-DOS, se ha modificado la contribución de cada tetraedro a la DOS.

El peso de la DOS de cada tetraedro ahora se multiplica por el promedio de las magnitudes del PAM de sus cuatro vértices. Si $\{\omega_k\}$ y $\{|J_k|\}$ son las frecuencias y las magnitudes del PAM en los vértices $k = 1, 2, 3, 4$ de un tetraedro, la contribución ponderada a la DOS se calcula utilizando los pesos estándar del método de tetraedros multiplicados por un factor de ponderación:

$$\bar{l}_{\text{tetra}} = \frac{1}{4} \sum_{k=1}^4 |l_k| \quad (37)$$

Esta adaptación se implementa modificando el arreglo de coeficientes que se pasa a la rutina de C del método de tetraedros en PHONOPY. En lugar de un arreglo de unos (para la DOS total), se pasa un arreglo que contiene las magnitudes de PAM para cada modo. La separación por signo se logra ejecutando el método dos veces, una vez con un arreglo de coeficientes donde los PAM negativos se han hecho cero, y otra vez donde los PAM positivos se han hecho cero.

3.4.4. Integración de la Densidad de Estados: Una de las aplicaciones más importantes de la PAM-DOS es cuantificar la quiralidad neta en un rango de frecuencias específico. Esto se logra integrando la diferencia entre la DOS de PAM positivo y la de PAM negativo.

$$\Delta N_\alpha(\omega_1, \omega_2) = \int_{\omega_1}^{\omega_2} [g_\alpha^+(\omega) - g_\alpha^-(\omega)] d\omega \quad (38)$$

Un valor de ΔN_α significativamente diferente de cero indica un desequilibrio entre los modos de quiralidad derecha e izquierda para la componente α , lo que es una firma directa de la quiralidad fonónica del sistema en ese rango de energía.

Algoritmo de Integración: La integración se implementa numéricamente utilizando la regla del trapecio, que está disponible en NumPy a través de la función `numpy.trapz`. Este proceso se ilustra en la Figura 8 y el algoritmo es el siguiente:

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

Tabla 3. **Comparación de los métodos de cálculo de DOS implementados para PAM-DOS.**

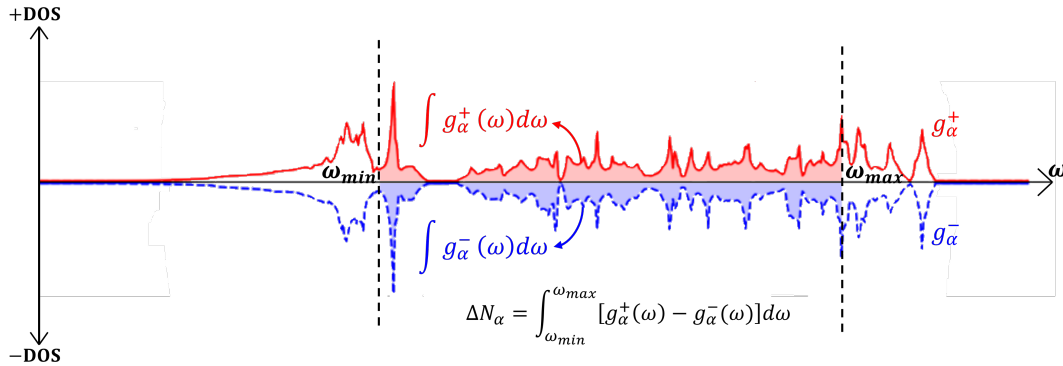
Método	Precisión	Costo Computacional	Parámetros Requeridos
Ensanchamiento Gaussiano (<i>Smearing</i>)	Dependiente de σ . Puede generar artefactos de ensanchamiento artificial.	Bajo. Escala linealmente con el número de modos.	Ancho de la Gaussiana (σ).
Método de Tetraedros	Alta. No introduce ensanchamiento artificial y reproduce con exactitud las singularidades de Van Hove.	Moderado. Requiere teselación de la ZB y un cálculo más complejo por tetraedro.	Ninguno, aparte de la densidad de la malla.

Fuente: Elaboración propia.

1. Se definen los límites de integración, ω_{min} y ω_{max} .
2. Se seleccionan los segmentos de los arreglos `self.frequency_points`, `self.dos_positive`, y `self.dos_negative` que caen dentro de este rango.
3. Se aplica `numpy.trapz` a los segmentos de `dos_positive` y `dos_negative`, utilizando el segmento de `frequency_points` como el espaciado del eje x.
4. Se calcula la diferencia entre las dos integrales para obtener ΔN_α para cada eje.

Esta capacidad de integración es fundamental para el análisis cuantitativo y permite una comparación directa de la quiralidad entre diferentes materiales o bajo diferentes condiciones externas, como la presión o la deformación. Los resultados de esta sección serán clave para las conclusiones presentadas en capítulos posteriores de esta tesis.

Figura 8. *Visualización del proceso de integración del PAM-DOS.*



Fuente: Elaboración propia.

3.5. Interfaz de Usuario y Comandos

La integración de una nueva capacidad computacional en un ecosistema de software científico consolidado como Phonopy exige un diseño cuidadoso de la interfaz de usuario. Una interfaz de línea de comandos (CLI, por sus siglas en inglés) bien diseñada no solo facilita el uso de las nuevas funcionalidades, sino que también garantiza la reproducibilidad de los cálculos y mantiene la coherencia con el paradigma operativo existente del software. El objetivo principal fue extender la CLI de Phonopy, específicamente el comando `phonopy-load`, para incorporar el cálculo del Momento Angular Fonónico (PAM) y la Densidad de Estados asociada (PAM-DOS) de una manera intuitiva y potente, sin perturbar el flujo de trabajo de los usuarios existentes.

La estrategia de implementación se centró en la adición de nuevos parámetros (flags) que activan y configuran los cálculos relacionados con el PAM. Esta aproximación, en lugar de la creación de un script independiente, permite aprovechar la robusta infraestructura de `phonopy-load` para la lectura de datos, la gestión de simetría y la preparación de cálculos. Se utilizó el módulo estándar de Python `argparse`, gestionado a través de los ficheros `phonopy/cui/phonopy_argparse.py` y `phonopy/cui/settings.py`, para definir y procesar los nuevos parámetros, asegurando una integración nativa y consistente.

3.5.1. Nuevos Parámetros de Línea de Comandos: Para habilitar los cálculos de PAM y PAM-DOS de forma intuitiva y reproducible, se extendió la interfaz de línea de comandos del script `phonopy-`

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

load. Se introdujeron nuevos parámetros (flags) para activar los cálculos (`-pamdos`), proyectar el PAM sobre las bandas (`-pam-bands`), controlar la temperatura y gestionar la visualización. Este enfoque integra la nueva funcionalidad de manera coherente con el flujo de trabajo existente de PHONOPY. La lista completa de los nuevos parámetros, sus argumentos y su descripción detallada se puede consultar en el Anexo 5.0.4.

3.5.2. Integración con phonopy-load: La elección de integrar las nuevas funcionalidades dentro del script existente `phonopy-load` en lugar de crear un nuevo ejecutable fue una decisión de diseño estratégica. `phonopy-load` es el punto de entrada moderno para los cálculos de post-procesamiento en Phonopy, y su uso centraliza y simplifica el flujo de trabajo del usuario. Esta integración permite que los cálculos de PAM se beneficien directamente de la capacidad de `phonopy-load` para descubrir y cargar automáticamente ficheros esenciales como `phonopy_disp.yaml`, `FORCE_SETS`, `BORN`, etc.

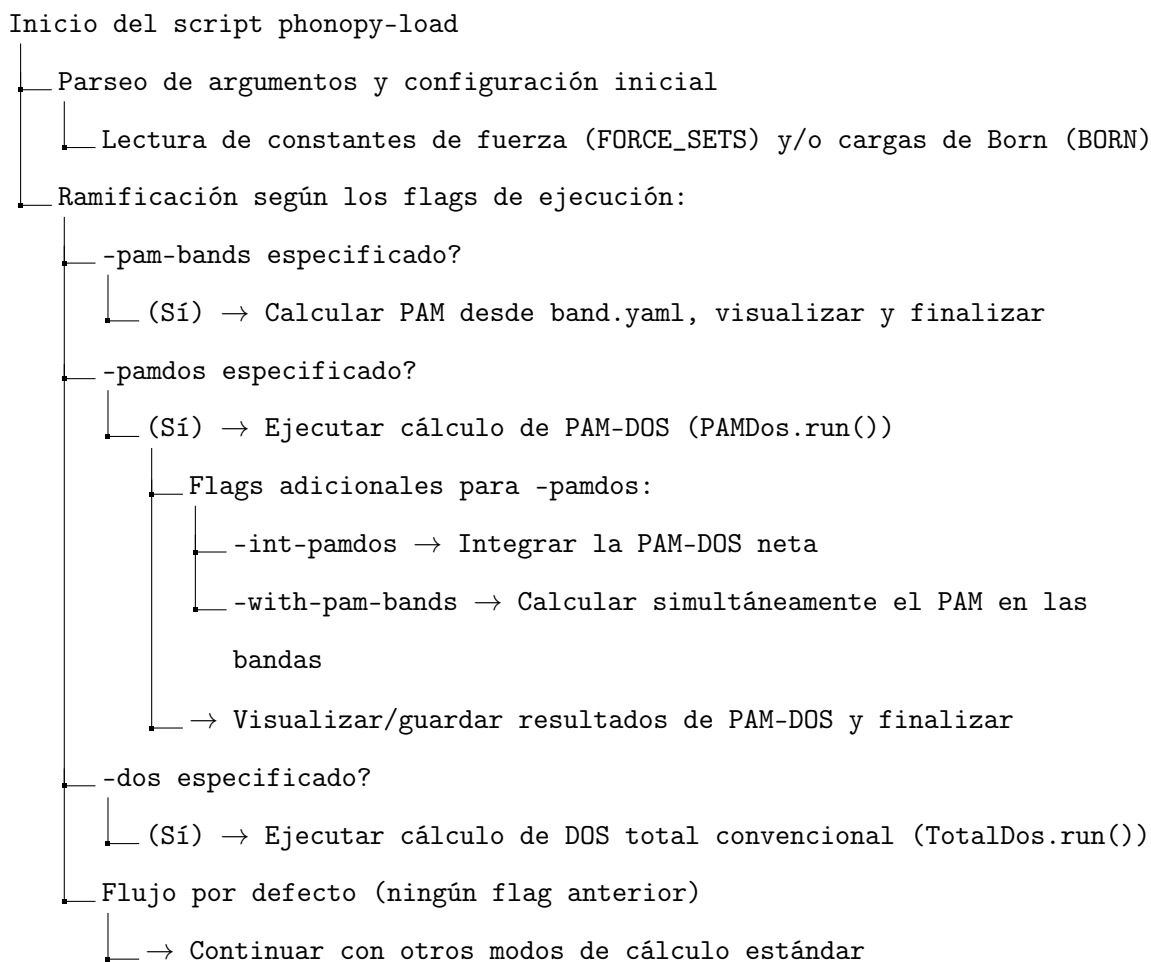
El flujo de ejecución dentro del módulo `phonopy/cui/phonopy_script.py` fue modificado para acomodar los nuevos modos de cálculo. Se implementó un árbol de decisión que prioriza los nuevos flags sobre los cálculos de DOS convencionales. El Diagrama 9 ilustra este flujo lógico.

Como se observa en el diagrama, el script primero verifica la presencia de los flags de mayor especificidad. Si se detecta `-pam-bands`, el programa entra en un modo que depende exclusivamente de un fichero `band.yaml` existente. Si se encuentra `-pamdos`, se inicia el cálculo sobre la malla de q-points, y flags adicionales como `-int-pamdos` o `-with-pam-bands` actúan como modificadores de este modo principal. Solo si ninguno de los flags de PAM está presente, el programa procede a considerar los cálculos de DOS convencionales (total o proyectada). Este diseño jerárquico asegura que no haya ambigüedad en la intención del usuario y mantiene una estructura de control limpia y extensible.

3.5.3. Compatibilidad y Versionado: La introducción de nuevas funcionalidades en un software científico debe gestionarse con una atención especial a la compatibilidad hacia atrás y al control de versiones, para garantizar la reproducibilidad de los resultados científicos.

Estrategia de Versionado: La implementación de las funcionalidades de PAM y PAM-DOS se ha marcado como parte de la versión 2.28.0 del software, como se refleja en el fichero `CHANGELOG.md`.

Figura 9. **Árbol de decisión procesal que ilustra la lógica de ejecución del script *phonopy-load* modificado.**



Fuente: Elaboración propia.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

Las correcciones de errores y mejoras menores subsecuentes se han asignado a versiones de parche (e.g., 2.28.1). Esta adhesión a una estrategia de versionado permite a los usuarios rastrear la introducción de características y asociar sus resultados a una versión específica del código, un requisito fundamental para la publicación científica. El número de versión se gestiona centralmente en el fichero `phonopy/_version.py`.

Formato de Ficheros: Los nuevos cálculos no modifican los formatos de ficheros de entrada existentes como `FORCE_SETS` o `BORN`. Los resultados se escriben en ficheros nuevos (`pam_dos.dat`, `pam_data.txt`) o extienden los ficheros `YAML` existentes de manera compatible, asegurando que los scripts de análisis preexistentes que no dependen de la información de PAM sigan funcionando sin modificaciones. La estructura de los ficheros de salida de PAM está diseñada para ser fácilmente parseable y auto-contenida.

Esta aproximación disciplinada al diseño de la CLI y al versionado asegura que la extensión del software con las capacidades de PAM sea robusta, fácil de usar y se integre de forma natural en el ecosistema de `Phonopy`, preservando al mismo tiempo la integridad y reproducibilidad de la investigación científica.

3.6. Validación y Testing

La implementación de una nueva métrica física en un software científico establecido requiere un proceso de verificación y validación multifacético para asegurar su correctitud, robustez y fiabilidad. No basta con que el código se ejecute sin errores; es imperativo que los resultados que produce sean físicamente significativos y consistentes con la teoría subyacente. Para la extensión del cálculo del Momento Angular Fonónico (PAM) en `Phonopy`, se adoptó una estrategia de validación integral que abarca desde la verificación algorítmica a nivel de código hasta la validación de los resultados contra principios físicos fundamentales y casos teóricos conocidos. Esta sección detalla los procedimientos llevados a cabo para garantizar la integridad científica de la implementación.

3.6.1. Suite de Pruebas y Verificación de Código: Aunque no se implementó una suite de pruebas automatizada formal utilizando frameworks como `pytest`, se llevó a cabo un riguroso proceso de verificación manual y pruebas de regresión. El objetivo era asegurar que cada componente funcional

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

se comportara como se esperaba y que la integración con el ecosistema de Phonopy fuera transparente y estable.

Pruebas Unitarias Conceptuales: Se diseñaron y ejecutaron pruebas conceptuales para las funciones nucleares del nuevo módulo.

- **Funciones de parsing** (`read_band_yaml`): Se realizaron pruebas para asegurar que la lectura del fichero `band.yaml` se realizaba correctamente. Se verificó que las dimensiones de los arrays de frecuencias, q-points y, fundamentalmente, de los eigenvectores complejos, se correspondieran con las especificaciones del fichero. Pruebas adicionales incluyeron el manejo de ficheros con un número variable de bandas y q-points.
- **Clase PAMdos**: La lógica de separación de la DOS en contribuciones positivas y negativas se probó asegurando que la suma de `dos_positive` y `dos_negative` (ponderadas por el valor absoluto del PAM) recuperara una densidad de estados proporcional a la DOS total convencional, validando así que no se perdieran ni se duplicaran estados durante el proceso de separación.

Pruebas de Integración: Se evaluó la correcta integración de los nuevos comandos con el script `phonopy-load`. Se ejecutaron flujos de trabajo completos en sistemas bien conocidos como el silicio (diamante) y NaCl, verificando que:

- La ejecución con el flag `-pamdos` produjera los ficheros de salida esperados (`pam_dos.dat`) con el formato correcto (número de columnas, cabeceras).
- Los comandos de visualización (`-p`) generaran gráficos sin errores y con una representación visual coherente de los datos calculados.
- La combinación de flags (e.g., `-pamdos -with-pam-bands`) funcionara de manera armónica, realizando los cálculos necesarios para ambas representaciones y generando la figura combinada.

3.6.2. Validación Física: La validación más crítica para una herramienta de física computacional es la confirmación de que sus resultados son físicamente correctos. Este proceso se centró en la com-

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

paración con la teoría establecida, principalmente el trabajo de ⁴, y en la verificación de que el código respeta las leyes de la física y las simetrías del sistema.

Comparación con Resultados Teóricos: Se replicaron cualitativamente los conceptos presentados en la literatura para confirmar el comportamiento esperado del PAM.

Pruebas de Conservación y Simetría: El PAM, al ser un pseudovector, debe transformar de manera predecible bajo las operaciones de simetría del grupo puntual del cristal. Se verificó que para un cristal centrosimétrico, la PAM-DOS total (integrada sobre toda la zona de Brillouin) es simétrica, es decir, $DOS_{PAM+}(\omega) = DOS_{PAM-}(\omega)$, resultando en una quiralidad neta de cero.

Límites Físicos.

- **Límite Acústico ($q \rightarrow 0$):** Para los tres modos acústicos en el límite de longitud de onda larga (cerca del punto Γ), que corresponden a traslaciones rígidas del cristal, el PAM debe tender a cero. Los cálculos en mallas densas alrededor de Γ confirmaron este comportamiento.
- **Límite de Alta Temperatura:** Se verificó que al aumentar la temperatura, la ponderación por el factor de Bose-Einstein correctamente incrementaba la contribución de los modos de baja frecuencia al PAM total, siguiendo el comportamiento físico esperado.

3.7. Limitaciones y Trabajo Futuro

Todo software científico, por su naturaleza, es una representación aproximada de un sistema físico complejo y una herramienta en constante evolución. La implementación del Momento Angular Fonónico (PAM) en PHONOPY, aunque robusta y funcional dentro de su dominio de diseño, no es una excepción. Reconocer y delinear explícitamente las limitaciones actuales no solo es un ejercicio de rigor científico, sino también un paso fundamental para guiar futuras optimizaciones y extensiones. Esta sección presenta un análisis crítico de las limitaciones computacionales, físicas y de software de la implementación actual. Posteriormente, se propone una hoja de ruta detallada para trabajos futuros, abarcando desde optimizaciones de rendimiento y mejoras algorítmicas hasta la exploración de nuevas fronteras científicas que esta herramienta permite ahora investigar.

3.7.1. Limitaciones Actuales: Las limitaciones de la presente implementación pueden clasificarse en tres categorías interrelacionadas: computacionales, derivadas de las aproximaciones físicas inherentes al modelo, y las relativas a la propia ingeniería del software.

Restricciones Computacionales: La principal limitación computacional de la implementación actual del cálculo de PAM-DOS reside en los recursos de memoria y tiempo de CPU requeridos, especialmente para mallas de puntos \mathbf{q} densas.

- **Consumo de Memoria RAM:** El cálculo de la PAM-DOS, al igual que la PDOS estándar, requiere el conocimiento de los vectores propios de todos los modos en todos los puntos \mathbf{q} de la malla de muestreo sin reducción por simetría (`is_mesh_symmetry=False`). Esto implica que los arrays de frecuencias ('shape: [nqpts, nbnds]') y, de forma más crítica, de vectores propios ('shape: [nqpts, nbnds, natoms*3]') deben ser almacenados completamente en memoria. Para mallas densas y sistemas con un gran número de átomos en la celda primitiva, el tamaño de estos arrays puede exceder fácilmente la memoria RAM disponible en estaciones de trabajo convencionales.
- **Carga Computacional (Tiempo de CPU):** La implementación actual es inherentemente secuencial. El cálculo del PAM y la posterior construcción de la PAM-DOS se realizan en un único hilo de ejecución. El coste computacional escala de forma aproximadamente lineal con el número de puntos \mathbf{q} en la malla. Si bien la diagonalización de la matriz dinámica en cada punto \mathbf{q} es el paso más costoso, el bucle sobre una malla completa no simetrizada puede convertirse en un cuello de botella significativo para obtener una DOS de alta resolución.

Aproximaciones Físicas y Numéricas: La validez de los resultados está intrínsecamente ligada a las aproximaciones del modelo físico subyacente.

- **Aproximación Armónica:** La totalidad del formalismo implementado se basa en la aproximación armónica para los fonones. Esto implica que los fonones son cuasipartículas no interactuantes con un tiempo de vida infinito. Efectos anarmónicos, como la interacción fonón-fonón, que conducen a un ensanchamiento de las líneas espectrales y a desplazamientos en las frecuencias dependientes de la temperatura, no son capturados. Por lo tanto, el PAM calculado representa una propiedad

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

del estado fundamental armónico (o de un ensamble canónico de osciladores armónicos a $T>0$), pero no describe cómo la quiralidad evoluciona o se disipa debido a interacciones.

- **Tratamiento de la Degeneración:** La identificación de modos degenerados se basa en una tolerancia numérica sobre las frecuencias (`degeneracy_tolerance`). En casos de degeneraciones accidentales o cuasi-degeneraciones, esta aproximación puede ser insuficiente para capturar la física correcta, aunque para los puntos de alta simetría suele ser adecuada.
- **Clasificación Binaria del PAM:** La separación de la DOS en contribuciones positivas y negativas se realiza mediante un umbral (actualmente, `threshold = 1e-5`). Los modos con un valor de PAM muy cercano a cero son asignados a una de las dos categorías o ignorados, lo cual es una simplificación. No se proporciona un tratamiento especial para los modos linealmente polarizados ($PAM=0$) o para una representación continua de la quiralidad.

