



UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS Y AGRIMENSURA

Departamento de Física

**ESTUDIO DE LA DINÁMICA DE ADSORCIÓN
DISOCIATIVA DE METANO SOBRE Pt(110) CON
POTENCIALES OBTENIDOS A TRAVÉS DE REDES
NEURONALES**

Licenciatura en Física

NICOLÁS CORNAGLIA

Rosario, Argentina.

Julio, 2022

ESTUDIO DE LA DINÁMICA DE ADSORCIÓN DISOCIATIVA
DE METANO SOBRE Pt(110) CON POTENCIALES OBTENIDOS A
TRAVÉS DE REDES NEURONALES

TRABAJO FINAL DE GRADO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS,
INGENIERÍA Y AGRIMENSURA PERTENECIENTE A LA UNIVERSIDAD
NACIONAL DE ROSARIO PARA OPTAR POR EL TÍTULO DE

Licenciado en Física

Julio 2022

Autor:

Nicolás Cornaglia

Director de tesina:

Dr. Heriberto Fabio Busnengo

Co-director:

Dr. Maximiliano Ramos

Resumen

Los procesos físico-químicos son de gran interés en áreas de la ciencia como la materia condensada, ciencia de materiales, química o biología, entre otras. La investigación de estos procesos requiere un entendimiento sólido de las interacciones subyacentes a las complejas reacciones entre átomos y moléculas. A la hora de buscar formas de representar potenciales de interacción para simulaciones atomísticas, los métodos computacionales basados en tecnologías de inteligencia artificial han ganado gran popularidad por su capacidad de representar estos sin un costo computacional de gran magnitud. En particular, las redes neuronales pre-alimentadas con entrenamiento supervisado y activo, las cuales en este trabajo son abordadas para el estudio de los sistemas $\text{CH}_4/\text{Pt}(110)$ y $\text{CHD}_3/\text{Pt}(110)$.

Se implementó un método iterativo de desarrollo de potenciales atomísticos basados en redes neuronales artificiales, donde en cada iteración se fue ampliando la base de datos (la cual fue construida a través de datos calculados con el método de teoría del funcional densidad [1] [2] [3]). En cada iteración, fueron identificados puntos del espacio de configuraciones del sistema donde se estimó que el error del potencial atomístico neuronal era mayor, analizando los resultados de simulaciones de *dinámica molecular*. Las configuraciones representadas por estos puntos fueron agregadas a la base de datos del sistema. También fueron agregándose datos a distintas zonas como donde predomina la interacción de tipo Van der Waals para una mejor descripción. En cada uno de estos pasos de entrenamiento se observó el comportamiento de la raíz del error cuadrático medio (RMSE) entre la energía del potencial neuronal y la energía de un subconjunto de los datos en la base de datos usado para el entrenamiento (*train*) y un subconjunto de la base de datos usados para la evaluación (*test*). Al llegar a la instancia en que corriendo *dinámicas moleculares* no se encontraban más configuraciones que no puedan ser descritas de la mejor manera por nuestro potencial, se decidió tomar el mismo y entrenarlo con varios pasos más de integración para llegar a un valor de la raíz del error cuadrático medio de entrenamiento lo más bajo posible.

Luego de varias iteraciones, el potencial atómico artificial obtenido se utilizó en simulaciones de *dinámica molecular* para evaluar la probabilidad de *adsorción disociativa* (*sticking*) de CH_4 y CHD_3 sobre la superficie rígida de $\text{Pt}(110)$, lo cual simula una temperatura de superficie $T_s = 0\text{K}$. Se obtuvo un aumento monótono creciente de la *probabilidad de adsorción disociativa* en el rango de energías de 0.2 eV hasta 1.4 eV tanto para CH_4 como para CHD_3 en estado vibracional fundamental y para el primer estado excitado en el modo de mayor frecuencia. Para CH_4 la descripción de la curva de *adsorción disociativa* resulta acorde a los datos experimentales extraídos de ref. [4]. En el caso de CHD_3 , las curvas obtenidas fueron comparadas con otro método analítico (AIMD), resultando nuestros resultados acordes a estos.

La adecuada descripción del sistema obtenida nos permite proyectar un futuro exitoso en la utilización de estos métodos en el campo de la dinámica de interacción de moléculas con superficies. Además, se puede considerar este un buen punto de partida para ir mejorando nuestra red neuronal con el fin de explorar el sistema estudiado a distintas temperaturas. Es de esperarse un amplio desarrollo y grandes avances en el campo de la investigación de dinámicas moleculares gracias a los métodos computacionales de inteligencia artificial como el abordado en este trabajo.

Índice general

Resumen.....	III
Índice de tablas.....	VII
Índice de figuras.....	VIII
Índice de abreviaciones.....	XII

I Introducción.....1

II Metodología.....5

1. Capítulo 1: Redes Neuronales Artificiales.....	6
1.1 Estructura base de una red.....	7
1.1.1. El Perceptrón.....	7
1.1.2. Función de activación.....	9
1.2 Arquitectura de las redes neuronales.....	10
1.2.1. Redes de propagación pre-alimentadas.....	10
1.2.2. Forma funcional de las redes pre-alimentadas.....	12
1.3 Ajuste por minimización de la raíz del error cuadrático medio.....	13
2. Capítulo 2: Superficies de Energía Potencial con Redes Neuronales Artificiales.....	15
2.1 Características estructurales.....	15
2.2 Redes Neuronales Atomísticas.....	16
2.3 Funciones de Simetría.....	16
2.3.1. Forma funcional.....	17
2.3.2. Implementación de los vectores descriptores o <i>huellas</i>	18
2.3.3. Elección de los parámetros de la FS.....	20
2.4 Superficies de Energía Potencial Neuronal.....	21

2.4.1. Arquitectura de las redes.....	21
2.4.2. Forma funcional de la raíz del error cuadrático medio.....	23
2.4.3. Sobreajuste.....	24
3. Capítulo 3: Construcción de la Superficie de Energía Potencial CH ₄ /Pt(110).....	26
3.1 Instancia de entrenamiento.....	27
3.1.1. La base de datos inicial.....	27
3.1.2. Ampliación sistemática de la BD.....	27
3.1.3. Arquitectura de las RNAs.....	32
3.2 Instancia de análisis.....	33
3.2.1. Raíz del error cuadrático medio.....	33
3.2.2. Trayectorias de Dinámica Molecular.....	33
3.2.3. Proceso de Entrenamiento.....	35
3.2.4 Entrenamiento de la red con la versión final de la BD.....	36
3.2.5 Descriptores de Chebyshev.....	37
III Resultados.....	38
4. Capítulo 4: Análisis de la Superficie de Energía Potencial Neuronal.....	39
4.1 Rango de energías de validez del potencial neuronal.....	39
4.2 Zona de Van der Waals.....	40
4.3 Modos normales.....	40
5. Capítulo 5: Análisis de los resultados de dinámica molecular mediante el uso del potencial neuronal.....	43
5.1. CH ₄ a energía E _i =0,4 eV en estado vibracional fundamental.....	46
5.2. CH ₄ a energía E _i =1,4 eV en estado vibracional fundamental.....	52
5.3. Características del sistema CH ₄ en estado vibracional fundamental barriendo el rango de energías de incidencia 0,4-1,4 eV.....	56
5.4. CH ₄ a energía E _i =0,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	58

5.5. CH ₄ a energía E _i =1,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	64
5.6. Características del sistema CH ₄ en primer estado vibracional excitado barriendo el rango de energías de incidencia de 0,2-1,4 eV	68
5.7. CHD ₃ a energía E _i =0,6 eV en estado vibracional fundamental.....	71
5.8. CHD ₃ a energía E _i =1,4 eV en estado vibracional fundamental.....	76
5.9. Características del sistema CHD ₃ en estado vibracional fundamental barriendo el rango de energías de incidencia de 0,6-1,4 eV	80
5.10. CHD ₃ a energía E _i =0,4 eV en primer estado vibracional excitado.....	82
5.11. CHD ₃ a energía E _i =1,4 eV en primer estado vibracional excitado.....	88
5.12. Características del sistema CHD ₃ en primer estado vibracional excitado barriendo el rango de energías de incidencia de 0,2-1,4 eV	92
5.13 Comparación de tiempos de cómputo para dinámica molecular.....	95

IV Conclusiones.....96

Conclusiones.....	97
-------------------	----

Bibliografía.....100

Índice de tablas

2.1 Pares y ternas de átomos diferentes posibles a una distancia menor al $R_c = 7.5 \text{ \AA}$	18
2.2 Descripción del caso de como varían los parámetros de las FS.....	19
3.1: RMSE(eV) por configuración de redes neuronales al entrenarlas con cálculos varios dentro de la zona de Van der Waals.....	29
3.2. Tiempos que requirieron aproximadamente 50000 pasos de entrenamiento mediante el uso de distintos descriptores.....	37
4.1 Frecuencias de modos normales, ν , y degeneraciones, λ , para CH_4 y CHD_3 obtenidas mediante cálculos de redes neuronales artificiales comparadas con cálculos DFT.....	41

Índice de figuras

1. Superficie de Platino-110 con reconstrucción de fila perdida.....	2
2. Molécula de metano (CH_4).....	3
3. Molécula CHD_3	4
1.1. Esquematización de una neurona biológica.....	7
1.2 Esquema de un perceptrón.....	8
1.3 Trazados ejemplo de una función de activación.....	9
1.4 Grafo ejemplo de red pre-alimentada individual.....	10
1.5 Grafo ejemplo de red pre-alimentada multi-capa.....	11
2.1 Esfera de corte.....	16
2.2 Arquitectura de redes para la construcción de una SEPN.....	22
2.3 Esquema de interpolación de la SEPN sobre la BD.....	25
3.1 Ciclo de confección de la base de datos final para la generación del potencial neuronal.....	26
3.2 Configuraciones en la zona donde predominan las interacciones de Van der Waals.....	28
3.3. Diferencia entre las energías calculadas por la RNA antes y después de ser entrenada.....	30
3.4 Arquitectura de capas usada para la confección de las RNAs.....	32
3.5. RMSE por átomo del set de entrenamiento versus pasos de integración.....	36
3.6. RMSE de entrenamiento utilizando descriptores de Chebyshev y Behler.....	37
4.1. Energía DFT menos energía de referencia DFT vs energía NN12-3 menos energía de referencia para NN12-3, para las 830 configuraciones del set de validación.....	39
4.2. Configuraciones en la zona donde predominan las interacciones de Van der Waals.....	40
4.3. Primer modo normal de una molécula de CH_4 excitado.....	41
4.4. Primer modo normal de una molécula de CHD_3 excitado.....	42
5.1. Curvas de probabilidad de <i>Adsorción disociativa</i> y <i>Adsorción molecular</i> para las moléculas con las que se trabajó en este informe a sus respectivos estados vibracionales, con la adición de cálculos experimentales y teóricos que serán utilizados de manera comparativa.....	43

5.2 Curvas de probabilidad de <i>Adsorción disociativa(sticking)</i> para la molécula de CH ₄ en una superficie de Pt(110) según distintas metodologías de trabajo para los casos del estado vibracional fundamental($v=0$) y primero excitado($v_3=1$).....	45
5.1.1 Superficie de Platino(110) con sus respectivos átomos nombrados.....	46
5.1.2. Esquema de moléculas CH ₄ <i>adsorbidas molecularmente</i> para energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	47
5.1.3. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH ₄ en el caso <i>adsorción molecular</i> a energía $E_i=0,4$ eV en estado vibracional fundamental de la molécula.....	48
5.1.4. Esquema de moléculas CH ₄ <i>reflejadas</i> para energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	48
5.1.5. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH ₄ en el caso <i>reflexión</i> , para energía $E_i=0,4$ eV en el estado vibracional fundamental de la molécula.....	49
5.1.6. Esquema de moléculas CH ₄ en el caso <i>adsorción disociativa (o sticking)</i> para energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	50
5.1.7. Histograma de los tiempos de <i>sticking</i> y <i>reflexión</i> para la molécula CH ₄ a energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	50
5.1.8. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de <i>adsorción molecular</i> (en negro) y <i>adsorción disociativa</i> (en rojo) para la molécula CH ₄ a energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	51
5.2.1. Esquema de moléculas CH ₄ <i>adsorbidas molecularmente</i> para energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	52
5.2.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH ₄ en el caso <i>adsorción molecular</i> a energía $E_i=1,4$ eV en estado vibracional fundamental de la molécula.....	53
5.2.3. Esquema de moléculas CH ₄ <i>reflejadas</i> para energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	53
5.2.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH ₄ en el caso <i>reflexión</i> , para energía $E_i=1,4$ eV en el estado vibracional fundamental de la molécula.....	54
5.2.5. Esquema de moléculas CH ₄ en el caso <i>adsorción disociativa (o sticking)</i> para energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	54
5.2.6. Histograma de los tiempos de <i>adsorción disociativa o sticking</i> y <i>reflexión</i> para la molécula CH ₄ a energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	55
Figura 5.2.7. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de <i>adsorción molecular</i> (en negro) y <i>adsorción disociativa</i> (en rojo) para la molécula CH ₄ a energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	56
5.3.1. Histograma de los <i>tiempos de reflexión</i> para la molécula CH ₄ a las energías $E_i= 0,4; 0,6; 1,0$ y $1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	57

5.3.2. Histograma de los <i>tiempos de adsorción disociativa</i> para la molécula CH ₄ a valores de energía de incidencia de 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su estado vibracional fundamental.....	57
5.3.3. Porcentaje de moléculas CH ₄ en estado vibracional fundamental que se disociaron sobre cada tipo de átomo de la superficie para las distintas energías de incidencia calculadas.....	58
5.4.1 Esquema del movimiento de la molécula CH ₄ en su primer estado vibracional excitado.....	59
5.4.2. Esquema de moléculas CH ₄ <i>adsorbidas molecularmente</i> para energía E _i =0,4 eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.....	59
5.4.3. Histograma de la diferencia entre valores respectivos <i>x</i> e <i>y</i> para CH ₄ en el caso <i>adsorción molecular</i> a energía E _i =0,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	60
5.4.4. Esquema de moléculas CH ₄ <i>reflejadas</i> para energía E _i =0,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	61
5.4.5. Histograma de la diferencia entre valores respectivos <i>x</i> e <i>y</i> para CH ₄ en el caso <i>reflexión</i> , para energía E _i =0,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	62
5.4.6. Esquema de moléculas CH ₄ en el caso <i>adsorción disociativa (o sticking)</i> para energía E _i =0,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	62
5.4.7. Histograma de los tiempos de <i>sticking</i> y <i>reflexión</i> para la molécula CH ₄ a energía E _i =0,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	63
5.4.8. Histograma de las distancias en el eje <i>z</i> para los casos de <i>adsorción molecular</i> (en negro) y <i>adsorción disociativa</i> (en rojo) para la molécula CH ₄ a energía E _i =0,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	63
5.5.1 Esquema de moléculas CH ₄ <i>adsorbidas molecularmente</i> para energía E _i =1,4 eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.....	64
5.5.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos <i>x</i> e <i>y</i> para CH ₄ en el caso <i>adsorción molecular</i> a energía E _i =1,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	65
5.5.3. Esquema de moléculas CH ₄ <i>reflejadas</i> para energía E _i =1,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	65
5.5.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos <i>x</i> e <i>y</i> para CH ₄ en el caso <i>reflexión</i> , para energía E _i =1,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	66
5.5.5. Esquema de moléculas CH ₄ en el caso <i>adsorción disociativa (o sticking)</i> para energía E _i =1,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	66
5.5.6. Histograma de los tiempos de <i>adsorción disociativa o sticking</i> y <i>reflexión</i> para la molécula CH ₄ a energía E _i =1,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	67
5.5.7. Histograma de las distancias en el eje <i>z</i> para los casos de <i>adsorción molecular</i> (en negro) y <i>adsorción disociativa</i> (en rojo) para la molécula CH ₄ a energía E _i =1,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	68

5.6.1. Histograma de los <i>tiempos de reflexión</i> para la molécula CH ₄ a las energías E _i = 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.....	69
5.6.2. Histograma de los <i>tiempos de adsorción disociativa o sticking</i> para la molécula CH ₄ a valores de energía de incidencia de 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su primer estado vibracional excitado.....	69
5.6.3. Porcentaje de moléculas CH ₄ en su primer estado vibracional excitado que se disociaron sobre cada tipo de átomo de la superficie para las distintas energías de incidencia calculadas.....	70
5.7.1. Esquema de moléculas CHD ₃ <i>adsorbidas molecularmente</i> para energía E _i =0,6 eV en su estado vibracional fundamental.....	71
5.7.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos <i>x</i> e <i>y</i> para CHD ₃ en el caso <i>adsorción molecular</i> a energía E _i =0,6 eV en estado vibracional fundamental de la molécula.....	72
5.7.3. Esquema de moléculas CHD ₃ <i>reflejadas</i> para energía E _i =0,6 eV en su estado vibracional fundamental.....	72
5.7.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos <i>x</i> e <i>y</i> para CHD ₃ en el caso <i>reflexión</i> , para energía E _i =0,6 eV en el estado vibracional fundamental de la molécula.....	73
5.7.5. Esquema de moléculas CHD ₃ en el caso <i>adsorción disociativa (o sticking)</i> para energía E _i =0,6 eV en su estado vibracional fundamental.....	73
5.7.6. Histograma de los tiempos de <i>sticking</i> y <i>reflexión</i> para la molécula CHD ₃ a energía E _i =0,6 eV en su estado vibracional fundamental.....	74
5.7.7. Histograma de las distancias en el eje <i>z</i> para los casos de <i>adsorción molecular</i> (en negro) y <i>adsorción disociativa</i> (en rojo) para la molécula CHD ₃ a energía E _i =0,6 eV en su estado vibracional fundamental.....	75
5.8.1. Esquema de moléculas CHD ₃ <i>adsorbidas molecularmente</i> para energía E _i =1,4 eV en su estado vibracional fundamental.....	76
5.8.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos <i>x</i> e <i>y</i> para CHD ₃ en el caso <i>adsorción molecular</i> a energía E _i =1,4 eV en estado vibracional fundamental de la molécula.....	76
5.8.3. Esquema de moléculas CHD ₃ <i>reflejadas</i> para energía E _i =1,4 eV en su estado vibracional fundamental.....	77
5.8.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos <i>x</i> e <i>y</i> para CHD ₃ en el caso <i>reflexión</i> , para energía E _i =1,4 eV en el estado vibracional fundamental de la molécula.....	78
5.8.5. Esquema de moléculas CHD ₃ en el caso <i>adsorción disociativa (o sticking)</i> para energía E _i =1,4 eV en su estado vibracional fundamental.....	78
5.8.6. Histograma de los tiempos de <i>sticking</i> y <i>reflexión</i> para la molécula CHD ₃ a energía E _i =1,4 eV en su estado vibracional fundamental.....	79

5.8.7. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de <i>adsorción molecular</i> (en negro) y <i>adsorción disociativa</i> (en rojo) para la molécula CHD_3 a energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	79
5.9.1. Histograma de los <i>tiempos de reflexión</i> para la molécula CHD_3 a las energías $E_i= 0,6; 1,0$ y $1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	80
5.9.2. Histograma de los <i>tiempos de adsorción disociativa o sticking</i> para la molécula CHD_3 a valores de energía de incidencia de $0,6; 1,0$ y $1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.....	81
5.9.3. Porcentaje de moléculas CHD_3 en estado vibracional fundamental que se disociaron sobre cada tipo de átomo de la superficie para las distintas energías de incidencia calculadas.....	81
5.9.4. Porcentaje de tipo de ruptura de ligaduras de la molécula CHD_3 en su estado vibracional fundamental para distintas energías de incidencia.....	82
5.10.1. Esquema del movimiento de la molécula CHD_3 en su primer estado vibracional excitado.....	83
5.10.2. Esquema de moléculas CHD_3 <i>adsorbidas molecularmente</i> para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.....	83
5.10.3. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD_3 en el caso <i>adsorción molecular</i> a energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	84
5.10.4. Esquema de moléculas CHD_3 <i>reflejadas</i> para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	84
5.10.5. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD_3 en el caso <i>reflexión</i> , para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	85
5.10.6. Esquema de moléculas CHD_3 en el caso <i>adsorción disociativa (o sticking)</i> para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	85
5.10.7. Histograma de los tiempos de <i>sticking</i> y <i>reflexión</i> para la molécula CHD_3 a energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	86
5.10.8. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de <i>adsorción molecular</i> (en negro) y <i>adsorción disociativa</i> (en rojo) para la molécula CHD_3 a energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	87
5.11.1. Esquema de moléculas CHD_3 <i>adsorbidas molecularmente</i> para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.....	88
5.11.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD_3 en el caso <i>adsorción molecular</i> a energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	88
5.11.3. Esquema de moléculas CHD_3 <i>reflejadas</i> para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	89
5.11.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD_3 en el caso <i>reflexión</i> , para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	90

5.11.5. Esquema de moléculas CHD_3 en el caso <i>adsorción disociativa</i> (o <i>sticking</i>) para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	90
5.11.6. Histograma de los tiempos de <i>sticking</i> y <i>reflexión</i> para la molécula CHD_3 a energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional excitado	91
5.11.7. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de <i>adsorción molecular</i> (en negro) y <i>adsorción disociativa</i> (en rojo) para la molécula CHD_3 a energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.....	92
5.12.1. Histograma de los <i>tiempos de reflexión</i> para la molécula CHD_3 a las energías $E_i= 0,4; 0,6; 1,0$ y $1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.....	93
5.12.2. Histograma de los <i>tiempos de adsorción disociativa o sticking</i> para la molécula CHD_3 a valores de energía de incidencia de $0,4; 0,6; 1,0$ y $1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.....	93
5.12.3. Porcentaje de moléculas CHD_3 en su primer estado vibracional excitado que se disociaron sobre cada tipo de átomo de la superficie para las distintas energías de incidencia calculadas.....	94
5.12.4. Porcentaje de tipo de ruptura de ligaduras de la molécula CHD_3 en su primer estado vibracional (modo normal) excitado para distintas energías de incidencia.....	94

Índice de abreviaciones

DM Dinámica Molecular

AIMD Ab Initio Molecular Dynamics

DFT Density Functional Theory

SEP Superficies de Energía Potencial

RNA Redes Neuronales Artificiales

BD Base de Datos

SEPN Superficie de Energía Potencial Neuronal

FS Funciones de Simetría

Parte I

Introducción

Introducción

El platino es un metal ampliamente utilizado para acelerar (catalizar) reacciones químicas y en particular, es el componente típico usado como electrodo en celdas de combustible. Además, la cara 110 de platino (ver Figura 1) es interesante porque sufre una reconstrucción espontánea hacia una estructura en la que falta una cada dos filas de átomos de Pt (reconstrucción 1x2 tipo “missing row”). Así, el Pt(110) presenta aspectos similares a las de superficies más “rugosas” usadas en aplicaciones ([5]). Por todo esto, durante los últimos años varias superficies de platino y en particular la 110, han sido estudiadas experimentalmente como sistema modelo para la Física y Química de superficies. Por su parte, la *adsorción disociativa* de metano (Figura 2) también tiene gran importancia por ser el paso limitante de la velocidad del proceso de reformado de gas natural usado para producir hidrógeno en la industria. Por todas estas razones, el estudio de la adsorción disociativa de metano sobre Pt(110) adquiere singular importancia.

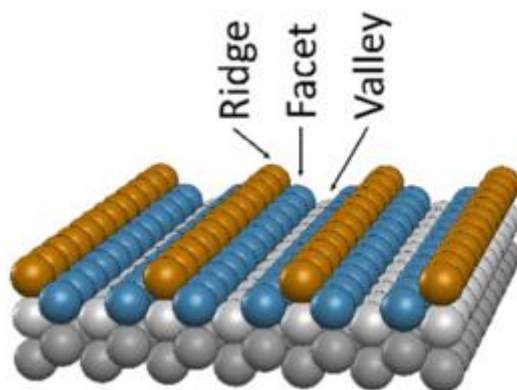


Figura 1. Superficie de Platino-110 con reconstrucción de fila perdida (o faltante) con sus átomos expuestos respectivamente nombrados como *Ridge*(amarillo), *Facet*(azul) y *Valley*(gris).

Para describir aspectos dinámicos de la interacción entre una molécula y una superficie es necesario calcular (en el marco de la mecánica cuántica) la energía y la fuerza resultante que actúa sobre cada uno de los átomos del sistema. La teoría del funcional densidad (DFT) ofrece un buen compromiso entre precisión y costo computacional de tales cálculos. Entonces, en el caso particular de simulaciones de dinámica molecular (MD) clásica para los núcleos atómicos, la alternativa más atractiva consiste en integrar las ecuaciones clásicas de movimiento realizando a cada paso de tiempo el cálculo de las fuerzas usando la DFT. Estos cálculos que suelen llamarse *Ab Initio Molecular Dynamics* (AIMD), tienen un costo computacional relativamente alto y por lo tanto sólo pueden realizarse para simulaciones que requieran un número de evaluaciones DFT no demasiado grande. Situaciones particularmente desfavorables, son aquellas que requieran tiempos de integración prolongados o bien un número grande de trayectorias como es el caso de procesos de baja probabilidad. Estas limitaciones, hicieron que los cálculos AIMD que fueron realizados recientemente para metano/Pt(110), se limitaron a energías de impacto altas ($> 1\text{eV}$)

para las cuales la probabilidad de adsorción disociativa es > 0.03 y los tiempos de interacción son (al menos a priori) cortos por tratarse de un proceso directo [6]. Sin embargo, los autores de este trabajo se toparon con la dificultad de que para el sistema metano/Pt(110), incluso a energías de impacto cercanas a 1 eV, los tiempos de interacción molécula-superficie son inusualmente prolongados debido a una interacción de tipo van der Waals más intensa y corrugada que para otras superficies de bajo índice de Miller. Esta dificultad les impidió considerar energías de impacto más bajas que 1 eV y puso en evidencia la necesidad de utilizar potenciales atomísticos de significativamente menor costo computacional sin pérdida significativa de precisión en comparación con los cálculos Ab Initio. Entonces, con el fin de extender dicho estudio a energías de impacto más bajas, en el grupo de Fisicoquímica en Interfaces y Nanoestructuras (FiQuIN) del Instituto de Física Rosario (IFIR) recientemente se parametrizó un campo de fuerzas reactivo a partir de resultados DFT, que luego fue usado con éxito en simulaciones de DM [4]. Si bien, esta estrategia fue utilizada con éxito, la parametrización de campos de fuerzas de alta precisión como la requerida para la comparación cuantitativa con datos experimentales con haces moleculares, es una tarea muy laboriosa, difícil de sistematizar y de escasa transferibilidad a otros sistemas.

Con el fin de aliviar estas dificultades, y con el incremento sostenido de algoritmos de aprendizaje automatizado (*Machine Learning*), en los últimos años el método que aparece como el más prometedor para la generación de tales potenciales consiste en la utilización de redes neuronales artificiales (RNA) [7]. En el grupo FiQuIN del IFIR, recientemente se ha comenzado a trabajar en la implementación de estos métodos, comenzando por procesos no reactivos como son la dispersión de O_2 por superficies de grafito pirolítico altamente orientado (HOPG) [3], la adsorción molecular de CO sobre Cu(110) [8] y difusión de H sobre Pt(211) [9]. En el presente trabajo de tesina, nos proponemos extender el uso de esta metodología para la descripción de la *adsorción disociativa* de metano sobre Pt(110). La complejidad adicional respecto sistemas estudiados previamente en el grupo, se debe principalmente a que los procesos reactivos (con ruptura y formación simultánea de nuevas ligaduras) requieren una descripción precisa de la interacción en una porción más extensa del espacio de configuraciones, y además al carácter poliatómico de la molécula que incrementa significativamente el número de grados de libertad del sistema. Esto significa un desafío para los métodos de representación de SEPs en general y en particular para los basados en RNA, los cuales son especialmente limitados a la hora de extrapolar fuera de la región en la cual son entrenados.

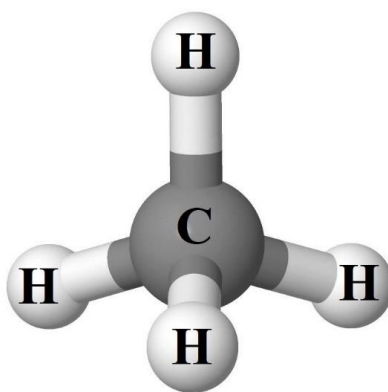


Figura 2. Molécula de metano, compuesta por un átomo central de carbono (C) y cuatro átomos de hidrógeno (H) ligados al átomo del centro.