Casos No Soportados y Limitaciones de Software: Desde la perspectiva del software, existen las siguientes limitaciones:

- **Integración con el Núcleo de PHONOPY:** Esta implementación existe como una extensión del código base de `Phonopy`. No ha sido integrada en la rama principal del desarrollo, lo que implica una falta de soporte oficial y un riesgo de incompatibilidad con futuras versiones de `Phonopy` que modifiquen las API internas de las que depende.
- **Validación Cruzada:** La funcionalidad ha sido validada principalmente con resultados obtenidos de VASP. Aunque la arquitectura de PHONOPY es agnóstica al calculador, la correcta interpretación de las unidades y convenciones para las nuevas funcionalidades no ha sido exhaustivamente probada con otras interfaces como QUANTUM ESPRESSO, ABINIT, etc.

A continuación, se presenta una matriz que resume estas limitaciones.

Tabla 4. **Matriz de limitaciones de la implementación actual del PAM.**

Categoría	Limitación Específica
Computacional	Alto consumo de memoria RAM para mallas densas. Ejecución secuencial (monohilo), resultando en tiempos de cálculo prolongados.
Física/Numérica	Restringido a la aproximación armónica (sin interacciones fonón-fonón). Tratamiento de degeneraciones basado en tolerancia de frecuencias. Clasificación binaria (positivo/negativo) del PAM mediante un umbral fijo.
Software	Implementación no integrada en la versión oficial de Phonopy. Validación exhaustiva limitada a la interfaz con VASP. Falta de un mecanismo de manejo de errores específico para las nuevas funcionalidades.

Fuente: Elaboración propia.

3.7.2. Optimizaciones Potenciales Para superar las limitaciones computacionales identificadas, se pueden implementar varias estrategias de optimización que mejorarían significativamente el rendimiento y la escalabilidad de los cálculos de PAM.

Paralelización con MPI y OpenMP El cálculo en la malla de puntos \mathbf{q} es un problema inherentemente paralelizable.

- **Paralelización con MPI:** Se puede implementar una paralelización a nivel de puntos \mathbf{q} utilizando el protocolo MPI (*Message Passing Interface*). El conjunto total de puntos \mathbf{q} de la malla no simetrizada se distribuiría entre los diferentes procesos MPI. Cada proceso calcularía de forma

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

independiente los fonones y el PAM para su subconjunto de puntos \mathbf{q} . Finalmente, los resultados parciales de la DOS se recolectarían en el proceso maestro mediante una operación de reducción (`MPI_Reduce`), sumando las contribuciones para obtener la PAM-DOS total. Esta estrategia escalaría casi linealmente con el número de núcleos disponibles en un clúster de computación.

- **Paralelización con OpenMP:** Dentro de cada cálculo en un punto \mathbf{q} , existen bucles que pueden ser paralelizados en arquitecturas de memoria compartida usando OpenMP. Los bucles sobre los modos fonónicos en el cálculo de la PAM-DOS o sobre los pares atómicos en la construcción de la matriz dinámica son candidatos ideales. Esto ofrecería una mejora de rendimiento complementaria a MPI en nodos multinúcleo.

Aceleración mediante Unidades de Procesamiento Gráfico (GPU): Las operaciones centrales en el cálculo de fonones, como la diagonalización de matrices y las operaciones vectoriales, son altamente adecuadas para la aceleración por GPU.

- **Uso de CuPy:** Se podría reemplazar `NumPy` por `CuPy` en los módulos críticos. `CuPy` ofrece una API compatible con `NumPy`, lo que permitiría offloading de los cálculos a GPUs NVIDIA con modificaciones relativamente menores en el código. La diagonalización de la matriz dinámica (`np.linalg.eigh`) y las operaciones de álgebra lineal para el cálculo del PAM se beneficiarían enormemente.
- **Kernels Personalizados:** Para un control máximo del rendimiento, se podrían desarrollar kernels de CUDA o ROCm específicos para las partes más intensivas del cálculo del PAM, como el producto cruzado implícito en la fórmula del momento angular.

Mejoras Algorítmicas y de Memoria

- **Cálculo 'On-the-fly' de la PAM-DOS:** Para mitigar el alto consumo de memoria, se puede adaptar la estrategia de la clase `IterMesh` de `Phonopy`. En lugar de almacenar todos los vectores propios en memoria, se podría implementar un iterador que calcule los fonones y el PAM para un solo punto \mathbf{q} a la vez, acumule su contribución a la DOS y luego descarte los datos de ese punto antes de pasar al siguiente. Esto reduciría drásticamente el requisito de memoria a costa de un pequeño aumento en el tiempo de CPU si los datos se necesitaran para múltiples análisis.

3.7.3. Extensiones Propuestas: Más allá de las optimizaciones, la presente implementación sirve como plataforma para futuras investigaciones que exploren fenómenos físicos más complejos relacionados con la quiralidad fonónica.

Inclusión de Efectos Anarmónicos La extensión más natural es ir más allá de la aproximación armónica.

- **Interacción Fonón-Fonón:** Integrar esta implementación con `phono3py` permitiría estudiar cómo las interacciones anarmónicas afectan a los fonones quirales. Se podría calcular el tiempo de vida (ensanchamiento de línea) de los modos quirales y analizar si los procesos de dispersión conservan o no el momento angular fonónico total.
- **PAM Dependiente de la Temperatura:** Los efectos anarmónicos inducen un desplazamiento de las frecuencias fonónicas con la temperatura. Calcular el PAM utilizando estas frecuencias re-normalizadas proporcionaría una imagen más precisa de la quiralidad fonónica a temperaturas finitas.

Cálculo de Propiedades de Transporte Quiral

- **Efecto Hall Térmico de Fonones:** Los fonones quirales son un ingrediente clave para el efecto Hall térmico. La implementación actual podría extenderse para calcular la curvatura de Berry de las bandas de fonones. La integral de la curvatura de Berry sobre la zona de Brillouin, ponderada por la distribución de Bose-Einstein, daría acceso directo a la conductividad Hall térmica, una propiedad de transporte fundamental.

Acoplamiento con otros Grados de Libertad

- **Acoplamiento Electrón-Fonón Quiral:** Sería de gran interés estudiar cómo la quiralidad de los fonones influye en la dispersión de electrones. Esto implicaría calcular los elementos de matriz del acoplamiento electrón-fonón, pero seleccionando específicamente los modos fonónicos con un alto PAM, para investigar fenómenos como la superconductividad quiral o efectos de arrastre de espín por fonones.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

- **Acoplamiento Magnón-Fonón Quiral:** En materiales magnéticos, los fonones quirales pueden acoplarse a las ondas de espín (magnones). Se podría desarrollar una interfaz con códigos que calculen espectros de magnones para investigar la hibridación entre modos quirales y magnónicos y explorar fenómenos magneto-elásticos quirales.

La finalización de los trabajos aquí propuestos no solo enriquecería la capacidad predictiva de Phonopy, sino que también abriría nuevas avenidas para el diseño computacional de materiales con funcionalidades cuánticas emergentes.

3.8. Herramientas Adicionales de Visualización

La interpretación de las dispersiones de fonones en sistemas multicomponente, como es el caso del compuesto $TaSi_2$ investigado en esta tesis, presenta un desafío significativo. Una curva de dispersión estándar, que relaciona la frecuencia fonónica (ω) con el vector de onda (\mathbf{q}), no ofrece información explícita sobre la naturaleza vibracional de los modos; es decir, no permite discernir qué subred atómica o qué elemento específico domina la dinámica de una banda fonónica particular. Esta limitación es especialmente crítica en el estudio de los fonones quirales, donde la quiralidad emerge de patrones de movimiento atómico complejos que involucran a distintas especies atómicas. Para superar esta deficiencia y facilitar un análisis más profundo del carácter atómico de los modos fonónicos, se ha desarrollado una herramienta de post-procesamiento computacional como parte integral de este trabajo de investigación.

Este conjunto de herramientas consiste en un script de Python, denominado 'plot_phonon_dispersion_color.py', diseñado para generar visualizaciones avanzadas de la estructura de bandas de fonones. A diferencia de las representaciones convencionales, este script colorea las bandas de dispersión de acuerdo con la contribución relativa de cada especie atómica a los eigenvectores fonónicos. Este enfoque de "dispersión proyectada por elementos" permite una identificación visual inmediata de qué átomos (e.g., Ta o Si) participan predominantemente en cada modo fonónico a lo largo de las trayectorias de alta simetría en la zona de Brillouin. La capacidad de discernir el carácter atómico de las bandas es fundamental para correlacionar la quiralidad fonónica con movimientos específicos de la subred Kagome o de los átomos de tántalo, proporcionando una capa de análisis cualitativo y cuantitativo que no es accesible a través de los métodos de visualización estándar.

CAPÍTULO 3. RESULTADOS: IMPLEMENTACIÓN COMPUTACIONAL EN LA LIBRERÍA PHONOPY

La descripción detallada de la arquitectura de este script, los algoritmos de cálculo de proyecciones y las técnicas de coloración empleadas se encuentran en el Anexo 5.0.5.

Resultados: Análisis y Discusión - Candidato TaSi₂

4.1. Detalles metodológicos de los cálculos computacionales.

Los cálculos teóricos, asociados a la estructura electrónica y posteriormente, la obtención de las matrices de fuerza, presentados en este trabajo se realizaron en el marco de la Teoría de los Funcionales de la Densidad (DFT) utilizando con su implementación *Vienna Ab initio Simulation Package* (VASP). A continuación, se detalla el flujo de trabajo computacional completo, desde la optimización estructural hasta el cálculo de las propiedades fonónicas y el momento angular fonónico (PAM).

4.1.1. Cálculos de Primeros Principios: Opt. Estructural y Prop. Electrónicas. El punto de partida para todos los cálculos fue la definición de la estructura cristalina del TaSi₂. El procedimiento para obtener una estructura de equilibrio precisa y para calcular sus propiedades electrónicas fundamentales se dividió en los siguientes pasos:

- 1. Funcional y Pseudopotenciales:** La interacción entre los electrones de valencia y los núcleos iónicos se describió mediante el método del proyector de ondas aumentadas (PAW). Para el funcional de intercambio y correlación, se empleó la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) en la parametrización de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). Se utilizaron los siguientes pseudopotenciales de la librería de VASP:
 - PAW_PBE Ta 17Jan2003, tratando 5 electrones de valencia ($6s^15d^4$).
 - PAW_PBE Si 05Jan2001, tratando 4 electrones de valencia ($3s^23p^2$).
- 2. Optimización Estructural:** Se realizó un proceso de relajación estructural en dos etapas para asegurar una alta convergencia tanto de los parámetros de red como de las posiciones iónicas. En ambos pasos, se permitió la relajación completa de la forma, el volumen y los iones de la celda (ISIF = 3).

- **Paso 1 (Relajación Gruesa):** Se partió de una estructura inicial y se relajó utilizando una energía de corte para las ondas planas de 600 eV ($ENCUT = 600$) y una malla de puntos-k de $5 \times 5 \times 3$ centrada en Gamma.
- **Paso 2 (Relajación Fina):** Tomando la estructura resultante del paso anterior (CONTCAR), se realizó una segunda optimización con una malla de puntos-k más densa de $9 \times 9 \times 7$ para garantizar una descripción precisa del espacio recíproco.

El criterio de convergencia para las fuerzas en los iones se estableció en 10^{-3} eV/Å (EDIFFG = -1E-03). Todos los cálculos se realizaron de forma espín-polarizada (ISPIN = 2) y se utilizó el método de Methfessel-Paxton de primer orden (ISM EAR = 1) con un ancho de $\sigma = 0,02$ eV, adecuado para sistemas metálicos.

3. **Cálculo de Propiedades Electrónicas:** Sobre la estructura final completamente relajada, se realizó un cálculo auto-consistente estático (NSW = 0) con la malla de $9 \times 9 \times 7$. La estructura de bandas electrónicas se calculó a lo largo de las trayectorias de alta simetría, y la Densidad de Estados (DOS) total y proyectada por orbitales se obtuvo activando la bandera LORBIT = 11.

4.1.2. Cálculos Fonónicos: Constantes de Fuerza. Las propiedades vibracionales de la red se calcularon mediante el método de las diferencias finitas, orquestado por el código Phonopy.

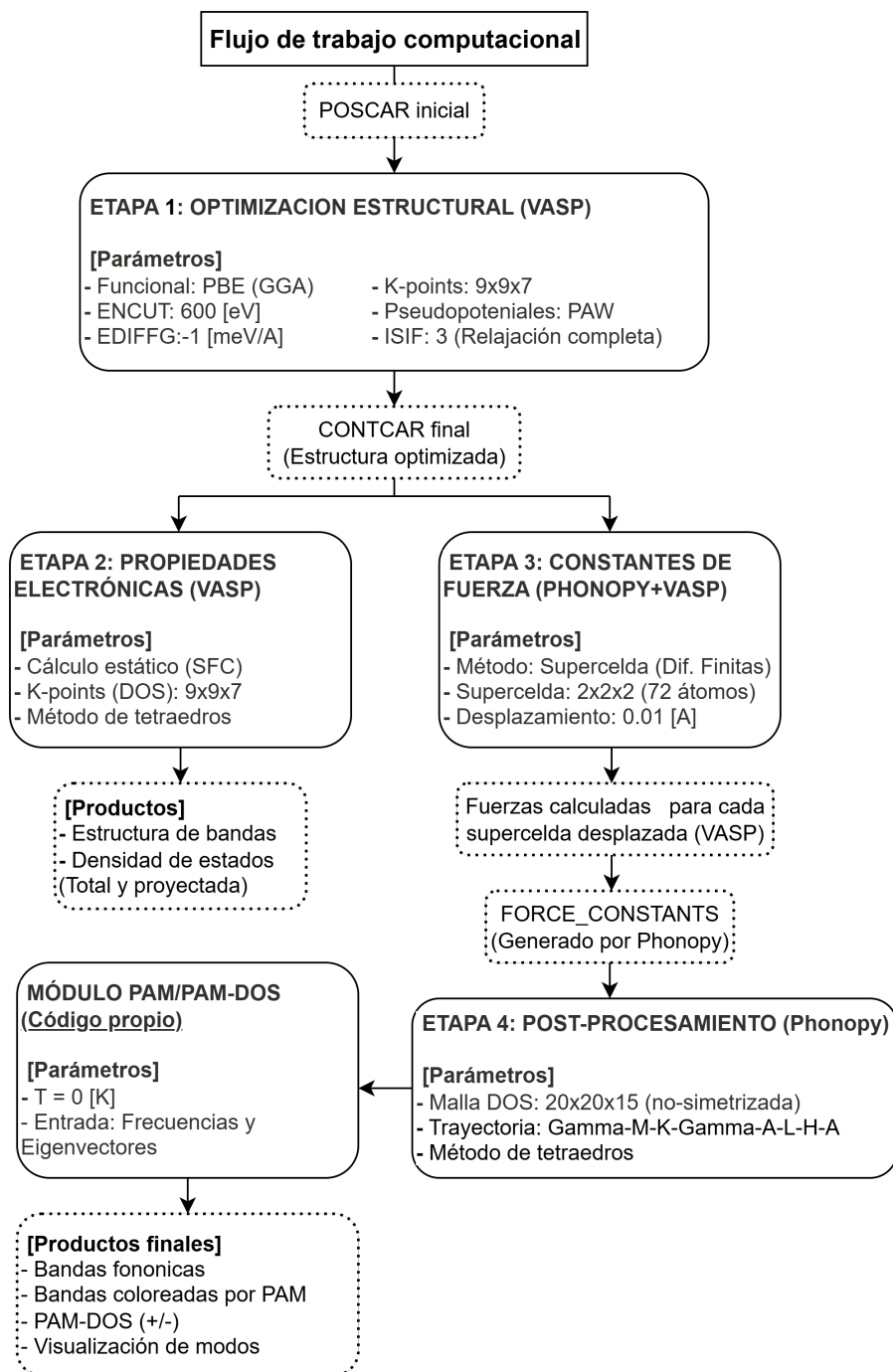
1. **Generación de Supercelda y Desplazamientos:** A partir de la celda unitaria primitiva optimizada, Phonopy construyó una supercelda de $2 \times 2 \times 2$, resultando en una estructura de 72 átomos. Se generó un conjunto mínimo de desplazamientos atómicos no equivalentes por simetría, con una amplitud de 0.01 Å.
2. **Cálculo de Fuerzas:** Para cada una de las superceldas desplazadas, se realizó un cálculo de fuerzas estático con VASP. En estos cálculos se utilizó una energía de corte de 500 eV ($ENCUT = 500$) y una malla de puntos-k de $4 \times 4 \times 3$ para la supercelda.
3. **Construcción de la Matriz de Constantes de Fuerza:** Phonopy recolectó el conjunto de pares de desplazamientos y fuerzas para construir la matriz de constantes de fuerza de segundo orden

(armónicas), la cual contiene toda la información sobre la dinámica de la red en la aproximación armónica.

4.1.3. Post-procesamiento: Dispersión Fonónica y Momento Angular Con la matriz de constantes de fuerza como punto de partida, se realizaron los análisis finales para obtener las propiedades fonónicas quirales.

1. **Dispersión de Fonones:** La estructura de bandas fonónicas se obtuvo diagonalizando la matriz dinámica a lo largo de la trayectoria de alta simetría $\Gamma \rightarrow M \rightarrow K \rightarrow \Gamma \rightarrow A \rightarrow L \rightarrow H \rightarrow A$, según se definió en el archivo `band.conf`.
2. **Cálculo del Momento Angular Fonónico (PAM):** Para cada modo fonónico (\mathbf{q}, ν) a lo largo de la trayectoria de bandas, se calcularon las tres componentes cartesianas del PAM (J_x, J_y, J_z) utilizando el módulo en `Python` desarrollado en este trabajo. Todos los cálculos de PAM se realizaron en el límite de $T=0$ K.
3. **Cálculo de la PAM-DOS:** La Densidad de Estados Resuelta en Momento Angular (PAM-DOS) se calculó sobre una malla uniforme y densa de puntos-k de $20 \times 20 \times 15$ en toda la Zona de Brillouin, sin aplicar reducciones de simetría para preservar los eigenvectores en todos los puntos \mathbf{q} . Posteriormente, se utilizó nuestro script para separar las contribuciones de los modos con PAM positivo ($J_z > 0$) y negativo ($J_z < 0$), ponderando cada estado por la magnitud de su momento angular, $|J_z|$, y utilizando el método de los tetraedros para una interpolación precisa.

Figura 10. **Visualización de la metodología para obtener las gráficas haciendo uso de Vasp, Phonopy y el código propio implementado.**



Fuente: Elaboración propia.

4.2. Caracterización Electrónica y Estructural de TaSi_2

Antes de entrar al análisis fonónico conviene establecer el «escenario» cristalino–electrónico sobre el que emergen los fonones quirales. A menos que se indique lo contrario, los valores numéricos provienen de los cálculos de *ab initio* realizados en este trabajo; los parámetros de red de referencia se tomaron de la base de datos *Materials Project* (mp-517)⁵³, cuyo grado de confianza está acotado por la función de error del propio repositorio.

4.2.1. Estructura cristalina y simetría El TaSi_2 cristaliza en una estructura hexagonal perteneciente al sistema cristalino quiral. Específicamente, la fase de interés para este estudio corresponde al grupo espacial $P6_222$ (No. 180 y en su enantiomero $P6_422$ SG. 181) La quiralidad de este grupo espacial es una característica que propicia la existencia de fonones quirales, ya que carece de operaciones de simetría impropias como centros de inversión o planos especulares, las cuales mapearían una estructura 'derecha' en una 'izquierda'.

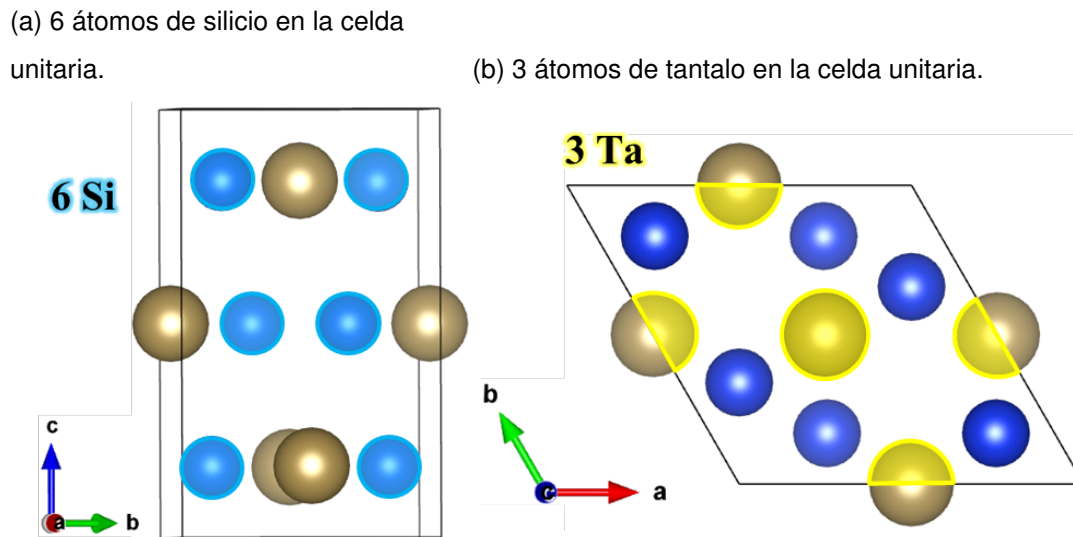
La celda unitaria convencional contiene 9 átomos, distribuidos en dos sitios de Wyckoff distintos:

- **Tántalo (Ta):** 3 átomos en la posición $3d (\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{6})$. Estos átomos de Tántalo forman una red Kagome distorsionada que se apila a lo largo del eje c .
- **Silicio (Si):** 6 átomos en la posición $6j (x, y, \frac{1}{2})$, con $x \approx 0,841$ y $y \approx 0,683$. Estos átomos de Silicio se intercalan entre las capas de Kagome.

Cabe aclarar que una posición de Wyckoff representa un conjunto de puntos atómicos que son equivalentes bajo las operaciones de simetría del grupo espacial. La posición $3d (1/2, 0, 1/6)$ es la generadora del sitio del Tántalo. Al aplicar las operaciones de simetría del grupo $P6_222$ a esta coordenada, se generan las posiciones de los otros dos átomos de Ta dentro de la celda unitaria, tal como se ve en la figura 11b. De forma análoga, la posición $6j (x, y, 1/2)$ genera las ubicaciones de los otros cinco átomos de Silicio, como se observa en la figura 11a. De esta manera, a partir de estas dos posiciones generadoras, se describen los 9 átomos totales de la celda unitaria convencional.

⁵³ Anubhav Jain et al. "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation". En: *APL materials* 1.1 (2013).

Figura 11. **9 átomos totales de la celda unitaria convencional del compuesto TaSi_2**



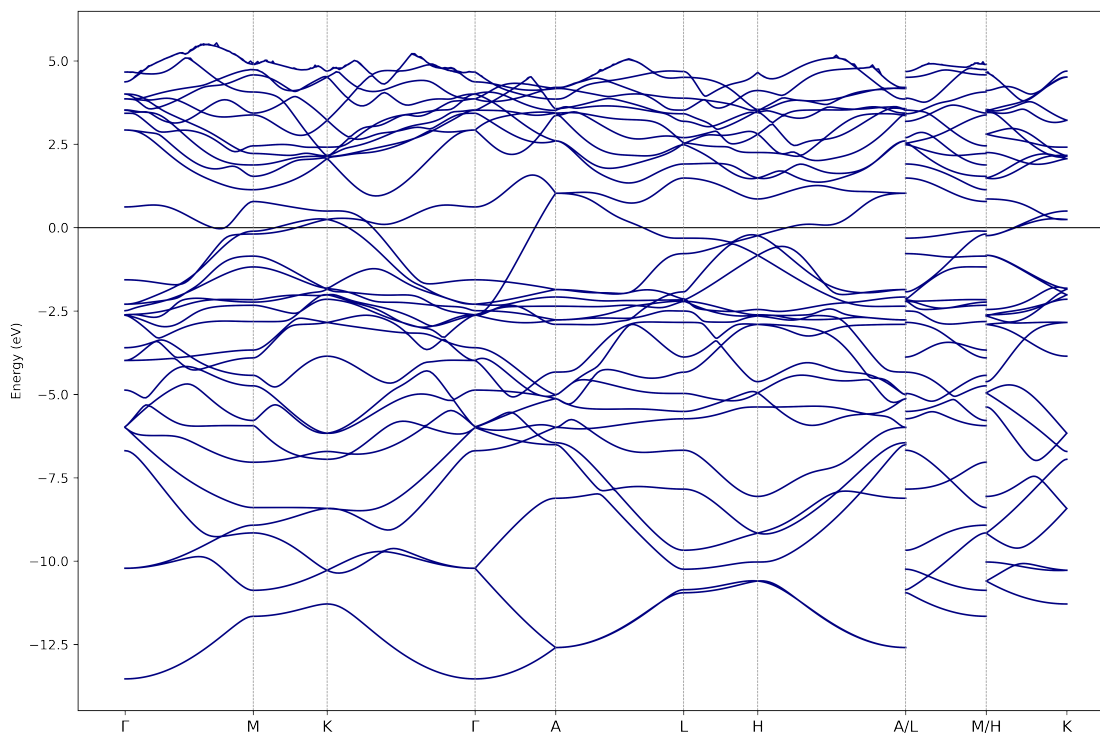
Fuente: Elaboración propia.

La disposición de los átomos de Ta da lugar a la característica red Kagome 3D, una plataforma geométrica conocida por albergar fenómenos de frustración y topología no trivial. La quiralidad estructural es impuesta por la operación de simetría de tornillo 6_2 , que consiste en una rotación de 60° seguida de una traslación de $c/3$ a lo largo del eje c . Esta operación, junto con los ejes de rotación dobles perpendiculares, define completamente la simetría del grupo $P6_222$ y su par enantiomórfico $P6_422$ (No. 181), que posee un eje de tornillo de mano opuesta (6_4).

4.2.2. Estructura de bandas electrónicas La Figura 12 muestra la estructura de bandas electrónicas del TaSi_2 . La observación más inmediata es la ausencia de una brecha de energía (band gap) en el nivel de Fermi ($E_F = 0$ eV), con múltiples bandas cruzándolo. Esto confirma el carácter **metálico** del compuesto, en concordancia con datos experimentales y teóricos de la literatura que lo clasifican como un semimetal ⁵⁴. De hecho, algunos estudios lo proponen como un semimetal de Weyl, donde los

⁵⁴ LI Xiaoyang, LU Yang y YAN Hao. "Electrical Transport Properties of Hexagonal TaSi_2 Crystals Based on Structural Stability under High Pressure". En: 32.2 (2018), págs. 021102-1.

Figura 12. **Estructura de bandas de TaSi_2 a lo largo de una trayectoria de alta simetría. La energía de Fermi se fija en $E_F = 0 \text{ eV}$.**



Fuente: Elaboración propia.

cruces de bandas protegidos por simetría cerca del nivel de Fermi actúan como fuentes de curvatura de Berry ⁵⁵.

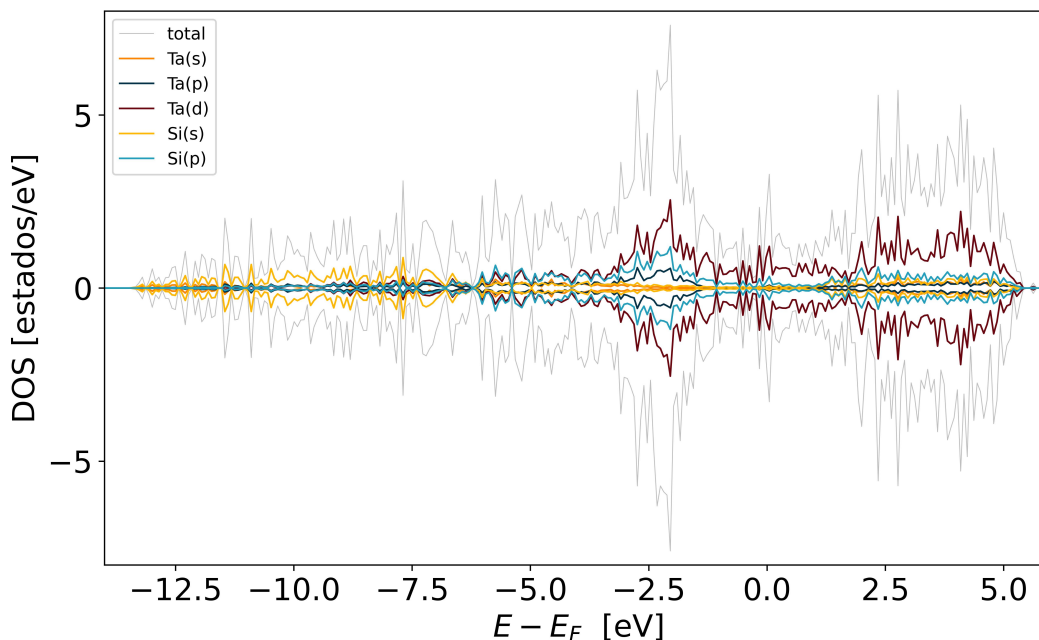
Es bien sabido que los cálculos DFT con funcionales GGA, como PBE, tienden a subestimar la brecha de energía en semiconductores y aislantes, sin embargo, al centrarnos en fonones, esto no representa una limitación para el enfoque de nuestro estudio.

Las discontinuidades observadas en las bandas en puntos como A/L no son físicas, sino que son un artefacto de la representación. Corresponden al final de un segmento de línea en la trayectoria de alta simetría en el espacio recíproco y el inicio del siguiente.

⁵⁵ Arunesh Roy et al. "Long-range current-induced spin accumulation in chiral crystals". En: *npj Computational Materials* 8.1 (2022), pág. 243.

4.2.3. Densidad de estados y naturaleza del enlace Para discernir la naturaleza del enlace químico y el carácter orbital de los estados electrónicos, se calculó la Densidad de Estados (DOS) total y proyectada por orbitales atómicos, como se muestra en la Figura 13.

Figura 13. **DOS total y proyectada por orbitales**



Se observa: Valores positivos (negativos) corresponden al espín \uparrow (\downarrow), aunque el sistema es no magnético y las curvas se reflejan para guiar la vista. Fuente: Elaboración propia.

El análisis de la DOS proyectada revela varios aspectos clave:

- 1. Carácter dominante en el Nivel de Fermi:** Los estados en el nivel de Fermi (E_F) están predominantemente formados por los orbitales d del Tántalo (Ta(d)), con una contribución menor pero significativa de los orbitales p del Silicio (Si(p)). Esta hibridación Ta(d)-Si(p) es la responsable principal de la conducción eléctrica y del enlace covalente-metálico en el sistema.
- 2. Región de valencia profunda:** En energías más bajas (entre -12.5 eV y -7.5 eV), los estados están dominados por los orbitales s del Silicio (Si(s)), que forman los enlaces más profundos y localizados.

3. **Hibridación y enlace:** El rango energético entre -7.5 eV y E_F muestra una fuerte superposición y mezcla de orbitales $\text{Ta}(d)$, $\text{Ta}(p)$, $\text{Si}(s)$ y $\text{Si}(p)$. Esta hibridación extensiva indica un fuerte carácter covalente en el enlace Ta-Si y Si-Si. Los datos de referencia, con longitudes de enlace promedio de 2.67 para Ta-Si y 2.59 para Si-Si⁵³, corroboran la existencia de una red de enlaces tridimensional robusta.

El cuadro general es el de una red tridimensional robusta donde la subred Kagome de Ta canaliza estados itinerantes, mientras que los Si estabilizan la estructura aportando enlaces puente. Esta mezcla orbital es crucial para entender la modulación del pseudo-momento angular fonónico discutida en el siguiente capítulo.

4.3. Operaciones de simetría

En las siguientes subsecciones vamos a discutir sobre las operaciones de simetría responsables de la aparición de fonones quirales y, adicionalmente, discutiremos las operaciones inherentes al cristal quiral SG. 180 y 181 mostrando cómo estas inducen y explican los fonones con PAM no nulo en sistemas con esta simetría, por ejemplo, TaSi_2 .

4.3.1. Momento angular de acuerdo al rompimiento de simetría El momento angular de un modo fonónico (PAM) es una propiedad intrínseca que emerge de la dinámica de la red. Su origen se encuentra en la relación de fase entre las componentes ortogonales del desplazamiento vibracional de los átomos alrededor de sus posiciones de equilibrio. Un PAM no nulo se manifiesta cuando los átomos ejecutan movimientos colectivos de tipo circular o elíptico. La existencia de estos modos quirales está directamente ligada a la simetría del cristal; la simetría no impone una trayectoria de movimiento a los átomos, sino que determina las propiedades de transformación de los modos normales de vibración (eigenvectores fonónicos obtenidos de la diagonalización de la ecuación dinámica.), permitiendo la existencia de modos degenerados que pueden combinarse para formar estados con momento angular definido.

De acuerdo a esto, se puede realizar un análisis de simetría del momento angular del fonón en un

material ⁵⁶, donde se va a realizar una clasificación de materiales según las posibles combinaciones de si cumplen o no la simetría de inversión espacial (\mathcal{P}) y temporal (\mathcal{T}). La operación de inversión espacial (\mathcal{P}) transforma un fonón con momento angular l y momento lineal q en un fonón con el mismo momento angular, pero momento lineal opuesto.

$$\mathcal{P} : (l, q) \longrightarrow (l, -q). \quad (39)$$

De manera similar, la operación de simetría de inversión temporal (\mathcal{T}) transforma un fonón con momento angular l y momento lineal q en un fonón con momento angular y momento lineal opuestos.

$$\mathcal{T} : (l, q) \longrightarrow (-l, -q). \quad (40)$$

Finalmente, hay una operación de simetría de inversión temporal con inversión espacial (\mathcal{PT}). En este caso, sí y solo sí \mathcal{PT} es una simetría, este fonón tendrá un momento angular igual a cero, ya que q no cambia.

$$\mathcal{PT} : (l, q) \longrightarrow (-l, q) \quad (41)$$

A continuación (5) se agrupan materiales en una combinación de estas cinco clases de simetría y se determinan en cuál de estas clases de fonones transportan momento angular en la zona de Brillouin, lejos de un punto, línea o plano de alta simetría.

De acuerdo a esto, se permite momento angular en las clases III, IV y V. Teniendo en cuenta que el compuesto $TaSi_2$ rompe la simetría de inversión espacial, pero no la temporal, entraría en el grupo III.

4.3.2. Análisis de las operaciones de simetría del compuesto $TaSi_2$ A continuación se presenta un análisis detallado de las operaciones de simetría que caracterizan a los grupos espaciales 180 ($P6_222$) y 181 ($P6_422$). Es fundamental distinguir entre distintos niveles de simetría en un cristal. El grupo espacial describe el conjunto completo de operaciones que dejan invariante a toda la red periódica. El grupo puntual del cristal (en este caso, D_6) se obtiene al eliminar la parte traslacional de

⁵⁶ Sinisa Coh. "Classification of materials with phonon angular momentum and microscopic origin of angular momentum". En: *Physical Review B* 108.13 (2023), pág. 134307.

Tabla 5. **Clasificación de materiales según la simetría de inversión espacial (P) y temporal (T), y su capacidad para albergar fonones con momento angular neto.**

Clase	Simetrías presentes			¿Momento angular?
	\mathcal{P}	\mathcal{T}	\mathcal{PT}	
I	✓	✓	✓	No
II	×	×	✓	No
III	×	✓	×	Sí
IV	✓	×	×	Sí
V	×	×	×	Sí

Fuente: Adaptación de Sinisa Coh. “Classification of materials with phonon angular momentum and microscopic origin of angular momentum”. En: *Physical Review B* 108.13 (2023), pág. 134307.

estas operaciones y describe la simetría macroscópica. Finalmente, la simetría de sitio (site symmetry) es el subgrupo de operaciones del grupo puntual que dejan una posición atómica específica (un sitio de Wyckoff) sin mover. La quiralidad del cristal está definida por la ausencia de operaciones impropias (inversión, planos especulares) en el grupo espacial, una condición que cumplen los grupos $P6_222$ y $P6_422$. El análisis siguiente se centrará en las operaciones del grupo espacial, ya que son estas las que definen la quiralidad global y la naturaleza de los ejes helicoidales.

Grupo Espacial 180 El grupo espacial 180 se designa $P6_222$. La notación “6₂” indica la presencia de un eje de tornillo (screw axis) de orden 6 a lo largo del eje c . La operación generadora de este eje consiste en una rotación de $\frac{360^\circ}{6} = 60^\circ$ alrededor del eje, seguida de una traslación de $\frac{2}{6}c = \frac{1}{3}c$ a lo largo del mismo.

A continuación, se presentan las operaciones de simetría en su representación matricial-vectorial, tal como son utilizadas en las tablas cristalográficas internacionales y en software como Phonopy. Estas matrices de simetría fueron obtenidas a partir del archivo .cif generado mediante el apoyo del código FINDSYM Harold T. Stokes y Dorian M. Hatch. “FINDSYM: program for identifying the space-group symmetry of a crystal”. En: *Journal of Applied Crystallography* 38.1 (2005), págs. 237-238. Es fundamental notar que estas matrices no actúan sobre un sistema de coordenadas cartesiano, sino sobre las coordenadas fraccionarias (x, y, z) expresadas en la base de los vectores de la red hexagonal. Por

esta razón, la parte rotacional de la matriz puede contener componentes enteras. Por ejemplo, la operación de rotación de 60° en esta base hexagonal se representa por la transformación de coordenadas $(x, y) \rightarrow (x - y, x)$.

Las operaciones de simetría obtenidas a partir del análisis del cristal son descritas a continuación:

$$1. \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = [x, y, z]$$

Esta corresponde a la operación identidad.

$$2. \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = [x - y, x, z + \frac{1}{3}]$$

Esta se puede interpretar como una rotación de 60° alrededor del eje c , combinada con una traslación fraccionaria de $\frac{1}{3}$ a lo largo del eje z . El mapeo de (x, y) a $(x - y, x)$ es precisamente la rotación de 60° en coordenadas hexagonales

$$3. \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3} \end{bmatrix} = [-y, x - y, z + \frac{2}{3}]$$

Esta operación corresponde a "dos pasos" de la operación anterior, por lo que se da un corrimiento de $\frac{2}{3}$ al momento de realizar la rotación alrededor del eje c .

$$4. \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = [-x, -y, z]$$

Aquí se puede observar que no hay un corrimiento en el eje z , ya que en este caso la componente z no cambia la posición relativa dentro de la celda, sino que se traslada a la celda adyacente la cual se repite periódicamente.

$$5. \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = [-x + y, -x, z + \frac{1}{3}]$$

$$6. \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3} \end{bmatrix} = \left[y, -x + y, z + \frac{2}{3} \right]$$

$$7. \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \left[x - y, -y, -z \right]$$

$$8. \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = \left[x, x - y, -z + \frac{1}{3} \right]$$

$$9. \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3} \end{bmatrix} = \left[y, x, -z + \frac{2}{3} \right]$$

$$10. \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \left[-x + y, y, -z \right]$$

$$11. \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = \left[-x, -x + y, -z + \frac{1}{3} \right]$$

$$12. \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3} \end{bmatrix} = \left[-y, -x, -z + \frac{2}{3} \right]$$

Estas 6 últimas operaciones (de la 7 a la 12), son combinaciones de las rotaciones anteriores con ejes binarios perpendiculares que producen un cambio de signo en z y a la vez alteran (x, y) de manera característica.

En general, es posible observar cómo las rotaciones se reflejan en los mapeos de (x, y) y las traslaciones $\frac{1}{3}$ o $\frac{2}{3}$ se añaden a z .

Grupo Espacial 181 El grupo 181, $P6_422$, es también hexagonal y quiral, con la misma clase puntual. Sin embargo, la notación “6₄” implica que la rotación de 60° se combina ahora con una traslación de $\frac{2}{3}$ a lo largo del eje c , en lugar de $\frac{1}{3}$. Por lo tanto, cuando se examinan las operaciones en el CIF, se observa que por ejemplo, La operación que antes se describía como $(x, y, z) \mapsto (x - y, x, z + \frac{1}{3})$ en el grupo 180, ahora aparece con $\frac{2}{3}$ en el desplazamiento de z .

Todas las operaciones de simetría obtenidas a partir Phonopy son descritas a continuación:

$$\begin{aligned}
 1. \quad & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = [x, y, z] \\
 2. \quad & \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3} \end{bmatrix} = [x - y, x, z + \frac{2}{3}] \\
 3. \quad & \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = [-y, x - y, z + \frac{1}{3}] \\
 4. \quad & \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = [-x, -y, z] \\
 5. \quad & \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3} \end{bmatrix} = [-x + y, -x, z + \frac{2}{3}] \\
 6. \quad & \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = [y, -x + y, z + \frac{1}{3}] \\
 7. \quad & \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = [x - y, -y, -z]
 \end{aligned}$$

$$8. \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3} \end{bmatrix} = \left[x, \quad x - y, \quad -z + \frac{2}{3} \right]$$

$$9. \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = \left[y, \quad x, \quad -z + \frac{1}{3} \right]$$

$$10. \begin{bmatrix} -1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ 0 \end{bmatrix} = \left[-x + y, \quad y, \quad -z \right]$$

$$11. \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{2}{3} \end{bmatrix} = \left[-x, \quad -x + y, \quad -z + \frac{2}{3} \right]$$

$$12. \begin{bmatrix} 0 & -1 & 0 \\ -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} x \\ y \\ z \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ 0 \\ \frac{1}{3} \end{bmatrix} = \left[-y, \quad -x, \quad -z + \frac{1}{3} \right]$$

Se puede observar que, tal como se mencionó anteriormente, las 12 operaciones en 181 son análogas en estructura (seis con $z \mapsto z + \dots$, seis con $z \mapsto -z + \dots$) pero cambian las fracciones asociadas a cada rotación.

La diferencia fundamental entre las operaciones de simetría de los grupos 180 y 181 reside en la naturaleza de sus ejes de tornillo principales: 6_2 y 6_4 , respectivamente. Un eje 6_2 implica una traslación de $c/3$ por cada rotación de 60° , mientras que un eje 6_4 implica una traslación de $2c/3$ por cada rotación de 60° . Estas dos operaciones generan hélices de quiralidad (handedness) opuesta. La hélice 6_2 es levógira (left-handed), mientras que la 6_4 es dextrógira (right-handed). Esta diferencia en la quiralidad intrínseca de la estructura cristalina es la responsable directa de la inversión del signo del momento angular fonónico entre los dos enantiómeros, como se demostrará en los resultados.

4.4. Resultados Computacionales: Fonones Quirales en TaSi_2

El análisis computacional de la dinámica de la red en TaSi_2 se centra en la identificación y caracterización del Momento Angular Fonónico (PAM). Los grupos espaciales enantiomórficos 180 ($P6_222$) y 181 ($P6_422$) carecen de operaciones de simetría impropias (inversión y planos especulares), pero conservan la simetría de inversión temporal (\mathcal{T}). De acuerdo con la clasificación presentada en la Tabla 5, estos sistemas pertenecen a la clase de simetría III, para la cual se predice la existencia de un momento angular fonónico neto en puntos genéricos de la zona de Brillouin. A continuación, se presentan los resultados obtenidos a partir de cálculos de primeros principios que confirman esta predicción y revelan la rica estructura del PAM en este material.