Para la descripción del sistema metano-Pt(110) en este trabajo nos limitamos a mantener los átomos de la superficie fijos en sus posiciones de equilibrio, lo cual se asemeja a una situación de muy baja temperatura. En primer lugar, se realizó un gran número de cálculos DFT de

configuraciones de interés para formar una base de datos inicial que luego fue utilizada para entrenar una RNA con el fin de obtener una SEPN que describa lo más fielmente posible al potencial molécula-superficie DFT. Una vez obtenida la SEPN, se utilizó la misma en DMs para estudiar las probabilidades de *adsorción disociativa* para distintas energías de incidencia y estados vibracionales de la molécula de metano. Luego, se utilizó el potencial obtenido con la molécula CHD_3 (Figura 3) para estudiar posibles efectos isotópicos y control de selectividad. La extensión de la modelización incorporando los grados de libertad de los átomos de la superficie y el efecto que esto tiene sobre el proceso de disociación, agrega una dificultad extra y será abordada en el futuro tomando como punto de partida, los resultados del presente trabajo.

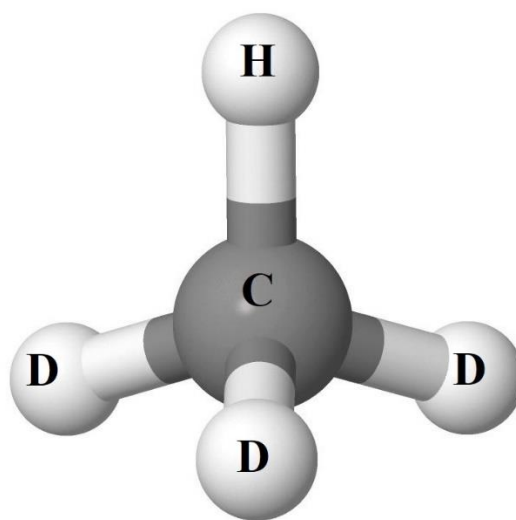


Figura 3. Molécula CHD_3 , compuesta por un átomo central de carbono (C), tres átomos de deuterio (D o ^2H) y uno de hidrógeno (H) ligados al átomo del centro.

Parte II

Metodología

Capítulo 1

Redes neuronales artificiales

Aprendizaje biológico

A principios del siglo XX, el estudio de los mecanismos de procesamiento de información del cerebro fue una fuente de inspiración para las ciencias de aquella época, y los resultados obtenidos han sido tan innovadores que su aplicación sigue en auge hasta ahora.

Sencillas tareas (en primera instancia) como el reconocimiento de un rostro familiar en un entorno desconocido, el control de la motricidad del cuerpo, clasificación de patrones, entre otras; son llevadas a cabo por el cerebro en rangos de tiempo de 100-200ms [10], mientras que (tareas incluso más simples) requerirían tiempos de operación más grandes aun para las más desarrolladas computadoras actuales. El reconocimiento de estas capacidades biológicas fueron fuente de inspiración para las primeras hipótesis sobre los hiper conectados y complejos, no obstante, altamente eficientes, mecanismos de procesamiento de información del cerebro.

“El cerebro es un sistema de procesamiento de información altamente complejo, no lineal y de computo paralelizado” [10].

El pionero en esclarecer el intrincado mecanismo del cerebro fue Santiago Ramón y Cajal, quien en el año 1911 introdujo la idea de neuronas como la unidad estructural del cerebro. Cada neurona del cerebro humano tiene propiedades particulares y especiales para recibir, procesar y transmitir señales electroquímicas a través de todas las interconexiones del sistema de comunicación del cerebro.

Del cuerpo de una neurona, como se esquematiza en la Fig. 1.1, se extienden las dendritas hacia otras neuronas de la red, donde reciben las señales de entrada. El punto de contacto o de conexión se llama sinapsis. Estas entradas son dirigidas al núcleo donde se les asigna un peso sináptico a sus estímulos y se los suma. Algunas combinaciones de estímulos tienden a excitar a la célula y otras, por el contrario, tienden a inhibirla. Esta respuesta del núcleo es transmitida hacia las demás neuronas a través del elemento comunicante del cuerpo neuronal: el axón. Cuando la excitación acumulada supera un valor umbral, la neurona envía una señal que estimula la activación de las demás neuronas de la red a través del axón. De esta forma, los estímulos de entrada viajan a través del sistema de neuronas interconectadas hasta convertirse en la respuesta de salida del cerebro sobre dicho estímulo.

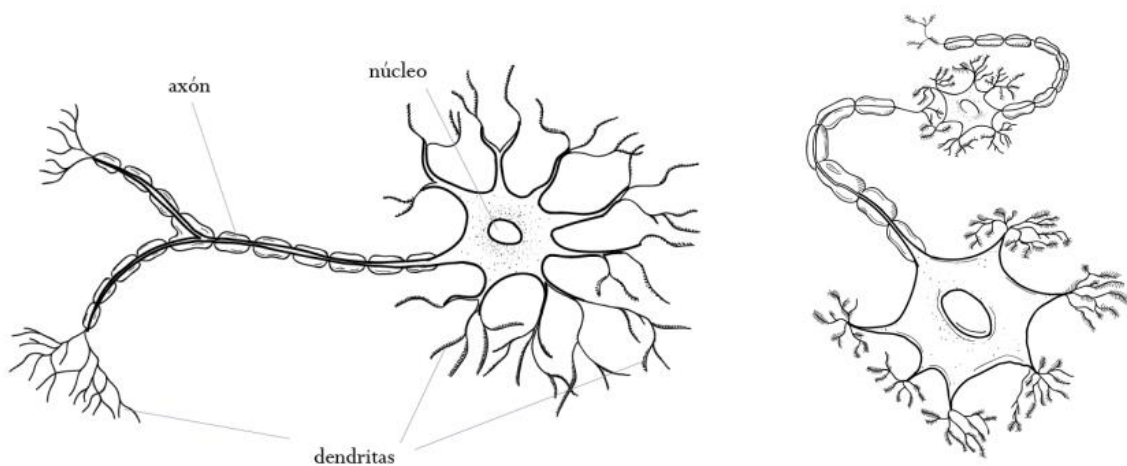


Figura 1.1 Esquematación de una neurona biológica. Las neuronas son la unidad elemental de los interconectados y altamente eficientes, mecanismos de procesamiento de la información del cerebro. Una neurona biológica general se esquematiza en el diagrama de la izquierda. Las dendritas interactúan con el entorno que las rodea y los estímulos que perciben por medio de la sinapsis neuronal, son comunicados al núcleo de la neurona. La respuesta del núcleo sobre este estímulo se comunica a las demás neuronas de la red a través del axón de la neurona.

Sin embargo, la parte fundamental de este proceso es que la sinapsis entre neuronas no es estática. El cerebro tiene la habilidad, desde su formación muy temprana, para adaptarse al entorno que lo rodea a través de la experiencia que recibe de sus diferentes receptores, mediante ajustar la importancia con que pesa cada estímulo. Se denomina a esta capacidad como “plasticidad”. En otras palabras, las respuestas que cada neurona transmite ante ciertos estímulos son variables a través de la experiencia: excitando, inhibiendo e incluso hasta creando nuevas sinapsis neuronales entre sus núcleos. A este proceso de adaptabilidad es a lo que comúnmente se le llama *aprendizaje*.

1.1. Estructura base de una red neuronal

1.1.1. El Perceptrón

Las Redes Neuronales Artificiales fueron inspiradas por la organización del complejo sistema neuronal del cerebro humano. La mayoría de los modelos de las RNA presenta este funcionamiento básico de la neurona cerebral: una señal externa es recibida, procesada y una nueva señal es expulsada como respuesta. A diferencia de las redes neuronales biológicas, las RNA son funciones analíticas representadas por algoritmos computacionales.

En el caso de RNA con *entrenamiento supervisado*, la red aprende a predecir, e incluso a generalizar, una respuesta o salida sobre un determinado estímulo, a través de un proceso iterativo conocido como *entrenamiento*. En este proceso la red predice un resultado, sobre determinados valores de entrada, y lo optimiza iterativamente, hasta que la respuesta de salida coincide lo suficiente con un conjunto de datos ejemplo disponible para la red de antemano (llamado valores objetivo o *conjunto de datos ejemplo*). La red auto-ajusta sus parámetros para que la diferencia entre el valor objetivo buscado y el valor predicho por la red sea apropiada. Al finalizar el proceso (en el caso en que los valores objetivo-predicción estén adecuadamente cerca) se dice que la red neuronal ha aprendido la respuesta correcta a dicho estímulo.

Para las RNA la unidad análoga a la neurona biológica es la unidad de procesamiento o nodo, denominada también *perceptrón*. Esta unidad básica fue la primera descripción algorítmica de una red neuronal. Rosenblatt, un psicólogo, fue quien invento esta estructura e inspiró durante los años 1960s y 1970s a quienes estudiaban los campos de ingeniería, física y matemática, a dedicarse con devoción y esfuerzo a la investigación de los distintos aspectos de las redes neuronales [10].

El perceptrón, que se esquematiza en la Fig. 1.2, recibe como estímulo de entrada valores numéricos representativos del sistema sobre el cual se desea aprender cierta propiedad o analizar sus características (un vector multidimensional $\mathbf{x} = \{x_j\}_{j=0}^N$).

La señal j -ésima se considera con cierta fuerza o, más precisamente, es sopesada por los parámetros del nodo i -ésimo $\mathbf{w}_i = \{w_{ij}\}_{j=0}^N$ y combinada con las demás entradas, normalmente, en una suma básica $\mathbf{w}_i \cdot \mathbf{x} = \sum_{j=0}^N w_{ij} \cdot x_j$. La suma de las entradas se modifica por una función de transferencia $\psi_i(\star)$ que deforma el hiper-plano generado por la combinación lineal de las entradas (la combinación $\mathbf{w}_i \cdot \mathbf{x}$). La salida de esta función se pasa directamente como salida del elemento procesador, resultando, para la respuesta del nodo i -ésimo:

$$y_i = \psi_i\left(\sum_{j=0}^N w_{ij} \cdot x_j\right) = \psi_i(\mathbf{w}_i \cdot \mathbf{x}) \quad (1.1)$$

La importancia de los parámetros de peso \mathbf{w}_i en la suma del campo de valores de entradas de la red, es fundamental. Son éstos parámetros los que la red auto-ajusta para determinar la relevancia con que cada una de las entradas debe considerarse al optimizar la respuesta de salida de la red.

En esta suma sopesada, uno de los términos particulares es conocido como factor de sesgo o *bias*. El parámetro de sesgo w_{i0} se encarga de aumentar o disminuir, de manera directa, la entrada en la función de activación, otorgándole mayor flexibilidad a la red para ajustar sus parámetros. Para cualquier red, se considera que este parámetro es el valor que pesa la entrada $x_0 = 1$, puesto que muchas veces la suma $\mathbf{w}_i \cdot \mathbf{x} = \sum_{j=0}^N w_{ij} \cdot x_j$ también se presenta como $\mathbf{w}_i \cdot \mathbf{x} = w_{i0} \cdot 1 + \sum_{j=1}^N w_{ij} \cdot x_j$. Otra forma de entender este factor de sesgo, es como la ordenada al origen del plano hiper-dimensional generado por el vector de entradas de la red.

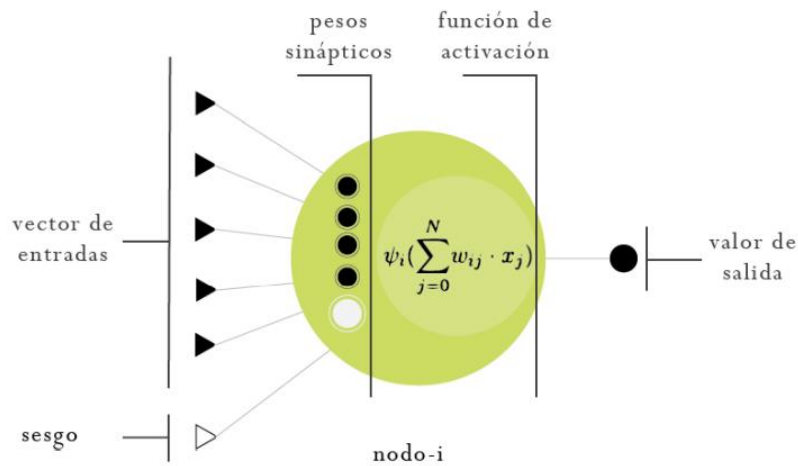


Figura 1.2 Esquema de un perceptrón, unidad básica de las redes neuronales. Los valores de entrada y el sesgo son procesados por los pesos sinápticos del perceptrón, o nodo, y por la función de activación. Comúnmente el procesamiento del nodo consiste en evaluar la función de activación en una suma básica resultado de la combinación lineal entre las entradas y los pesos.

1.1.2. Función de activación

La función de activación o transferencia $\psi_i(\star)$ denota el valor de salida del elemento procesador en respuesta al campo de valores generados por las entradas y los pesos. Las funciones de activación son funciones no-lineales, continuas, que se utilizan como imitación de los umbrales de activación de las neuronas biológicas.

Originariamente las funciones de activación eran representadas por la función escalón, en la búsqueda por imitar la señal binaria de las neuronas biológicas, pero varios tipos de formas funcionales pueden ser implementados. El uso de funciones continuas permite reemplazar la señal binaria de las RNA originales por valores continuos, necesarios para funciones tales como las concernientes a los sistemas atómicos.

En este contexto, dentro de los casos de implementación de funciones con variable continua, las funciones de activación más comúnmente usadas son la función Sigmoidea y la tangente hiperbólica, las cuales convergen a valores constantes para argumentos muy positivos o muy negativos, mientras que para valores intermedios, la función presenta una región no-lineal, que permite a la RNA representar funciones continuas de forma arbitraria [11].

El efecto de la función de activación es el de distorsionar el plano generado por las entradas de la neurona ($\text{plano } \mathbf{w}_i \cdot \mathbf{x}$). Esta distorsión, o más específicamente combinaciones lineales de esta distorsión, es la base para la eficaz representación de superficies de alta complejidad que ofrecen las redes neuronales.

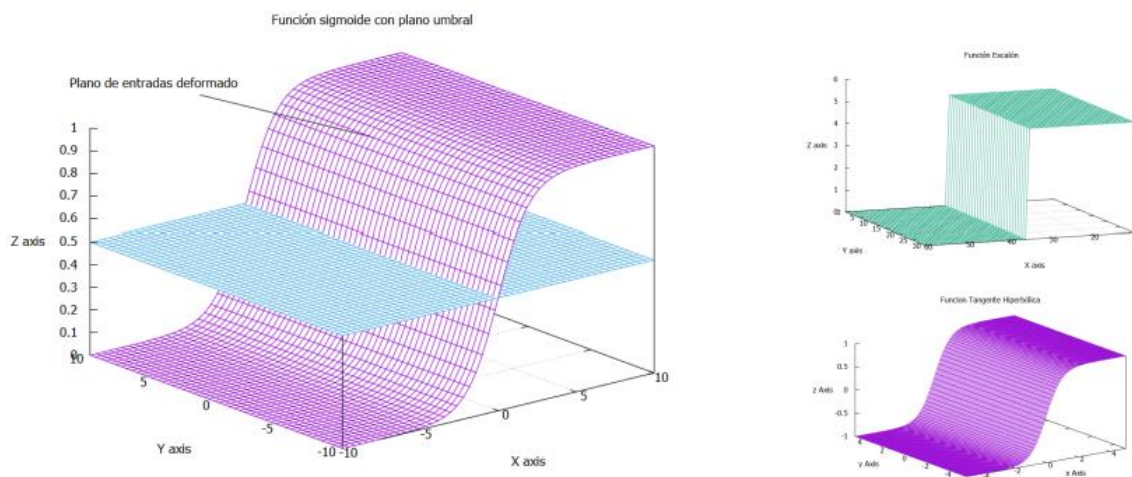


Figura 1.3 Trazados ejemplo de una función de activación. El caso ejemplo esquematizado en la figura es la interpretación geométrica de las funciones de activación utilizadas para redes neuronales con clasificación. Los resultados que se encuentren por encima del plano umbral (plano celeste), se los clasifica como un grupo y los que estén por debajo, se los clasifica en otro grupo. A la derecha, otros esquemas de funciones de activación implementadas.

1.2. Arquitectura de las redes neuronales

La infraestructura híper conectada que caracteriza la habilidad y alta capacidad de aprendizaje de las redes neuronales, comienza cuando la unidad de procesamiento (el perceptrón) se combina con otros nodos; formando un conjunto de unidades de procesamiento que determinan una capa de la red. Dependiendo el tipo de red, las respuestas de esta capa de nodos ingresan como señal de entrada hacia otra capa de nodos, la cual procesa estas señales hacia otras capas adyacentes. La información de entrada atraviesa así la red de capas, hasta que la señal inicial se transforma en la respuesta de salida de la red.

1.2.1. Redes de propagación pre-alimentadas

Dependiendo el tipo de conexión y la organización de las capas de nodos, existen distintos tipos de redes neuronales. El nombre pre-alimentada o *feed forward* hace referencia a que el flujo de información proveniente del vector de entradas o *input*, atraviesa la red únicamente en un solo sentido y los valores de salida de una capa son los valores de entrada de su capa inmediata posterior, pero nunca en el sentido contrario. Las capas de nodos que interactúan directamente con las señales de entrada y salida de la red, se las conoce como capas de entrada (*input layer*) y capas de salida (*output layer*), respectivamente. Cuando existen capas de nodos entre las capas de entrada y salida, que no interactúan directamente con las señales externas, se las llama con el nombre de capas ocultas (*hidden layer*).

El tipo de red neuronal pre-alimentada más simple conocido, consiste de una única capa individual de nodos (*single-layer*) cuyo grafo se esquematiza en la Fig. 1.4.

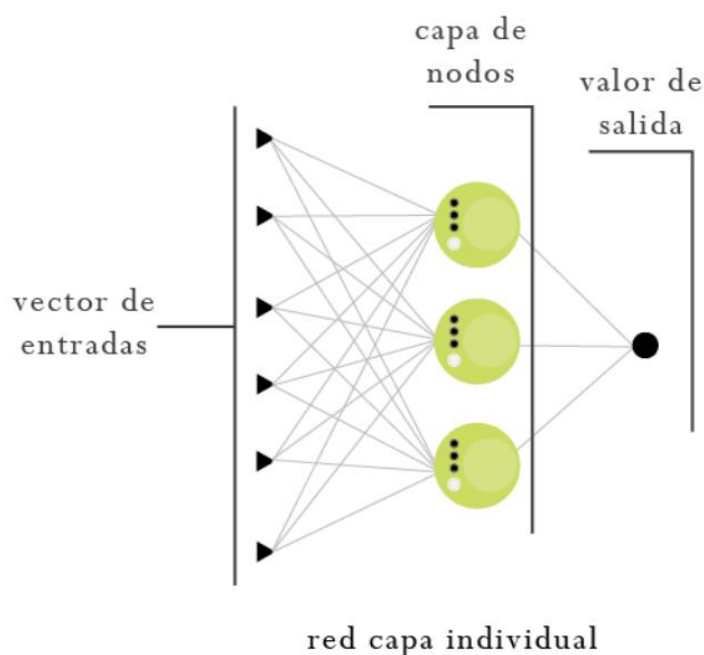


Figura 1.4 Grafo ejemplo de red pre-alimentada individual. En la figura superior se esquematiza la red neuronal de capa individual. La información atraviesa las capas en un único sentido (redes pre-alimentadas) y el vector de entradas se transforma en un único valor de salida que se considera la respuesta de la red.

En el grafo de la capa-individual (Fig. 1.4) la red neuronal recibe 6 señales o valores estímulo externos, que actúan como entrada de los 3 nodos que conforman la capa individual. Los nodos, procesan la información ingresada y transmiten su respuesta como valores de salida de la red.

Al incorporar capas ocultas, se construye la red neuronal pre-alimentada multi-capas (*multi-layer*). El grafo de una red pre-alimentada multi-capas, se presenta como ejemplo en la Fig. 1.5, constituida por una serie A-B-C de nodos ordenados en tres capas.

En el grafo de la arquitectura multi-capas (ver Fig. 1.5) la red neuronal recibe 6 señales o valores estímulo externos, que actúan como entrada de los 3 nodos de la capa de entrada A. Los nodos procesan la información ingresada y transmiten su respuesta como valores de entrada hacia la primer (y única) capa oculta de la red (la capa B). Al ingresar a esta nueva capa, una vez más, la información es procesada en los 4 nodos correspondientes a la capa B, y las señales de respuesta son transmitidas hacia los últimos 2 nodos de la capa C, donde, finalmente, se efectúa la respuesta final de salida de la red.

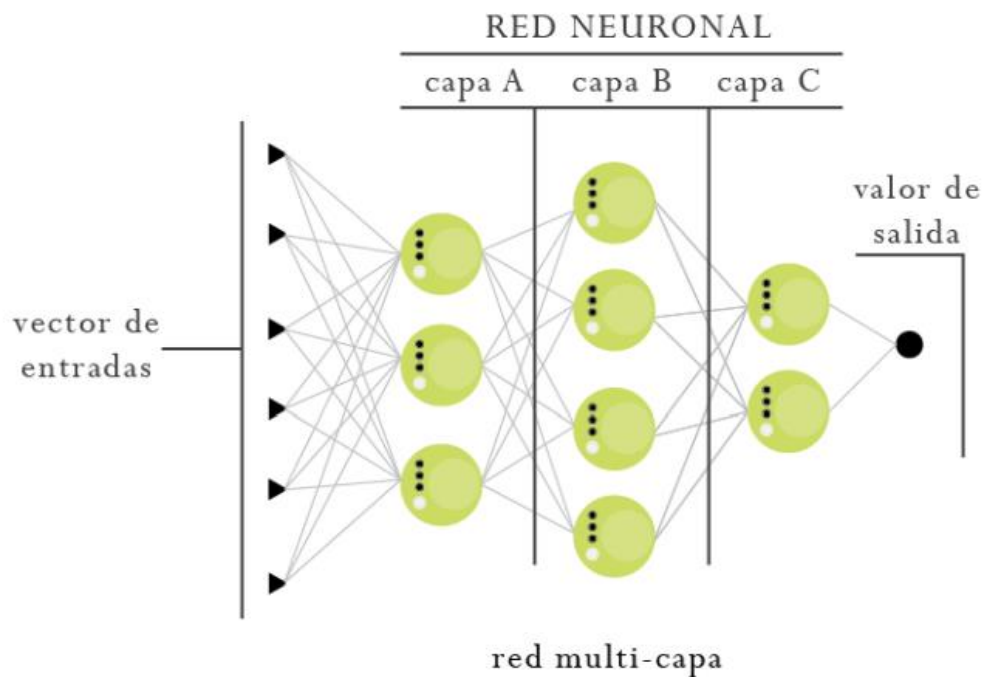


Figura 1.5 Grafo ejemplo de red pre-alimentada multi-capas. En la figura superior se esquematiza la red neuronal multi-capas A-B-C. De la misma forma que en la red de capa individual, la información atraviesa la red en un único sentido, salvo que en este caso la información se procesa en tres capas de nodos A-B-C. Luego de atravesar la red y ser procesada, lo *inputs* de la red se convierten en el valor de salida de esta (*outputs*).

1.2.2. Forma funcional de las redes pre-alimentadas

Comenzando por el perceptrón, la unidad elemental de las redes neuronales, la salida de un nodo j -ésimo con función de activación ψ_j (★), que recibe un vector \mathbf{x} de N estímulos, se calcula mediante

$$z_j = \psi_j \left(\sum_{i=0}^N w_{ji}^I \cdot x_i \right) \quad (1.2)$$

La expresión anterior (Eq. 1.2), se corresponde con un nodo j -ésimo de la capa de entradas (por ejemplo, de la capa A en Fig. 1.5) que sopesa el vector de entradas \mathbf{x} , mediante el vector de pesos inicial j -ésimo \mathbf{w}_j^I , donde el subíndice j indica que se trata del vector de pesos correspondiente al nodo j -ésimo y el supraíndice I que es el vector de pesos inicial. Luego, al agrupar este nodo con los restantes N_A nodos de la capa, se obtiene un arreglo de valores respuesta. A este vector de respuesta, interno a la red, se lo puede etiquetar como \mathbf{z}^A . Las componentes de este vector $\{z_j^A\}_{j=1}^{N_A}$ indican las salidas individuales de cada nodo j -ésimo contenido en la capa A que entran como estímulos de la primera capa oculta de una estructura multi-capas (capa B en Fig. 1.5).

$$\left\{ \psi_j \left(\sum_{i=0}^N w_{ji}^I \cdot x_i \right) \right\}_{j=1}^{N_A} = \{z_j^A\}_{j=1}^{N_A} = \mathbf{z}^A \quad (1.3)$$

A continuación, las respuestas \mathbf{z}^A se implementan como entradas de los N_B nodos de la capa oculta (capa B en Fig. 1.5). El vector de entradas -interno- \mathbf{z}^A se combina como una suma sopesada por los parámetros de la matriz $\mathbf{w}^{BA} = \{w_{kj}^{BA}\}_{k=1}^{N_B}$. Los supra índices BA indican que el vector sopesa las entradas procedentes de la capa A, en los nodos de la capa B. Los subíndices de las componentes $\{w_{kj}^{BA}\}_{k=1}^{N_B}$ hacen referencia a que se sopesa la entrada j -ésima (de la capa A) en el nodo k -ésimo (de la capa B).

$$\left\{ \psi_k \left(\sum_{j=0}^{N_A} w_{kj}^{BA} \cdot z_j^A \right) \right\}_{k=1}^{N_B} = \{z_k^B\}_{k=1}^{N_B} = \mathbf{z}^B \quad (1.4)$$

Nuevamente, al combinar el vector \mathbf{z}^B linealmente con la matriz de pesos \mathbf{w}^{CB} , se obtiene un vector de salidas de la capa C, de la forma

$$\left\{ \psi_l \left(\sum_{k=0}^{N_B} w_{lk}^{CB} \cdot z_k^B \right) \right\}_{l=1}^{N_C} = \{z_l^C\}_{l=1}^{N_C} = \mathbf{z}^C \quad (1.5)$$

Para finalizar, una vez más, las salidas de la capa C se combinan, mediante el vector de pesos final \mathbf{w}^F , pero en una suma sencilla durante el procesamiento del único nodo de la capa final, cuya función de activación, generalmente, se corresponde con la función identidad I (★), resultando

$$I(\sum_{l=0}^{N_c} w_l^F \cdot z_l^C) = y \quad (1.6)$$

La combinación de las Eqs. 1.3, 1.4, 1.5 y 1.6 se traduce en una función multi dimensional sofisticada, algo extensa, pero relativamente sencilla y lineal, que arroja el valor de salida de una red multi-capa con estructura A-B-C. El valor determinado depende explícitamente del vector inicial de entradas \mathbf{x} y del conjunto de matrices peso $\{w^I\}\{w^{BA}\}\{w^{CB}\}\{w^F\}$.

La forma funcional multi dimensional y determinada que subyace al tipo de red pre-alimentada multi-capa ejemplificado en la Fig. 1.5 produce

$$y = I(\sum_{l=0}^{N_c} w_l^F \cdot \psi_l(\sum_{k=0}^{N_B} w_{lk}^{CB} \cdot \psi_k(\sum_{j=0}^{N_A} w_{kj}^{BA} \cdot \psi_j(\sum_{i=0}^N w_{ji}^I \cdot x_i)))) \quad (1.7)$$

Este resultado es la base fundamental de la inmensa cantidad de aplicaciones de los algoritmos de redes neuronales como funciones de interpolación y ajuste de datos, ya que se pueden construir funciones híper-dimensionales sofisticadas (tales como las SEP) mediante evaluación directa de la funcional que propone la red neuronal.

En este punto es importante señalar que el proceso de ajuste de parámetros de interpolación (conocido como el entrenamiento de la red) consiste en optimizar los valores del conjunto de parámetros peso $\{w^I\}$, $\{w^{BA}\}$, $\{w^{CB}\}$ y $\{w^F\}$ de manera que se minimice la diferencia entre la respuesta de salida de la red y algún resultado ejemplo objetivo, del cual se sirve la red para ejercer su optimización.