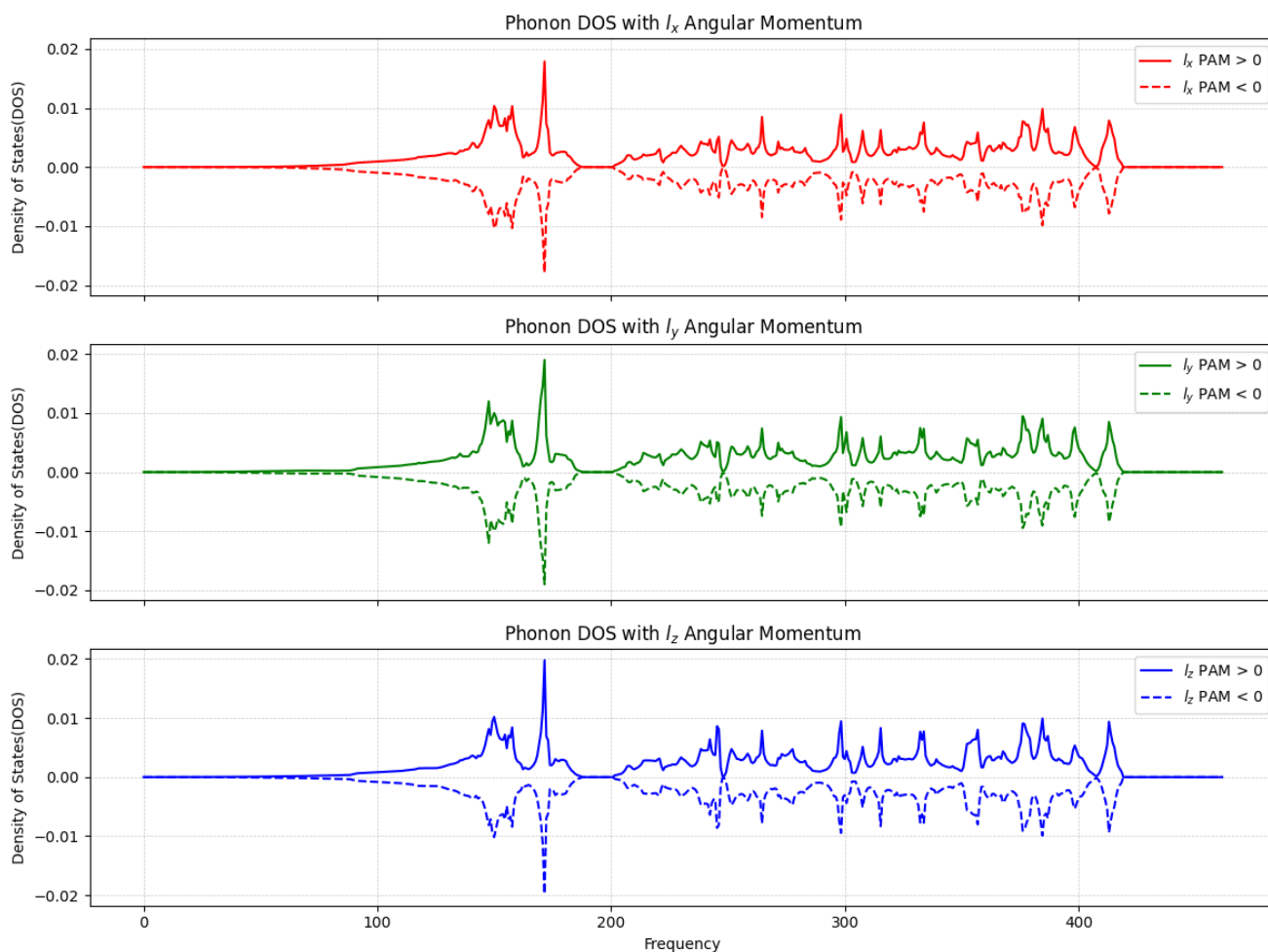
Aunque los cálculos de simetría y la definición de las trayectorias en el espacio recíproco se realizan de manera más natural utilizando coordenadas fraccionarias en la base de la red cristalina, los resultados de cantidades vectoriales físicas, como el Momento Angular Fonónico (PAM), se presentan en un sistema de coordenadas cartesianas estándar. Esta elección se hace por varias razones fundamentales:

- **Claridad e Interpretación Física:** Un sistema cartesiano, alineado con los ejes principales del cristal (p. ej., el eje z paralelo al eje c), permite una interpretación directa e intuitiva de las componentes del PAM. En particular, l_z representa la rotación en el plano ab , lo cual es físicamente significativo.
- **Universalidad:** Las coordenadas cartesianas proporcionan un marco de referencia universal, facilitando la comparación con otros trabajos teóricos o con posibles configuraciones experimentales.
- **Consistencia con la Definición Teórica:** El momento angular, definido a través de un producto vectorial (p. ej., $l \propto r \times p$), es inherentemente una cantidad del espacio euclidiano tridimensional, cuya representación más natural es la cartesiana.

4.4.1. Densidad de Estados Resuelta en Momento Angular (PAM-DOS) Una primera evidencia de la presencia de fonones quirales se obtiene a través de la densidad de estados de fonones resuelta en el signo del PAM (PAM-DOS). Esta cantidad descompone la DOS total en contribuciones de fonones con momento angular positivo y negativo a lo largo de cada eje cartesiano.

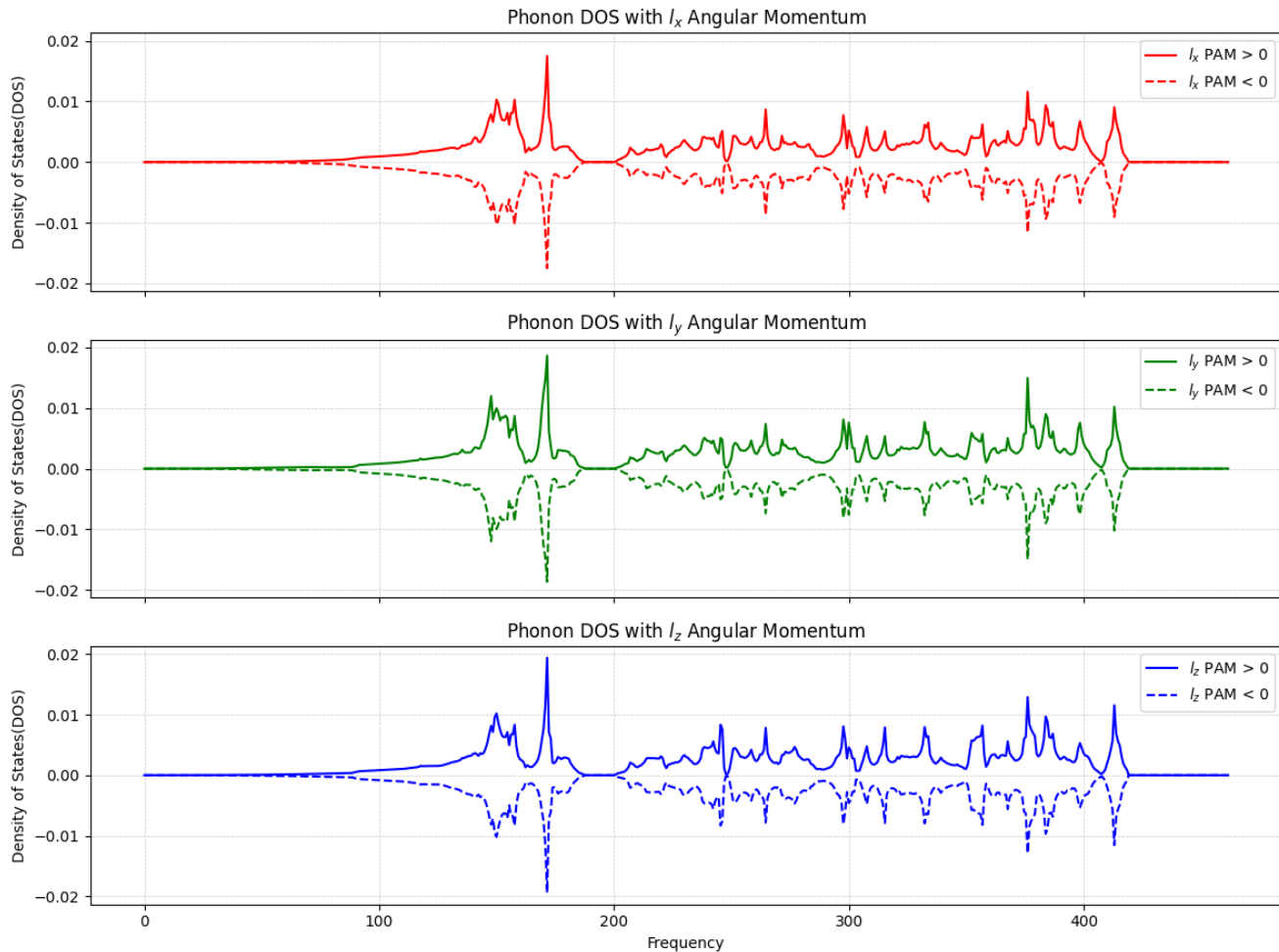
Las figuras 14 y 15 muestran la PAM-DOS calculada para las estructuras de TaSi_2 en los grupos espaciales 180 y 181, respectivamente.

Figura 14. **PAM-DOS para el compuesto TaSi_2 en su grupo espacial 180 ($P6_222$).**



Las líneas continuas representan la DOS para PAM positivo, mientras que las líneas discontinuas corresponden a PAM negativo. Fuente: Elaboración propia.

Figura 15. **PAM-DOS para el compuesto $TaSi_2$ en su grupo espacial 181 ($P6_422$).**



La convención de líneas es la misma que en la figura anterior. Fuente: Elaboración propia.

De estas gráficas se desprenden varias observaciones fundamentales:

1. **Simetría Local:** Para una frecuencia ω dada, la densidad de estados para fonones con PAM positivo ($g^+(\omega)$) son iguales a la de fonones con PAM negativo ($g^-(\omega)$), y presentan comportamientos similares.
2. **Simetría Global y Conservación por Inversión Temporal:** La integral de la PAM-DOS a lo largo de todo el espectro de frecuencias es idéntica para las componentes positiva y negativa. Los datos

numéricos confirman esta observación con alta precisión:

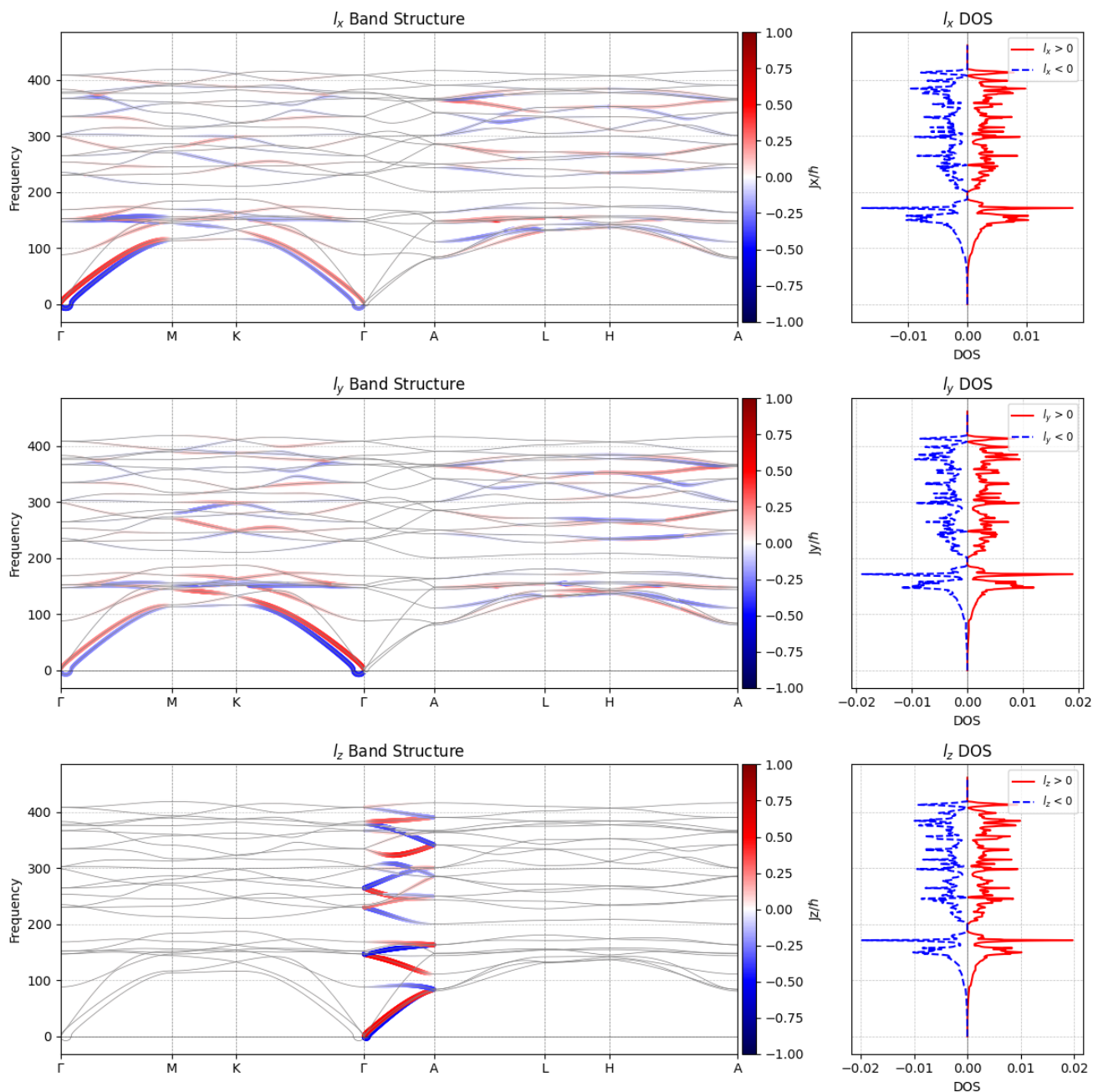
- Para SG180: $\int g_{\alpha}^{+}(\omega)d\omega = \int g_{\alpha}^{-}(\omega)d\omega$ para $\alpha = x, y, z$.
- Para SG181: Se cumple la misma igualdad.

Esta simetría global es una consecuencia directa de la simetría de inversión temporal (\mathcal{T}). La operación \mathcal{T} transforma un estado fonónico (\mathbf{q}, ν) con momento angular l en un estado $(-\mathbf{q}, \nu)$ con momento angular $-l$ y la misma energía $\omega_{\mathbf{q},\nu} = \omega_{-\mathbf{q},\nu}$. Dado que la DOS es una integral sobre toda la zona de Brillouin, por cada modo (\mathbf{q}, l) existe un modo $(-\mathbf{q}, -l)$ que contribuye de forma opuesta al PAM, resultando en un balance total nulo cuando se integra sobre todas las frecuencias.

3. **Anisotropía del PAM:** Las distribuciones para l_x , l_y y l_z son diferentes, reflejando la anisotropía de la estructura cristalina hexagonal. La componente l_z , alineada con el eje helicoidal c , muestra picos particularmente agudos y pronunciados, sugiriendo que los fonones más quirales están asociados a rotaciones en el plano ab .
4. **Similitud Enantiomórfica:** Las gráficas de PAM-DOS para SG180 y SG181 son cualitativamente muy similares. Esto es de esperar, ya que son enantiómeros y su densidad de estados total debe ser idéntica. Las diferencias sutiles en la quiralidad se manifestarán de forma más clara en la estructura de bandas resuelta en \mathbf{q} , como se discute a continuación.

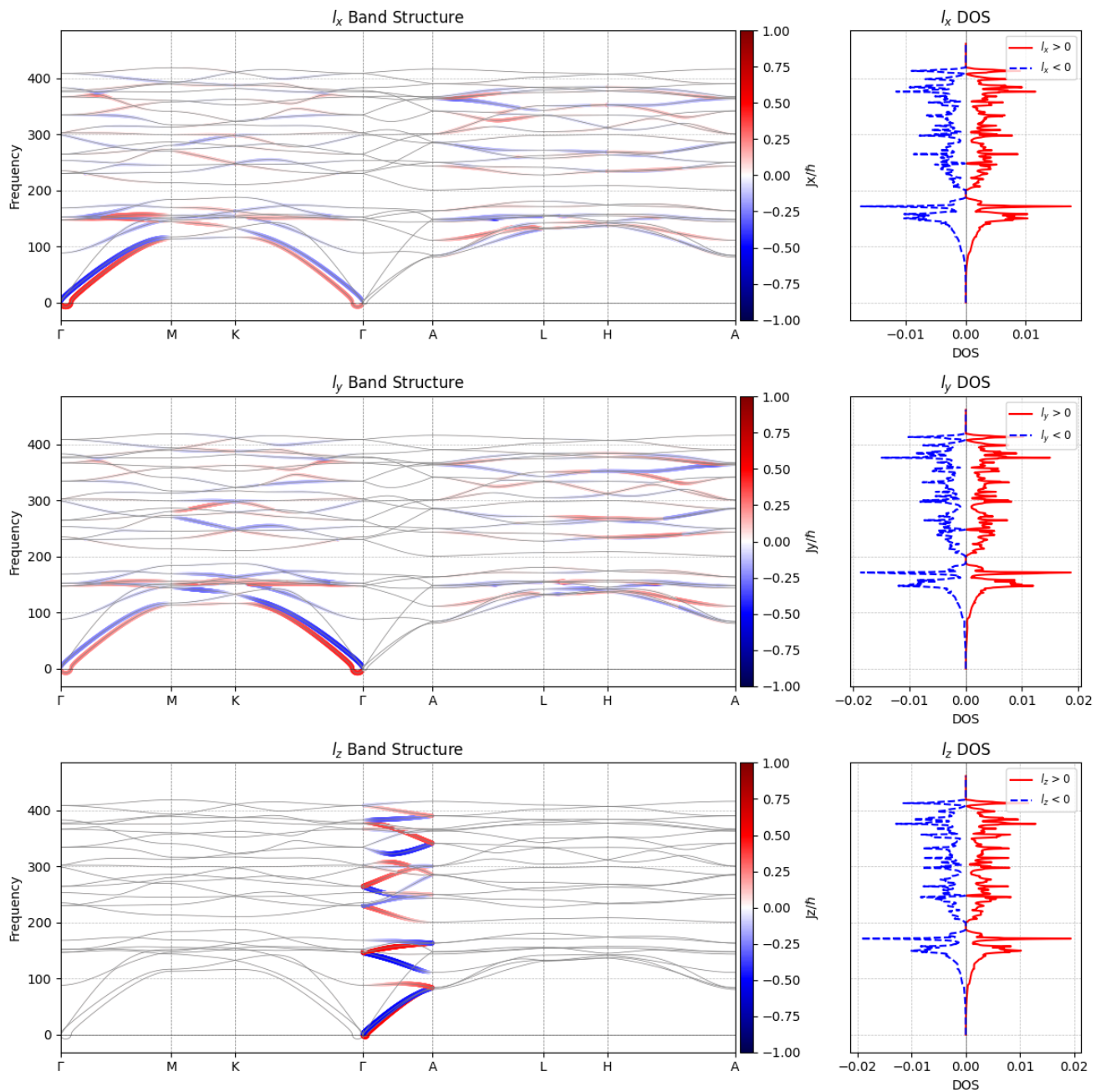
4.4.2. Estructura de Bandas y Momento Angular Fonónico Proyectado Un análisis más profundo requiere examinar la distribución del PAM a lo largo de caminos de alta simetría en la zona de Brillouin. Las figuras 16 y 17 muestran la dispersión de fonones donde cada modo (\mathbf{q}, ν) está coloreado según el valor esperado de su momento angular, $\langle l_{\mathbf{q},\nu} \rangle$.

Figura 16. **Estructura de bandas fonónicas y PAM proyectado para $TaSi_2$ en el grupo espacial 180 ($P6_222$).**



El color indica la magnitud y el signo del PAM (rojo para positivo, azul para negativo) para las componentes J_x , J_y y J_z . A la derecha se muestra la DOS proyectada correspondiente. Fuente: Elaboración propia.

Figura 17. **Estructura de bandas fonónicas y PAM proyectado para $TaSi_2$ en el grupo espacial 181 ($P6_422$).**



La estructura de bandas es casi idéntica a la de SG180, pero la distribución de signos del PAM revela su quiralidad opuesta. Fuente: Elaboración propia.

El análisis detallado de estas figuras revela la íntima conexión entre la simetría cristalográfica, la dinámica de la red y la quiralidad.

1. **Características Generales de la Dispersión:** Como es típico, se observan tres ramas acústicas que tienden a cero en el punto Γ . Por encima de estas, un complejo conjunto de ramas ópticas domina el espectro hasta una frecuencia máxima de aproximadamente 460 cm^{-1} ($\approx 13,8 \text{ THz}$). Se aprecia una brecha energética (gap) fonónica en el rango aproximado de $190\text{-}220 \text{ cm}^{-1}$, que prohíbe la propagación de vibraciones en ese rango de frecuencias.
2. **Localización del PAM en la Zona de Brillouin:** El PAM no es una propiedad uniforme. Es nulo para la mayoría de los modos, pero se concentra intensamente en bandas y puntos específicos. Por ejemplo, en los puntos de alta simetría Γ y A , el PAM es significativo para ciertas ramas ópticas doblemente degeneradas, lo cual es un resultado conocido para fonones en ejes de alta simetría.
3. **Firma de la Quiralidad Axial (Componente l_z):** La componente del PAM a lo largo del eje c (l_z) es la más reveladora. La marcada localización de valores de l_z significativamente no nulos casi exclusivamente a lo largo de la trayectoria $\Gamma \rightarrow A$ no es una limitación del cálculo, sino un resultado físico central de este trabajo. Esta trayectoria en el espacio recíproco corresponde a fonones que se propagan precisamente a lo largo del eje c del cristal. En los grupos espaciales 180 y 181, el eje c es el eje helicoidal de tornillo, que es la operación de simetría que define la quiralidad de la estructura. Por lo tanto, este resultado demuestra una conexión directa y elegante entre la quiralidad estructural y la dinámica de la red: los fonones más quirales son aquellos que se propagan a lo largo de la dirección quiral del cristal.

Los saltos abruptos de color (valor del PAM) en los puntos de alta simetría Γ y A también son un resultado físico genuino. En estos puntos, los modos fonónicos se clasifican según las representaciones irreducibles (irreps) del grupo puntual del vector de onda (D_6). Sólo los modos que pertenecen a irreps bidimensionales degeneradas (como E_1 y E_2) pueden portar un momento angular no nulo. Otros modos (pertenecientes a representaciones irreducibles unidimensionales como A_1 o B_1) son linealmente polarizados y tienen PAM cero.

4. **Evidencia de Quiralidad Opuesta (SG180 vs. SG181):** La comparación entre las figuras 16 y 17 proporciona la prueba definitiva de la relación enantiomórfica. Mientras que la estructura

de bandas es virtualmente idéntica, el signo del PAM se invierte sistemáticamente. Si una rama fonónica en SG180 tiene un PAM positivo (rojo) para un q dado, la rama correspondiente en SG181 tiene un PAM negativo (azul) para el mismo q . Esto es especialmente claro al comparar la coloración de las bandas a lo largo de la trayectoria $\Gamma \rightarrow A$ para la componente l_z . Esto también se puede observar en los datos de momento angular obtenidos para cada banda, tanto para SG180 (6), como para SG181 (7), ya que aquí se puede observar de forma cuantitativa cómo para las mismas bandas el momento angular es aproximadamente igual pero con signo contrario. Este comportamiento es la manifestación dinámica de la quiralidad estructural opuesta: una estructura derecha y otra izquierda producen polarizaciones circulares de fonones opuestas.

5. **Análisis Cuantitativo y Puntos Extremales:** Los puntos de PAM extremal identificados son particularmente ilustrativos. Por ejemplo, en SG180, el l_z máximo ocurre a 356.4 cm^{-1} en $q \approx (0,03, -0,45, -0,10)$. El valor mínimo, de igual magnitud pero signo opuesto, se encuentra precisamente en $-q \approx (-0,03, 0,45, 0,10)$. Esta relación $l(q) = -l(-q)$ es, de nuevo, una manifestación explícita de la simetría de inversión temporal, verificando la consistencia de los cálculos.

Los resultados computacionales no solo confirman la existencia de fonones quirales en $TaSi_2$, sino que también proporcionan un mapa detallado de su distribución en el espacio de momentos y frecuencias. La quiralidad intrínseca de los grupos espaciales 180 y 181 se traduce directamente en un momento angular fonónico observable, con componentes axiales pronunciadas a lo largo de la dirección del eje helicoidal y una clara inversión del signo del PAM entre las dos estructuras enantiomórficas.

4.4.3. Análisis de fonones de acuerdo a su momento angular asociado Teniendo en cuenta el formalismo del grupo espacial, los fonones pueden clasificarse mediante la descomposición de la representación mecánica total en términos del grupo puntual del cristal, D_6 , que formalmente corresponde al grupo factor del grupo espacial sobre su subgrupo de traslaciones.

Para el caso del $TaSi_2$ y sus dos grupos espaciales (180 y 181), el grupo puntual es D_6 , cuyas representaciones irreducibles se denotan convencionalmente por A_1, A_2, B_1, B_2, E_1 y E_2 :

- Las representaciones A_1, A_2, B_1 y B_2 son no degeneradas, es decir, corresponden a modos que poseen una única polarización.

- Las representaciones E_1 y E_2 son doblemente degeneradas, y describen modos en los que las vibraciones se producen en dos direcciones ortogonales acopladas por simetría.

Las representaciones mostradas a continuación en las ecuaciones 42, 43 y 44 se obtuvieron con el apoyo del Bilbao Crystallographic Server⁵⁷. La representación reducible $\Gamma_{\text{mecánica}}$ para todos los grados de libertad en el punto Γ se descompone en la siguiente suma de representaciones irreducibles (irreps) del grupo puntual D_6 :

$$\Gamma_{\text{mecánica}} = A_1 + 3A_2 + 3B_1 + 2B_2 + 4E_2 + 5E_1 \quad (42)$$

En esta expresión, el número que precede a cada representación indica cuántas veces aparece esa representación irreducible en la descomposición total. Por ejemplo, el término $5E_1$ representa cinco modos que transforman como la representación E_1 , cada uno de los cuales es doblemente degenerado, y por lo tanto equivale a 10 grados de libertad.

Ahora, la distinción entre modos acústicos y modos ópticos se basa en el comportamiento bajo traslaciones infinitesimales del cristal. Los modos acústicos corresponden a las tres soluciones de baja frecuencia asociadas a traslaciones globales del sistema, mientras que los modos ópticos corresponden a las vibraciones internas de la celda unitaria. En este sistema, la separación es:

$$\Gamma_{\text{acústica}} = A_2 + E_1 \quad (43)$$

$$\Gamma_{\text{óptica}} = A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 2B_2 + 4E_2 + 4E_1 \quad (44)$$

Es importante destacar que el conteo de los grados de libertad vibracionales en un cristal periódico difiere del de una molécula aislada. Para una molécula de N átomos, se restan 3 grados de libertad de traslación y 3 de rotación del total de $3N$, resultando en $3N - 6$ modos vibracionales. En un cristal, que es un sistema periódico infinito, la situación es diferente. Los 3 grados de libertad traslacionales no se restan; en cambio, se manifiestan como las tres ramas de fonones acústicos, cuyas frecuencias tienden

⁵⁷ Mois I Aroyo et al. "Crystallography online: Bilbao crystallographic server". En: *Bulg. Chem. Commun* 43.2 (2011). <https://www.cryst.ehu.es/>.

a cero en el centro de la zona de Brillouin ($q = 0$). Por otro lado, la rotación rígida de un cristal infinito no es un grado de libertad físico y no necesita ser restada. Por lo tanto, para un cristal con N átomos en la celda unitaria primitiva, existen exactamente $3N$ modos vibracionales (o ramas de fonones) en toda la zona de Brillouin. En nuestro caso, con $N=9$ átomos en la celda unitaria, el número total de modos fonónicos es $39 = 27$, lo cual es perfectamente consistente con nuestra descomposición de la representación mecánica.

Aquí se puede ver que las representaciones no degeneradas aportan $A_1(1) + A_2(3) + B_1(3) + B_2(2) = 9$, mientras que las representaciones degeneradas aportan $E_2(4 \times 2) + E_1(5 \times 2) = 18$. De acuerdo a esto se obtiene un total de: 9 (modos no degenerados) + 18 (modos degenerados) = 27 modos fonónicos, lo cual coincide con los $3N = 27$ grados de libertad vibracionales para una celda unitaria con $N = 9$ átomos.

Con el objetivo de caracterizar la quiralidad de los fonones en esta estructura, se estudió de forma cuantitativa el momento angular asociado a cada uno de los modos descritos anteriormente.

A partir de las gráficas 16 y 17 donde se puede observar el momento angular asociado a cada banda, se deduce que la componente dominante del momento angular está orientada a lo largo del eje cristalográfico z , es decir, paralela al eje c del sistema hexagonal. Las componentes transversales J_x y J_y son considerablemente menores, lo que indica que la mayor parte de los modos quirales presenta una oscilación helicoidal en torno a dicho eje.

Para llevar a cabo un análisis cuantitativo, se seleccionó un punto específico en la trayectoria de alta simetría que conecta $\Gamma = (0, 0, 0)$ con $A = (0, 0, \frac{1}{2})$, ambos puntos de alta simetría situados sobre el eje c^* en el espacio recíproco. El punto elegido fue $(0, 0, \frac{1}{4})$, situado a mitad del recorrido $\Gamma \rightarrow A$ en términos de fracción reducida. En los datos computacionales obtenidos por DFT con el apoyo del código VASP, este punto corresponde a una distancia acumulada aproximada de $\text{Distance}(k_z = 0,25) \approx 0,3693$

Sobre este punto se ha evaluado, para cada una de las 27 bandas fonónicas y para cada grupo de simetría (180 y 181), los valores frecuencia y del componente J_z del momento angular, tal como se puede observar en las tablas 6 y 7. Esto permitió identificar cuáles modos poseen una componente quiral relevante y un ejemplo representativo de esto se puede observar en las figuras 18 y 19.

Las secuencias de desplazamiento atómico mostradas en las figuras, que visualizan la dinámica de los modos fonónicos, fueron obtenidas mediante un procedimiento computacional riguroso utilizando un

script de post-procesamiento en Python desarrollado para este fin.

La metodología fue la siguiente:

1. **Selección del Modo:** Se eligió un modo fonónico de interés de los resultados del cálculo de bandas fonónicas (`band.yaml`). Específicamente, se seleccionó la banda número 2 en el punto $\mathbf{q} = (0, 0, \frac{1}{4})$ de la zona de Brillouin, identificado por su distancia acumulada en la trayectoria ($d \approx 0,369$). Este punto es representativo de la propagación a lo largo del eje quiral c .
2. **Extracción de Datos:** Para el modo seleccionado, se extrajo su frecuencia ω y su vector propio de polarización complejo ε . Este vector, que contiene la amplitud y la fase relativa del desplazamiento para cada átomo, se descompuso en sus partes real (ε_r) e imaginaria (ε_i).
3. **Cálculo de la Dinámica Temporal:** El desplazamiento real y dependiente del tiempo de cada átomo $\mathbf{u}(t)$ se describe por la ecuación

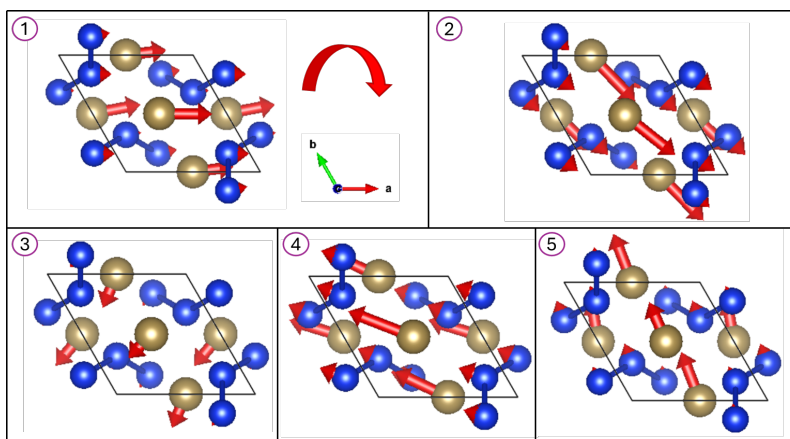
$$\mathbf{u}(t) = \text{Re}[\varepsilon e^{-i\omega t}].$$

Para visualizar esta dinámica, el *script* genera una serie de “instantáneas” discretas muestreando la fase de la oscilación $\varphi = \omega t$. El vector de desplazamiento para cada átomo en una fase φ se calcula como

$$\mathbf{u}(\varphi) = \text{Re}[\varepsilon e^{i\varphi}] = \varepsilon_r \cos \varphi - \varepsilon_i \sin \varphi.$$

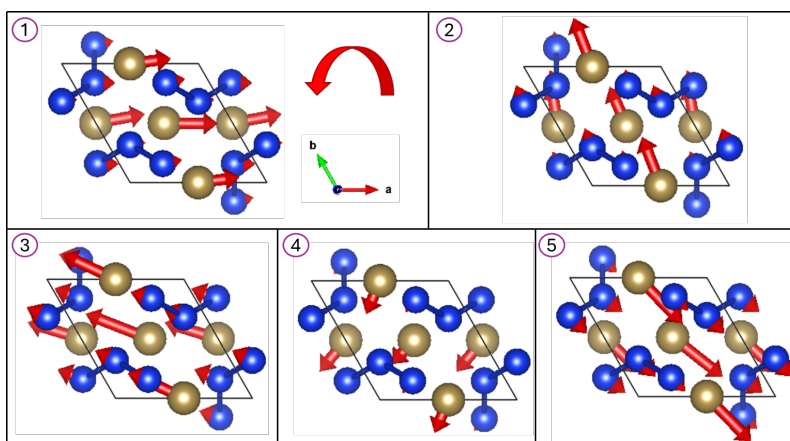
4. **Generación de Archivos de Visualización:** El *script* implementa esta fórmula para generar un conjunto de archivos de VESTA. Para las figuras mostradas, se generaron **cinco frames** que representan cinco fases distintas de la oscilación (correspondientes a $\varphi = 0, \frac{\pi}{2}, \pi, \frac{3\pi}{2}, 2\pi$). Cada archivo `.vesta` contenía la estructura atómica en equilibrio y los vectores de desplazamiento calculados para esa fase específica.
5. **Renderizado Final:** Finalmente, cada uno de los archivos `.vesta` generados se cargó en el software de visualización VESTA, y se capturó una imagen de cada uno. La secuencia de estas cinco imágenes conforma las Figuras 18 y 19, ilustrando de manera inequívoca la rotación horaria (PAM positivo) y antihoraria (PAM negativo) del movimiento atómico colectivo para los dos enantiómeros.

Figura 18. **Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 2 para el grupo de simetría 180, con frecuencia=52,337894 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = 4,826908 e - 01$.**



Fuente: Elaboración propia.

Figura 19. **Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 2 para el grupo de simetría 181, con frecuencia=52,295809 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = -4,826663 e - 01$.**



Fuente: Elaboración propia.

Esto es una forma de identificar otra manifestación directa de la quiralidad estructural en este sistema

cristalino, ya que aquí se analizaron las configuraciones de desplazamiento atómico correspondientes a un mismo modo fonónico, específicamente la banda número 2 para los dos grupos espaciales del compuesto (180 y 181). Ambas estructuras comparten el mismo grupo puntual D_6 , pero difieren en la orientación helicoidal de sus ejes tornillo, lo que implica una simetría espacial quiral opuesta.

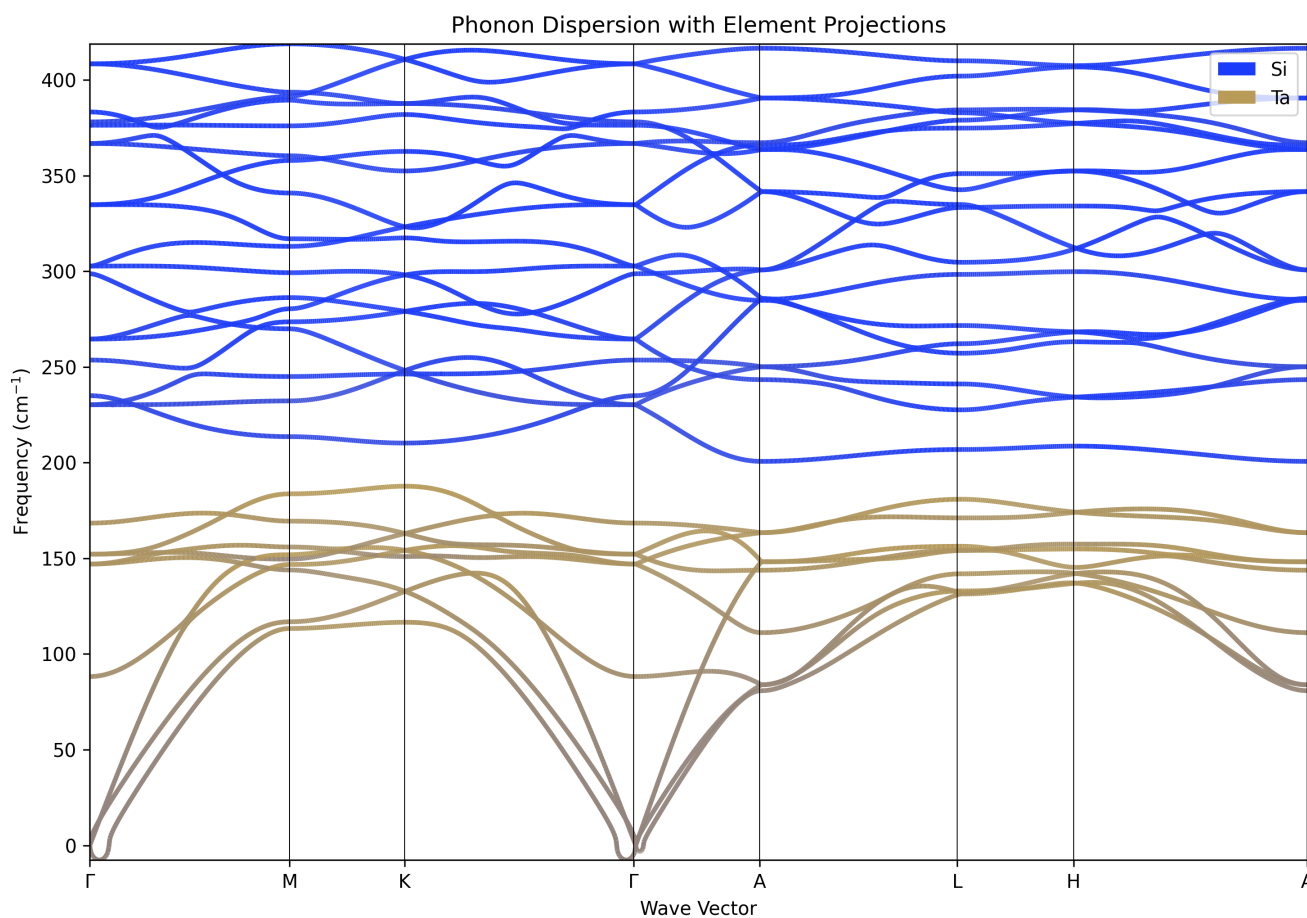
Las figuras 18 y 19 que muestran cómo evoluciona el vector de desplazamiento atómico (mostrado como flechas rojas) dentro de la celda unitaria desde un estado inicial común en ambos casos. En la figura correspondiente al grupo 180 (18), se observa que la evolución temporal de los desplazamientos describe un giro en sentido horario (visto desde arriba en dirección al eje c), lo cual implica un momento angular fonónico proyectado hacia la dirección positiva del eje z . Por otro lado, para el grupo 181 (19), la misma banda presenta una rotación en sentido contrario a las manecillas del reloj; es decir, con un momento angular fonónico proyectado hacia $-z$. Otros ejemplos en donde se puede comparar el comportamiento en SG180 Y SG181 para un mismo modo fonónico, se pueden observar en el anexo 2. Para obtener una comprensión más profunda del origen microscópico de los modos vibracionales, se ha calculado la estructura de bandas fonónicas proyectando la contribución de cada especie atómica (Tántalo y Silicio) sobre las bandas. El resultado para la estructura con grupo espacial 180 se presenta en la Fig. 20.

El análisis de esta figura revela una clara separación de las contribuciones atómicas en el espectro de frecuencias, lo cual permite extraer conclusiones fundamentales sobre la dinámica de la red:

- **Dicotomía Energética Basada en la Masa Atómica:** Se observa una división marcada del espectro fonónico en dos regiones energéticas principales.
 - Los modos de baja frecuencia, por debajo de aproximadamente 180 cm^{-1} , están abrumadoramente dominados por las vibraciones de los átomos de Tántalo (Ta), como indica el color ocre predominante en esta región. Esto incluye las tres ramas acústicas y un denso conjunto de ramas ópticas de baja energía.
 - Por el contrario, los modos de alta frecuencia, por encima de 200 cm^{-1} , son casi exclusivamente debidos a las vibraciones de los átomos de Silicio (Si), representados por el color azul.

Esta separación es una consecuencia directa de la gran disparidad de masas entre el Ta (180.9

Figura 20. **Estructura de bandas fonónicas proyectadas por contribución atómica Ta y Si para los grupos 180 y 181.**



Fuente: Elaboración propia

u) y el Si (28.1 u). En sistemas con átomos de masas muy diferentes, las vibraciones tienden a desacoplarse: los átomos más pesados oscilan a frecuencias más bajas, mientras que los átomos más ligeros son responsables de los modos de alta frecuencia.

- **Brecha Energética Fonónica (Gap):** La separación entre las vibraciones de la subred de Ta y la subred de Si es tan pronunciada que da lugar a una brecha energética fonónica completa (un gap) en el rango aproximado de 180 a 200 cm^{-1} . En este intervalo de frecuencias no existen estados vibracionales permitidos, lo que confirma el fuerte desacoplamiento dinámico entre las

dos subredes.

- **Correlación con el Momento Angular Fonónico (PAM):** Este análisis proyectado por átomos dota de un significado físico más profundo a los resultados de PAM presentados en las secciones anteriores. Al correlacionar esta figura con las Figuras 16 y 17, podemos inferir el origen atómico de los fonones quirales:
 - Los modos quirales identificados a bajas frecuencias, particularmente aquellos con un fuerte l_z a lo largo de la trayectoria $\Gamma \rightarrow A$, corresponden a movimientos colectivos y rotacionales de los átomos de Tántalo que conforman la red Kagome.
 - Los fonones quirales que aparecen a altas frecuencias (e.g., alrededor de 350-400 cm^{-1}) están asociados a las vibraciones de los átomos de Silicio. Estos átomos, situados en posiciones que rompen la simetría local, pueden exhibir movimientos circulares o elípticos que generan un PAM significativo.

Por tanto, la quiralidad en TaSi_2 no es una propiedad exclusiva de una única subred, sino que se manifiesta de forma independiente en los regímenes dinámicos de las subredes de Ta y Si, separadas por la brecha fonónica.

- **Equivalencia Enantiomórfica:** Tal como se observó en la estructura de bandas total y en la distribución del PAM, la dispersión fonónica proyectada por átomos para el grupo espacial 181 es, a efectos prácticos, idéntica a la mostrada en la Fig. 20. Este hecho refuerza la conclusión de que las dos estructuras enantiomórficas son isoenergéticas y su dinámica vibracional fundamental es la misma. La diferencia crucial entre ellas no reside en qué átomos vibran a qué frecuencias, sino en la dirección (la mano) de las rotaciones asociadas a los modos quirales, lo cual se manifiesta como una inversión del signo del PAM.