Dado que el sistema cuenta con la forma funcional a partir de la cual se calculan los valores de salida de las redes, es posible obtener tanto las derivadas de los pesos sinápticos de la red, útiles para los procesos de optimización de funciones e interpolación de puntos, como las derivadas respecto de las coordenadas de entrada $\{x_i\}$, útiles para aplicaciones como la simulación de dinámicas moleculares.

No obstante, para la implementación de este tipo de redes neuronales en la representación de SEP, es menester realizar un pre-procesamiento de las coordenadas que definen la estructura atómica (de la cual depende la SEP) ya que de lo contrario las propiedades físico-químicas no logran ser debidamente satisfechas. Los detalles particulares del armado de SEP con redes neuronales artificiales se presentan en el siguiente capítulo.

1.3 Ajuste por minimización de la raíz del error cuadrático medio

De forma general, una red neuronal debe aprender las particularidades sobre el ambiente en el cual será implementada. Para esto, precisa conocer de antemano las respuestas deseadas sobre dicho ambiente. Para redes con aprendizaje supervisado, el sistema dispone de un conjunto de datos ejemplo sobre los cuales basará el ajuste de los parámetros de pesos y sesgos conocido como base de datos de entrenamiento o simplemente base de datos (BD).

La red se somete a un entrenamiento iterativo; el cual no es más que una interpolación de puntos en un espacio multidimensional definido por la BD, mediante un ajuste de los parámetros característicos de su forma funcional (el ajuste de los pesos sinápticos). Para llevar a cabo este

ajuste la red contrasta los resultados de sus predicciones con un conjunto de datos de entrada y salida definido por los datos de entrenamiento (la BD) en el entorno en análisis.

Al comienzo de la iteración, es decir, en el primer paso de entrenamiento, la red asigna valores aleatorios a los pesos sinápticos $\{\mathbf{w}\}_i$ y predice una respuesta para los valores de entrada $\{x_i\}_{i=0}^N$ (Ec. 1.7).

A continuación, los valores de los pesos sinápticos \mathbf{w} son optimizados mediante algún método numérico que varía según el tipo de red y las particularidades del código computacional usado. Comúnmente se utiliza un método de minimización de la función de coste, es decir, del error que genera la red en su predicción. La señal de error e_j (del dato j -ésimo) es la diferencia entre la respuesta deseada(d) y la respuesta actual(y) de la red.

$$e_j = d_j - y_j \quad (1.8)$$

En este informe la función de coste que se minimiza para optimizar al conjunto de parámetros peso $\{\mathbf{w}\}_i$ es la raíz del error cuadrático medio (RMSE) entre los valores predichos y los valores de entrada:

$$\text{RMSE} = \sqrt{\left(\sum_{j=1}^{N_{data}} e_j^2 / N_{data} \right)} \quad (1.9)$$

Capítulo 2

Superficies de Energía Potencial con Redes Neuronales Artificiales

Las Superficies de Energía Potencial Neuronales (SEPN) tienen la particularidad de estar representadas por algoritmos de inteligencia artificial, más específicamente por algoritmos de aprendizaje automatizado, lo cual confiere a las computadoras la habilidad de descifrar la función potencial subyacente a los datos que, generalmente, se obtienen de cálculos de estructura electrónica. A diferencia de los potenciales atomísticos tradicionales, las formas funcionales de la SEPN se basan puramente en un procedimiento de ajuste matemático, por eso, al no estar basados en hipótesis físicas, es preciso estudiarlos en detalle.

2.1. Características estructurales

Las invariancias que presenta todo sistema químico del cual se desee representar su SEP son, por ejemplo:

- Invariancia por transformaciones rígidas de rotación y traslación del sistema atomístico.
- Invariancia por intercambio de átomos de la misma especie.

Configuraciones de átomos que difieran bajo estas transformaciones, deben arrojar los mismos valores numéricos de la energía potencial del sistema. Por esto es necesario que se efectúe un pre-procesamiento de los vectores de coordenadas atómicas, pues, en caso contrario, si la red recibe directamente las coordenadas atómicas como vector de entrada, ante un intercambio de átomos de igual especie o ante una traslación rígida de la estructura, los valores numéricos de entrada en la red variarían y, por ende, variaría el resultado de la energía final de la red.

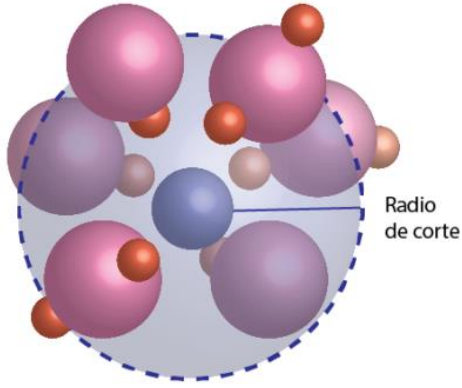
Además, determinar el valor de la SEPN por un procesamiento directo de las coordenadas cartesianas de los átomos no es conveniente para la creación de SEPN de Alta Dimensión ya que, el número de valores de entrada de la red neuronal debe permanecer fijo, pero este no es necesariamente el caso al realizar simulaciones de DM como las que se implementan con SEPN de Alta Dimensión [12].

Entonces para satisfacer las simetrías pertinentes a los sistemas que describen las SEPN, es necesario efectuar un pre-procesamiento de las coordenadas atómicas antes de ser implementadas como valores de entradas en las redes.

Las **Funciones de Simetría (FS) o Descriptores**, son los entes matemáticos utilizados para el pre-procesamiento de las coordenadas atómicas sobre el sistema del cual se desea conocer la energía potencial atomística. Estos descriptores (del entorno químico del átomo) junto con la disgregación de la energía potencial en energías atómicas mediante el uso de RNA son los

elementos clave para el desarrollo de SEPNs de alta dimensión, propuesto y desarrollado por J. Behler y colaboradores en Göttingen, Alemania [11].

2.2. Redes Neuronales Atomísticas



En el esquema desarrollado por Behler-Parrinello [11], cada átomo interactúa con su entorno químico cercano y contribuye individualmente a la energía total del sistema de manera aditiva. Se implementa una red neuronal para calcular la energía de cada átomo del sistema. Lo que significa implementar un sistema de N redes neuronales atómicas (con N = cantidad de átomos del sistema):

$$E_{conf} = \sum_{i=1}^N E_i (RNA_i) \quad (2.1)$$

Figura 2.1 Esfera de corte.

Los átomos interactuantes que se consideran durante el cálculo de las energías atómicas individuales, son aquellos que quedan incluidos dentro de una *esfera de corte* de radio R_c centrada en el átomo. El valor R_c se escoge de manera tal que todos los átomos que interactúan de manera significativa con el átomo central estén incluidos dentro de la esfera [7].

Si el sistema se compone de elementos diferentes, la energía total se calcula como suma sobre todos los átomos de todos los elementos presentes. Aquellos elementos que sean al mismo tipo comparten la misma estructura de su RNA:

$$E_{conf} = \sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^{N^v} E_i^v (RNA^v) \quad (2.2)$$

Donde N es el número de especies distintas en el sistema y N^v el número de átomos de la especie v .

2.3. Funciones de Simetría

Las distribuciones espaciales de los átomos dentro de la esfera, limitadas por el radio de corte R_c , se describen a partir de funciones de simetría (FS). Estas, son funciones de muchos cuerpos encargadas de describir el entorno químico con el cual interactúa el átomo central de la esfera de corte, mediante un conjunto de valores numéricos ordenados en un vector de alta dimensión que caracterizan al ambiente atómico donde se encuentra sumergido ese átomo [12]. A este vector se lo conoce como *vector descriptor* o *vector de simetría* y a sus componentes se las llama *huellas* o *fingerprints*.

2.3.1. Forma funcional

Función de dos cuerpos: *La función radial*

La función radial describe las distancias radiales en el entorno cercano de cada átomo, [12] por ejemplo, en un átomo i -ésimo con los átomos vecinos de cada especie en el sistema, como ser, la especie v :

$$D_i^2 = \sum_{j=1}^{N_v} \exp [-\eta(R_{ij}-R_s)^2] \cdot f_c(R_{ij}) \quad (2.3)$$

En la Ec. 2.3 R_{ij} representa la distancia entre el átomo central i -ésimo y su vecino j -ésimo de especie v , η y R_s son parámetros que deben ser elegidos convenientemente (ver Sec. 2.3.2) y f_c es la función de corte:

$$f_c(R_{ij}) = \begin{cases} 0,5 \cdot \left[\cos\left(\frac{\pi R_{ij}}{R_c}\right) + 1 \right] & \text{for } R_{ij} \leq R_c \\ 0 & \text{for } R_{ij} > R_c \end{cases} \quad (2.4)$$

donde R_c es el radio de la esfera de corte.

Claramente, la función D_i^2 depende del átomo i -ésimo sobre el cual está centrada, la especie v que está describiendo, la cantidad de átomos j -ésimos incluidos en la esfera de corte (N_v), la distancia R_{ij} a la que se hallan los átomos vecinos, y por último, de los parámetros η y R_s que caracterizan la forma espacial del descriptor D^2 .

La función de corte decrece con el incremento de la distancia entre el átomo central i -ésimo y su vecino j -ésimo (R_{ij}), hasta anularse para valores mayores al radio de corte R_c . Mediante esta función se representa el hecho de que la descripción de los átomos considerados durante el cálculo de las energías potenciales, se corresponde con átomos dentro del entorno químico cercano. Esta función es continua y suave durante todo su dominio, lo que permite que sea derivable (las derivadas son necesarias para calcular, luego, las fuerzas a partir de la SEPN). Además, se anula para valores iguales o mayores que R_c , tanto la función como su derivada.

Función de tres cuerpos: *La función angular*

En las funciones de tres cuerpos se describe el entorno atómico a partir del ángulo que forma el átomo central i -ésimo, en conjunto con dos átomos vecinos, j -ésimo de la especie v y k -ésimo de la especie σ , de la siguiente manera:

$$D_i^3 = 2^{1-\zeta} \sum_{j \neq i}^{N_v} \sum_{k \neq i, j}^{N_\sigma} [(1 + \lambda \cdot \cos(\theta_{ijk}))^\zeta] \exp[-\eta(R_{ij}^2 + R_{ik}^2 + R_{jk}^2)] \cdot f_c(R_{jk}) \cdot f_c(R_{ij}) \cdot f_c(R_{ik}) \quad (2.5)$$

Con esta forma funcional, se asegura que los valores del descriptor tiendan suave y continuamente a cero, cuando alguno de los pares de distancias R_{ij} , R_{ik} o R_{jk} supera el radio de corte R_c . Al igual que en la función radial, la función de tres cuerpos depende de varios factores, tanto del átomo central i ; de las distancias R_{ij} , R_{jk} y R_{ik} a los vecinos j y k ; de la cantidad de especies ν y σ incluidas en la esfera de corte (N_ν y N_σ); y del conjunto de parámetros que caracterizan la función ($\{\zeta, \lambda, \eta\}$).

2.3.2. Implementación de los vectores descriptores o *huellas*

Describir la construcción de los vectores descriptores de manera general no es de las tareas más sencillas, por lo que ejemplificaremos la metodología utilizada en lo que compete al trabajo de esta tesina: una molécula de CH_4 (metano) en interacción con una superficie de Pt(110) compuesta por 51 átomos.

El sistema $\text{CH}_4/\text{Pt}(110)$ está compuesta por 3 especies: C, H y Pt. De estas tres especies, en la celda unidad tenemos un átomo de C, cuatro de H y cincuenta y uno de Pt. Esto hace que los pares de átomos y ternas posibles sean los siguientes:

Pares	Ternas
Pt-H	Pt-PtH
Pt-C	Pt-PtC
Pt-Pt	Pt-PtPt
C-H	Pt-CH
H-H	Pt-HH
--	H-HH
--	H-CH
--	H-PtPt
--	H-PtH
--	H-PtC
--	C-HH
--	C-PtPt
--	C-PtH

Tabla 2.1 Pares y ternas de átomos diferentes posibles a una distancia menor al $R_c = 7.5 \text{ \AA}$.

Una vez identificados los pares y ternas de átomos que deben ser descriptos, se seleccionan los conjuntos de parámetros utilizados por cada *fingerprint* y para cada especie. Rememorando las Eqs. 2.3 y 2.5, los parámetros a seleccionar para cada *fingerprint* son los conjuntos $\{\eta, R_s\}$ y $\{\eta, \lambda, \zeta\}$ respectivamente.

Para el caso del descriptor D^2 , se estudió el caso en el que se mantuvo fijo R_s y variamos η . Estos valores fueron elegidos analizando las distancias de interacciones entre átomos de manera que el descriptor posea variaciones significativas en este rango [13].

Para el caso del descriptor D^3 , mantuvimos fijo η y fuimos variando λ y ζ . Los valores numéricos elegidos son los más recurrentes en la literatura [7].

Podemos sintetizar esta información en la tabla a continuación:

Descriptor	Variación	Cantidad	Fijo
D^2	η	(4)	R_s
D^3	λ, ζ	(2,2)	η

Tabla 2.2 Descripción del caso de como varían los parámetros de las FS.

Las variaciones indicadas en el Cuad. 2.2 se mantuvieron para todos los pares y para todas las ternas de átomos presentadas en el Cuad. 2.1. No obstante, la dimensión del vector descriptor para un átomo de Pt o H no es la misma que la del vector descriptor de la especie C.

Por ejemplo, existen 3 pares diferentes que involucran a un átomo de Pt y para cada uno de esos pares tenemos 4 variaciones de η con R_s fijo. Entonces, para un átomo de platino, existen 12 componentes del vector descriptor asociados a funciones de simetría de dos cuerpos (3 pares por 4 variaciones). Para el descriptor D^3 , existen 5 ternas de átomos que tienen como primer átomo a uno de Pt y para cada una ellas existen 4 combinaciones distintas de los parámetros $\{\eta, \lambda, \zeta\}$ (2 variaciones de λ , 2 variaciones de ζ para un solo valor de η). Entonces para un átomo de platino existen 20 componentes del vector descriptor asociados a funciones de simetría de tres cuerpos (5 ternas por 4 variaciones). Sumando las componentes de ambos descriptores (12 del D^2 y 20 del D^3) resulta que el vector descriptor \mathbf{D}_{Pt} tiene 32 componentes:

$$\mathbf{D}_{Pt} = (D_1, \dots, D_6, \dots, D_{12}, D_{13}, \dots, D_{18}, \dots, D_{24}, \dots, D_{28}, \dots, D_{32}) \quad (2.6)$$

Aquí, las componentes numeradas de 1 a 12 de \mathbf{D}_{Pt} son pertenecientes a D^2 , mientras que de 13 a 32 pertenecen a D^3 .

Para el caso de H sucede lo mismo que para Pt variando las moléculas con las que interactúa, por lo que tendremos un vector descriptor de la forma:

$$\mathbf{D}_H = (D_1, \dots, D_6, \dots, D_{12}, D_{13}, \dots, D_{18}, \dots, D_{24}, \dots, D_{28}, \dots, D_{32}) \quad (2.7)$$

Nuevamente, las componentes numeradas de 1 a 12 de \mathbf{D}_H son pertenecientes a D^2 , mientras que de 13 a 32 pertenecen a D^3 .

Finalmente, el vector descriptor para C se forma teniendo en cuenta que existen 2 pares de átomos con los que interactúa y 4 variaciones de η a R_s fijo, lo que lleva a ser 8 el número de componentes de D^2 . Además, las ternas de ángulos que pueden formarse para distintos átomos son 3 (C con HH, PtH y PtPt), y teniendo en cuenta que tenemos 2 variaciones de λ y 2 variaciones de ζ para un solo valor de η , D^3 poseerá 12 componentes. La forma de \mathbf{D}_C puede verse a continuación:

$$\mathbf{D}_C = (D_1, \dots, D_4, \dots, D_8, D_9, \dots, D_{12}, \dots, D_{16}, \dots, D_{20}) \quad (2.8)$$

Aquí, las componentes numeradas de 1 a 8 de \mathbf{D}_c son pertenecientes a D^2 , mientras que de 9 a 20 pertenecen a D^3 .

En las ecuaciones 2.6 a 2.8, se ha omitido la componente D_0 , que para los átomos de todas las especies vale $D_0 = 1$ pues corresponde al sesgo de las redes neuronales, de acuerdo a lo discutido al finalizar la Sec. 1.1.1.

A partir de estos ejemplos, se observa como las cantidades de conjuntos de parámetros $\{\eta, R_s\}$ y $\{\eta, \lambda, \zeta\}$, junto con la cantidad de especies ν distintas del sistema y sus posibles combinaciones de pares y ternas de átomos determinan la dimensión de cada vector descriptor.

Construidos de esta forma, los vectores descriptores contienen la información numérica del entorno químico que experimenta cada átomo en una configuración dada del sistema. Los valores numéricos de las componentes de estos vectores dependen de la cantidad de átomos dentro de la esfera de corte, pero la dimensión de cada vector, no. Una vez determinados los vectores descriptores, su dimensión no cambia.

Es importante señalar el hecho de que cada uno de los átomos de la configuración presenta su propio vector de simetría \mathbf{D}_i^ν , donde la letra griega ν hace alusión a la especie atómica e i al número de átomo de dicha especie.

La metodología aplicada consiste en seleccionar el conjunto de parámetros ($\{\eta, R_s\}$, $\{\eta, \lambda, \zeta\}$) que otorgue a las FS (es decir, a los vectores descriptores) la mayor sensibilidad en cuanto a la distribución de distancias y ángulos presentes en el conjunto ejemplo de entrenamiento de las redes. Puesto que la selección de los valores para estos parámetros en cuestión suele ser mayormente de modo empírico, seguimos las recomendaciones de la bibliografía [12] para los mismos.

Para la posterior evaluación de la energía potencial mediante la SEPN, es necesario contar con los parámetros de las funciones de simetrías correspondiente a los diferentes vectores descriptores tanto como los pesos sinápticos optimizados durante el entrenamiento de las redes neuronales.

2.3.3. Elección de los parámetros de la FS

Para el estudio preliminar de la base de datos y la adecuada elección de los parámetros de las FS, es posible seguir algunas recomendaciones solicitadas en la bibliografía [12]; puesto que, la selección de descriptores aún se implementa mayormente de un modo empírico. Las recomendaciones son:

- Las funciones de simetría deben cubrir el espacio de configuraciones de un modo imparcial. La extensión espacial de la función con menor zona efectiva debe ser seleccionada en base a la distancia interatómica más corta del conjunto de datos de referencia.
- Deben realizarse estudios sobre el rango de valores que sondean las funciones de simetría tanto como el rango determinado por la normalización de estos valores (es decir todos los valores divididos la desviación estándar de los resultados de la función de simetría). Si las diferencias entre el máximo y el mínimo valor que adopta un descriptor es muy pequeña, la función de simetría no estaría diferenciando hábilmente las diferentes

estructuras, además, la adecuación de la red se tornaría numéricamente inestable ya que trataría de asignar energías estructurales diferentes a valores de la función de simetría similares. Durante el estudio de los valores normalizados, se asegura que no exista un valor dentro del rango de valores de la función de simetría que este siendo excesivamente descripto por esta.

- Entornos atómicos diferentes deben arrojar vectores de funciones de simetría diferentes. Bajo este contexto es necesario analizar sistemáticamente el conjunto de datos de entrada en contraste con las descripciones de las FS, para identificar si existen pares de estructuras diferentes cuyos vectores de simetría sean similares. En ese caso, se debe incorporar nuevas funciones de simetría que diferencien estas estructuras.
- El conjunto de funciones de simetría debe persistir siendo lo más pequeño posible, en orden de incrementar la eficiencia de los cálculos computacionales de la red.

2.4. Superficies de Energía Potencial Neuronal

2.4.1. Arquitectura de las redes

Una vez establecidos los descriptores, se procede con la construcción del sistema de redes neuronales para la confección de la SEPN. Para mejor entendimiento de este esquema (desarrollado por el grupo de investigación en Göttingen [11], [12], [14]) se ilustra un diagrama de la arquitectura de redes neuronales en la Fig. 2.2, que representa la obtención de la energía potencial para una configuración genérica k -ésima.

En la Fig. 2.2 se sintetizan mediante filas la información concerniente a un átomo de la configuración (el total de filas se corresponde con el total de átomos presentes en la configuración) y, mediante columnas, las instancias que en conjunto determinan la energía potencial para dicha configuración.

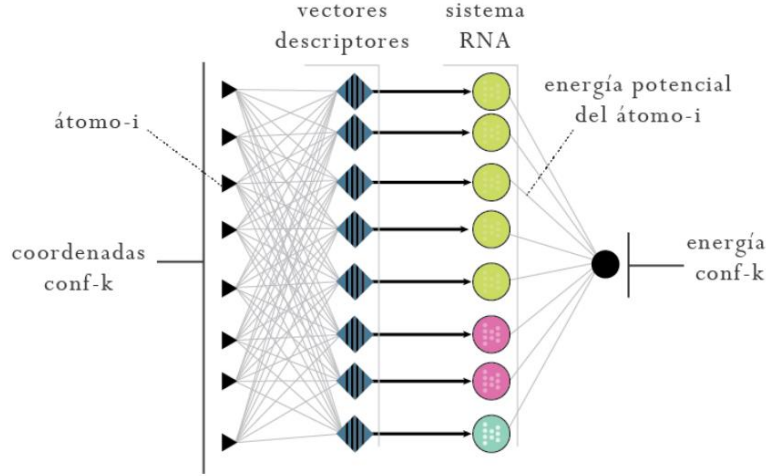


Figura 2.2 Arquitectura de redes para la construcción de una SEP. La primera columna de triángulos negros de la izquierda representa los vectores coordenados que indican la posición de cada átomo en una configuración dada. Las componentes de los vectores posición se utilizan como entradas de la columna de rombos azules, que representa a los vectores que sirven de descriptores del entorno químico de cada átomo. Las componentes numéricas de cada vector, se utilizan en las correspondientes RNA (columna de círculos verdes, rosados y celestes) que procesan la información y calculan la energía individual que cada átomo aporta al sistema. El color de los círculos representa las RNA de cada especie diferente. Finalmente, la energía de la configuración se calcula sumando todas las energías individuales de los átomos, es decir, sumando todas las salidas de cada RNA (esquema propuesto por Behler-Parrinello).

Todas las entradas de la primera columna (triángulos negros) representan a los vectores posición de cada átomo en una configuración dada. Estos vectores se implementan conjuntamente como entradas de la segunda columna, en donde se calculan las componentes de los vectores descriptores con el método detallado en la sección anterior para cada átomo (Eqs. 2.6, 2.7 y 2.8).

Una vez computados los vectores descriptores del entorno químico de cada átomo, estos valores se implementan como entradas hacia la RNA de la especie atómica correspondiente; es decir, el vector descriptor dado para una fila se utiliza como vector de entradas hacia la RNA de esa misma fila. En este punto es donde se identifica que la SEP se obtiene mediante un “sistema de redes neuronales atómicas”, en vez de ser calculada mediante una única red; ya que cada átomo de la configuración (o sea, cada fila del esquema) utiliza una RNA, cuya arquitectura cambia conforme se trate de una especie diferente, constituyendo un sistema de RNA como constructoras de la SEP.

Las RNAs son las encargadas de determinar la contribución de cada átomo a la energía potencial del sistema mediante la Ec. 1.7. Por ejemplo, la energía individual de un átomo cualquiera del sistema, cuya RNA presenta la arquitectura del ejemplo citado en la Ec. 1.7, y donde sus entradas corresponden a las componentes del vector descriptor \mathbf{D} , queda determinada por

$$E = I \left(\sum_{l=0}^{N_C} w_l^F \cdot \psi_l \left(\sum_{k=0}^{N_B} w_{lk}^{CB} \cdot \psi_k \left(\sum_{j=0}^{N_A} w_{kj}^{BA} \cdot \psi_j \left(\sum_{i=0}^N w_{ji}^I \cdot D_i \right) \right) \right) \right) \quad (2.9)$$

donde los subíndices que identifican al átomo en cuestión se han omitido para facilitar la lectura.

Cabe enfatizar nuevamente que en el sistema implementado para las SEPN se optimizan los conjuntos $\{\{w^I\}\{w^{BA}\}\{w^{CB}\}\{w^F\}\}_v$ con $v=1,\dots,N$ (donde N es la cantidad de especies diferentes) de parámetros pesos.

Finalmente, la energía total de la configuración k -ésima resulta de sumar las distintas energías atómicas individuales (Ec. 2.9) de lo que se obtiene, para la última columna del diagrama de la Fig. 2.2

$$E_{conf-k} = \sum_{v=1}^N \sum_{i=1}^{N^v} E_i^v(\mathbf{D}_i^v) \quad (2.10)$$

En la simulación de SEP por redes neuronales, el hecho de que la entrada de las RNAs sean las componentes de cada descriptor es fundamental. De esta forma, la incorporación (o eliminación) de átomos en el entorno químico delimitado por la esfera de corte, repercute únicamente en el valor numérico que adoptan las componentes D_i de los vectores descriptores de cada átomo, pero no modifica la dimensión determinada de cada vector. Por lo que la RNA recibe siempre la misma cantidad de entradas, indistintamente de los átomos que fueron considerados durante la simulación. Esto último, además, se traduce en el hecho de que el método es expansible a sistemas atómicos de mayor o menor tamaño que aquel para el cual la SEPN fue entrenada.

Si bien queda expuesto que la SEPN se construye mediante un *sistema de redes neuronales*, a lo largo de este informe los términos *sistema de redes* y *la red* se utilizan de forma indistinta para referirse a la SEPN.

2.4.2. Forma funcional de la raíz del error cuadrático medio

Al comienzo del proceso, es decir en el *paso-0* del entrenamiento iterativo, se asignan valores aleatorios a todos los conjuntos de parámetros peso de las RNAs que componen una SEPN (es decir, a los $\{w\}$). Para todas las configuraciones se calcula la energía potencial E_k^{SEPN} y a fin de evaluar la calidad del ajuste hecho por la red, se compara con el valor de la energía E_k^{DFT} correspondiente a la misma configuración, mediante:

$$RMSE_{paso-i} = \sqrt{\left(\sum_{k=1}^{N_{conf}} (E_k^{SEPN} - E_k^{DFT})^2 / N_{conf} \right)} \quad (2.11)$$

Específicamente, cada paso en las iteraciones sucesivas que componen al entrenamiento de una SEPN, arroja un nuevo valor para RMSE.

Se implementa el método de optimización por propagación hacia atrás de los parámetros $\{\mathbf{w}\}$, a partir de minimizar $RMSE_{paso-i}$. De esta forma, se proponen nuevos conjuntos de parámetros pesos de las RNAs y se calcula $RMSE_{paso-(i+1)}$. Este proceso se realiza sucesivamente durante una cierta cantidad de pasos hasta obtener el conjunto de parámetros pesos optimizado y, por ende, la SEPN entrenada.

2.4.3. Sobreajuste

Las distintas configuraciones de la BD que se utilizan para el entrenamiento de las redes neuronales, repercuten directamente en la precisión que puede alcanzar la SEPN. Aquellos puntos pertenecientes a la BD, son las áreas del espacio multi-dimensional de configuraciones del sistema cuya energía potencial la red aprende con mejor precisión, dado que los conjuntos de parámetros peso se ajustan respecto a estos mismos puntos. (Ver Fig. 2.3). Sin embargo, las SEPN deben generalizar adecuadamente sus predicciones hacia zonas inexploradas por la BD ya que durante la aplicación de las SEPN en DM no existen restricciones sobre los puntos del espacio de configuración visitados durante la simulación.

Si todos los puntos que representan las configuraciones existentes en la BD, son implementados para interpolar la SEPN se corre el riesgo de caer en errores por sobre ajuste de los datos; un error en donde los datos de referencia son ajustados correctamente, pero la predicción sobre resultados desconocidos (la habilidad de generalización de la red), no es razonable.