Este resultado no solo verifica que la quiralidad estructural se refleja en el comportamiento dinámico de los fonones quirales, sino que también demuestra que el momento angular es una medida física capaz de distinguir entre enantiómeros cristalográficos dinámicamente. Este tipo de análisis resulta especialmente relevante para la investigación de fenómenos como el transporte de momento angular y acoplamiento fonón–espín en materiales quirales.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

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

1. **La quiralidad estructural de TaSi₂ se manifiesta directamente en su espectro fonónico, dando lugar a modos con momento angular (PAM) no nulo.** Mediante cálculos de primeros principios, se ha identificado la presencia de fonones quirales en las estructuras $P6_222$ y $P6_422$ de TaSi₂. El análisis del PAM, por ejemplo, a lo largo de la trayectoria de alta simetría $\Gamma \rightarrow A$ revela que los modos fonónicos que se propagan a lo largo del eje helicoidal del cristal poseen una polarización circular bien definida, confirmando la inducción de quiralidad dinámica por la simetría del cristal.
2. **Las estructuras enantiomórficas de TaSi₂ ($P6_222$ y $P6_422$) producen fonones con quiralidad opuesta.** Se ha demostrado de manera inequívoca que para un vector de onda q dado, un modo fonónico en una de las estructuras enantiomórficas posee un PAM de signo opuesto al del modo equivalente en la otra. Esta inversión del PAM, observada tanto en los valores numéricos como en las secuencias de desplazamiento atómico, constituye la firma dinámica de la relación enantiomórfica y establece una conexión directa entre la "mano" macroscópica del cristal y la rotación microscópica de sus vibraciones.
3. **La quiralidad fonónica está determinada por la simetría de los ejes helicoidales.** El estudio detallado de las operaciones de simetría reveló que la diferencia fundamental entre los operadores de tornillo 6_2 (paso 1/3) y 6_4 (paso 2/3) es la responsable directa de la inversión del momento angular entre los dos grupos espaciales. La ausencia de simetrías de inversión y reflexión es la condición necesaria que permite que esta quiralidad se manifieste.
4. **El desarrollo de una herramienta computacional integrada con PHONOPY fue clave para cuantificar y visualizar la quiralidad fonónica.** Se implementó un módulo en PYTHON capaz de calcular el PAM y la densidad de estados resuelta en PAM (PAM-DOS). Esta herramienta permitió

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

no solo la identificación de los modos quirales, sino también su análisis cuantitativo y visualización detallada, elementos cruciales para llegar a las conclusiones físicas de este trabajo.

BIBLIOGRAFÍA

- Abergel, D S L y Tapash Chakraborty. "Magneto-optical effects in graphene: Chiral phonons and Faraday rotation". En: *Physical Review Letters* 102.5 (2008), pág. 056807 (vid. pág. 30).
- Anisimov, Vladimir I, Jan Zaanen y Ole K Andersen. "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I". En: *Physical Review B* 44.3 (1991), pág. 943 (vid. pág. 44).
- Aroyo, Mois I et al. "Crystallography online: Bilbao crystallographic server". En: *Bulg. Chem. Commun* 43.2 (2011). <https://www.cryst.ehu.es/> (vid. pág. 109).
- Ashcroft, Neil W y N David Mermin. *Solid State Physics*. Holt, Rinehart y Winston, 1976 (vid. págs. 21, 22).
- Authier, André. *International Tables for Crystallography, Volume D: Physical Properties of Crystals*. Wiley, 2013 (vid. págs. 27, 29).
- Babadi, Mehrtash et al. "Theory of parametrically amplified electron-phonon superconductivity". En: *Physical Review B* 96.1 (2017). <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.96.014512>, pág. 014512 (vid. pág. 18).
- Balents, Leon. "Spin liquids in frustrated magnets". En: *Nature* 464.7286 (2010), págs. 199-208 (vid. págs. 31, 37).
- Barron, Laurence D. *Molecular Light Scattering and Optical Activity*. Cambridge University Press, 2009 (vid. págs. 24, 25, 29).

BIBLIOGRAFÍA

- Becke, Axel D. "Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics". En: *The Journal of chemical physics* 140.18 (2014), 18A301 (vid. pág. 43).
- Berova, Nina, Koji Nakanishi y Robert W Woody, eds. *Circular Dichroism: Principles and Applications*. Wiley-VCH, 2000 (vid. pág. 30).
- Born, Max y Kun Huang. *Dynamical Theory of Crystal Lattices*. Oxford University Press, 1954 (vid. págs. 21, 23).
- Bunker, Philip R y Per Jensen. *Molecular Symmetry and Spectroscopy*. NRC Research Press, 1998 (vid. págs. 24-26, 28, 30).
- Burke, Kieron. "Perspective on density functional theory". En: *The Journal of chemical physics* 136.15 (2012), pág. 150901 (vid. pág. 42).
- Chen, Hao et al. "Chiral phonons in chiral materials". En: *arXiv preprint arXiv:2109.08872* (2021). <https://arxiv.org/abs/2109.08872> (vid. pág. 19).
- Chen, Hao et al. "Chiral phonons in kagome lattices". En: *Physical Review B* 100.9 (2019). <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.100.094303>, pág. 094303 (vid. pág. 20).
- Chen, Hao et al. "Chiral phonons in two-dimensional materials". En: *2D Materials* 6.1 (2018). <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/2053-1583/aaf292/meta>, pág. 012002 (vid. pág. 20).
- Coh, Sinisa. "Classification of materials with phonon angular momentum and microscopic origin of angular momentum". En: *Physical Review B* 108.13 (2023), pág. 134307 (vid. págs. 95, 96).

BIBLIOGRAFÍA

- Fecher, Gerhard H, Jürgen Kübler y Claudia Felser. "Chirality in the solid state: Chiral crystal structures in chiral and achiral space groups". En: *Materials* 15.17 (2022). <https://www.mdpi.com/1996-1944/15/17/5812>, pág. 5812 (vid. págs. 19, 25, 26).
- Felser, Claudia y Johannes Gooth. "Topology and chirality". En: *CHIRAL MATTER: Proceedings of the Nobel Symposium 167*. https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789811265068_0010. World Scientific. 2023, págs. 115-141 (vid. pág. 19).
- Flack, Howard D. "Chiral and Achiral Crystal Structures". En: *Helv. Chim. Acta* 86.5 (2003), págs. 905-921 (vid. págs. 25, 29).
- García Castro, Andrés Camilo. "Interplay between the B-sites' valence states and phonon dynamics in the Ca₃BO (B= Si, Ge, Sn, and Pb) antiperovskites". En: *Available at SSRN 5030298* () (vid. pág. 39).
- Grimme, Stefan et al. "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu". En: *The Journal of chemical physics* 132.15 (2010), pág. 154104 (vid. pág. 44).
- Hahn, Theo, ed. *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry*. Springer, 2002 (vid. págs. 25, 27, 29, 41).
- Han, Tian-Heng et al. "Fractionalized excitations in the spin-liquid state of a kagome-lattice antiferromagnet". En: *Nature* 492.7429 (2012), págs. 406-410 (vid. pág. 34).
- Heyd, Jochen, Gustavo E Scuseria y Matthias Ernzerhof. "Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential". En: *The Journal of chemical physics* 118.18 (2003), págs. 8207-8215 (vid. pág. 44).

BIBLIOGRAFÍA

- Hohenberg, Pierre y Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas". En: *Physical review* 136.3B (1964), B864 (vid. pág. 42).
- Jain, Anubhav et al. "Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation". En: *APL materials* 1.1 (2013) (vid. págs. 90, 94).
- Jones, Robert O. *Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future*. Reviews of modern physics, 2015 (vid. pág. 42).
- Kittel, Charles y Paul McEuen. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons, 2018 (vid. pág. 18).
- Kohn, Walter y Lu Jeu Sham. "Self-consistent equations including exchange and correlation effects". En: *Physical review* 140.4A (1965), A1133 (vid. pág. 42).
- Liu, Hang et al. "Observation of topological phase transitions in the topological semimetal ZrTe₅". En: *Nature Physics* 14.11 (2018), págs. 1125-1131 (vid. págs. 34, 35).
- Ma, Jie y Ying Ran. "Chiral Phonons in Chiral Crystals". En: *Journal of Physics: Condensed Matter* 30.45 (2018), pág. 453001 (vid. pág. 28).
- Martin, Richard M. *Electronic structure: basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004 (vid. pág. 43).
- Mason, Stephen F. *Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations*. Cambridge University Press, 1982 (vid. pág. 24).
- Mielke, Andreas. "Ferromagnetism in the Hubbard model and Hund's rule". En: *Physical Review Letters* 67.8 (1991), pág. 1206 (vid. pág. 36).

BIBLIOGRAFÍA

- Park, Junyeong y Bohm-Jung Yang. “Topological Phonons in Three-Dimensional Crystal Systems”. En: *npj Quantum Materials* 4 (2019), pág. 40 (vid. págs. 27, 28, 37).
- Perdew, John P, Kieron Burke y Matthias Ernzerhof. “Generalized gradient approximation made simple”. En: *Physical review letters* 77.18 (1996), pág. 3865 (vid. pág. 43).
- Qian, Xin, Jiawei Zhou y Gang Chen. “Phonon-engineered extreme thermal conductivity materials”. En: *Nature Materials* 20.9 (2021). <https://www.nature.com/articles/s41563-021-00918-3>, págs. 1188-1202 (vid. pág. 18).
- Roy, Arunesh et al. “Long-range current-induced spin accumulation in chiral crystals”. En: *npj Computational Materials* 8.1 (2022), pág. 243 (vid. pág. 92).
- Runge, Erich y E. K. U. Gross. “Density-functional theory for time-dependent systems”. En: *Physical Review Letters* 52.12 (1984), pág. 997 (vid. pág. 43).
- Singh, Sobhit y AC Garcia-Castro. “Kagome KMn₃Sb₅ metal: Magnetism, lattice dynamics, and anomalous Hall conductivity”. En: *Physical Review B* 108.24 (2023), pág. 245143 (vid. pág. 36).
- Squires, Gordon L. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering*. Cambridge University Press, 2012 (vid. pág. 31).
- Stokes, Harold T. y Dorian M. Hatch. “FINDSYM: program for identifying the space-group symmetry of a crystal”. En: *Journal of Applied Crystallography* 38.1 (2005), págs. 237-238 (vid. pág. 96).
- Tang, Evelyn, Jia-Wei Mei y Xiao-Gang Wen. “High-Temperature Fractional Quantum Hall States”. En: *Physical Review Letters* 106.23 (2011), pág. 236802 (vid. págs. 31, 35).

BIBLIOGRAFÍA

- Togo, Atsushi. “First-principles phonon calculations with phonopy and phono3py”. En: *Journal of the Physical Society of Japan* 92.1 (2023), pág. 012001 (vid. pág. 52).
- “First-principles Phonon Calculations with Phonopy and Phono3py”. En: *J. Phys. Soc. Jpn.* 92.1 (2023), pág. 012001. DOI: 10.7566/JPSJ.92.012001 (vid. págs. 53, 55).
- Van Hove, Léon. “The occurrence of singularities in the elastic frequency distribution of a crystal”. En: *Physical Review* 89.6 (1953), pág. 1189 (vid. pág. 37).
- Xiaoyang, LI, LU Yang y YAN Hao. “Electrical Transport Properties of Hexagonal TaSi₂ Crystals Based on Structural Stability under High Pressure”. En: 32.2 (2018), págs. 021102-1 (vid. pág. 91).
- Yin, Jia-Xin et al. “Giant and anisotropic many-body spin–orbit tunability in a strongly correlated kagome magnet”. En: *Nature* 562.7725 (2018), págs. 91-95 (vid. pág. 33).
- Yu, Peter Y y Manuel Cardona. *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer, 2010 (vid. pág. 21).
- Zhang, Lifa y Qian Niu. “Angular momentum of phonons and the Einstein–de Haas effect”. En: *Physical Review Letters* 112.8 (2014). <https://journals.aps.org/prl/abstract/10.1103/PhysRevLett.112.085503>, pág. 085503 (vid. págs. 19, 45, 48, 50, 78, 146).
- “Chiral Phonons at High-Symmetry Points in Monolayer Hexagonal Lattices”. En: *Physical Review Letters* 115.11 (2015), pág. 115502 (vid. págs. 27, 28, 38).
- Zhang, Tiantian y Shuichi Murakami. “Chiral phonons and pseudoangular momentum in nonsym-morphic systems”. En: *Physical Review Research* 4.1 (2022). <https://journals.aps.org/prresearch/abstract/10.1103/PhysRevResearch.4.L012024>, pág. L012024 (vid. pág. 19).

BIBLIOGRAFÍA

- Zhang, Tiantian y Shuichi Murakami. “Chiral phonons entangled with multiple Hall effects and unified convention for pseudoangular momentum in two-dimensional materials”. En: *Physical Review B* 105.23 (2022). <https://journals.aps.org/prb/abstract/10.1103/PhysRevB.105.235204>, pág. 235204 (vid. pág. 28).
- Zhao, Hanyu et al. “Observation of Chiral Phonons”. En: *Nature Physics* 16.7 (2020), págs. 751-755 (vid. págs. 27, 29, 30, 38).
- Ziletti, Angelo et al. “Van Hove singularity and ferromagnetic instability in phosphorene”. En: *Physical Review B* 92.8 (2015), pág. 085423 (vid. pág. 38).

Anexo A

Anexo A. Datos de frecuencia y momento angular en z (l_z/\hbar) para los fonones correspondientes al grupo de simetría 180 y 181 en el punto (0, 0, 1/4).

Tabla 6. *Datos de frecuencia y momento angular en z para los fonones correspondientes al grupo de simetría 180 en el punto $(0, 0, 1/4)$.*

Banda	Fonón	Frecuencia [cm^{-1}]	J_z/\hbar
1	A_2	48.439847	-4.783804 e-01
2	E_2	52.337894	4.826908 e-01
3	E_2	88.384909	1.016700 e-04
4	B_2	90.820730	-1.883001 e-01
5	E_1	129.550981	4.716688 e-01
6	E_1	143.751843	-1.773560 e-02
7	E_2	157.866052	-4.785034 e-01
8	E_2	164.110815	1.451419 e-02
9	B_1	166.955594	1.955967 e-01
10	E_1	210.893834	-2.168775 e-01
11	E_1	243.011596	1.929086 e-01
12	A_2	248.012281	2.839108 e-01
13	B_2	253.032044	-9.636329 e-02
14	E_1	253.542046	6.019579 e-02
15	E_1	288.890615	-2.684800 e-01
16	B_1	290.652522	-5.841817 e-02
17	E_2	300.179576	8.792314 e-02
18	E_2	306.556078	-3.086243 e-01
19	E_2	323.838851	4.465218 e-01
20	E_2	356.964879	4.374780 e-02
21	E_1	362.190106	7.138393 e-02
22	E_1	366.248165	-3.747741 e-01
23	B_1	367.977541	-6.032168 e-02
24	A_2	371.947156	1.143470 e-03
25	A_1	385.316523	3.144767 e-01
26	E_2	399.509086	-1.524117 e-01
27	E_2	413.812436	3.240597 e-02

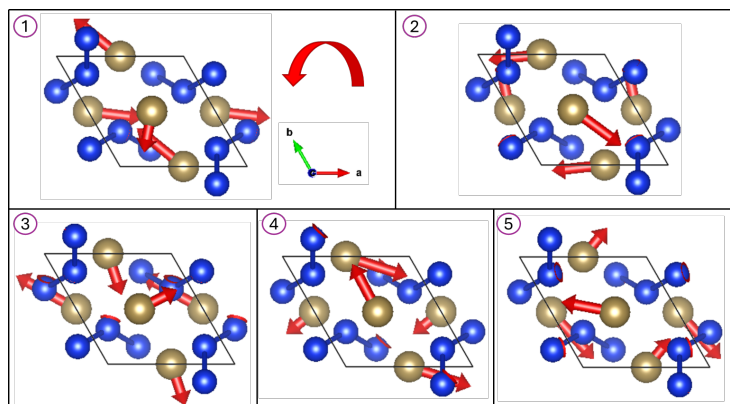
Tabla 7. *Datos de frecuencia y momento angular en z para los fonones correspondientes al grupo de simetría 181 en el punto $(0, 0, 1/4)$.*

Banda	Fonón	Frecuencia [cm^{-1}]	J_z/\hbar
1	A_2	48.406837	4.784524e-01
2	E_2	52.295809	-4.826663e-01
3	E_2	88.290392	-1.103900e-04
4	B_2	90.827392	1.885017e-01
5	E_1	129.504110	-4.717726e-01
6	E_1	143.750792	1.774417e-02
7	E_2	157.853592	4.785024e-01
8	E_2	164.068294	-1.458772e-02
9	B_1	166.947382	-1.958124e-01
10	E_1	210.842561	2.169579e-01
11	E_1	242.890711	-1.927628e-01
12	A_2	247.892745	-2.838876e-01
13	B_2	252.856830	9.640745e-02
14	E_1	253.578838	-5.978913e-02
15	E_1	288.768929	2.681833e-01
16	B_1	290.219926	5.962477e-02
17	E_2	300.076572	-8.796731e-02
18	E_2	306.484239	3.091444e-01
19	E_2	323.483449	-4.452149e-01
20	E_2	356.892802	-4.471168e-02
21	E_1	362.036526	-7.125663e-02
22	E_1	366.240473	3.732416e-01
23	B_1	367.851216	6.024995e-02
24	A_2	371.698543	-1.129420e-03
25	A_1	384.933323	-3.133421e-01
26	E_2	399.543475	1.506581e-01
27	E_2	413.776411	-3.265726e-02

Anexo B

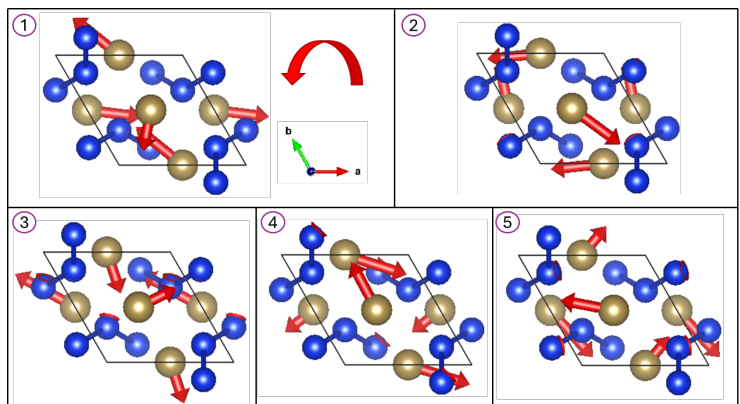
Anexo B. Comparación de secuencia de desplazamiento del modo fonónico.

Figura 21. **Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 7 para el grupo de simetría 180, con frecuencia=157,866052 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = -4,785034 e - 01$.**



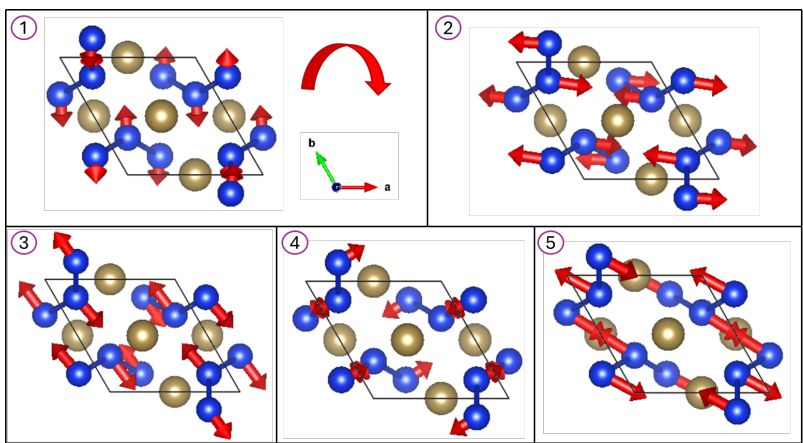
Fuente: Elaboración propia.

Figura 22. **Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 7 para el grupo de simetría 181, con frecuencia=157,853592 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = 4,785024 e - 01$.**



Fuente: Elaboración propia.

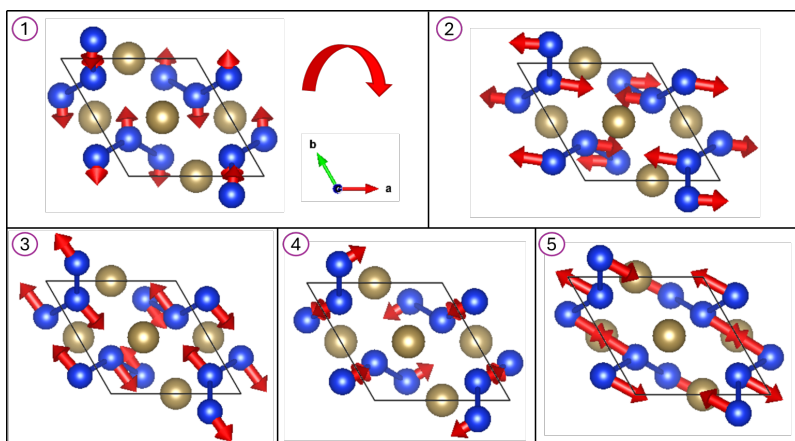
Figura 23. **Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 19 para el grupo de simetría 180, con frecuencia=323,838851 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = 4,465218 e - 01$.**



Fuente: Elaboración propia.

BIBLIOGRAFÍA

Figura 24. **Secuencia de desplazamiento del modo fonónico correspondiente a la banda 19 para el grupo de simetría 181, con frecuencia=323,483449 [cm⁻¹] y momento angular en $Z l_z/\hbar = -4,452149 e - 01$.**



Fuente: Elaboración propia.

Anexo C

Anexo C. Detalles de la Implementación Computacional

5.0.1. Formato de Datos y Estructuras: La interoperabilidad y modularidad de PHONOPY se sustentan en un conjunto bien definido de formatos de archivo y estructuras de datos internas. La Tabla 8 resume los archivos más relevantes para esta tesis.