Para que el método de convergencia sea más eficiente, las metodologías consultadas en la bibliografía [11] sugieren reservar un subconjunto de datos de la BD (escogido de forma aleatoria) el cual se denomina subconjunto para evaluación o *test* (por su nombre en inglés). Este conjunto de configuraciones de *test* no es tenido en cuenta durante el proceso de optimización de los parámetros de la red. Entonces, la red optimiza sus parámetros con un conjunto reducido de las configuraciones de la BD (denominado subconjunto para entrenamiento o *train*) y contrasta, luego, el alcance de su habilidad generalizadora prediciendo el resultado de las configuraciones reservadas en el subconjunto *test* (cuya energía potencial es desconocida por la red hasta entonces). Ambos procesos, el de entrenamiento y el de evaluación, son efectuados automáticamente durante la instancia de entrenamiento de la SEPN y, al final del entrenamiento, se reportan tanto la raíz del error cuadrático medio (RMSE) como el error absoluto medio (MAE) de ambos subconjuntos, *test* y *train*. De esta forma, es posible detectar los casos en que la flexibilidad de la red comienza a ser exagerada y se vuelve contraproducente. Como en cualquier proceso de ajuste, la clave es que la red sea suficientemente flexible para ser capaz de describir adecuadamente los datos de entrada, pero no exageradamente flexible como para predecir con error significativo datos intermedios producto, por ejemplo, de oscilaciones espurias.

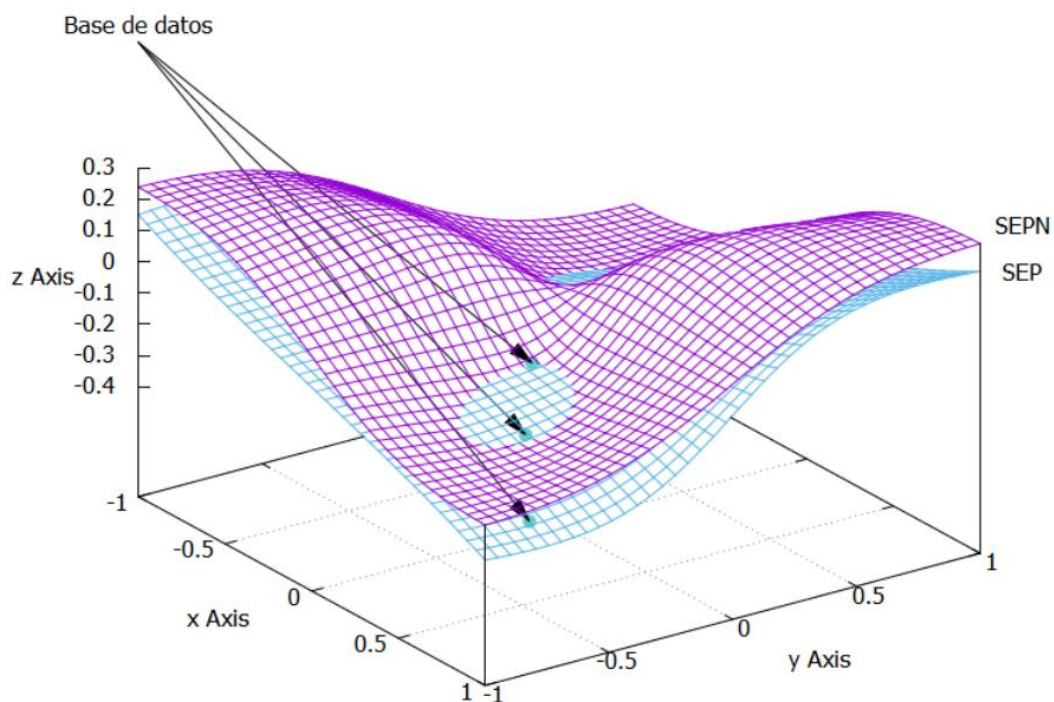


Figura 2.3 Esquema de interpolación de la SEPN sobre la BD. En este gráfico se observa una superficie interpoladora que representa a la SEPN (superficie violeta) ajustando la superficie SEP (superficie celeste) subyacente a la base de datos. A priori la SEPN predice valores más próximos a los datos de entrada para configuraciones cercanas a las que están en la BD usada en el entrenamiento. Las superficies de la figura dependen de 2 variables y se las ilustra solamente a modo ilustrativo. Las SEP y las SEPN son superficies multi-dimensionales que dependen de $3N$ variables con N siendo el número de átomos considerado en la celda de simulación.

Capítulo 3

Construcción de la Superficie de Energía Potencial CH₄/Pt(110)

La metodología que se implementa para la construcción de la SEPN concerniente al sistema CH₄/Pt(110), consiste en realizar iteraciones sistemáticas sobre redes neuronales seleccionadas a partir de sus $RMSE_{test}$ para los parámetros de la FS preseleccionados [7]. Comenzando con una base de datos inicial, se entrena una RNA obteniendo un potencial neuronal inicial. Luego, validamos las propiedades de este potencial analizando no solo la zona donde predominan las interacciones de Van der Waals y las frecuencias de los modos normales sino también realizando dinámicas moleculares (explorando configuraciones que el potencial nunca antes vio). De estos se seleccionaron configuraciones para añadir a la base de datos. Una vez agregados estos nuevos datos, se entrena nuevamente una RNA y vuelve a realizarse el proceso recién mencionado. Nos quedaremos con un potencial final cuando en la instancia de validación de las propiedades del mismo consideremos que este está describiendo de forma adecuada los comportamientos que más nos interesan.

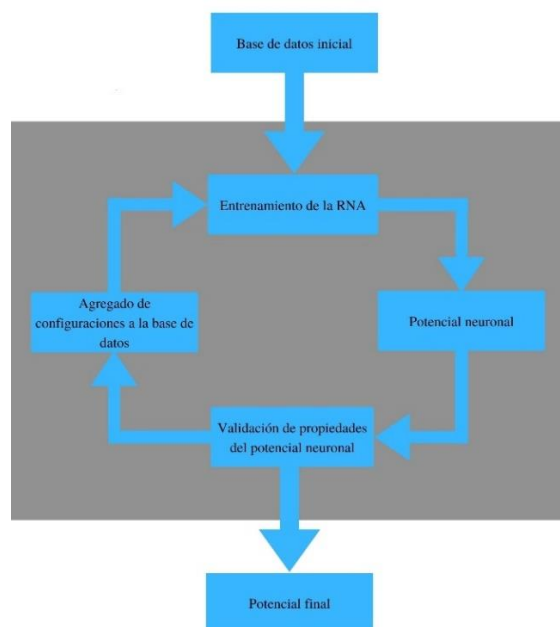


Figura 3.1 Ciclo de confección de la base de datos final para la generación del potencial neuronal. Puede observarse en esta figura como proponiendo una base de datos inicial y realizando el ciclo para la evaluación y reentrenado de la red se logra conseguir el potencial final.

A partir de los estudios y de los resultados obtenidos en las instancias de entrenamiento y análisis que veremos a continuación, se determina si se ha mejorado la representación del potencial y se procede a implementar el potencial neuronal final para estudiar las propiedades físicas del sistema molécula-superficie descripto.

3.1 Instancia de entrenamiento

3.1.1. La base de datos inicial

La construcción de una base de datos (BD) inicial es el primer paso para optimizar redes neuronales con entrenamiento supervisado y activo. Para la construcción de potenciales de energía atómicos, la BD es un conjunto ejemplo, muy amplio, de configuraciones cuya energía potencial es función de las posiciones atómicas.

En el caso de estudio de este trabajo, se trata de un sistema molécula-superficie donde se muestrean configuraciones en las que la molécula se encuentra a distancias cortas, medianas y grandes de la superficie con los enlaces de la molécula en su distancia de equilibrio y con diferentes orientaciones respecto de la superficie. También se incluyen configuraciones correspondientes a la molécula oscilando en cada uno de sus modos normales de vibración lejos de la superficie. Además, fueron agregadas configuraciones obtenidas en cálculos AIMD para la superficie a diferentes temperaturas (y la molécula estática y lejos de la superficie) y también para varias configuraciones de estados de transición de la molécula de metano reportados previamente en la literatura [15], [16]. En este contexto, nos referimos como “estado de transición” a configuraciones para las que se encuentra la energía de activación es más baja para la ruptura de una ligadura C-H. Estudios previos han establecido claramente que para el sistema metano-Pt(110)-(1x2), tales configuraciones energéticamente más favorables para la adsorción disociativa, corresponden a posiciones de la molécula sobre átomos tipo *Ridge* de la superficie.

La BD inicialmente está compuesta por 8273 configuraciones y ésta provee la información a través de la cual se optimizan por primera vez los valores de los pesos sinápticos de la red a través del entrenamiento de nuestra RNA. Hay que considerar que de la BD inicial fue separado el 10% (830 configuraciones las cuales están distribuidas por todo el rango de energías del sistema) de los datos con el fin de tener un conjunto para validar luego los entrenamientos de nuestra red neuronal. Por lo cual, la BD inicial quedo constituida por 7443 configuraciones.

3.1.2 Ampliación sistemática de la BD

Una vez obtenida nuestra primer SEPN, analizamos cuan bien esta describe las zonas y comportamientos de mayor interés del sistema. En el caso de ser estos no satisfactorios, agregamos más datos para la zona en cuestión, ampliando la BD y volvemos a entrenar nuestra red.

Zona de Van der Waals

Dentro del rango donde predominan las fuerzas de Van der Waals, se realizaron cálculos de energía de configuraciones con el potencial neuronal y se comparó con resultados de cálculos DFT para las mismas configuraciones (Figura 3.2). Se encontraron discrepancias en los resultados

de energía de los mismos, por lo que se eligió realizar más cálculos DFT en la zona mencionada y agregarlos a la BD. Esto mismo se realizó varias veces buscando una mejor descripción de esta zona. En total fueron agregadas 756 configuraciones.

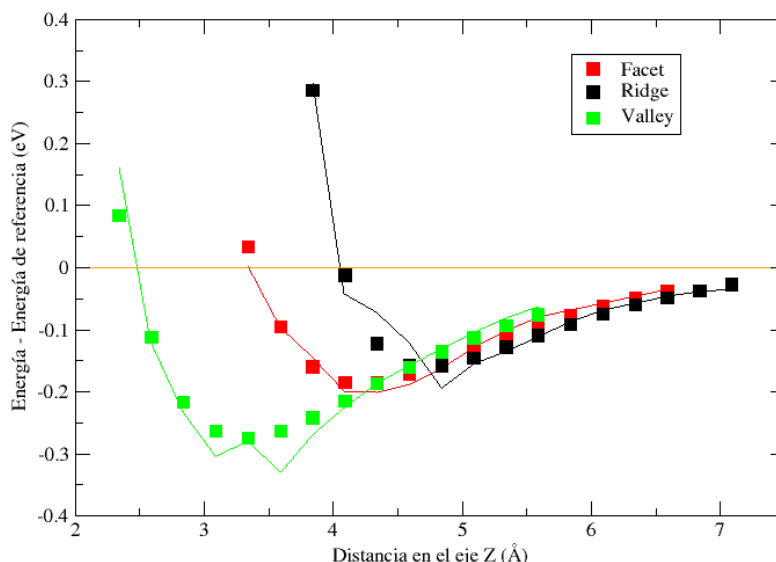


Figura 3.2 Configuraciones en la zona donde predominan las interacciones de Van der Waals (VdW). En este gráfico puede apreciarse con cuadrados de distintos colores las energías calculadas por el método DFT de configuraciones en la zona donde predominan las interacciones de VdW para moléculas de CH_4 en cercanía de átomos Ridge, Facet y Valley. Además, las líneas de color indican la predicción del potencial neuronal NN11 para las mismas configuraciones. Para las configuraciones de este gráfico, la molécula CH_4 se encontraba orientada con 1 átomo de Hidrogeno hacia la superficie.

Las configuraciones calculadas por DFT en la zona de Van der Waals están compuestas por las siguientes posiciones del átomo de CH_4 :

1. 14 valores de la coordenada Z_{cm} distintas de la molécula orientada de forma 1H Down, 2H Down y 3H Down (Figura 1.) sobre los sitios Ridge, Facet y Valley.
2. 14 valores de la coordenada Z_{cm} distintas de la molécula orientada de forma 1H Down, 2H Down y 3H Down (Figura 1.) sobre un punto medio entre dos átomos Ridge, Facet y Valley.
3. 14 valores de la coordenada Z_{cm} s distintas de la molécula orientada de forma 1H Down, 2H Down y 3H Down (Figura 1.) sobre un punto a un cuarto de distancia entre dos átomos Ridge, Facet y Valley.
4. 14 valores de la coordenada Z_{cm} distintas de la molécula orientada de forma 1H Down, 2H Down y 3H Down (Figura 1.) sobre un punto medio de distancia entre dos átomos Ridge, Facet y Valley, y rotados con respecto al eje Z los grados suficientes para tener una simetría distinta a los casos anteriores. Por ejemplo, en 2H Down la molécula fue rotada 45 grados.
5. 14 valores de la coordenada Z_{cm} distintas de la molécula orientada de forma 1H Down, 2H Down y 3H Down (Figura 1.) sobre los sitios Ridge, Facet y Valley, y rotados con respecto al eje Z los grados suficientes para tener una simetría distinta a los casos anteriores.
6. 14 valores de la coordenada Z_{cm} distintas de la molécula orientada de forma 1H Down, 2H Down y 3H Down (Figura 1.) sobre un punto a un cuarto de distancia entre dos

átomos Ridge, Facet y Valley, y rotados con respecto al eje Z los grados suficientes para tener una simetría distinta a los casos anteriores.

A medida que íbamos agregando estas configuraciones a la base de datos, fuimos entrenando redes y calculando la raíz del error cuadrático medio por configuración entre la energía DFT de una dada configuración y la energía predicha por el potencial. Las comparaciones entre RMSE de energías calculadas pueden verse en la siguiente tabla:

Cálculo Nro.	NN10	NN11	NN12-1	NN12-2	NN12-3
1	2.578 E-002	2.335 E-002	3.159 E-002	2.096 E-002	1.951 E-002
2	2.228 E-002	2.123 E-002	1.568 E-002	1.662 E-002	1.461 E-002
3	-	1.983 E-002	1.865 E-002	1.474 E-002	1.316 E-002
4	-	2.155 E-002	1.660 E-002	1.737 E-002	1.638 E-002
5	-	-	3.159 E-002	1.953 E-002	1.833 E-002
6	-	-	1.889 E-002	1.359 E-002	1.296 E-002

Tabla 3.1: RMSE(eV) por configuración de redes neuronales al entrenarlas con cálculos varios dentro de la zona de Van der Waals. Este RMSE es por configuración, es decir, el RMSE sin ser dividido por el número de átomos de una configuración, lo cual es válido por ser todas las configuraciones compuestas por el mismo número de átomos.

A medida que calculábamos configuraciones en esta zona, fuimos agregando las mismas a la base de datos y entrenando potenciales neuronales. Puede observarse en la tabla anterior que la RNA NN12-3 (la cual es la RNA NN12-1 pero entrenada con más pasos de integración) posee un RMSE por configuración menor en todos los casos siendo comparada con las RNAs NN10 y NN11. Esto denota que el agregado de configuraciones en esta zona genera una mejor predicción por parte de la RNA para describir la zona en cuestión. Gracias a esta mejoría de la predicción en dicha zona se elige la RNA NN12-3 para continuar con su uso.

Modos normales de vibración

Se define como un *modo normal* de un sistema oscilatorio al patrón de movimiento en el cual todos sus componentes oscilan en forma senoidal con la misma frecuencia y una relación constante entre sus fases. Para moléculas no lineales (como CH₄ y CHD₃) el número de modos normales de vibración en que se puede descomponer el movimiento de toda la molécula es de $3n-6$, siendo n el número de átomos por molécula.

Observando los modos normales de vibración que simulaba nuestro potencial neuronal, estos discrepaban en comparación a cálculos teóricos y experimentales de trabajos previos [4]. Por lo tanto se decidió realizar más cálculos DFT haciendo oscilar la molécula lejos de la superficie completando esta un ciclo de oscilación para sus distintos modos normales. En cada modo normal se realizaron 150 pasos de integración de dinámica molecular de un paso de tiempo de 0.2 femtosegundos, es decir, una simulación de 30 fs en total. De esta manera se completa al menos 1 periodo de oscilación para cada modo normal, siendo el más lento de 25 fs, con al menos 50 puntos por caso. Luego agregamos los mismos a la BD. En la Sec. 4.3 pueden observarse los resultados de las frecuencias de los modos normales de vibración predichos por nuestra RNA, como también estas frecuencias calculadas experimentalmente y para otros modelos teóricos. En total fueron agregadas 1314 configuraciones a la BD.

Uso de Dinámicas Moleculares

Para formar la base de datos final que será utilizada para entrenar el potencial neuronal, fueron calculados no solo las configuraciones necesarias distribuidas a lo largo de las energías correspondientes al sistema sino también se exploró mediante DM nuevas configuraciones que el sistema nunca vio, y se incorporaron a la base de datos las que no cumplían con los parámetros de energía esperados.

Veamos que sucede al agregar a la base de datos configuraciones cuyas energías diferían mucho de las esperadas y vuelto a calcular la energía de estas configuraciones una vez reentrenada la red. En la Figura 3.3 puede denotarse con círculos negros varias configuraciones cuyas energías predichas por la red neuronal diferían significativamente de un valor energía esperado. En círculos rojos se muestran las mismas configuraciones que las de los círculos negros, pero ahora siendo sus energías predichas por una red neuronal cuya base de datos contiene a las configuraciones de círculos negros con sus energías calculadas mediante DFT. La mejoría de la red neuronal para el cálculo de la energía de las configuraciones en cuestión es notable.

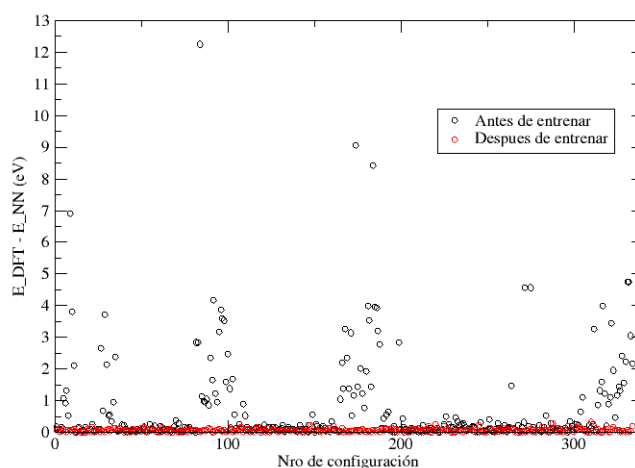


Figura 3.3. Diferencia entre las energías calculadas por la RNA antes y después de ser entrenada con configuraciones que resultaron problemáticas para el sistema. La Figura muestra que luego del entrenamiento del sistema teniendo estas configuraciones en la base de datos calculadas por DFT, la red mejora considerablemente el cálculo de energía de las mismas.

Entrenamos con esta BD a la SEPN y realizamos *dinámicas moleculares* en las cuales detectamos configuraciones que estaban superando un límite inferior de energía de -0,4 eV (analizando los casos de la Sec. 3.2.2). Al detectar estas configuraciones entendemos que la SEPN no las está describiendo de la mejor manera y por lo tanto calculamos las mismas mediante DFT ([17], [18]) y las agregamos a la BD. A esto se lo denomina *aprendizaje activo*. Además, las configuraciones que resulten clasificadas como *adsorción disociativa* también las calculamos mediante DFT y las agregamos a la BD por ser este caso de gran interés.

El proceso mencionado en el párrafo anterior fue repetido hasta que no se encontraron más configuraciones que difieran significativamente de sus límites de energías. Esto llevó una cantidad de 6 *dinámicas moleculares*. En total fueron agregados para este caso 1886 configuraciones a la BD. La cantidad final de configuraciones de la BD es 11399.

Las características técnicas de los cálculos realizados por el método DFT se describen a continuación:

Características Técnicas

Las configuraciones que componen la BD están constituidas por las coordenadas de cada átomo de una superficie de Platino Pt(110) (con 9 capas, 8 de las cuales poseen 6 átomos y la superior posee 3) y, las de los átomos de una molécula libre de metano CH₄ localizada por encima de la superficie. La información para cada configuración de la BD se presenta en el siguiente orden

- La energía de la configuración calculada por el método DFT en eV.
- Los vectores de la celda prismática de base rectangular que delimitan la estructura atómica de dimensiones [\mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 , \mathbf{a}_3] con

$$\mathbf{a}_1 = (8.04, 0.0, 0.0) \text{ \AA}$$

$$\mathbf{a}_2 = (0.0, 8.527707781, 0.0) \text{ \AA}$$

$$\mathbf{a}_3 = (0.0, 0.0, 31.370277041) \text{ \AA}$$

- La cantidad de átomos y cantidad de moléculas del sistema.
- La posición (x , y , z) de los 51 átomos de Pt.
- La posición (x , y , z) de los 4 átomos de H.
- La posición (x , y , z) del átomo de C.

Para el cálculo de DM, la estructura cristalina dentro de la celda, dada por la configuración sobre la cual se lleva a cabo el proceso dinámico, se reproduce a lo largo de las direcciones x e y ; simulando una superficie extendida infinitamente. Estas condiciones se conocen como condiciones periódicas de contorno (*PBC* por sus siglas en inglés) y se implementan durante toda la simulación.

Las condiciones de equilibrio del sistema, son aquellas donde la energía de interacción molécula-superficie es mínima. Estos estados pueden ser, cuando la molécula está “muy lejos” de la superficie, y por lo tanto no existe interacción significativa entre estas o cuando la molécula se encuentra cerca de la superficie, pero atrapada por el pozo del potencial de interacción. Según la orientación relativa de la molécula de CH₄ sobre los sitios particulares de la estructura cristalina de Pt(110), este pozo es más o menos profundo, por lo que la molécula tiende a quedar atrapada o adherida a la superficie en mayor o menor medida con posibilidades más altas o más bajas de superar la barrera de potencial y alejarse de la superficie.

3.1.4. Arquitectura de las RNAs

Todas las configuraciones de la BD se conforman siempre por la misma cantidad de átomos. Es decir, como se mencionó anteriormente, las configuraciones están compuestas por 51 átomos de Pt, 4 átomos de H y 1 átomo de C. Por lo tanto, la energía de una configuración genérica k , mediante implementar la Ec. 2.10, resulta

$$E_{conf-k} = \sum_{i=1}^{51} E_i^{Pt}(\mathbf{D}_i^{Pt}) + \sum_{i=1}^4 E_i^H(\mathbf{D}_i^H) + E_l^C(D_l^C) \quad (3.1)$$

Las RNAs que se utilizan en este trabajo comparten la misma arquitectura para todas las especies. Estas redes se componen de 2 capas ocultas con 10 nodos cada una, y la función de activación $\psi(\star)$ que se implementa es $\tanh(\star)$. Un esquema de esta arquitectura se observa en la Fig. 3.4, donde se ejemplifica la RNA implementada para el caso un átomo de Pt.

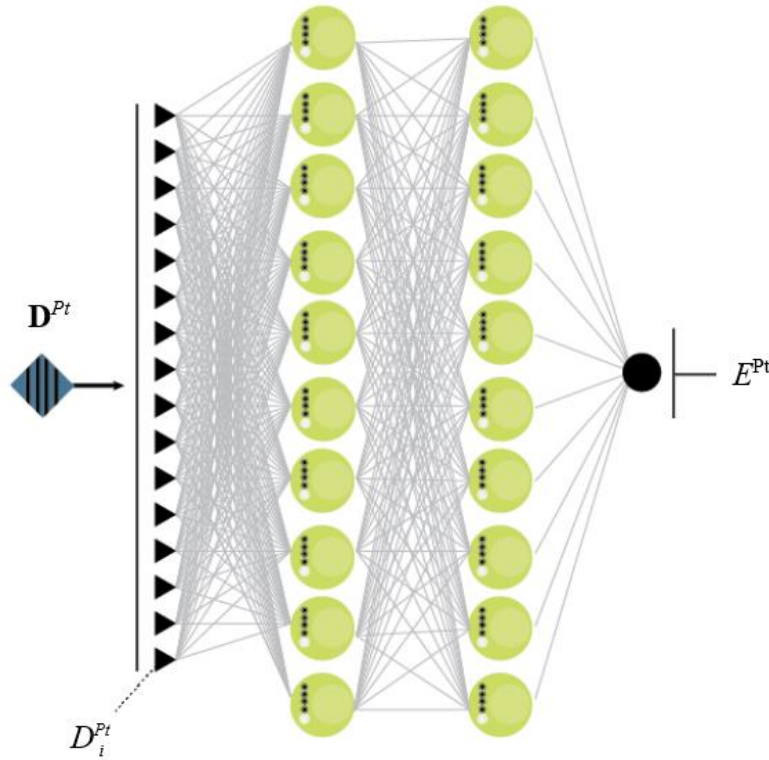


Figura 3.4 Arquitectura de capas usada para la confección de las RNAs. En la imagen se ejemplifica la arquitectura de la red RNA utilizada para la especie Pt. Se puede observar que las entradas de esta red son las componentes D_i^{Pt} del vector \mathbf{D}^{Pt} . Todas las RNAs implementadas para cada elemento comparten la misma estructura: 2 capas ocultas con 10 nodos cada una con función de activación $\tanh(\star)$.

3.2. Instancia de análisis

3.2.1. Raíz del error cuadrático medio

Uno de los análisis utilizados para identificar la correcta predicción de la SEPN sobre la descripción de la BD de entrenamiento, es el estudio de la curva de la raíz del error cuadrático medio ($RMSE_{paso-i}$ de la Ec. 2.11):

$$RMSE_{paso-i} = \sqrt{\left(\sum_{k=1}^{N_{conf}} (E_k^{SEPN} - E_k^{DFT})^2 / N_{conf} \right)} \quad (3.2)$$

Básicamente el RMSE reporta valores promedio de la calidad con la que las energías de todas las configuraciones han sido predichas por determinado conjunto de parámetros pesos $\{\mathbf{w}\}_{v=1}^3$, de las ternas RNA_P , RNA_H y RNA_C , en cada paso de entrenamiento.

A partir de la curva formada por los pasos del RMSE, es posible hallar aquel conjunto de $\{RNA\}$ cuyo RMSE haya convergido a un valor que consideremos aceptablemente bajo (menor a 0.001 eV/átomo, lo que es análogo en una configuración de 56 átomos a un error promedio de 0,056 eV) como para trabajar con este.

3.2.2. Trayectorias de Dinámica Molecular

Luego de elegir la SEPN que nos resulte adecuada, se procede a generar distintas simulaciones de DM clásica utilizando un código desarrollado en el grupo de investigación: *GSRD-dyn* [19]. Esta dinámica simula la trayectoria que recorre la molécula de CH_4 cuando es arrojada hacia la superficie metálica desde una altura inicial, con orientaciones determinadas al azar, para energías cinéticas iniciales que varían desde 0,2 a 1,4 eV. Este rango de energía fue seleccionado con el fin de poder comparar con los datos experimentales extraídos de ref. [4] y también dejando fuera el régimen de baja energía donde los casos de probabilidad de *adsorción disociativa* son poco frecuentes por la tenue energía de impacto (por ejemplo, $E_i \lesssim 0.1$ eV) [20], [21].

Al ser la probabilidad de adsorción disociativa sensible a la SEPN utilizada en los cálculos de DM [22] y a la presencia de defectos en la superficie tales como los escalones con los que trabajamos [22] [23], consideramos únicamente moléculas de metano que no se encuentren rotando. Las orientaciones de estas moléculas fueron seleccionadas mediante un muestreo estándar de ángulos de Euler [24] y la zona de impacto se elige de forma aleatoria dentro de una celda 1 X 3 de la celda unidad (con respecto a la superficie de platino reconstruida). Para las DM mantuvimos fijos los átomos de la superficie Pt(110) en todas las capas. Las trayectorias comienzan con el Z_{cm} de la molécula a 9 Å de altura sobre los átomos Ridge de platino de la superficie. Cuando una molécula de metano se acerca a la superficie y alguna de sus ligaduras supera el límite de ruptura (1.55 Å), consideramos a esta *disociada* y la simulación se detiene. Si sucede que una molécula se dirige hacia la superficie, colisiona con esta y se desplaza en sentido opuesto a la superficie superando la distancia desde la cual fue lanzada, y dándose que sus ligaduras se mantienen estables a lo largo de todo el recorrido, se detiene la simulación y se considera a la molécula como *reflejada*. Si ninguno de los casos anteriores se da y se supera el límite de tiempo de integración (1ps), la simulación se detiene y se considera a la molécula como *adsorbida molecularmente*. Los distintos casos recién mencionados serán explicados con más

detalle en el siguiente apartado. Para investigar que sucede con esta última clasificación para un tiempo de integración mayor, se analizan los resultados obtenidos en las Secciones 5.1-5.2, 5.4-5.5, 5.7-5.8, 5.9-5.10. El total de trayectorias integradas para cada condición inicial fue de entre 1×10^3 y 3×10^4 dependiendo de la cantidad de resultados que podían ser clasificados como *adsorción disociativa*, cumpliendo con un mínimo de 100 eventos del caso de interés para poder tener un resultado estadístico aceptable.

Las trayectorias de DM se obtienen mediante integrar en el tiempo las ecuaciones de movimiento de las coordenadas cartesianas de cada uno de los átomos del sistema. Las fuerzas necesarias para integrar las ecuaciones de movimiento, se obtienen por derivación directa de la SEPN (debido a que se cuenta con su expresión funcional explícita: Ec. 3.1). De lo que resulta la fuerza actuante sobre el átomo i de la especie v :

$$F_{i,v} = \nabla_{i,v}(E^{SEPN}) \quad (3.3)$$

Análisis del observable físico: Probabilidad de Adsorción

Otra de las propiedades analizadas durante la construcción y optimización de la SEPN, es evaluar la *probabilidad estadística de adsorción de la molécula* de CH_4 cuando esta impacta sobre la superficie de Pt(110) al realizar DM, en los rangos de energías entre 0.2 eV y 1.4 eV.

En las *dinámicas moleculares* tendremos que la energía total de las moléculas actuantes del sistema estará compuesta por la *energía de incidencia*(E_i) más la *energía del estado vibracional*(E_v) de las mismas. Al hablar de *energía* de un dado sistema al realizar *dinámicas moleculares*, como en el párrafo anterior, nos estaremos refiriendo solo a la *energía de incidencia* E_i (Energía cinética de traslación) de la molécula en ese sistema.

La *probabilidad de adsorción de la molécula*, se calcula a partir de los resultados que se obtienen al realizar la integración de las trayectorias de DM durante un cierto periodo de tiempo (1ps). Esta se obtiene a partir del cociente entre la cantidad de moléculas consideradas “adsorbidas” sobre la cantidad total de trayectorias integradas.

Durante la integración de una trayectoria, el algoritmo computacional reconoce los distintos procesos que pueden ocurrir según la relación que hay entre la posición del CM de la molécula, la dirección y sentido del vector momento lineal con la que esta se mueve (respecto de la superficie) y el vector internuclear de la molécula. La definición de estos procesos se detalla a continuación:

- *Reflexión*: Las moléculas se etiquetan como *reflejadas* cuando el CM de la molécula retorna a la altura inicial desde la cual fue lanzada (luego de impactar con la superficie) y además el momento lineal de su CM apunta hacia arriba, de forma que la proyección en el eje perpendicular a la superficie sea positiva (es decir el vector apunta hacia el vacío, alejándose de la superficie). Este estado de la molécula es particularmente preciso y de fácil caracterización: Z_{cm} igual al valor inicial y componente en Z del momento lineal positiva (sobre un eje perpendicular que se aleja de la superficie).

- *Adsorción disociativa o sticking*: Otra de las posibilidades es que la molécula sea etiquetada como *adsorción disociativa*. En este evento la molécula se encuentra con su CM cercano a la superficie y el radio internuclear de alguna de las cuatro moléculas de hidrogeno se ha estirado una cierta proporción especificada al comienzo de la DM (en el caso de este informe se considera un valor de 1.55 Å, el cual es suficiente para considerar roto un enlace entre dos átomos de la molécula). Dentro del programa también se hace la distinción de “temprano” o “tarde” según en qué tiempo se de este tipo de evento.
- *Adsorción molecular*: Este evento se da cuando transcurre el tiempo total de integración (1ps) y la molécula no se alejó de la superficie más del punto de partida ni tampoco quedo pegada a la superficie disociándose uno de sus enlaces.
- *Problemática*: Si una configuración posee una energía menor a nuestro límite inferior de energía estipulado en el archivo de entrada, consideramos ésta como problemática en nuestro sistema.
- *Adsorción patológica*: Cuando una configuración se *adsorbe disociativamente* a una distancia de la superficie mayor al 25 por ciento de la zona en la cual se suelen dar estas disociaciones, consideramos la misma como *Adsorción patológica*. Estos son eventos sospechosos y que, por tal motivo, tomamos esas configuraciones para evaluarlas con DFT e incluirlas en la base de datos buscando eliminar o disminuir lo máximo posibles imprecisiones del potencial.

Otras definiciones que serán útiles a la hora de estudiar los resultados de DM son las siguientes:

- *Tiempo de reflexión*: Se le llama así al tiempo que transcurre entre que, en una de las trayectorias de dinámica, la molecular comienza su recorrido hacia la superficie, rebota, y eventualmente llega al punto de partida con velocidad positiva en el eje Z (es decir, alejándose de la superficie más aun del punto de partida de la coordenada Z.)
- *Tiempo de adsorción disociativa o sticking*: Llamamos de esta manera al tiempo en el cual, en una DM, la molécula comienza a acercarse a la superficie y en proximidad de esta sucede el evento de *Adsorción disociativa* (una de sus ligaduras se estira más de 1.55 Å, lo cual consideramos que se rompió y queda el resto de la molécula adherida a la superficie).

3.2.3. Proceso de Entrenamiento

El proceso de entrenamiento consiste en optimizar, de forma iterativa, los conjuntos de pesos sinápticos $\{\mathbf{w}\}$ de cada RNA, mediante un método implementado por el código computacional de entrenamiento *aenet*. Básicamente, el método consiste en minimizar el error entre las energías predichas por la red y los valores ejemplo de la BD; a través de minimizar la raíz del error cuadrático medio (Ec. 2.11). Al converger adecuadamente este error, se dice que la red ha sido entrenada y queda determinada según el conjunto optimizado de parámetros peso $\{\mathbf{w}\}$; que se almacenan como un archivo de salida del código computacional *aenet*. El objetivo fundamental del entrenamiento es que la red aprenda lo suficiente, para desarrollar la habilidad de generalización en sus predicciones.

En esta instancia, se buscaba entrenar desde cero con 50000 pasos a las redes a medida que íbamos agregando configuraciones calculadas por DFT a la base de datos. Al realizar dinámicas del sistema, nos encontrábamos con *trayectorias problemáticas* (descritas en la sección 3.2.2), cuyas configuraciones fueron calculadas luego por DFT y agregadas a la BD. Una vez que no encontrábamos más configuraciones de este tipo, se decidió dejar de agregar configuraciones a la base y realizar un entrenamiento más extenso con la red más adecuada. Además de entrenar redes con los descriptores de Behler, se indagó en el uso de los descriptores de Chebyshev ya que estos podían a llegar a ser más eficientes computacionalmente. Probando los mismos, no resultaron más eficientes (para la misma cantidad de pasos de integración el error de las redes era similar pero el tiempo creció 4,5 veces a comparación del uso de los descriptores de Behler) por lo que se continuó con el uso de los de Behler. Fueron realizados 150000 pasos de iteración para el entrenamiento de las redes, lo cual resultó en un error tolerable.

3.2.4 Entrenamiento de la red con la versión final de la BD

Una vez concluida la generación de la base de datos, pasamos a entrenar la red con todas las configuraciones obtenidas. Con la intención de disminuir el RMSE por átomo del set de validación para nuestra red neuronal NN12, se realizó 3 veces un entrenamiento de 50000 pasos para la misma, lo que resultó en la red neuronal final a utilizar llamada NN12-3, con 150000 pasos de entrenamiento. En la Figura 3.5 puede verse la disminución del error de nuestra red a medida que se realizan los entrenamientos correspondientes. Consideramos un valor de error de entrenamiento menor a 0.001 lo suficientemente chico como para comenzar a trabajar con esta RNA.

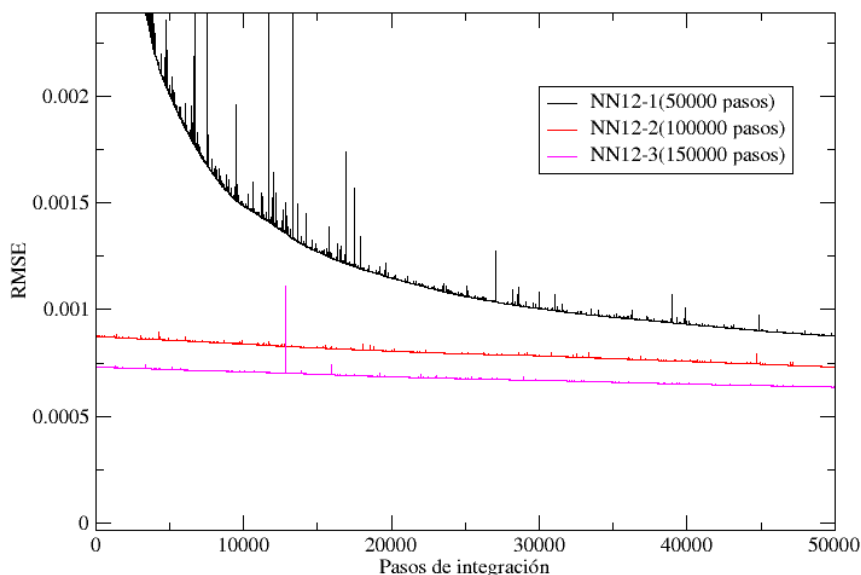


Figura 3.5. RMSE por átomo del set de entrenamiento versus pasos de integración, para la red neuronal artificial NN12-3.

3.2.5 Descriptores de Chebyshev

Además de los descriptores de Behler, se intentó hacer uso de los descriptores de Chebyshev, un tipo de descriptor muy efectivo a la hora de modelar sistemas átomo superficie con gran cantidad de especies [25].

Al tener completa la base de datos, se utilizaron 84 componentes (la misma cantidad que para los de Behler) para formar los descriptores de Chebyshev. Luego, se entrenó una red utilizando los mismos con el fin de analizar el error obtenido y la eficiencia de los mismos para compararlos con los de Behler.

En el siguiente grafico puede observarse que la raíz del error cuadrático medio para el conjunto de entrenamiento es similar al obtenido mediante el uso de los descriptores de Behler.

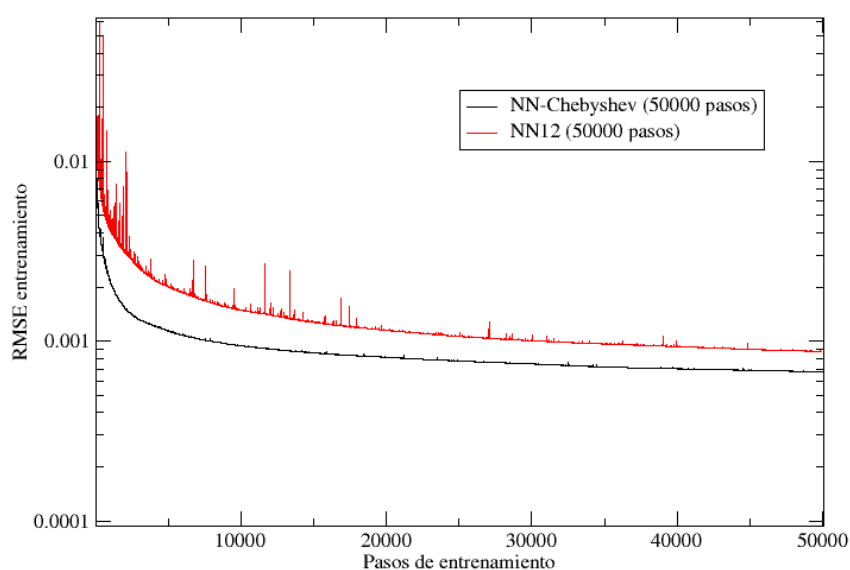


Figura 3.6. Comparativo entre RMSE de entrenamiento en 50000 pasos al utilizar distintos descriptores llamados de Chebyshev y Behler.

Puede observarse en la figura anterior que el error de estos no difiere mucho uno de otro, pero al analizar el costo computacional que conllevo realizar cada entrenamiento, resulta aproximadamente 4.5 veces mayor el tiempo necesario para finalizar el entrenamiento con el uso de los descriptores de Chebyshev, por lo que se eligió trabajar con los de Behler gracias a su significativamente menor costo computacional.

Descriptor	Tiempo de entrenamiento	Pasos de entrenamiento
Behler	28.7 horas	50000
Chebyshev	134.5 horas	54681

Tabla 3.2. Tiempos que requirieron aproximadamente 50000 pasos de entrenamiento mediante el uso de distintos descriptores.

Parte III

Resultados

Capítulo 4

Análisis de la Superficie de Energía Potencial Neuronal

A continuación, analizaremos el ultimo potencial neuronal entrenado (NN12-3), principalmente observando como modela este al rango de energía de configuraciones, la zona donde predomina la interacción de Van der Waals y los modos normales de vibración.

4.1 Rango de energías de validez del potencial neuronal

Analizando el cálculo de energías la red neuronal artificial (Figura 4.1) para el set de validación, puede observarse en dicha figura que para la gran mayoría de los casos la predicción de la red neuronal cae dentro del rango de variación de energía de 0,05 eV. Además, conforme realizamos cálculos de DM, la *energía cinética de incidencia* y la *energía del estado vibracional* más altas utilizadas fueron de 1,4 eV y 0,4 eV respectivamente, lo que significa que nos confinamos a trabajar a energías menores a 2 eV. En esta zona, nuestro potencial posee una predicción muy certera para el set de validación, como puede observarse en la siguiente figura. Esto nos indica que continuar con el uso de este potencial neuronal es adecuado.

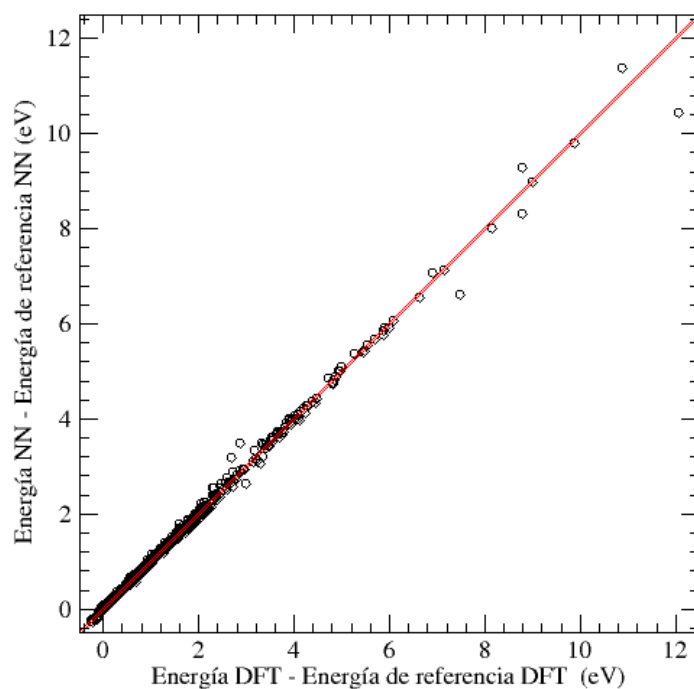


Figura 4.1. Energía calculada por DFT menos la energía de referencia DFT vs energía calculada por la red neuronal artificial NN12-3 menos la energía de referencia optimizada para NN12-3, para las 830 configuraciones del set de validación.

4.2 Zona de Van der Waals

En la Figura 4.2 puede observarse la descripción final de nuestro potencial neuronal para la zona en donde predominan las fuerzas de Van der Waals.

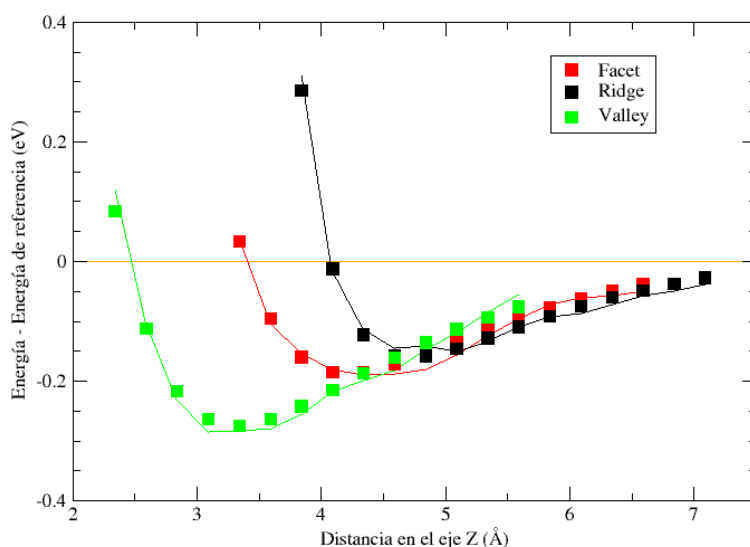


Figura 4.2. Configuraciones en la zona donde predominan las interacciones de Van der Waals (VdW). En este gráfico puede apreciarse con cuadrados de distintos colores las energías calculadas por el método DFT de configuraciones en la zona donde predominan las interacciones de VdW para moléculas de CH_4 en cercanía de átomos Ridge, Facet y Valley. Además, las líneas de color indican la predicción del potencial neuronal NN12-3 para las mismas configuraciones. Nos encontramos en el caso 3 de los previamente mencionados, con una orientación de la molécula 1H Down.

Puede notarse comparando con la Figura 3.1 la mejoría de la descripción de las configuraciones que se encuentran en esta zona del potencial neuronal.

4.3 Modos normales

En la siguiente tabla compararemos las frecuencias de los modos normales de vibración para las moléculas CH_4 y CHD_3 obtenidos mediante el uso de nuestra red neuronal artificial NN12-3. También, compararemos estos con cálculos DFT extraídos de ref. [4] y datos experimentales extraídos de ref. [26]. Para todos los modos normales, las discrepancias entre ambos cálculos teóricos es menor a 125 cm^{-1} . Comparando los resultados de las NN y los datos experimentales vemos una discrepancia en todos los modos menor a 60 cm^{-1} . Estos resultados aquí descriptos nos permiten utilizar nuestra red neuronal entrenada (NN12-3) para describir dinámicas de las moléculas CH_4 y CHD_3 inicialmente en el estado vibracional fundamental y luego en los estados vibracionales excitados.

	k	λ_k	$\nu^{NN}(\text{cm}^{-1})$	$\nu^{DFT}(\text{cm}^{-1})$	$\nu^{exp}(\text{cm}^{-1})$
CH ₄	1	1	2946	2975	2916.49
	2	2	1491	1514	1533.34
	3	3	2967	3092	3019.49
	4	3	1279	1288	1310.76
CHD ₃	1	1	2959	3065	2992.75
	2	1	2110	2145	2142.58
	3	1	973	980	1004.55
	4	2	2191	2286	2250.83
	5	2	1255	1271	1292.50
	6	2	1003	1012	1035.52

Tabla 4.1 Frecuencias de modos normales, ν , y degeneraciones, λ_k , para CH₄ y CHD₃ obtenidas mediante cálculos de redes neuronales artificiales comparadas con cálculos DFT (ref. [4]) y datos experimentales (ref. [26]).

A lo largo de este trabajo llamaremos *primer estado excitado* o *estado excitado* a la excitación del modo normal de mayor frecuencia de vibración de la molécula de metano (CH₄), el cual corresponde al *Stretching Asimétrico*($\nu_3=1$). Esto se asemeja a un movimiento de elongación y acortamiento de las ligaduras C-H en forma asimétrica, quedando fijo el átomo C (es decir, cuando un átomo de H se está acercando al de C, el más próximo se está alejando, y el siguiente se está acercando y el ultimo alejando). Esto puede observarse en Figura 4.3. Para el caso de CHD₃ llamamos también *primer estado excitado* o *estado excitado* a la excitación del modo normal de mayor frecuencia nuevamente, $\nu_1=1$, cuyo movimiento corresponde al acercamiento y alejamiento a la par de los átomos de la ligadura C-H (Figura 4.4).

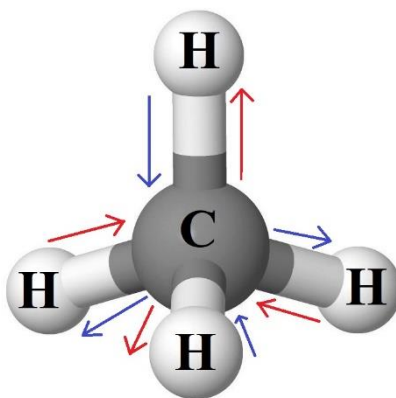


Figura 4.3. Primer modo normal de una molécula de CH₄ excitado. Las flechas representan movimientos de los átomos de H acercándose o alejándose del átomo central de C. Las flechas del mismo color representan el movimiento de los átomos al mismo tiempo, lo que sería, que en una primera instancia los átomos de H siguen el movimiento indicado por las flechas rojas, mientras que luego adoptan el de las flechas azules y así completan un período de oscilación.

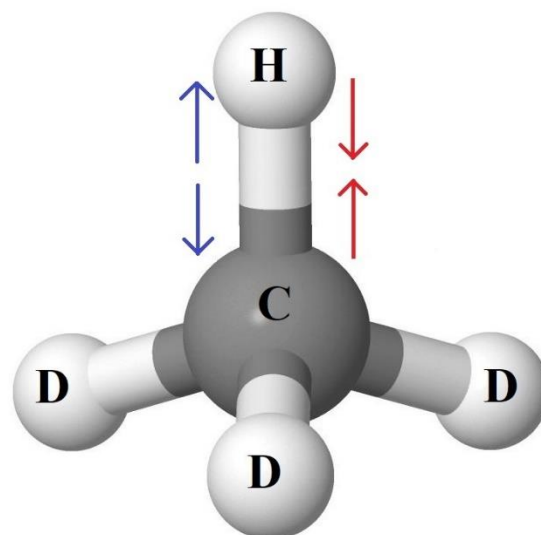


Figura 4.4. Primer modo normal de una molécula de CHD_3 excitado. Las flechas representan movimientos de los átomos de H y C acercándose o alejándose al centro de su la ligadura. Las flechas del mismo color representan el movimiento de los átomos al mismo tiempo, lo que sería, que en una primera instancia los átomos de H y C siguen el movimiento indicado por las flechas rojas, mientras que luego adoptan el de las flechas azules y así completan un período de oscilación.

Capítulo 5

Análisis de los resultados de dinámica molecular mediante el uso del potencial neuronal

A lo largo de este capítulo indagaremos en los observables físicos que competen a las dinámicas de las dos moléculas estudiadas en este trabajo, CH_4 y CHD_3 , en conjunto con una superficie de platino con orientación 110. Estos son: la probabilidad de *adsorción disociativa* o probabilidad de *sticking*, la probabilidad de *adsorción molecular*, la probabilidad de *reflexión*, los tiempos que conlleva el evento de *sticking*, *reflexión*, *adsorción molecular*, la distancia respecto al plano de la superficie para estos eventos, la relación entre la energía y sobre que átomo de la superficie sucede el *sticking* y por último el porcentaje de ligadura que se rompe para la segunda molécula mencionada. Estas características son estudiadas para rangos de energía desde 0,2 eV hasta 1,4 eV, para los estados vibracionales fundamental y el primer excitado para ambas moléculas.

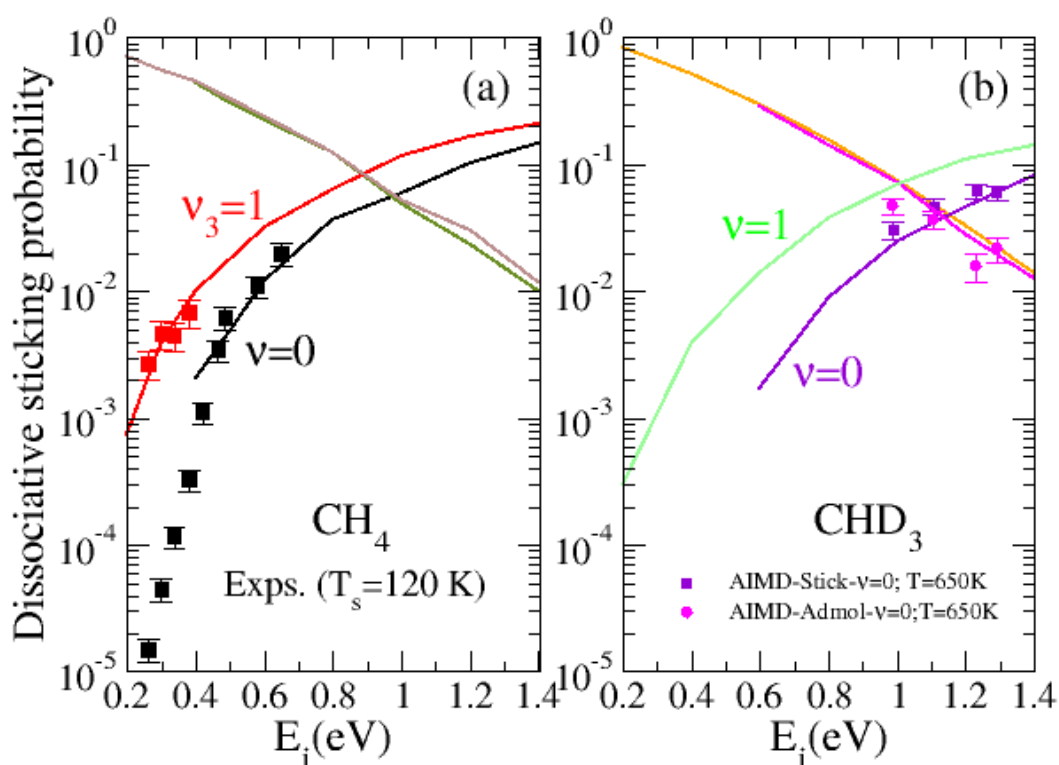


Figura 5.1. Curvas de probabilidad de *Adsorción disociativa(sticking)* y *Adsorción molecular(admol)* para las moléculas con las que se trabajó en este informe a sus respectivos estados vibracionales, con la adición de cálculos experimentales y teóricos que serán utilizados de manera comparativa. En el recuadro (a) se encuentran los distintos resultados obtenidos para la molécula CH_4 . La línea negra (roja) representa la curva de probabilidad de *adsorción*

disociativa para CH₄ en su estado vibracional fundamental (primer estado vibracional excitado). Las curvas verde y marrón representan las probabilidades de *adsorción molecular* para el estado vibracional fundamental y primer excitado respectivamente. También, se incluyeron en el recuadro (a) datos experimentales extraídos de ref. [4] para valores de probabilidad de *sticking* de CH₄ a T = 120°K para ambos estados de excitación de la molécula. En el recuadro derecho (b), podemos observar en violeta (verde) la curva de probabilidad de *adsorción molecular* para CHD₃ en su estado vibracional fundamental (primero excitado). Las curvas magenta y naranja representan las probabilidades de *adsorción molecular* de CHD₃ para sus estados vibracionales fundamental y primer excitado respectivamente. Además, se incluyen cálculos AIMD de probabilidad de *adsorción disociativa(sticking)* y probabilidad de *adsorción molecular* para el estado vibracional fundamental de CHD₃ extraídos de ref. [4].

El recuadro (a) de la Figura 5.1 muestra las curvas de *adsorción disociativa* (negro y rojo) en estados fundamental y primero excitado para CH₄, obtenidas mediante el uso de la *red neuronal artificial* confeccionada en este trabajo. Estas son crecientes con la energía y vemos que la probabilidad de *sticking* es mayor para una misma dada energía en el caso de primer estado excitado de la molécula. Además de lo recién mencionado, podemos ver también las probabilidades de *adsorción molecular* (verde y gris), las cuales decrecen en ambos casos con el aumento de la energía. Por último, en cuadrados negros y rojos con sus errores de medición se encuentran respectivamente datos experimentales para las curvas de *sticking*. Estos a pesar de haber sido medidos a una temperatura (120 grados Kelvin) mayor a la que se trabaja en este informe, nos permiten corroborar un comportamiento adecuado por parte de la predicción de nuestro potencial neuronal.