Tabla 8. *Formatos de archivo relevantes en PHONOPY.*

Archivo	Propósito	Formato
'POSCAR'	Estructura de la celda unitaria/supercelda.	Texto (formato VASP).
'phonopy_disp.yaml'	Contiene la definición de la supercelda y los desplazamientos generados.	YAML.
'FORCE_SETS'	Almacena los pares de desplazamientos y fuerzas para cada cálculo de supercelda.	Texto.
'BORN'	Parámetros para la corrección no analítica (NAC): cargas de Born y tensor dieléctrico.	Texto.
'band.yaml'	Frecuencias y eigenvectores a lo largo de caminos de alta simetría.	YAML.
'mesh.yaml'	Frecuencias y eigenvectores en una malla de puntos q .	YAML.
'total_dos.dat'	Densidad de estados total.	Texto (dos columnas: frecuencia, DOS).

Fuente: Elaboración propia.

Internamente, la información cristalográfica se maneja a través de la clase ‘PhonopyAtoms’, que es análoga a la clase ‘Atoms’ de la librería ASE. La orquestación del cálculo completo se gestiona mediante la clase ‘Phonopy’, que contiene como atributos instancias de otras clases especializadas como ‘BandStructure’ o ‘TotalDos’.

Un aspecto fundamental para la implementación del PAM es la representación de los eigenvectores fonónicos. Dado que la matriz dinámica es Hermitiana, sus eigenvectores $e_{q,\nu}$ son, en general, complejos. Un eigenvector es un vector de dimensión $3N_p$, donde N_p es el número de átomos en la celda primitiva. Representa las amplitudes y fases relativas de los desplazamientos atómicos para un modo fonónico específico. En los archivos de salida YAML, como ‘band.yaml’, cada componente del eigenvector se representa como un par de números de punto flotante: la parte real y la parte imaginaria. Por ejemplo, la componente x del desplazamiento del primer átomo se guardaría como ‘[real, imag]’. Esta representación explícita de las partes real e imaginaria es el punto de partida directo para el cálculo del PAM, como se describe en la Ecuación 29 y se implementa en el módulo ‘pam.py’ (sección 3.3). La preservación de esta información de fase es, por tanto, una capacidad esencial de PHONOPY que ha permitido el desarrollo de este trabajo.

5.0.2. Algoritmo Detallado: El algoritmo implementado en la función sigue una serie de pasos lógicos diseñados para maximizar la eficiencia mediante la vectorización de operaciones, aprovechando las capacidades de la biblioteca NumPy. El diagrama de flujo de este proceso se ilustra en la Figura 25.

1. **Entrada de Datos:** La función acepta como argumentos principales un arreglo NumPy de frecuencias fonónicas (`freq`) y un arreglo de eigenvectores de polarización complejos (`polar_vec`). Opcionalmente, se puede proporcionar la temperatura (`temp`) para incluir efectos térmicos.
2. **Manejo de la Forma del Eigenvector:** Se ha diseñado la función para aceptar dos formatos comunes para el arreglo de eigenvectores:
 - Un arreglo de 4 dimensiones con forma $(N_q, N_b, N_a, 3)$, donde N_q es el número de puntos q , N_b es el número de bandas, N_a es el número de átomos, y 3 corresponde a las componentes cartesianas.

- Un arreglo de 3 dimensiones con forma $(N_q, N_b, 3 \times N_a)$, donde las componentes atómicas y cartesianas están aplanadas en el último eje.

Un bloque condicional verifica la dimensionalidad del arreglo de entrada y, si es necesario, lo remodela a la forma de 4 dimensiones utilizando `numpy.reshape`. Esta flexibilidad mejora la interoperabilidad con diferentes módulos de PHONOPY.

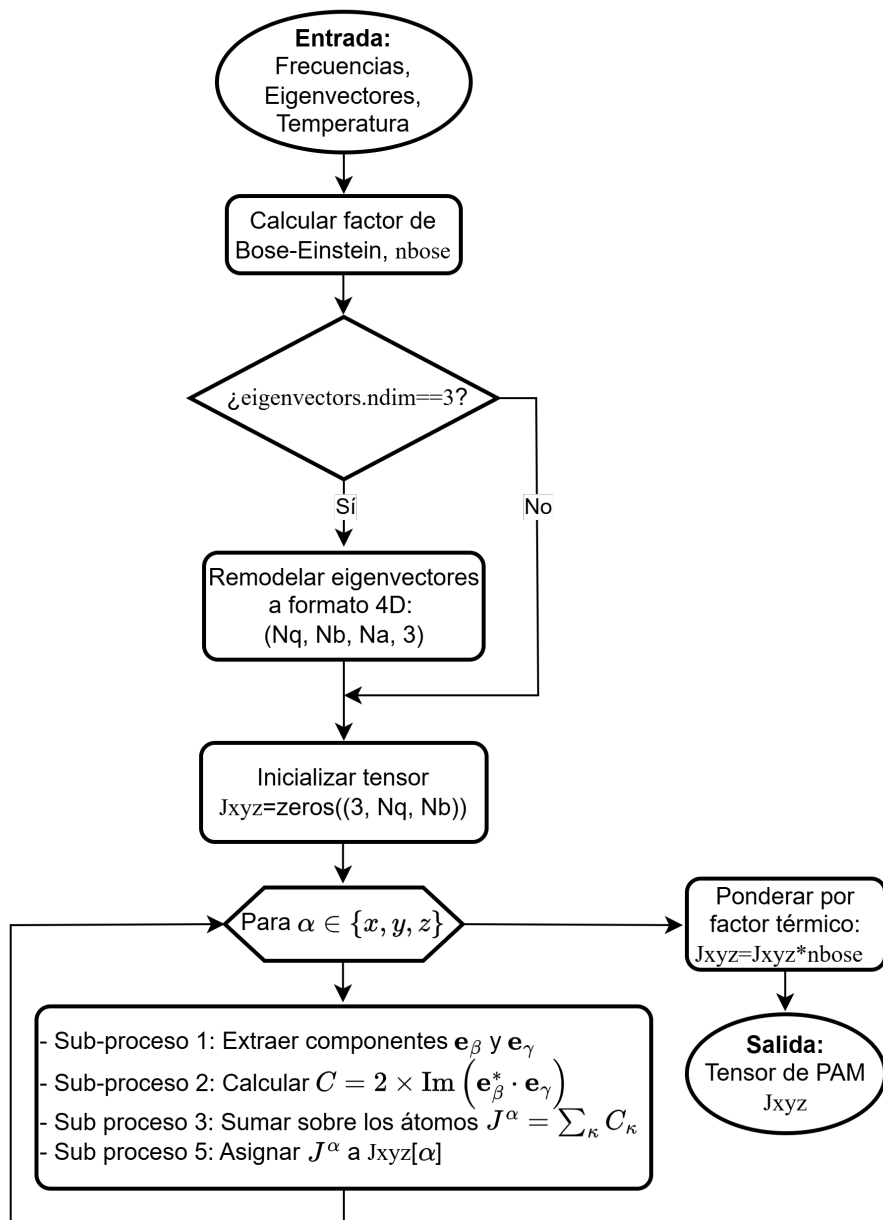
3. **Cálculo Componente por Componente:** En lugar de calcular explícitamente el producto vectorial de la Ecuación 8, se utiliza la formulación de la Ecuación 29. Se define una lista de índices $i_{xyz} = [,,]$ que representa las permutaciones cíclicas para las componentes l_x, l_y, l_z . Se itera sobre estas componentes:

- Para cada componente α , se extraen los vectores de polarización correspondientes a las componentes β y γ (e_1 y e_2) mediante rebanado (slicing) de arreglos de NumPy.
- Se calcula el producto $\epsilon_\beta(\mathbf{q}\nu) \cdot \epsilon_\gamma^*(\mathbf{q}\nu)$ de forma vectorizada para todos los puntos \mathbf{q} , bandas y átomos simultáneamente.
- Se extrae la parte imaginaria del resultado con `numpy.imag`.
- Se realiza la suma sobre los índices de los átomos (`axis=2`) para obtener la contribución total de cada modo.
- El resultado se multiplica por 2, de acuerdo con la Ecuación 29.

4. **Aplicación del Factor Térmico:** El resultado intrínseco del PAM se multiplica por el factor de ocupación de Bose-Einstein (modificado para incluir la energía del punto cero), cuyo cálculo se detalla en la sección 3.3.3. Esta operación también se realiza de forma vectorizada.

5. **Salida:** La función retorna un arreglo NumPy de forma $(3, N_q, N_b)$, donde la primera dimensión corresponde a las componentes cartesianas (l_x, l_y, l_z) del PAM.

Figura 25. *Diagrama de flujo que ilustra el proceso algorítmico de la función phonon_angular_momentum.*



Fuente: Elaboración propia.

El pseudocódigo del algoritmo se presenta a continuación para mayor claridad.

Listing 5.1. Cálculo del Momento Angular Fonónico (PAM)

```
function phonon_angular_momentum(frequencies , eigenvectors , temperature):  
    # 1. Calcular factor de Bose-Einstein (incluyendo punto cero)  
    nbose = calculate_bose_einstein_factor(frequencies , temperature)  
  
    # 2. Asegurar formato (N_q, N_b, N_a, 3) para eigenvectores  
    if eigenvectors.ndim == 3:  
        num_atoms = eigenvectors.shape / 3  
        E = reshape(eigenvectors , (N_q, N_b, num_atoms, 3))  
    else:  
        E = eigenvectors  
  
    # 3. Inicializar tensor de PAM  
    Jxyz = zeros((3 , N_q, N_b))  
  
    # 4. Definir permutaciones ciclicas para componentes (y,z), (z,x), (x,y)  
    component_indices = [ , , ]  
  
    # 5. Iterar sobre las componentes cartesianas del PAM  
    for alpha in: # Corresponde a x, y, z  
        # Extraer componentes de polarizacion de forma vectorizada  
        e_beta = E[:, :, :, component_indices[alpha]]  
        e_gamma = E[:, :, :, component_indices[alpha]]  
  
        # Calcular  $\text{Im}(e_{\beta} * \text{conj}(e_{\gamma}))$  y sumar sobre los atomos  
        pam_component = 2 * sum(imag(e_beta * conj(e_gamma)), axis=atom_axis)  
        Jxyz[alpha , :, :] = pam_component  
  
    # 6. Aplicar factor termico y retornar
```

```
return Jxyz * nbose
```

Este enfoque algorítmico garantiza que, a pesar de la aparente complejidad de la fórmula, el cálculo se realice de manera extraordinariamente rápida y eficiente en memoria, escalando linealmente con el número de modos fonónicos a calcular.

5.0.3. Funciones Auxiliares Para mantener la modularidad y la claridad del código, el módulo `pam.py` incluye funciones auxiliares que gestionan tareas de entrada/salida y orquestación. Estas funciones actúan como una interfaz de alto nivel para el núcleo de cálculo.

`read_band_yaml`: **Parsing Eficiente de Datos de Fonones** Esta función es responsable de leer y procesar los archivos de salida estándar de PHONOPY, específicamente los archivos `band.yaml`. Su diseño permite reutilizar los resultados de un cálculo de estructura de bandas previo para el análisis de PAM.

- **Mecanismo de Lectura:** Utiliza la biblioteca PyYAML, con una preferencia por el cargador rápido `CSafeLoader` si está disponible, para analizar la estructura del archivo YAML.
- **Extracción de Datos:** Extrae selectivamente los campos necesarios para el cálculo del PAM: la matriz de la red recíproca (`reciprocal_lattice`), las frecuencias de los fonones, las distancias a lo largo del camino de alta simetría, y, de manera crucial, los eigenvectores.
- **Manejo de Eigenvectores:** Los eigenvectores en el formato `yaml` de PHONOPY se almacenan como pares de números reales (parte real y parte imaginaria). La función `read_band_yaml` los lee y los mantiene en este formato de $(N_q, N_b, 2, 3N_a)$, para que la función orquestadora `calculate_pam` los combine posteriormente en un arreglo de números complejos.

`write_pam_data`: **Formato de Salida Estructurado:** Para facilitar el análisis y la visualización posterior, esta función escribe los resultados del cálculo del PAM en un archivo de texto plano con un formato tabular y legible.

- **Estructura del Archivo:** El archivo de salida contiene columnas bien definidas: Distancia acumulada a lo largo del camino de q , Frecuencia del modo, y las tres componentes cartesianas del PAM

(lx, ly, lz).

- **Precisión:** Los datos se escriben con alta precisión para permitir un análisis numérico detallado si fuera necesario.

`calculate_pam`: **Función Envoltorio (Wrapper):** Esta función actúa como el punto de entrada principal para un cálculo de PAM basado en un archivo `yaml`. Orquesta el flujo de trabajo completo:

1. Invoca a `read_band_yaml` para obtener todos los datos de fonones necesarios.
2. Procesa los eigenvectores leídos, que están en formato de parte real e imaginaria separadas, y los convierte en un único arreglo NumPy de tipo complejo (`numpy.complex128`). Este paso es fundamental para poder realizar las operaciones de álgebra compleja requeridas por la Ecuación 8.
3. Llama a la función núcleo `phonon_angular_momentum` con los datos procesados (frecuencias, eigenvectores complejos y temperatura).
4. Devuelve una tupla que contiene todos los resultados relevantes (el tensor de PAM, las distancias, las frecuencias, etc.), listos para ser utilizados por otras funciones, como las de visualización o escritura de datos.

Este diseño de una función envoltorio (wrapper) promueve una clara separación de responsabilidades: el parsing de datos, el cálculo central y la orquestación del flujo de trabajo están encapsulados en funciones distintas, lo que mejora la mantenibilidad y legibilidad del código.

5.0.4. Nuevos Parámetros de Línea de Comandos: Para habilitar los cálculos de PAM, se introdujo un conjunto de nuevos parámetros en la línea de comandos. Estos parámetros se diseñaron para ser ortogonales y modulares, permitiendo al usuario un control granular sobre el tipo de cálculo, los parámetros físicos (como la temperatura) y las opciones de visualización.

Los parámetros principales introducidos son:

- `-pamdos`: Este es el parámetro fundamental para activar el cálculo de la densidad de estados resuelta por momento angular fonónico (PAM-DOS). Al especificar este flag, el flujo de ejecución del

programa deriva hacia las rutinas implementadas en la clase `PAMDos` (descrita en la Sección 3.4) en lugar de las clases estándar `TotalDos` o `ProjectedDos`. Internamente, esta opción desencadena el cálculo del PAM para cada modo fonónico en la malla de q-points definida y, posteriormente, pondera la contribución de cada modo a la DOS en función del signo de su momento angular.

- `-pam-bands`: Este flag activa el cálculo del PAM proyectado sobre una estructura de bandas de fonones previamente calculada y almacenada en un fichero `band.yaml`. A diferencia de `-pamdos`, que opera sobre una malla del espacio recíproco, `-pam-bands` utiliza las trayectorias de alta simetría para visualizar cómo varía el PAM a lo largo de estas. Esta funcionalidad está implementada principalmente en el módulo `phonopy/phonon/pam.py` y es invocada desde la API principal en `api_phonopy.py`.
- `-int-pamdos`: Este parámetro modifica el comportamiento de `-pamdos`, activando la integración numérica de las densidades de estados PAM+ y PAM- a lo largo del rango de frecuencias especificado por `-fmin` y `-fmax`. El resultado principal es la diferencia neta de estados integrados, $\int (DOS_{PAM+}(\omega) - DOS_{PAM-}(\omega))d\omega$, que proporciona una medida cuantitativa de la quiralidad fonónica global. La integración se realiza mediante la regla del trapecio sobre los puntos de frecuencia muestreados.
- `-pam-temperature`: Permite especificar la temperatura (en Kelvin) para el cálculo del PAM. Este valor se utiliza para ponderar el momento angular de cada modo fonónico con el factor de ocupación de Bose-Einstein, $n_B(\omega, T)$, como se detalla en la Ecuación (34). Por defecto, su valor es 0.0 K.
- `-with-pam-bands`: Un flag de visualización que combina las funcionalidades de `-pamdos` y `-pam-bands`. Cuando se utiliza junto con `-pamdos`, no solo genera el gráfico de la PAM-DOS, sino que también lo acompaña con un gráfico de la estructura de bandas coloreada según la proyección del PAM. Esto requiere un cálculo adicional del PAM a lo largo de las trayectorias de `band.yaml`, pero ofrece una visión correlacionada de la quiralidad en la DOS y en las bandas.
- `-pam-cmap`: Ofrece control sobre la estética de la visualización, permitiendo al usuario especificar el mapa de colores (`colormap`) de Matplotlib a utilizar para la proyección del PAM en los gráficos

BIBLIOGRAFÍA

de bandas. Esto es crucial para la preparación de figuras con calidad de publicación.

La Tabla 9 resume los nuevos parámetros, sus argumentos y su función principal.

Tabla 9. **Resumen de los nuevos parámetros de línea de comandos para el cálculo del PAM.**

Parámetro	Argumento	Descripción Detallada
-pamdos	Ninguno	Activa el cálculo de la densidad de estados resuelta por momento angular fonónico (PAM-DOS). Desencadena el uso de la clase PAMDOS.
-pam-bands	Ninguno	Calcula y visualiza el PAM a lo largo de las trayectorias de alta simetría definidas en un fichero <code>band.yaml</code> existente.
-int-pamdos	Ninguno	Activa la integración numérica de la PAM-DOS dentro del rango definido por <code>-fmin</code> y <code>-fmax</code> . Requiere el uso de <code>-pamdos</code> .
-pam-temperature	FLOAT	Especifica la temperatura en Kelvin para el cálculo del PAM, incorporando el factor de ocupación de Bose-Einstein. Valor por defecto: 0.0.
-with-pam-bands	Ninguno	Genera un gráfico combinado que muestra la PAM-DOS junto a la estructura de bandas coloreada por proyección de PAM.
-pam-cmap	STRING	Especifica el nombre del mapa de colores de Matplotlib a utilizar para la visualización de las proyecciones de PAM en las bandas.
-fmin, -fmax	FLOAT	Definen el rango de frecuencias (mínimo y máximo) para la integración de la DOS cuando se utiliza <code>-int-pamdos</code> .

Fuente: Elaboración propia.

5.0.5. El Script de Post-procesamiento: `plot_phonon_dispersion_color.py` El script fue concebido como una herramienta de post-procesamiento autónoma y modular, escrita en Python 3. Su diseño se fundamenta en el uso de bibliotecas científicas estándar como NumPy para el cálculo numérico eficiente, Matplotlib para la generación de gráficos de alta calidad para publicaciones, y PyYAML para el análisis sintáctico (parsing) de los ficheros de salida de PHONOPY. La arquitectura del script

está orientada a la línea de comandos, utilizando el módulo 'argparse' para proporcionar una interfaz de usuario flexible y configurable.

Arquitectura y Flujo de Procesamiento de Datos El flujo de trabajo del script se puede descomponer en las siguientes etapas lógicas:

1. **Entrada de Datos:** El script toma como entrada principal un fichero 'band.yaml' generado por PHONOPY, que contiene la información completa de la estructura de bandas (frecuencias, eigenvectores, vectores de onda, etc.). Adicionalmente, requiere un fichero de configuración de colores (por defecto, 'elements-VESTA.ini.txt') que mapea cada símbolo químico a un color RGB específico, permitiendo una personalización completa de la paleta de visualización.
2. **Análisis Sintáctico (Parsing):** Se utiliza un analizador YAML optimizado ('CSafeLoader' de la biblioteca LibYAML, si está disponible) para leer eficientemente el fichero 'band.yaml'. El script extrae las frecuencias (ω), los eigenvectores complejos ($e_{\mathbf{q}\nu}$), los vectores de onda (\mathbf{q}) y la información estructural, como las posiciones y símbolos de los átomos en la celda primitiva.
3. **Cálculo de Contribuciones Elementales:** Para cada punto (\mathbf{q}, ν) en la dispersión, se invoca un algoritmo para calcular el peso o contribución de cada especie atómica. Este es el núcleo computacional del script. El resultado es una matriz de pesos $W_E(\mathbf{q}, \nu)$, donde E representa una especie atómica.
4. **Mapeo de Color:** Los pesos calculados $W_E(\mathbf{q}, \nu)$ se utilizan para determinar el color de cada punto de la banda de dispersión. Se han implementado dos algoritmos de coloración, un método de mezcla RGB y un método de dispersión (scatter).
5. **Generación del Gráfico:** Utilizando la biblioteca Matplotlib, el script renderiza la estructura de bandas. Para el método de mezcla RGB, se emplea la clase 'LineCollection', que es altamente eficiente para dibujar líneas con segmentos de colores variables. Para el método de dispersión, se superponen puntos coloreados sobre una curva base. El gráfico se decora con ejes, etiquetas, líneas de alta simetría y una leyenda de colores para los elementos.

6. **Salida:** El gráfico resultante se guarda en un fichero de imagen (e.g., PNG, PDF, SVG) con una resolución y tamaño personalizables, listo para ser incluido en publicaciones científicas.

Algoritmo de Cálculo de Pesos Elementales El algoritmo para determinar la contribución de cada elemento a un modo fonónico específico (\mathbf{q}, ν) se basa en la proyección de los eigenvectores. El eigenvector $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu}$ es un vector complejo de dimensión $3N_{atom}$, donde N_{atom} es el número de átomos en la celda primitiva. Este vector se puede descomponer en componentes atómicas tridimensionales $\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu,i}$ para cada átomo i .