Para el recuadro derecho (b), pueden observarse nuevamente las curvas de *adsorción disociativa* (en violeta y verde) para el estado vibracional fundamental y primer excitado, pero ahora para el caso de la molécula de CHD₃. Estas nuevamente son crecientes a medida que aumenta la energía, lo que quiere decir que a mayor energía tendremos una mayor probabilidad de que una molécula que se acerca a la superficie, se disocie y quede pegada a la misma (*sticking*). Además, puede verse que para las curvas de *adsorción molecular* (naranja y magenta) su probabilidad disminuye con el aumento de la energía, y que la excitación del primer estado de la molécula no es un factor que parezca afectar esta probabilidad. En cuadrados magentas con sus respectivos errores pueden observarse cálculos realizados mediante métodos *ab-initio* (DFT) para una temperatura T= 650°K. Comparando estos con la curva generada por nuestro potencial neuronal puede verse un comportamiento similar por parte de ambos, lo cual es esperable aun siendo la temperatura de los cuadrados magentas mayor a la del sistema que modelamos en este informe.

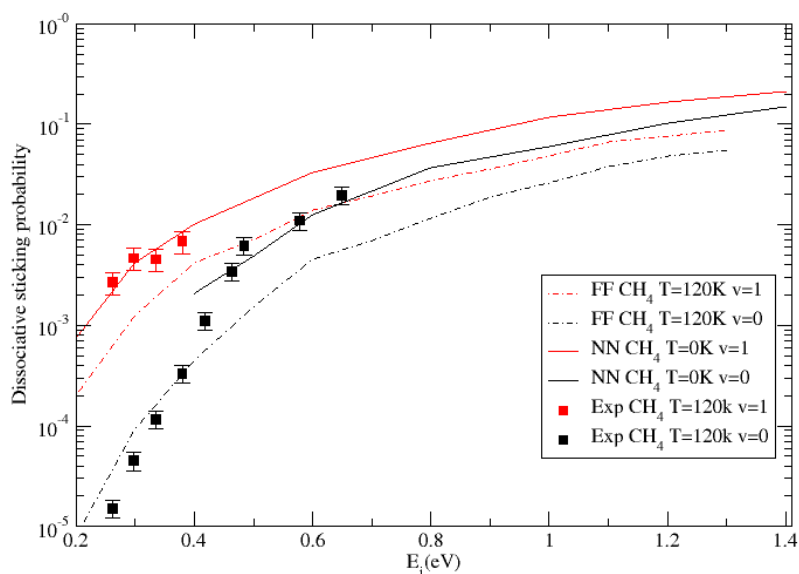


Figura 5.2 Curvas de probabilidad de *Adsorción disociativa*(*sticking*) para la molécula de CH₄ en una superficie de Pt(110) según distintas metodologías de trabajo para los casos del estado vibracional fundamental($v=0$) y primero excitado($v_3=1$). Los cuadrados rojos y negros representan datos experimentales de probabilidades de *adsorción disociativa* de CH₄ a T=120K, con sus respectivas barras de error. Las líneas punteadas rojas y negras representan las curvas de probabilidad de *adsorción disociativa* a T=120K obtenidas a través del ajuste de un potencial mediante un método llamado Force Fields [4]. Las líneas trazo negras y rojas representan las curvas de probabilidad de *adsorción disociativa* confeccionadas en este trabajo.

En la gráfica anterior pueden observarse las curvas de probabilidad de *adsorción disociativa* obtenidas a partir de distintos métodos de trabajo, los cuales son Force Fields (FF) realizado en el trabajo de ref. [4], experimentales [4] y mediante RNA que es lo que concierne a este informe. Es de notarse la cercanía entre los valores de probabilidad de *adsorción disociativa* para este trabajo y los datos experimentales, al mirar el mismo valor de energía. Al mirar los resultados para el estado vibracional fundamental($v=0$), encontramos que, para energías menores a 0,4 eV, la curva correspondiente al trabajo de FF se acerca bastante a los datos experimentales, pero al aumentar la energía estos difieren significativamente. En cambio, a energías mayores a 0,4 eV la curva de este informe es cercana para todos los valores experimentales de este rango. Cabe notar que la curva correspondiente a este trabajo no posee valores menores a 0,4 eV para el estado vibracional fundamental, ya que para estas energías los eventos de *sticking* son muy poco frecuentes por lo que es cada vez más costoso computacionalmente expandir esta curva a energías más bajas. Para el caso del estado vibracional excitado($v_3=1$), en el trabajo de FF la curva se encuentra siempre por debajo de los datos experimentales, mientras que para nuestra curva esta pasa por todos los valores experimentales brindados.

Analizando las características principales del potencial CH₄/(Pt110) puede notarse lo siguiente:

- El RMSE de entrenamiento red con la que trabajamos (NN12-3) por configuración (la cual posee 56 átomos) es de 36 meV. Mientras que el RMSE de esta red con el conjunto de validación por configuración resultó 86 meV.

- Los *tiempos* en los que se dieron los casos *de sticking* al realizar DM resultaron decrecer con respecto al aumento de energía de incidencia y ser siempre menores a 0,46 ps (este máximo de tiempo se da para el caso CHD₃-excitado-E0,2 eV). Los valores de Z_{CM} para los mismos son invariantes.
- Al realizar una cantidad suficiente de trayectorias de DM para poder realizar una estadística del sistema, nos encontramos que para el rango de energías entre 0,2 y 1,4 eV, los valores de *Adsorción disociativa (sticking)* de la molécula de CH₄ para nuestro sistema de superficie rígida son comparables cualitativa y cuantitativamente con los valores experimentales medidos a T=120K. Esta comparación nos da un indicio de que el potencial generado está modelando de manera acertada al sistema en cuestión.
- La probabilidad de *adsorción molecular* para las moléculas CH₄ y CHD₃ en los estados vibracionales fundamental y primero excitado resultó ser monótona decreciente con respecto a la energía. Esta probabilidad parece no ser afectada por la excitación del primer modo normal para ambas moléculas. Al realizar DM para tiempos mayores a los explorados en este trabajo (1 ps), el comportamiento de las moléculas catalogadas como *adsorción molecular* es de *reflejarse* de la superficie (alejándose de la superficie una distancia mayor a la que se tenía en el inicio de la dinámica) y no se da ningún evento más de *adsorción disociativa*. Esto puede verse para tiempos de hasta 100 ps en ref. [4].

5.1. CH₄ a energía $E_i=0,4$ eV en estado vibracional fundamental

Recordemos que para la superficie de Platino(110) tenemos átomos en su tope denominados como *Ridge*(amarillo), *Facet*(azul) y *Valley*(gris), los cuales pueden notarse en la siguiente figura.

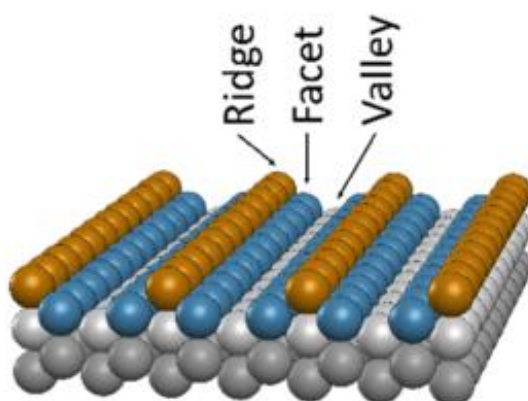


Figura 5.1.1 Superficie de Platino(110) con sus respectivos átomos nombrados. Esta figura muestra las nomenclaturas de los átomos de la superficie de Platino(110), los cuales son *Ridge*(cresta, en amarillo), *Facet*(faceta, en azul) y *Valley*(valle, en gris).

Las siguientes figuras muestran el comportamiento de las moléculas para los distintos casos que se catalogan en la DM, analicemos sus movimientos en el plano x e y. También hay un recuadro en rojo para ayudar visualmente a la percepción del relieve de la superficie en el eje z.

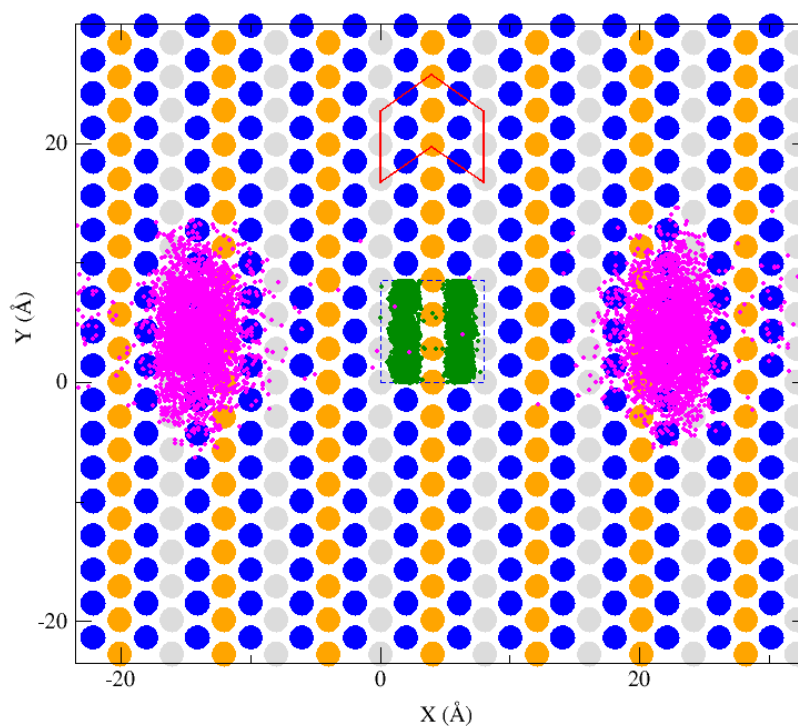


Figura 5.1.2. Esquema de moléculas CH_4 adsorbidas molecularmente para energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

La Figura 5.1. muestra que hay una preferencia por parte de las moléculas que caen sobre las cercanías de las laderas o átomos *Facet* para moverse mayormente en las direcciones de x que en las de y . Esto mismo puede notarse en la Figura 5.1.3.

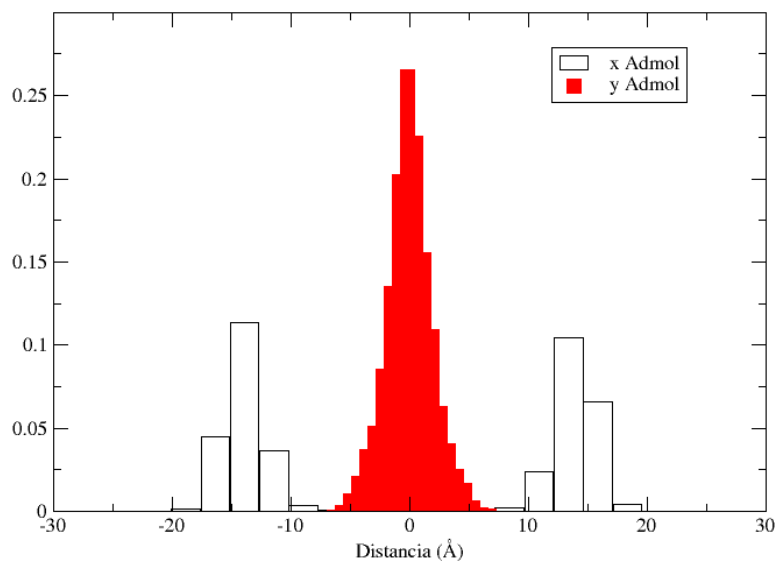


Figura 5.1.3. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH_4 en el caso *adsorción molecular* a energía $E_i=0,4$ eV en estado vibracional fundamental de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

Analicemos ahora que sucede si vemos el caso de *reflexión*. En la Figura 5.1.4 se nota un comportamiento similar al anterior, pero con un desplazamiento menor en ambos ejes. Puede notarse también una distribución de los puntos iniciales relativamente uniforme salvo sobre los átomos *Facet*. Más adelante veremos cómo esto se relaciona con el caso de *adsorción molecular*.

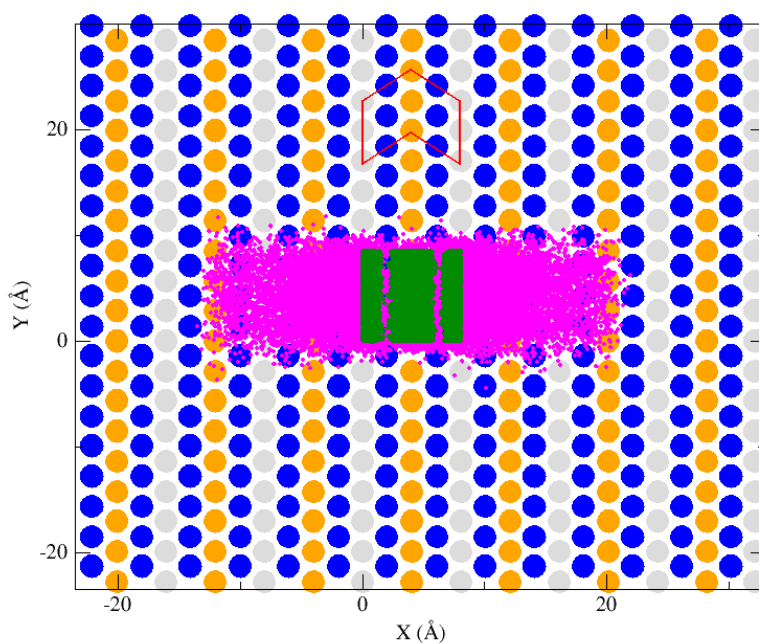


Figura 5.1.4. Esquema de moléculas CH₄ *reflejadas* para energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

En la Figura 5.1.5 nos encontramos con que para el caso de la *reflexión* también las moléculas se mueven más en el eje x que en el y . Pero comparando con el caso de *adsorción molecular*, aquí las moléculas recorren menos distancias en el eje x y parecen darse estos casos de *reflexión* cuando la molécula impacta sobre la superficie en zonas distintas a los de los átomos *Facet* (átomos en la ladera de la superficie, en color azul, en la Figura 5.1.4).

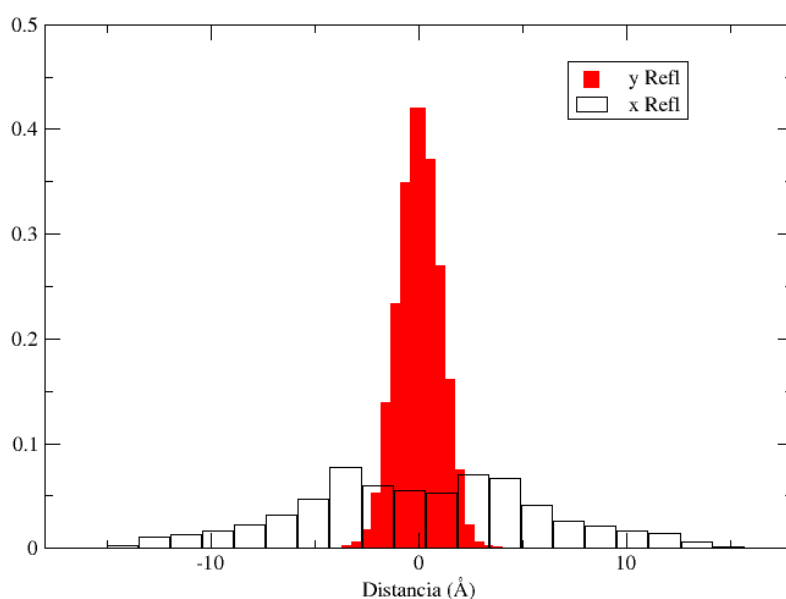


Figura 5.1.5. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH₄ en el caso *reflexión*, para energía $E_i=0,4$ eV en el estado vibracional fundamental de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

Si ahora miramos la Figura 5.1.6, ésta muestra que para el caso de *adsorción disociativa o sticking*, las moléculas quedan pegadas a la superficie en zonas muy cercanas a su posición inicial (en x e y) y también que suceden estos casos mayormente sobre la zona donde se encuentran los átomos *Ridge* o muy cerca de estos.

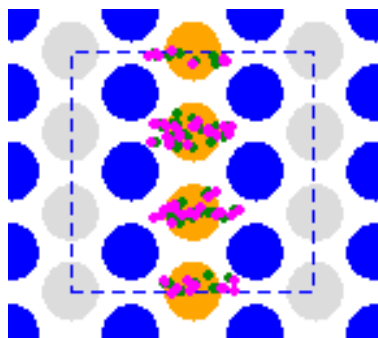


Figura 5.1.6. Esquema de moléculas CH₄ en el caso *adsorción disociativa* (o *sticking*) para energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental. En esta zona de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Tiempos y valores de Z involucrados

A la hora de realizar DM, las cuales son calculadas para un tiempo de 1ps, nos encontramos que los tiempos en los cuales suceden distintos procesos interatómicos son distintos. El caso de *adsorción molecular* es el que se cataloga cuando la molécula en cuestión no quedo pegada a la superficie ni paso en la dirección z su punto de partida, por lo que su tiempo se considera de 1ps por ser el límite de integración. Para los casos de *reflexión* y *sticking*, los tiempos de los mismos pueden ser distintos e ir variando según las energías, por lo que comencemos analizando para una energía de 0,4 eV que es lo que sucede.

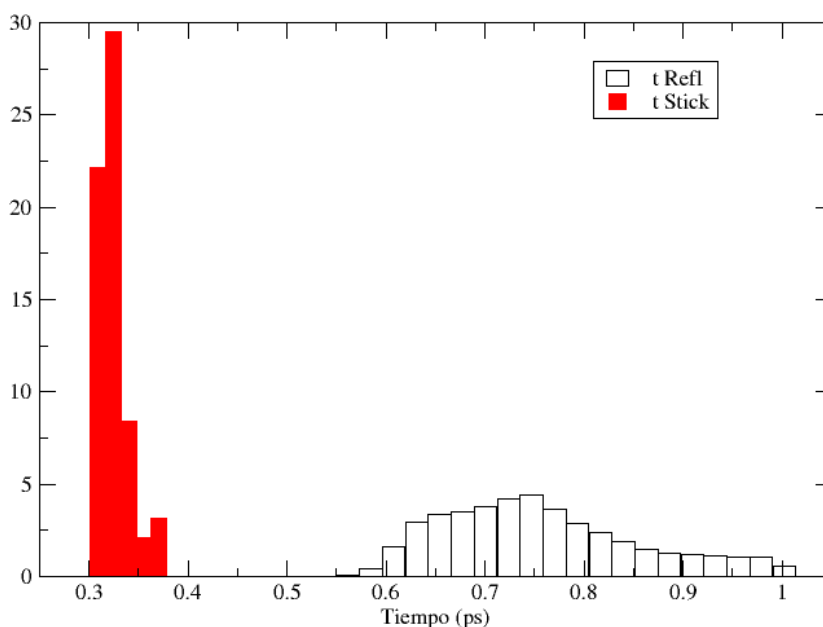


Figura 5.1.7. Histograma de los tiempos de *sticking* y *reflexión* para la molécula CH₄ a energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental.

La Figura 5.1.7 muestra que los tiempos para los casos de *sticking* varían entre 0,3 y 0,38 ps, mientras que para la *reflexión* estos se encuentran en valores entre 0,55 y 1 ps. Esto nos da a entender que el proceso de *adsorción disociativa*(*sticking*) se da para un rango de tiempo determinado, el cual una vez transcurrido las moléculas no entrarían más en la clasificación recién mencionada. Mientras que para la reflexión los tiempos no parecen tener un límite superior, lo que da a pensar que luego del menor tiempo de *reflexión*, esta puede seguir dándose a lo largo de toda la dinámica

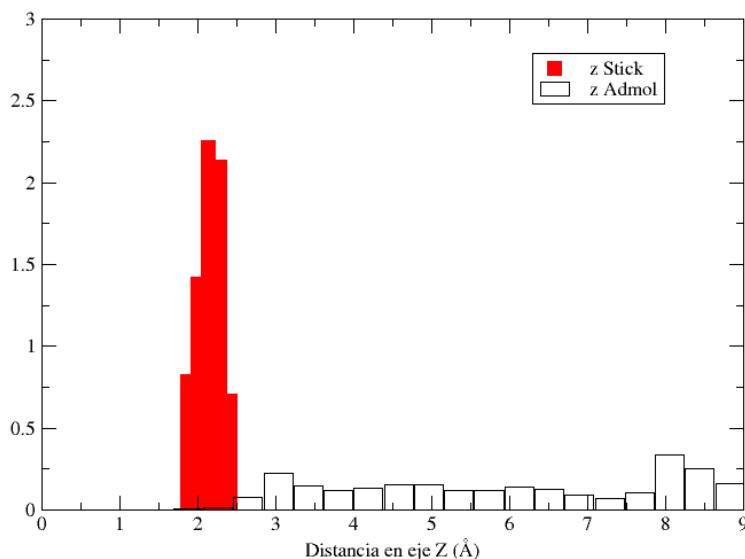


Figura 5.1.8. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de *adsorción molecular*(en negro) y *adsorción disociativa*(en rojo) para la molécula CH₄ a energía $E_i=0,4$ eV en su estado vibracional fundamental.

La Figura 5.1.8 muestra que los valores de z para el caso de *adsorción molecular* varían en un amplio rango desde 1,85 hasta 9 Å, lo cual a uno lo tentaría a pensar que si dejáramos correr dinámicas moleculares un tiempo más largo, podríamos llegar a tener más casos de *sticking* por el hecho de estar algunas moléculas de *adsorción molecular* a valores similares de z . Pero esto no es así, ya que si miramos la Figura 5.1.7, vemos que los casos de *adsorción disociativa* suceden para un lapso acotado de tiempo y luego cesan, lo que lleva a pensar que si alargáramos el tiempo de integración, las moléculas que no se adhirieron a la superficie en este dado lapso de tiempo terminarían siendo reflejadas de la misma.

5.2. CH₄ a energía $E_i=1,4$ eV en estado vibracional fundamental

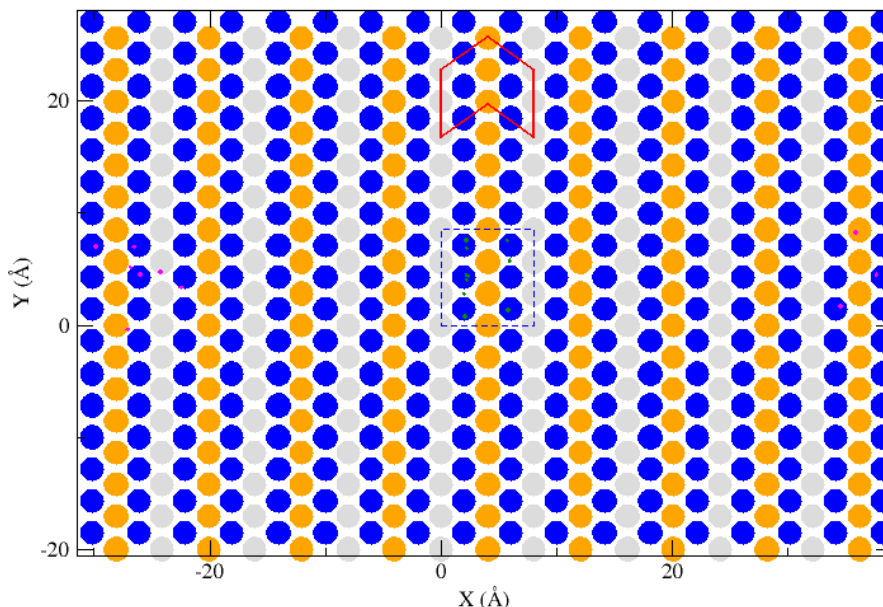


Figura 5.2.1. Esquema de moléculas CH₄ *adsorbidas molecularmente* para energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

A diferencia del mismo gráfico para la energía 0,4 eV, puede notarse que hay significativamente menos configuraciones. Esto proviene de que a mayor energía de incidencia las moléculas llegan con más velocidad a la superficie por lo que rebotan o se reflejan más rápidamente, lo cual podrá verse en gráficos más adelante. Entonces, las trayectorias de las dinámicas pueden clasificarse como *reflexión* en un tiempo menor, lo que lleva a la cantidad de casos de *adsorción molecular* a ser menor. También es de notar que a pesar de haber pocas trayectorias estas se encuentran en la misma zona, sobre los átomos *Facet*, por lo que el comportamiento sigue siendo similar.

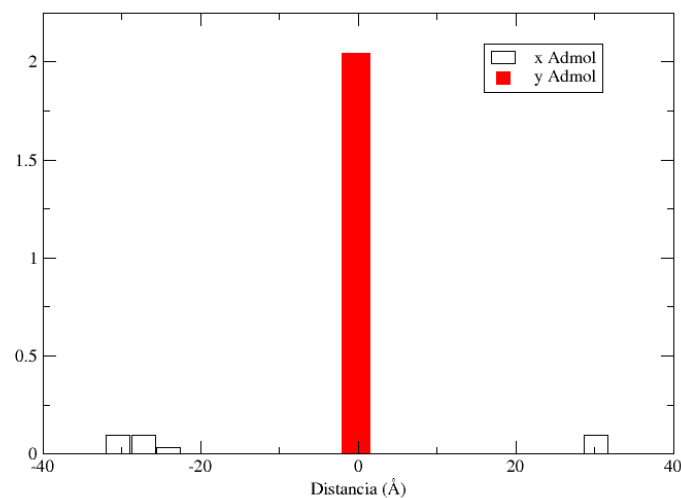


Figura 5.2.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH_4 en el caso *adsorción molecular* a energía $E_i=1,4$ eV en estado vibracional fundamental de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

A pesar de la menor cantidad de datos, si comparamos con el histograma realizado para 0,4 eV de energía, puede notarse un aumento en la distancia promedio x (de 15 a 30 Å aproximadamente) recorrida por parte de las moléculas. Pensamos que esto es gracias a que a mayor energía de incidencia la molécula rebota más “fuerte” por lo que sale con una mayor componente de velocidad en el eje x , lo que la hace viajar más lejos.

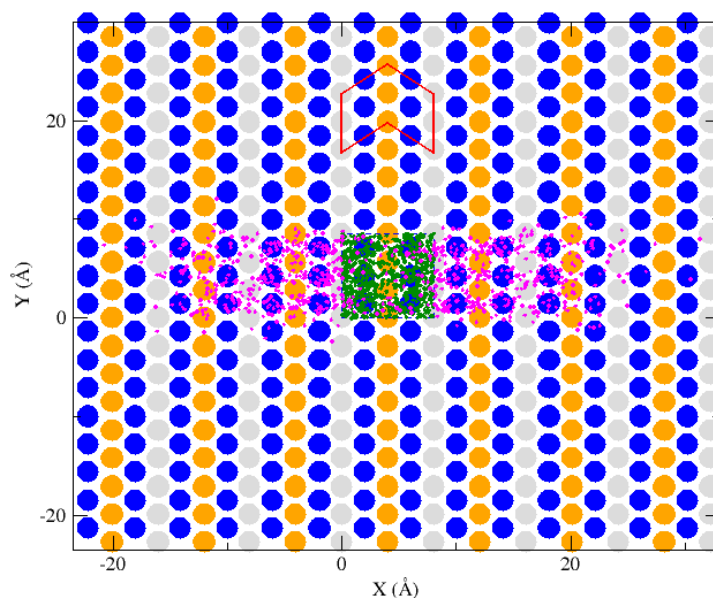


Figura 5.2.3. Esquema de moléculas CH_4 *reflejadas* para energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Análogamente al caso de energía $E_i=0,4$ eV, el comportamiento resulta similar, moléculas rebotando de la superficie y viajando una distancia promedio mayor en x que en y . Además, podemos ver una distribución uniforme de los puntos de partida (en color verde), lo que denota que no hay una zona en la superficie de preferencia para que se den los casos catalogados como *reflexión*.

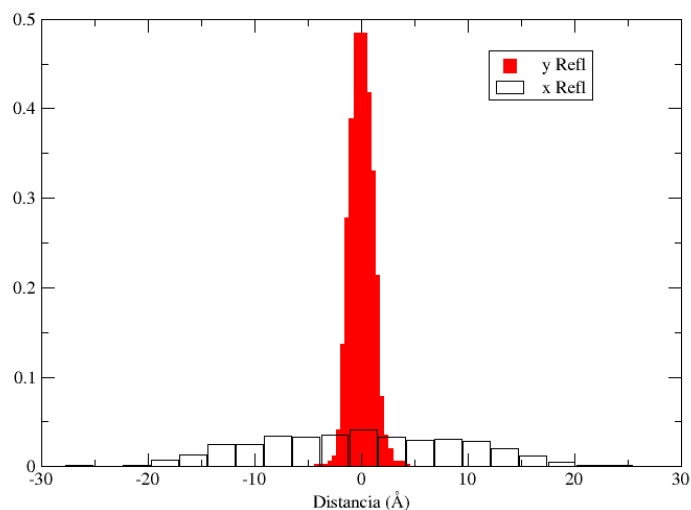


Figura 5.2.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH_4 en el caso *reflexión*, para energía $E_i=1,4$ eV en el estado vibracional fundamental de la molécula para las trayectorias de dinámica molecular.