1. **Cálculo de la Magnitud del Desplazamiento Atómico:** Para cada átomo i en la celda primitiva, se calcula la magnitud cuadrada de su vector de desplazamiento, sumando las contribuciones de las tres direcciones cartesianas:

$$A_i^2(\mathbf{q}, \nu) = |\mathbf{e}_{\mathbf{q}\nu,i}|^2 = |e_{\mathbf{q}\nu,i,x}|^2 + |e_{\mathbf{q}\nu,i,y}|^2 + |e_{\mathbf{q}\nu,i,z}|^2 \quad (45)$$

Dado que los eigenvectores de PHONOPY están normalizados, la suma de estas magnitudes sobre todos los átomos es la unidad:

$$\sum_{i=1}^{N_{atom}} A_i^2(\mathbf{q}, \nu) = 1 \quad (46)$$

2. **Agrupación por Especie Atómica:** El peso o contribución de una especie atómica E (e.g., Ta o Si) se define como la suma de las magnitudes cuadradas de todos los átomos i que pertenecen a esa especie:

$$W_E(\mathbf{q}, \nu) = \sum_{i \in \text{átomos de especie } E} A_i^2(\mathbf{q}, \nu) \quad (47)$$

Estos pesos, por construcción, están normalizados a la unidad para cada modo fonónico, es decir, $\sum_E W_E(\mathbf{q}, \nu) = 1$. Esto permite interpretarlos como la fracción de la energía cinética vibracional total del modo que es aportada por cada especie atómica.

3. **Implementación Numérica:** Este cálculo se implementa de forma vectorizada utilizando NumPy. El eigenvector de $3N_{atom}$ se remodela a una matriz de $(N_{atom}, 3)$. El cuadrado del valor absoluto se calcula para obtener las magnitudes y, a continuación, se suman las componentes cartesianas.

Finalmente, se utilizan máscaras booleanas o indexación avanzada para agrupar y sumar los pesos correspondientes a cada elemento, evitando bucles explícitos en Python y garantizando una alta eficiencia computacional.

5.0.6. Algoritmos de Coloración: Una vez calculados los pesos elementales W_E para cada punto de la dispersión, el siguiente paso es traducir esta información cuantitativa en una representación visual. Se implementaron dos métodos distintos de coloración para ofrecer diferentes perspectivas analíticas.

Método de Mezcla RGB Ponderada: Este es el método por defecto, activado con la opción ‘–method mixed’. La idea es crear un color compuesto para cada punto de la banda que refleje la mezcla de las contribuciones de todos los elementos.

Algoritmo: Mezcla de Colores Ponderada.

1. **Obtener Colores Base:** Para cada elemento E , se obtiene su color RGB base, $C_{E,RGB} = (R_E, G_E, B_E)$, a partir del fichero de colores proporcionado. Estos valores se normalizan en el rango $[0, 1]$.
2. **Calcular Color Compuesto:** El color final $C_{final,RGB}$ para un modo fonónico (\mathbf{q}, ν) se calcula como una combinación lineal de los colores base, ponderada por los pesos elementales $W_E(\mathbf{q}, \nu)$:

$$C_{final,RGB} = \sum_E W_E(\mathbf{q}, \nu) \cdot C_{E,RGB} \tag{48}$$

Componente a componente, esto se traduce en:

$$R_{final} = \sum_E W_E(\mathbf{q}, \nu) \cdot R_E$$

$$G_{final} = \sum_E W_E(\mathbf{q}, \nu) \cdot G_E$$

$$B_{final} = \sum_E W_E(\mathbf{q}, \nu) \cdot B_E$$

3. **Renderizado con LineCollection:** Para dibujar la banda, se crea una colección de segmentos

de línea ('LineCollection' de Matplotlib) que conectan puntos de \mathbf{q} adyacentes. A cada segmento se le asigna un color que es el promedio de los colores compuestos de sus dos puntos extremos. Esta técnica es extremadamente eficiente, ya que permite dibujar una banda completa con colores variables en una sola llamada a la función de trazado.

Este método produce bandas con colores suaves y degradados que indican visualmente el cambio en el carácter atómico a lo largo de una banda. Es particularmente útil para identificar regiones de hibridación de modos, donde múltiples especies atómicas contribuyen de manera significativa.

Método de Puntos de Dispersión (Scatter): Una alternativa es el método de dispersión ('method scatter'), que se enfoca en resaltar la contribución dominante en lugar de mezclarla.

1. **Trazar Bandas Base:** Primero, todas las bandas de dispersión se dibujan como líneas delgadas de color gris para servir como guía visual.
2. **Superponer Puntos Coloreados:** Para cada elemento E , se itera sobre todos los puntos (\mathbf{q}, ν) de la dispersión. Se dibuja un punto de dispersión (scatter point) en esa posición, utilizando el color base $C_{E,RGB}$.
3. **Ponderación Visual:** La prominencia de cada punto se modula en función del peso $W_E(\mathbf{q}, \nu)$. Esto se logra ajustando el tamaño del punto y/o su opacidad (canal alfa). Típicamente, el tamaño del punto es proporcional a W_E . Para evitar un exceso de puntos, se establece un umbral (e.g., $W_E > 0,01$), de modo que solo se dibujan las contribuciones significativas.

Este método es excelente para identificar de forma inequívoca qué elemento domina una banda en una región particular, ya que los colores no se mezclan. El resultado es un gráfico "punteado" donde el color y el tamaño de los puntos revelan la composición atómica de los modos.

5.0.7. Optimizaciones de Rendimiento: Los ficheros 'band.yaml' generados por PHONOPY para estructuras de bandas densas pueden alcanzar tamaños de cientos de megabytes o incluso gigabytes, lo que representa un desafío tanto para la memoria como para el tiempo de procesamiento. Se implementaron varias estrategias para asegurar que el script 'plot_phonon_dispersion_color.py' sea eficiente y escalable.

1. **Manejo Eficiente de Ficheros Grandes:** El script primero verifica el tamaño del fichero 'band.yaml'. Si se detecta un fichero de gran tamaño (e.g., >50 MB), intenta utilizar el analizador 'CSafeLoader' de la biblioteca PyYAML, que está implementado en C y es órdenes de magnitud más rápido que el cargador por defecto basado en Python puro. Esto reduce drásticamente el tiempo de carga inicial.
2. **Submuestreo Inteligente (*Intelligent Downsampling*):** Para la visualización interactiva o la generación rápida de borradores, se implementó una opción de submuestreo ('-downsample N'), que procesa solo uno de cada N puntos q . Este no es un submuestreo ingenuo; el algoritmo primero identifica los índices de los puntos q de alta simetría (e.g., Γ , K, M) basándose en los metadatos 'segment'_nqpoint' y 'labels' del fichero 'band.yaml'. Estos puntos críticos siempre se conservan para mantener la topología correcta de la estructura de bandas, y el submuestreo solo se aplica a los puntos intermedios de cada segmento del camino. Esto garantiza una reducción significativa del coste computacional sin sacrificar las características esenciales del gráfico.
3. **Uso de NumPy Vectorizado:** Todas las operaciones numéricas intensivas, especialmente el cálculo de los pesos elementales, se han vectorizado utilizando NumPy. En lugar de iterar sobre cada átomo y cada componente cartesiano con bucles de Python, las operaciones se realizan en grandes arrays multidimensionales. Por ejemplo, el cálculo de las magnitudes al cuadrado y la suma por elementos se realizan mediante operaciones de array completas, aprovechando la eficiencia del código C y Fortran subyacente de NumPy. Esto resulta en una mejora sustancial del rendimiento en la fase de procesamiento de datos.

Estas optimizaciones aseguran que la herramienta no solo sea potente desde el punto de vista analítico, sino también práctica para el uso diario en la investigación, incluso cuando se trabaja con conjuntos de datos computacionalmente exigentes.

Anexo D

Anexo D. Ampliación del desarrollo matemático para obtención de la expresión final de momento angular de fonones

El momento angular de los fonones, \mathbf{J}^{ph} , se define matemáticamente como:

$$\mathbf{J}^{ph} = \sum_{lj} \mathbf{u}_{lj} \times \dot{\mathbf{u}}_{lj}. \quad (49)$$

En esta expresión $\mathbf{u}_{l\alpha}$ y $\dot{\mathbf{u}}_{lj}$ son los vectores de desplazamiento de átomo j en la celda unitaria l , multiplicado por la raíz cuadrada de la masa y su derivada temporal, respectivamente.

Simplificado por componentes, a lo largo de la dirección z , obtenemos la expresión:

$$\begin{aligned} J_z^{ph} &= \sum_{lj} (u_{lj}^x \dot{u}_{lj}^y - u_{lj}^y \dot{u}_{lj}^x) \\ &= \sum_{lj} \begin{pmatrix} u_{lj}^x \\ u_{lj}^y \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{u}_{lj}^x \\ \dot{u}_{lj}^y \end{pmatrix}. \end{aligned} \quad (50)$$

Específicamente, para una celda unitaria con $n = 2$ átomos, el momento angular de los fonones se escribe de la siguiente forma:

$$J_z^{ph} = \sum_l \begin{pmatrix} u_{l1}^x \\ u_{l1}^y \\ u_{l2}^x \\ u_{l2}^y \end{pmatrix}^T \begin{pmatrix} 0 & 1 & & \\ & -1 & 0 & \\ & & 0 & 1 \\ & & -1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dot{u}_{l1}^x \\ \dot{u}_{l1}^y \\ \dot{u}_{l2}^x \\ \dot{u}_{l2}^y \end{pmatrix}. \quad (51)$$

En el caso del disilicato de tantalio, TaSi_2 , la anterior expresión se expande para 9 átomos en la celda primitiva (3 sitios de Ta y 6 sitios de Si). Usando $u_l = (u_{l1}^x u_{l1}^y u_{l2}^x u_{l2}^y)^T$, obtenemos:

$$J_z^{\text{ph}} = \sum_l u_l^T i M \dot{u}_l, \quad (52)$$

donde $M = \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix} \otimes I_{n \times n}$. La expresión 52 representa el momento angular fonónico desde una perspectiva clásica, en función de las coordenadas de desplazamiento y velocidad de los átomos. Para obtener una descripción cuántica de este observable, es necesario aplicar el formalismo de segunda cuantización a las vibraciones de la red.

Para el desarrollo de este formalismo cuántico, se adoptará temporalmente la notación (k, σ) para describir un modo fonónico, donde k es el vector de onda y σ es el índice de la rama. Esta elección se alinea con la convención estándar utilizada en muchos textos teóricos de segunda cuantización y mecánica de muchos cuerpos. Es importante destacar que esta notación es conceptualmente idéntica a la notación (q, ν) utilizada en el resto del documento: k es equivalente al vector de onda q , y el índice de modo σ es equivalente al índice de banda ν .

La necesidad de este formalismo surge porque el Hamiltoniano de una red cristalina en la aproximación armónica describe un sistema de osciladores acoplados. La cuantización directa de este sistema es compleja. El procedimiento estándar, por lo tanto, consiste en transformar las coordenadas de desplazamiento atómico $\mathbf{u}_{l\alpha}$ a un conjunto de coordenadas normales (o modos normales) $Q_{\mathbf{k},\sigma}$, donde cada modo (\mathbf{k}, σ) se comporta como un oscilador armónico cuántico independiente.

La cuantización de estos osciladores independientes introduce los operadores de creación ($a_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger$) y aniquilación ($a_{\mathbf{k},\sigma}$). En este formalismo, el desplazamiento atómico clásico \mathbf{u}_l es promovido a un operador cuántico \hat{u}_l , que se expresa entonces como una superposición de todos los modos normales de la red, ponderados por estos operadores cuánticos. Como se detalla en (Zhang y Niu, 2014)⁴, la forma explícita del operador de desplazamiento es:

$$u_l = \sum_k \epsilon_k e^{i(\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{k} - \omega_k t)} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k N}} a_k + \epsilon_k^* e^{-i(\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{k} - \omega_k t)} \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k N}} a_k^\dagger, \quad (53)$$

donde \mathbf{R}_l es el vector de posición de la celda unitaria l , ϵ_k es el vector de polarización (eigenvector) del modo, y a_k y a_k^\dagger son los operadores de aniquilación y creación de fonones, respectivamente. A partir de esta expresión cuántica para el desplazamiento, podemos proceder con la derivación del valor de expectación del momento angular.

Derivando con respecto al tiempo, queda

$$\dot{u}_l = \sum_{k'} \left[-i\epsilon_k \omega_k e^{i(\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{k} - \omega_k t)} a_k + i\epsilon_k^* \omega_k e^{-i(\mathbf{R}_l \cdot \mathbf{k} - \omega_k t)} a_k^\dagger \right] \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_k N}}. \quad (54)$$

Reemplazando en la ecuación 52, queda

$$\begin{aligned} J_z^{ph} = & \sum_l \sum_{k,k'} \frac{\hbar}{2N} \left[\epsilon_k^T M \epsilon_{k'} \sqrt{\frac{\omega_{k'}}{\omega_k}} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_l} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} a_k a_{k'} \right. \\ & + \epsilon_k^T (-M) \epsilon_{k'}^* \sqrt{\frac{\omega_{k'}}{\omega_k}} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_l} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} a_k a_{k'}^\dagger + \epsilon_k^\dagger M \epsilon_{k'} \sqrt{\frac{\omega_{k'}}{\omega_k}} e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_l} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} a_k^\dagger a_{k'} \\ & \left. + \epsilon_k^\dagger (-M) \epsilon_{k'}^* \sqrt{\frac{\omega_{k'}}{\omega_k}} e^{-i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \cdot \mathbf{R}_l} e^{-i(\omega_k - \omega_{k'})t} a_k^\dagger a_{k'}^\dagger \right]. \quad (55) \end{aligned}$$

Para simplificar la Ecuación 55, consideramos el valor de expectación en un estado de equilibrio térmico. En este contexto, los términos que contienen productos de operadores del tipo $a_k a_{k'}$ y $a_k^\dagger a_{k'}^\dagger$ no contribuyen al promedio y pueden ser descartados. Esta conclusión se fundamenta en principios básicos de la mecánica cuántica y estadística. A continuación, se detallan dos justificaciones complementarias y formalmente correctas.

1. Perspectiva del Dominio del Tiempo (Evolución de Heisenberg):

Este enfoque, que corresponde a la justificación física mencionada en la literatura de referencia, analiza la evolución temporal de los operadores. La dependencia temporal completa de cada término en la Ecuación 55 es la combinación de la del producto de operadores y la del factor exponencial explícito $e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t}$.

- Los términos que se descartan, $a_k a_{k'}$ y $a_k^\dagger a_{k'}^\dagger$, tienen una dependencia temporal intrínseca de $e^{-i(\omega_k + \omega_{k'})t}$ y $e^{i(\omega_k + \omega_{k'})t}$, respectivamente. Al combinarse con el factor externo, las dependencias temporales totales son $e^{-2i\omega_{k'}t}$ y $e^{2i\omega_{k'}t}$. Ambos términos oscilan rápidamente con frecuencias del orden del doble de las frecuencias fonónicas. En un estado de equilibrio, cualquier observable físico corresponde a una medición promediada en el tiempo. El promedio temporal de una función que oscila rápidamente es cero.
- Por el contrario, los términos que se conservan, $a_k^\dagger a_{k'}$ y $a_k a_{k'}^\dagger$, tienen una dependencia tem-

poral intrínseca de $e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t}$ y $e^{-i(\omega_k - \omega_{k'})t}$. Al combinarse con el factor exponencial explícito, la dependencia temporal total se cancela ($e^0 = 1$), resultando en términos estacionarios que no oscilan. Son estos términos estacionarios los únicos que contribuyen al promedio en el tiempo.

2. Perspectiva de la Mecánica Estadística (Formalismo de la Matriz de Densidad):

Este enfoque es más formal y no depende del tiempo. Se basa en las propiedades del estado cuántico del sistema en equilibrio térmico.

- Un sistema en equilibrio térmico se describe mediante la matriz de densidad $\rho = e^{-\beta H}/Z$, donde H es el Hamiltoniano del sistema. El Hamiltoniano de los fonones, $H = \sum_k \hbar\omega_k (a_k^\dagger a_k + 1/2)$, es diagonal en la base de estados de número de fonones (estados de Fock), denotada por $|\{n_k\}\rangle$. En consecuencia, la matriz de densidad ρ también es diagonal en esta base.
- El valor de expectación de un operador O se calcula como $\langle O \rangle = \text{Tr}(\rho O)$. Dado que ρ es diagonal, esta traza se simplifica a:

$$\langle O \rangle = \sum_{\{n\}} \langle \{n\} | \rho O | \{n\} \rangle = \sum_{\{n\}} \rho_{\{n\}, \{n\}} \langle \{n\} | O | \{n\} \rangle$$

Esta expresión muestra que solo los elementos de matriz diagonales del operador O , $\langle \{n\} | O | \{n\} \rangle$, contribuyen al valor de expectación en equilibrio.

- Analicemos los operadores de la Ecuación 55:
 - Los operadores $a_k a_{k'}$ y $a_k^\dagger a_{k'}^\dagger$ son operadores que no conservan el número de fonones. Por ejemplo, $a_k a_{k'}$ actúa sobre un estado $|\{n_k\}\rangle$ y lo transforma en un estado con un número diferente de fonones. Por la ortogonalidad de la base de Fock, el producto escalar entre el estado original y el estado transformado es siempre cero. Por lo tanto, todos los elementos diagonales de estos operadores son nulos:

$$\langle \{n_k\} | a_k a_{k'} | \{n_k\} \rangle = 0 \quad \text{y} \quad \langle \{n_k\} | a_k^\dagger a_{k'}^\dagger | \{n_k\} \rangle = 0, \quad \forall \{n_k\}$$

Al no tener elementos diagonales, su valor de expectación en equilibrio es necesariamente cero.

BIBLIOGRAFÍA

- Por el contrario, los operadores $a_k^\dagger a_{k'}$ y $a_k a_{k'}^\dagger$ sí conservan el número de fonones. Estos operadores pueden tener elementos de matriz diagonales no nulos (por ejemplo, cuando $k = k'$, $a_k^\dagger a_k$ es el operador número, que es diagonal por definición) y, por lo tanto, su valor de expectación en equilibrio no es cero en general.

Ambas justificaciones demuestran que los términos que no conservan el número de fonones no contribuyen al momento angular promedio en equilibrio. Por lo tanto, es rigurosamente correcto descartarlos y proceder con la expresión simplificada.

$$J_z^{\text{ph}} = \frac{\hbar}{2N} \sum_l \sum_{k,k'} \left(\sqrt{\frac{\omega_k}{\omega_{k'}}} \epsilon_k^\dagger M \epsilon_{k'} a_k^\dagger a_{k'} + \sqrt{\frac{\omega_{k'}}{\omega_k}} \epsilon_{k'}^T (-M) \epsilon_k^* a_{k'} a_k^\dagger \right) e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_l} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t}. \quad (56)$$

Recordando que $\frac{1}{N} \sum_l e^{i(\mathbf{k}' - \mathbf{k}) \mathbf{R}_l} = \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$. Por otra parte, dado que M es antisimétrica ($M^T = -M$), se tiene $\epsilon_{k'}^T (-M) \epsilon_k^* = \epsilon_k^\dagger M \epsilon_{k'}$, entonces

$$J_z^{\text{ph}} = \frac{\hbar}{2} \sum_{k,k'} \epsilon_k^\dagger M \epsilon_{k'} \left(\sqrt{\frac{\omega_k}{\omega_{k'}}} a_k^\dagger a_{k'} + \sqrt{\frac{\omega_{k'}}{\omega_k}} a_{k'} a_k^\dagger \right) \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t}. \quad (57)$$

Tomando en cuenta la relación $[a_{\mathbf{k}, \sigma'}, a_{\mathbf{k}, \sigma}^\dagger] = \delta_{\sigma, \sigma'} = a_{\mathbf{k} \sigma'} a_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger - a_{\mathbf{k} \sigma}^\dagger a_{\mathbf{k} \sigma'}$, se obtiene el momento angular de los fonones

$$J_z^{\text{ph}} = \frac{\hbar}{2} \sum_{k,k'} \epsilon_k^\dagger M \epsilon_{k'} \left(\sqrt{\frac{\omega_k}{\omega_{k'}}} + \sqrt{\frac{\omega_{k'}}{\omega_k}} \right) a_k^\dagger a_{k'} \delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'} e^{i(\omega_k - \omega_{k'})t} + \frac{\hbar}{2} \sum_k \epsilon_k^\dagger M \epsilon_k. \quad (58)$$

La ecuación 58 representa el operador del momento angular. Para obtener una cantidad físicamente observable, calculamos su valor de expectación en un estado de equilibrio térmico, $\langle J_z^{\text{ph}} \rangle$. En esta condición, el delta de Kronecker $\delta_{\mathbf{k}, \mathbf{k}'}$ simplifica la suma sobre k' y el término exponencial se vuelve unitario, ya que $\omega_k = \omega_{k'}$. La expresión para el valor esperado se convierte en:

$$\langle J_z^{\text{ph}} \rangle = \hbar \sum_k \epsilon_k^\dagger M \epsilon_k \langle a_{\mathbf{k}, \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle + \frac{\hbar}{2} \sum_k \epsilon_k^\dagger M \epsilon_k, \quad (59)$$

Aquí, $\langle a_{\mathbf{k}, \sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k}, \sigma} \rangle$ es el valor esperado del operador número de fonones para el modo k . En equilibrio térmico a una temperatura T , este valor corresponde al número de ocupación promedio, dado por la distri-

BIBLIOGRAFÍA

bución de Bose-Einstein, que denotaremos como $f(\omega_k)$. En equilibrio se tiene $\langle a_{\mathbf{k},\sigma'}^\dagger a_{\mathbf{k},\sigma} \rangle = f(\omega_k) \delta_{\sigma,\sigma'}$, por lo que queda

$$J_z^{\text{ph}} = \hbar \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}^\dagger M \epsilon_{\mathbf{k}} f(\omega_k) + \frac{\hbar}{2} \sum_{\mathbf{k}} \epsilon_{\mathbf{k}}^\dagger M \epsilon_{\mathbf{k}}, \quad (60)$$

donde $l_{\mathbf{k},\sigma}^z = (\epsilon_{\mathbf{k},\sigma}^\dagger M \epsilon_{\mathbf{k},\sigma}) \hbar$, que corresponde al momento angular de un modo fonónico en particular. Al sustituir se obtiene:

$$J_z^{\text{ph}} = \sum_{\sigma,\mathbf{k}} l_{\mathbf{k},\sigma}^z \left[f(\omega_{\mathbf{k},\sigma}) + \frac{1}{2} \right]. \quad (61)$$