Nótese en la figura anterior la preferencia notable del movimiento en el eje x por parte de las moléculas en el caso de *reflexión* lo cual es cualitativamente similar al comportamiento en los casos de *adsorción molecular*. Esta preferencia de movimiento en el eje x por parte de las moléculas en las DM es algo recurrente a lo largo del trabajo.

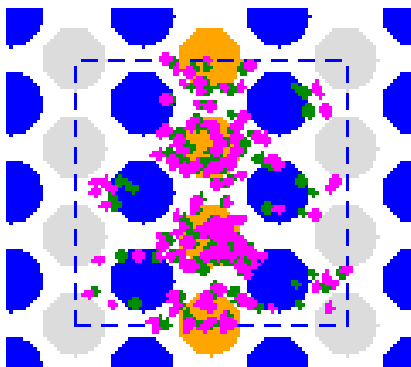


Figura 5.2.5. Esquema de moléculas CH_4 en el caso *adsorción disociativa (o sticking)* para energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental. En esta zona de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Puede notarse que, al aumentar la energía, los sitios sobre los cuales se realiza el proceso de adsorción disociativa son más diversos, encontrando casos sobre los átomos *Facet*(azul) y *Valley*(gris) de la superficie, pero manteniéndose en mayoría la disociación sobre los átomos *Ridge*(amarillo).

Tiempos y valores de Z involucrados

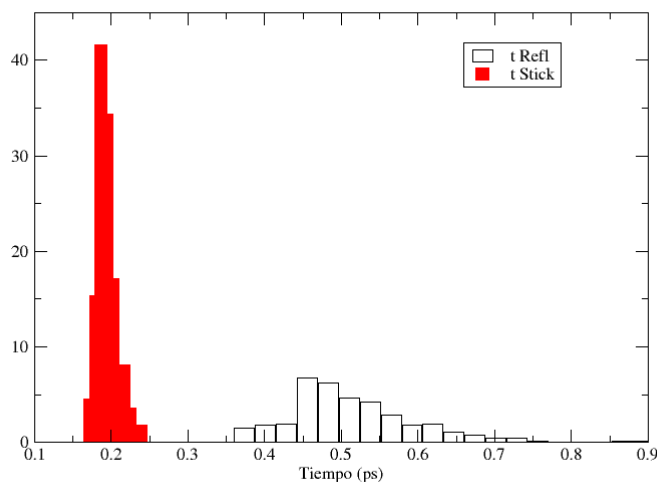


Figura 5.2.6. Histograma de los tiempos de *adsorción disociativa o sticking* y *reflexión* para la molécula CH_4 a energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.

La Figura 5.2.6 muestra que los tiempos para los casos de *sticking* varían entre 0,16 y 0,24 ps, mientras que para la *reflexión* estos se encuentran en valores entre 0,36 y 1 ps. Esto nos da a entender que el proceso de *adsorción disociativa(sticking)* se da para un rango de tiempo determinado, el cual una vez transcurrido las moléculas no entrarían más en la clasificación recién mencionada. Mientras que para la reflexión los tiempos no parecen tener un límite superior, lo que da a pensar que luego del menor tiempo de *reflexión*, esta puede seguir dándose a lo largo de toda la dinámica.

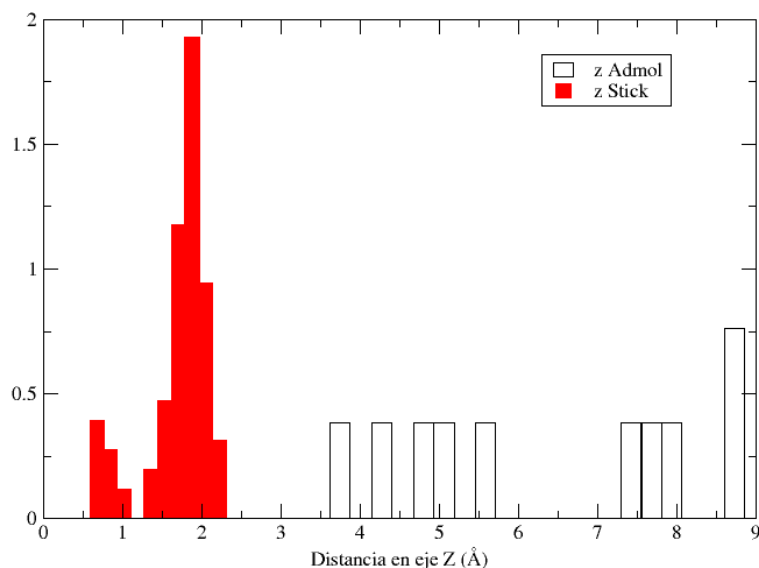


Figura 5.2.7. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de *adsorción molecular* (en negro) y *adsorción disociativa* (en rojo) para la molécula CH_4 a energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.

Cuando se da la adsorción de una molécula a la superficie por ruptura de uno de sus enlaces (*sticking*), esta queda pegada a la misma por lo que el z del centro de masa resulta menor a las demás clasificaciones de dinámica molecular. Ahora, para el caso de *adsorción molecular* no tenemos ninguna restricción impuesta desde z por lo que puede tomar cualquier valor mayor al máximo de las mencionadas anteriormente. Puede notarse una cantidad creciente acercándonos al z del punto de partida (9 Å) y analizando los tiempos de interacción, da a pensar que las trayectorias clasificadas como *adsorción molecular* si fuesen integradas en un tiempo más largo terminarían en el caso de *reflexión* (Esto fue estudiado en la ref.[4]).

5.3. Características del sistema CH_4 en estado vibracional fundamental barriendo el rango de energías de incidencia 0,4-1,4 eV

Aquí compararemos los tiempos característicos del sistema, tanto así como las zonas en las que se dan los eventos de *reflexión* para distintas energías.

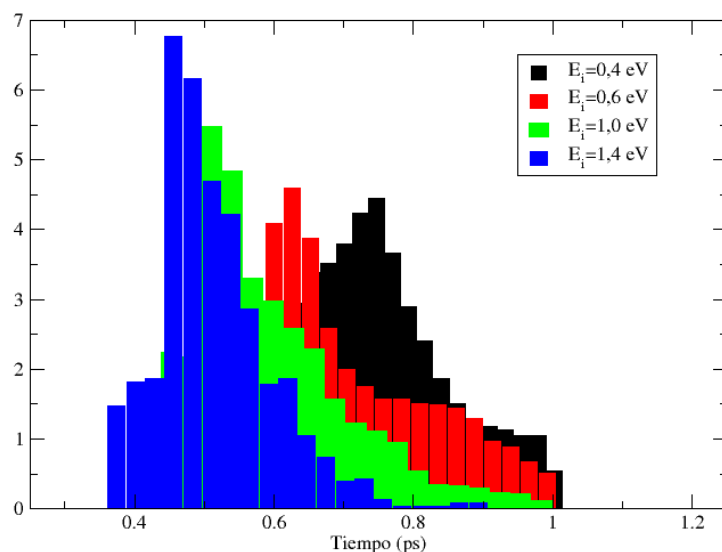


Figura 5.3.1. Histograma de los *tiempos de reflexión* para la molécula CH₄ a las energías E_i= 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su estado vibracional fundamental.

La Figura 5.3.1 muestra una disminución en los tiempos promedios de *reflexión* a medida que aumenta la energía, lo cual era de esperarse ya que al estudiar trayectorias de mayor energía lo que estamos haciendo es simular el movimiento de moléculas de CH₄ con una mayor velocidad en dirección a la superficie de platino del sistema.

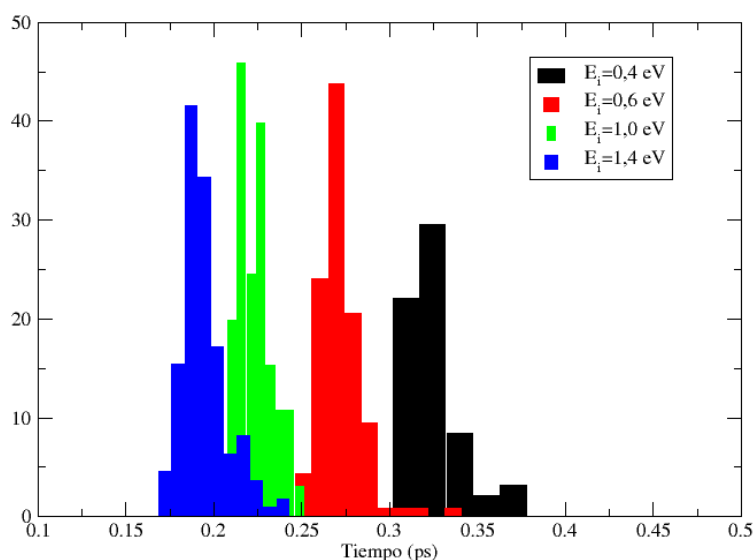


Figura 5.3.2. Histograma de los *tiempos de adsorción disociativa o sticking* para la molécula CH₄ a valores de energía de incidencia de 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su estado vibracional fundamental.

La gráfica anterior muestra un decrecimiento del valor de tiempo de *sticking* a medida que aumenta la energía. Nuevamente esto viene dado al incidir las moléculas de CH₄ con una mayor velocidad hacia la superficie y por lo tanto llegando antes que los casos de energía inferior.

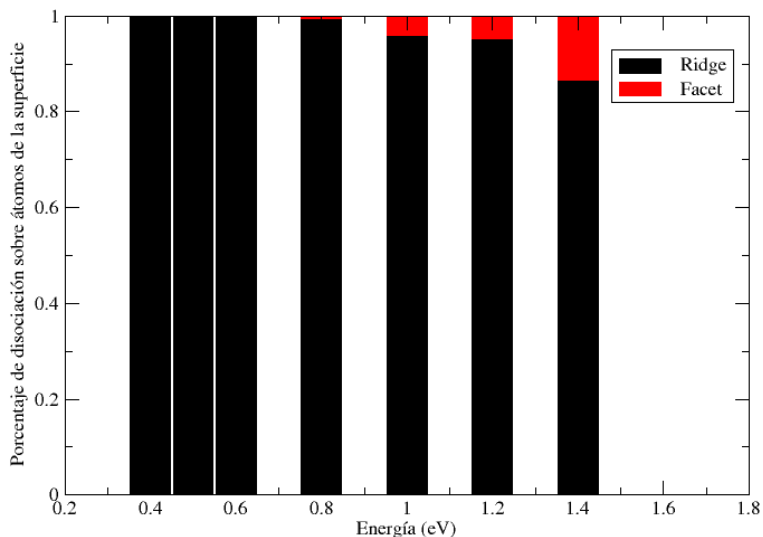


Figura 5.3.3. Porcentaje de moléculas CH₄ en estado vibracional fundamental que se disociaron sobre cada tipo de átomo de la superficie para las distintas energías de incidencia calculadas.

La Figura 5.3.3. muestra el aumento de sticking sobre los átomos *Facet* de la superficie con la energía es notable. Lo cual puede interpretarse como que, para el caso de la energía de incidencia menor, las moléculas sólo pueden disociarse sobre los átomos de menor coordinación (que son más reactivos), en cambio al aumentarse la energía de incidencia, parte de la energía cinética puede transferirse a la coordenada de reacción y por lo tanto resulta posible que la molécula se disocie sobre átomos menos reactivos como los *Facet*.

5.4. CH₄ a energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado

Llamamos primer estado vibracional excitado de una molécula a la excitación del primer modo normal de la misma, el cual es el *Stretching Asimétrico* de CH₄ en este caso. Lo que genera la excitación de este modo es un acercamiento por parte de dos átomos de H hacia el de C y alejamiento por parte de los otros dos átomos de H respecto de C, para luego invertirse estos movimientos y así finalizar el ciclo vibración del modo normal.

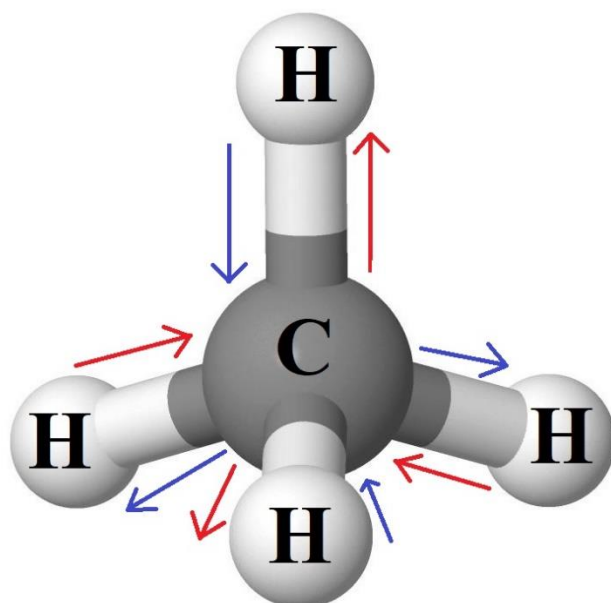


Figura 5.4.1 Esquema del movimiento de la molécula CH_4 en su primer estado vibracional excitado. En flechas rojas puede notarse la primera porción del movimiento continuo de los átomos de H, acercándose y alejándose respectivamente del átomo de C. En flechas azules se esquematiza la siguiente porción de movimiento de los átomos, las cuales indican un acercamiento por parte de los átomos que se alejaban y viceversa. De esta manera se completa un ciclo del modo normal de vibración excitado.

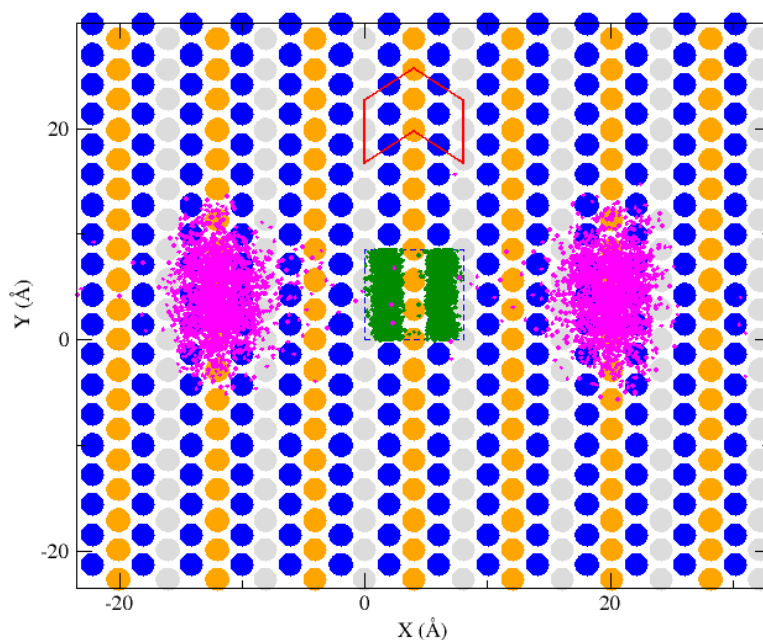


Figura 5.4.2. Esquema de moléculas CH_4 *adsorbidas molecularmente* para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

La Figura 5.4.2 muestra que hay una preferencia por parte de las moléculas que caen sobre las cercanías de las laderas o átomos *Facet* para moverse mayormente en las direcciones de x que en las de y . Esto mismo puede notarse en la Figura 5.4.3.

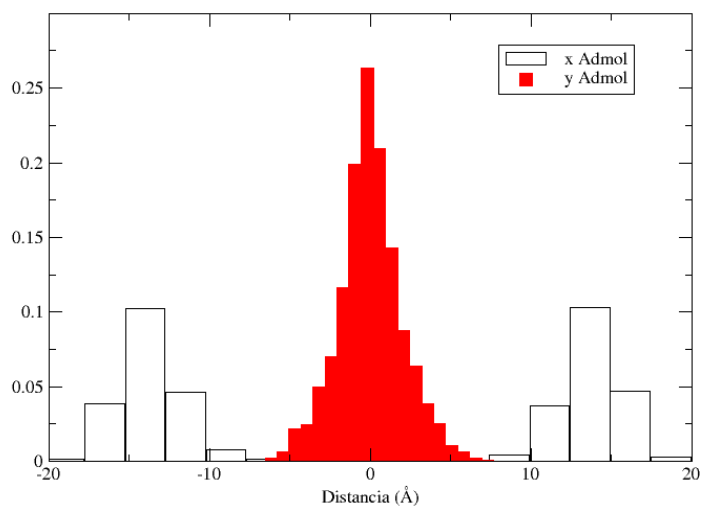


Figura 5.4.3. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH_4 en el caso *adsorción molecular* a energía $E_i=0,4$ eV en el primer estado vibracional excitado de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

Analicemos ahora que sucede si vemos el caso de *reflexión*. En la Figura 5.4.4 se nota un comportamiento similar al anterior, pero con un desplazamiento menor en ambos ejes. Puede notarse también una distribución de los puntos iniciales relativamente uniforme salvo sobre los átomos *Facet*.

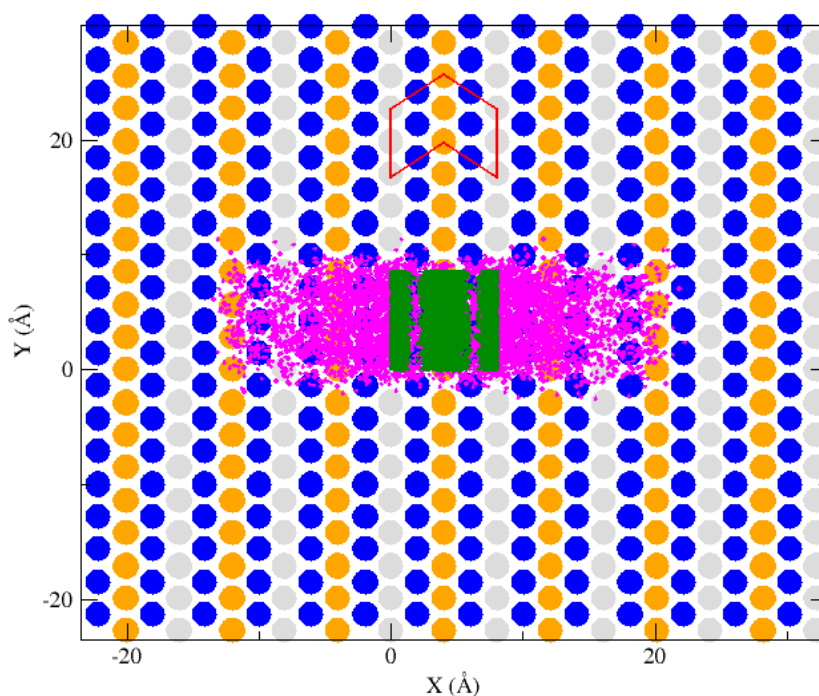


Figura 5.4.4. Esquema de moléculas CH_4 *reflejadas* para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

En la Figura 5.4.5 nos encontramos con que para el caso de la *reflexión* también las moléculas se mueven más en el eje x que en el y . Pero comparando con el caso de *adsorción molecular*, aquí las moléculas recorren menos distancias en el eje x y parecen darse estos casos de *reflexión* cuando la molécula impacta sobre la superficie en zonas distintas a los de los átomos *Facet* (átomos en la ladera de la superficie, en color azul, en la Figura 5.4.4).

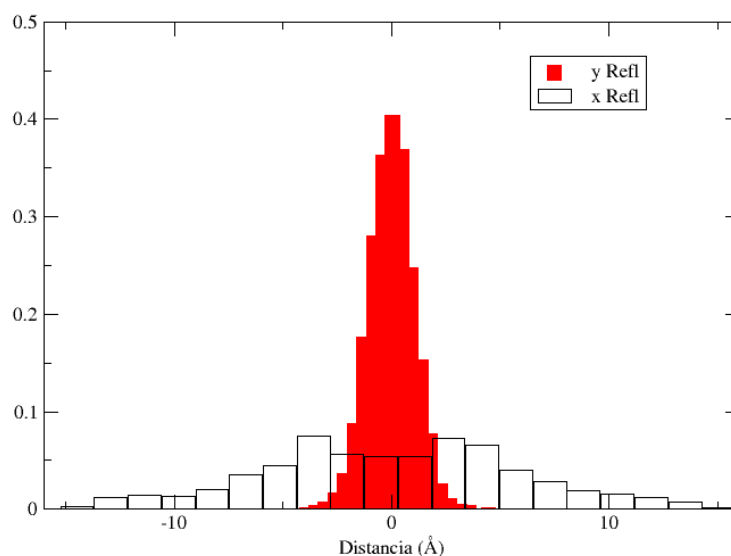


Figura 5.4.5. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH_4 en el caso *reflexión*, para energía $E_i=0,4$ eV en el primer estado vibracional (modo normal) excitado de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

Si ahora miramos la Figura 5.1.6, podemos notar que para el caso de *adsorción disociativa o sticking*, las moléculas quedan pegadas a la superficie en zonas muy cercanas a su posición inicial (en x e y) y también que suceden estos casos mayormente sobre la zona donde se encuentran los átomos *Ridge* o muy cerca de estos.

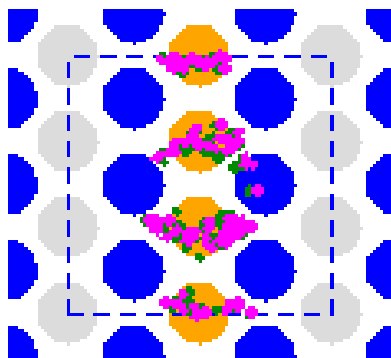


Figura 5.4.6. Esquema de moléculas CH_4 en el caso *adsorción disociativa (o sticking)* para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. En esta zona de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Puede notarse en la figura anterior que la gran mayoría de los casos de *sticking* se dan sobre los átomos denominados como *Ridge* y no muy lejos del punto de partida de cada caso.

Tiempos y valores de Z involucrados

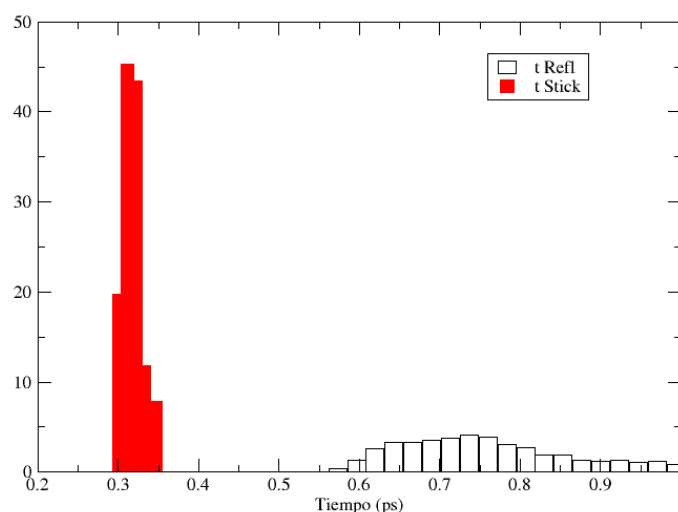


Figura 5.4.7. Histograma de los tiempos de *sticking* y *reflexión* para la molécula CH_4 a energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.

La Figura 5.4.7 muestra que los tiempos para los casos de *sticking* varían entre 0,29 y 0,35 ps, mientras que para la *reflexión* estos se encuentran en valores entre 0,58 y 1 ps. Esto nos da a entender que el proceso de *adsorción disociativa* (*sticking*) se da para un rango de tiempo determinado, el cual una vez transcurrido las moléculas no entrarían más en la clasificación recién mencionada. Mientras que para la *reflexión* los tiempos no parecen tener un límite superior, lo que da a pensar que luego del menor tiempo de *reflexión*, esta puede seguir dándose a lo largo de toda la dinámica.

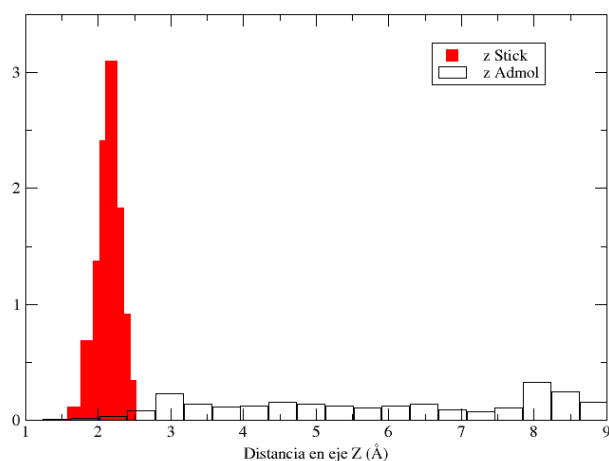


Figura 5.4.8. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de *adsorción molecular* (en negro) y *adsorción disociativa* (en rojo) para la molécula CH_4 a energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.

La Figura 5.4.8 muestra que los valores de z para el caso de *adsorción molecular* varían en un amplio rango desde 0,4 hasta 9 Å, lo cual a uno lo tentaría a pensar que si dejáramos correr dinámicas moleculares un tiempo más largo, podríamos llegar a tener más casos de *sticking* por el hecho de estar algunas moléculas de *adsorción molecular* a valores similares de z . Pero esto no es así, ya que si miramos la Figura 5.4.7, vemos que los casos de *adsorción disociativa* suceden para un lapso acotado de tiempo y luego cesan, lo que lleva a pensar que si alargáramos el tiempo de integración, las moléculas que no se adhirieron a la superficie en este dado tiempo terminarían siendo reflejadas de la misma.

5.5. CH₄ a energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional excitado

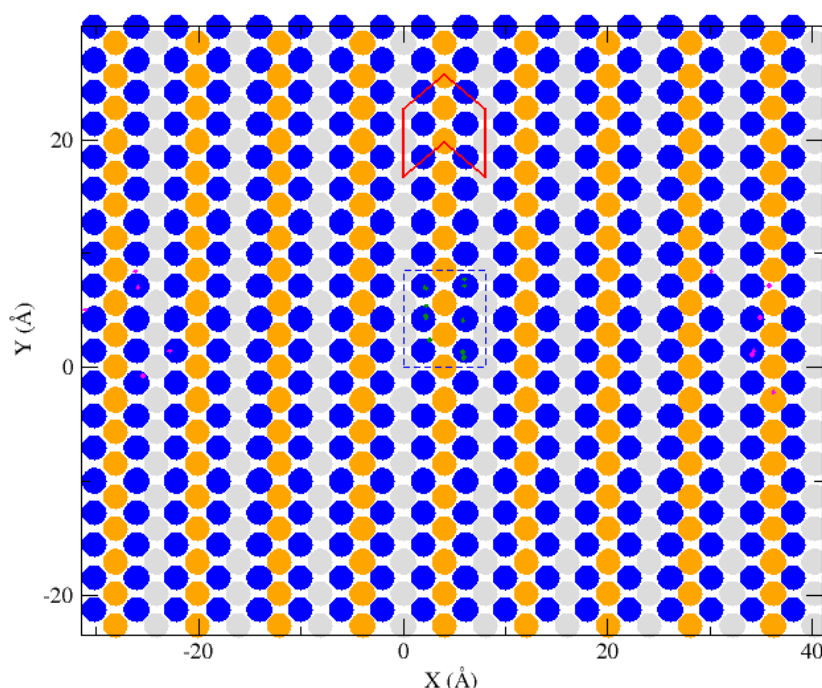


Figura 5.5.1 Esquema de moléculas CH₄ *adsorbidas molecularmente* para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

A diferencia del mismo grafico para la energía 0,4 eV, puede notarse que hay significativamente menos configuraciones. Esto proviene de que a mayor energía las moléculas llegan con más energía a la superficie por lo que rebotan o se reflejan más rápidamente, lo cual podrá verse en gráficos más adelante. Entonces, las trayectorias de las dinámicas pueden clasificarse como *reflexión* en un tiempo menor, lo que lleva a la cantidad de casos de *adsorción molecular* a ser menor. También es de notar que a pesar de haber pocas trayectorias estas se encuentran en la misma zona, sobre los átomos *Facet*, por lo que el comportamiento sigue siendo similar.

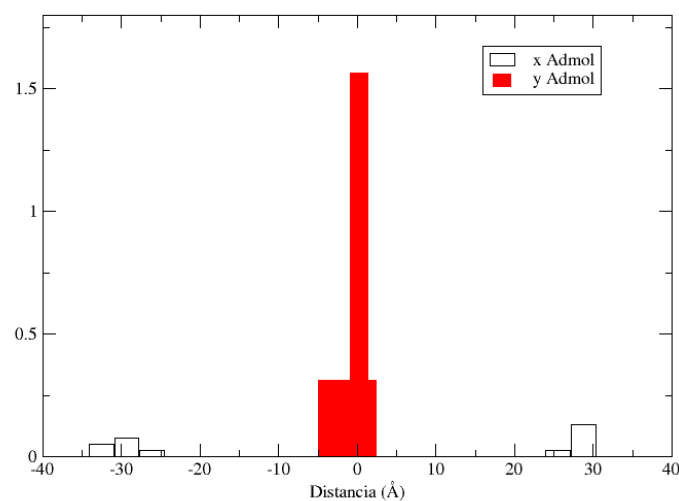


Figura 5.5.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH_4 en el caso *adsorción molecular* a energía $E_i=1,4$ eV en el primer estado vibracional excitado de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

A pesar de la menor cantidad de datos, si comparamos con el histograma realizado para 0,4 eV de energía, puede notarse un aumento en la distancia promedio x recorrida por parte de las moléculas. Pensamos que esto es gracias a que a mayor energía la molécula rebota más “fuerte” por lo que sale con una mayor componente en el eje x , lo que la hace viajar más lejos.

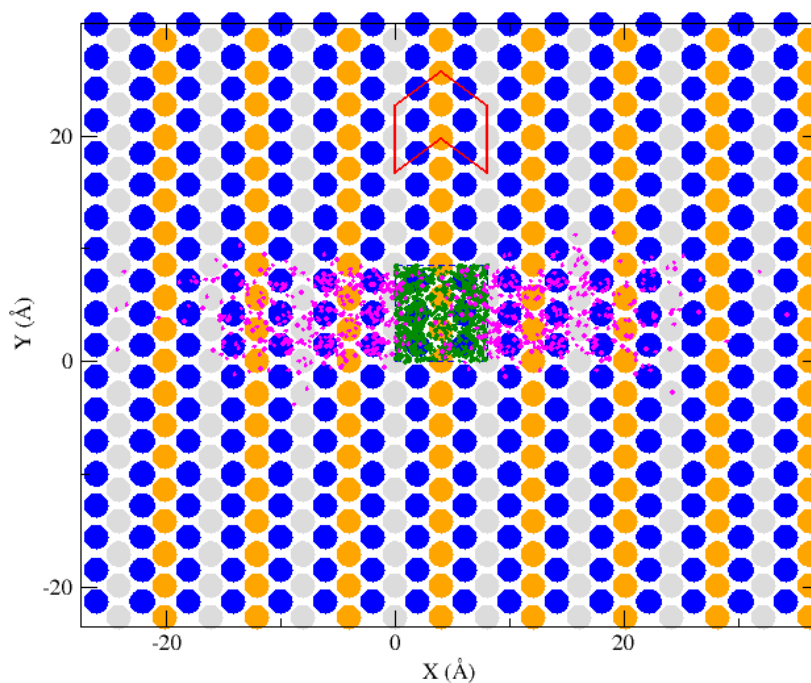


Figura 5.5.3. Esquema de moléculas CH_4 *reflejadas* para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Análogamente al caso de energía $E_i=0,4$ eV, el comportamiento resulta similar, moléculas rebotando de la superficie y viajando una distancia promedio mayor en x que en y . Además, podemos ver una distribución uniforme de los puntos de partida (en color verde), lo que denota que no hay una zona en la superficie de preferencia para que se den los casos catalogados como *reflexión*.

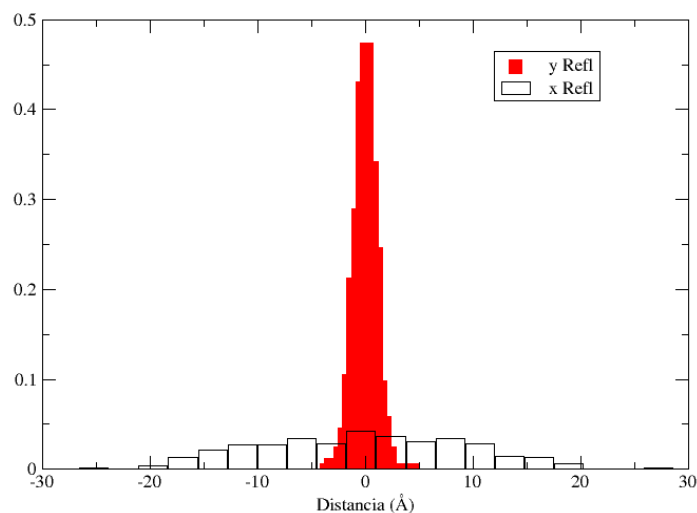


Figura 5.5.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CH_4 en el caso *reflexión*, para energía $E_i=1,4$ eV en el primer estado vibracional (modo normal) excitado de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

Nótese en la figura anterior la preferencia notable del movimiento en el eje x por parte de las moléculas en el caso de *reflexión* lo cual es cualitativamente similar al comportamiento en los casos de *adsorción molecular*. Esta preferencia de movimiento en el eje x por parte de las moléculas en las DM es algo recurrente a lo largo del trabajo.

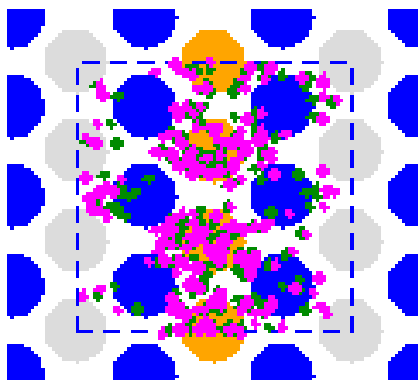


Figura 5.5.5 Esquema de moléculas CH_4 en el caso *adsorción disociativa (o sticking)* para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. En esta zona de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Puede notarse que, al aumentar la energía, los sitios sobre los cuales se realiza el proceso de *adsorción disociativa* son más diversos, encontrando casos sobre los átomos *Facet*(azul) y *Valley*(gris) de la superficie, pero manteniéndose en mayoría la disociación sobre los átomos *Ridge*(amarillo).

Tiempos y valores de Z involucrados

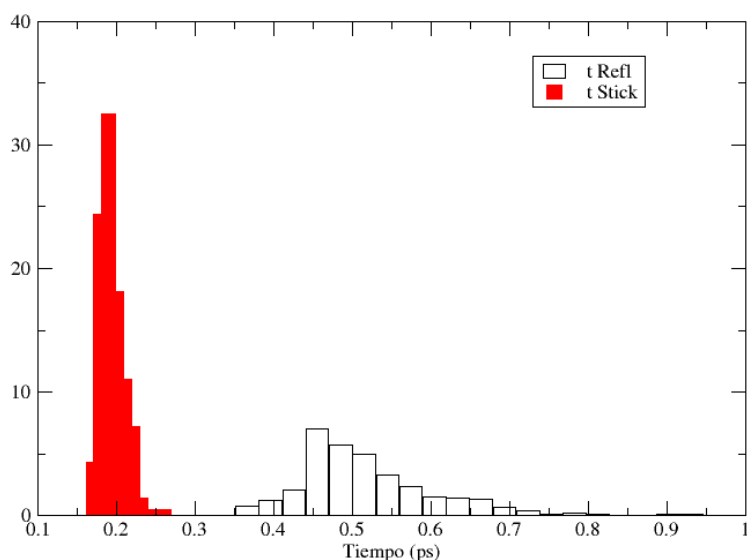


Figura 5.5.6. Histograma de los tiempos de *adsorción disociativa o sticking* y *reflexión* para la molécula CH_4 a energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.

Mirando la Figura 5.5.6 puede notarse que los tiempos para los casos de *sticking* varían entre 0,16 y 0,27 ps, mientras que para la *reflexión* estos se encuentran en valores entre 0,35 y 1 ps. Esto nos da a entender que el proceso de *adsorción disociativa(sticking)* se da para un rango de tiempo determinado, el cual una vez transcurrido las moléculas no entrarían más en la clasificación recién mencionada. Mientras que para la reflexión los tiempos no parecen tener un límite superior, lo que da a pensar que luego del menor tiempo de *reflexión*, esta puede seguir dándose a lo largo de toda la dinámica.

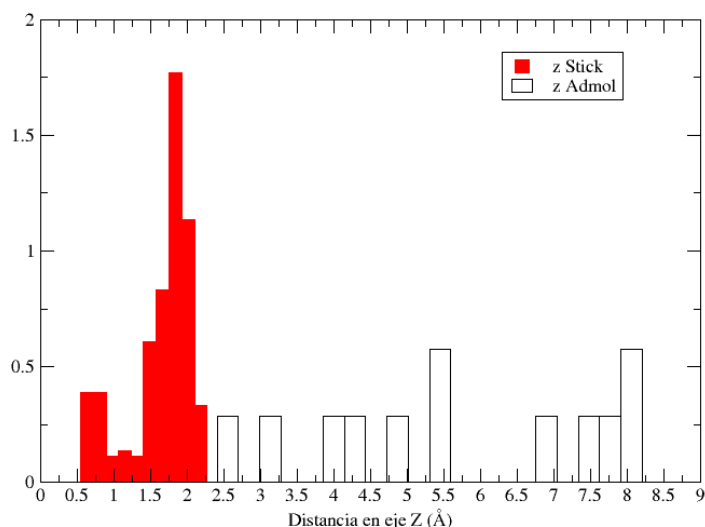


Figura 5.5.7. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de *adsorción molecular* (en negro) y *adsorción disociativa* (en rojo) para la molécula CH_4 a energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.

Cuando se da la adsorción de una molécula a la superficie por ruptura de uno de sus enlaces (*sticking*), esta queda pegada a la misma por lo que el z del centro de masa resulta menor a las demás clasificaciones de dinámica molecular. Ahora, para el caso de *adsorción molecular* no tenemos ninguna restricción impuesta desde z por lo que puede tomar cualquier valor mayor al máximo de las mencionadas anteriormente. Puede notarse una cantidad creciente acercándonos al z del punto de partida (9 \AA) y analizando los tiempos de interacción, da a pensar que las trayectorias clasificadas como *adsorción molecular* si fuesen integradas en un tiempo más largo terminarían en el caso de *reflexión*.

5.6. Características del sistema CH_4 en primer estado vibracional excitado barriendo el rango de energías de incidencia de 0,2-1,4 eV

Aquí compararemos los tiempos característicos del sistema, tanto así como las zonas en las que se dan los eventos de *adsorción disociativa* o *sticking* para distintas energías.

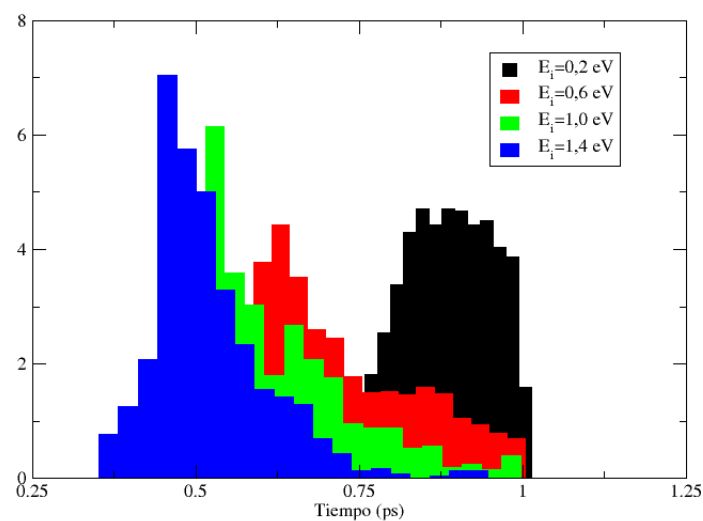


Figura 5.6.1. Histograma de los *tiempos de reflexión* para la molécula CH₄ a las energías E_i = 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.

Observando la Figura 5.6.1 podemos notar una disminución en los tiempos promedios de *reflexión* a medida que aumenta la energía, lo cual era de esperarse ya que al estudiar trayectorias de mayor energía lo que estamos haciendo es largar moléculas de CH₄ con una mayor velocidad en dirección a la superficie de platino del sistema.

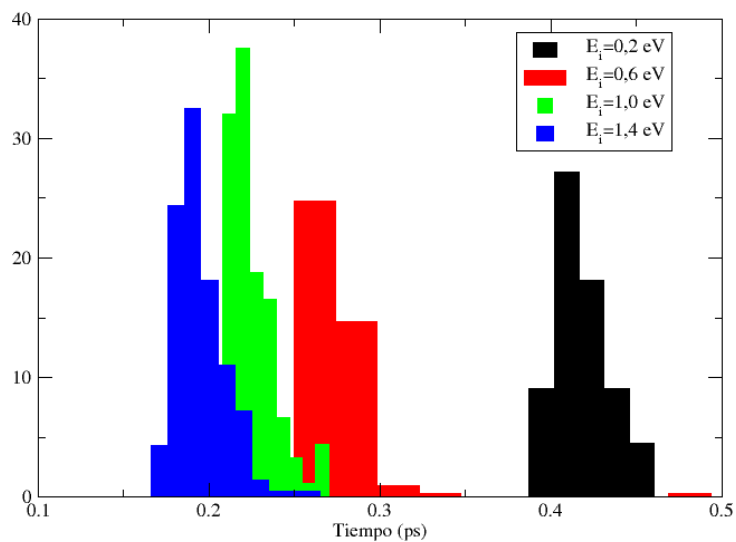


Figura 5.6.2. Histograma de los *tiempos de adsorción disociativa o sticking* para la molécula CH₄ a valores de energía de incidencia de 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.

La gráfica anterior muestra un decrecimiento del valor de tiempo de *sticking* a medida que aumenta la energía. Nuevamente esto viene dado al incidir las moléculas de CH₄ con una mayor velocidad hacia la superficie y por lo tanto llegando antes que los casos de energía inferior.

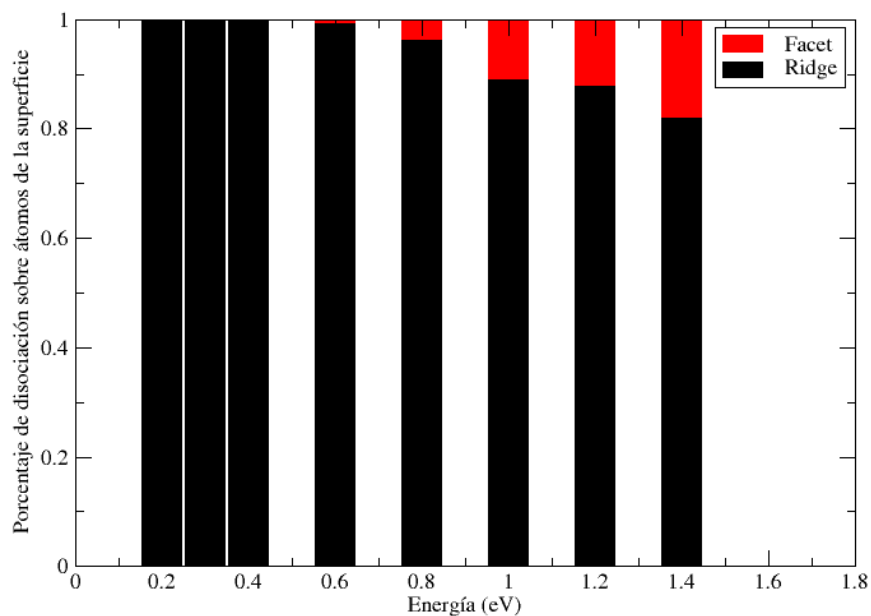


Figura 5.6.3. Porcentaje de moléculas CH₄ en su primer estado vibracional excitado que se disociaron sobre cada tipo de átomo de la superficie para las distintas energías de incidencia calculadas.

Puede notarse en la figura anterior que con el aumento de la energía comienzan a verse disociaciones sobre átomos denominados *Facet*, representando casi un 20% de los casos al trabajar con la energía más alta de la gráfica.

5.7. CHD₃ a energía $E_i=0,6$ eV en estado vibracional fundamental

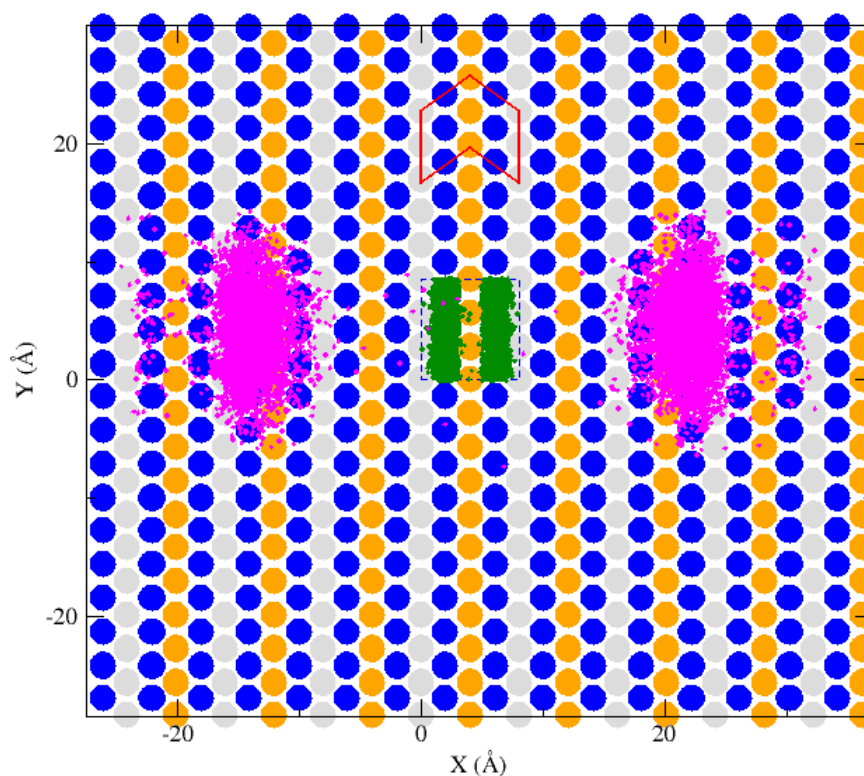


Figura 5.7.1. Esquema de moléculas CHD₃ *adsorbidas molecularmente* para energía $E_i=0,6$ eV en su estado vibracional fundamental. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

La Figura 5.7.1 muestra que hay una preferencia por parte de las moléculas que caen sobre las cercanías de las laderas o átomos *Facet* para moverse mayormente en las direcciones de x que en las de y . Esto mismo puede notarse en la Figura 5.7.2

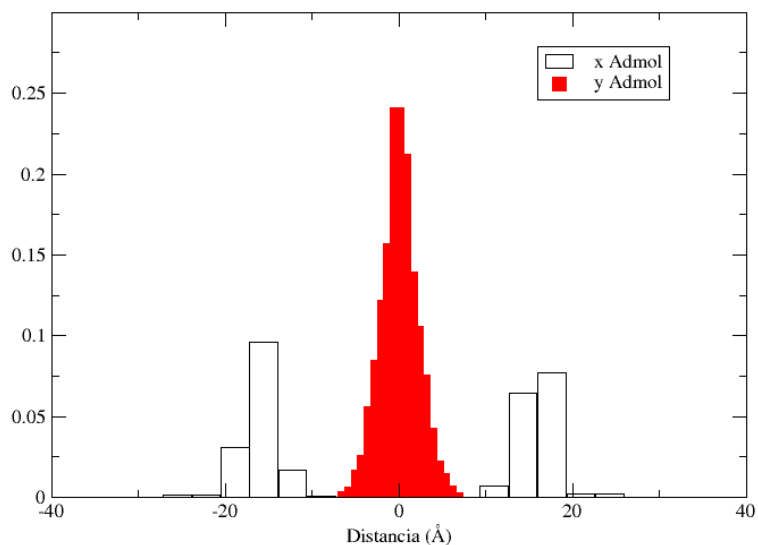


Figura 5.7.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD_3 en el caso *adsorción molecular* a energía $E_i=0,6$ eV en estado vibracional fundamental de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

Analicemos ahora que sucede si vemos el caso de *reflexión*. En la Figura 5.7.3 se nota un comportamiento similar al anterior, pero con un desplazamiento menor en ambos ejes. Puede notarse también una distribución de los puntos iniciales relativamente uniforme salvo sobre los átomos *Facet*.

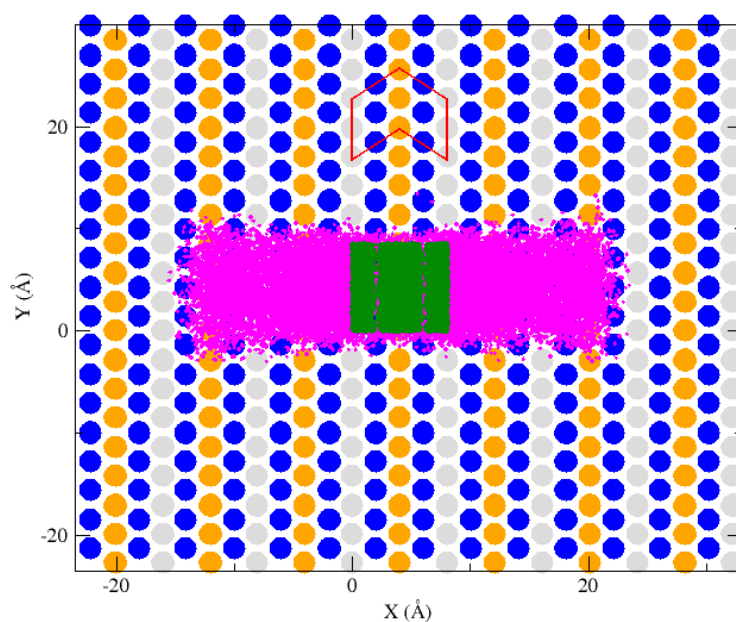


Figura 5.7.3. Esquema de moléculas CHD_3 *reflejadas* para energía $E_i=0,6$ eV en su estado vibracional fundamental. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

En la Figura 5.7.3 nos encontramos con que para el caso de la *reflexión* también las moléculas se mueven más en el eje x que en el y . Pero comparando con el caso de *adsorción molecular*, aquí las moléculas recorren menos distancias en el eje x y parecen darse estos casos de *reflexión* cuando la molécula impacta sobre la superficie en zonas distintas a los de los átomos *Facet* (átomos en la ladera de la superficie, en color azul, en la Figura 5.7.3).

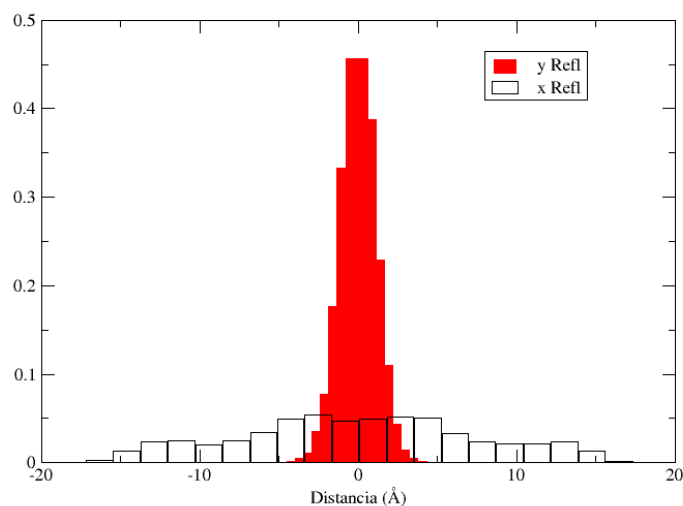


Figura 5.7.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD₃ en el caso *reflexión*, para energía $E_i=0,6$ eV en el estado vibracional fundamental de la molécula para las trayectorias de dinámica molecular.

Si ahora miramos la Figura 5.7.5, podemos notar que para el caso de *adsorción disociativa o sticking*, las moléculas quedan pegadas a la superficie en zonas muy cercanas a su posición inicial (en x e y) y también que suceden estos casos mayormente sobre los átomos *Ridge*.

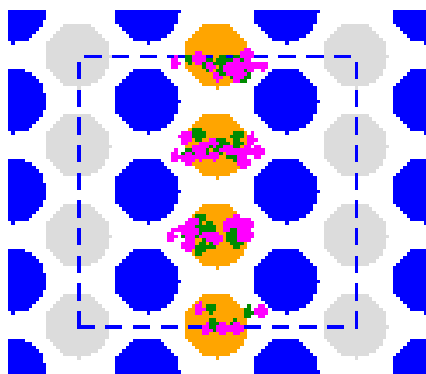


Figura 5.7.5. Esquema de moléculas CHD₃ en el caso *adsorción disociativa (o sticking)* para energía $E_i=0,6$ eV en su estado vibracional fundamental. En esta zona de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Puede notarse en la figura anterior que la gran mayoría de los casos de *sticking* se dan sobre los átomos denominados como *Ridge* y no muy lejos del punto de partida de cada caso.

Tiempos y valores de Z involucrados

A la hora de realizar DM, las cuales son calculadas para un tiempo de 1ps, nos encontramos que los tiempos en los cuales suceden distintos procesos interatómicos son distintos. El caso de *adsorción molecular* es el que se cataloga cuando la molécula en cuestión no quedo pegada a la superficie ni paso en la dirección z su punto de partida, por lo que su tiempo se considera de 1ps por ser el límite de integración. Para los casos de *reflexión* y *sticking*, los tiempos de los mismos pueden ser distintos e ir variando según las energías, por lo que comencemos analizando para una energía de 0,6 eV que es lo que sucede.

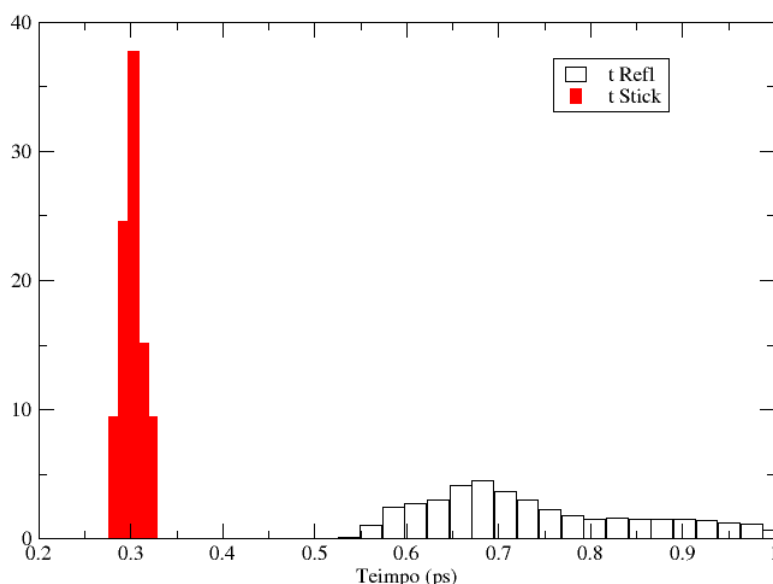


Figura 5.7.6. Histograma de los tiempos de *adsorción disociativa o sticking* y *reflexión* para la molécula CHD_3 a energía $E_i=0,6$ eV en su estado vibracional fundamental.

La Figura 5.7.6 muestra que los tiempos para los casos de *sticking* varían entre 0,27 y 0,33 ps, mientras que para la *reflexión* estos se encuentran en valores entre 0,54 y 1 ps. Esto nos da a entender que el proceso de *adsorción disociativa(sticking)* se da para un rango de tiempo determinado, el cual una vez transcurrido las moléculas no entrarían más en la clasificación recién mencionada. Mientras que para la reflexión los tiempos no parecen tener un límite superior, lo que da a pensar que luego del menor tiempo de *reflexión*, esta puede seguir dándose a lo largo de toda la dinámica.

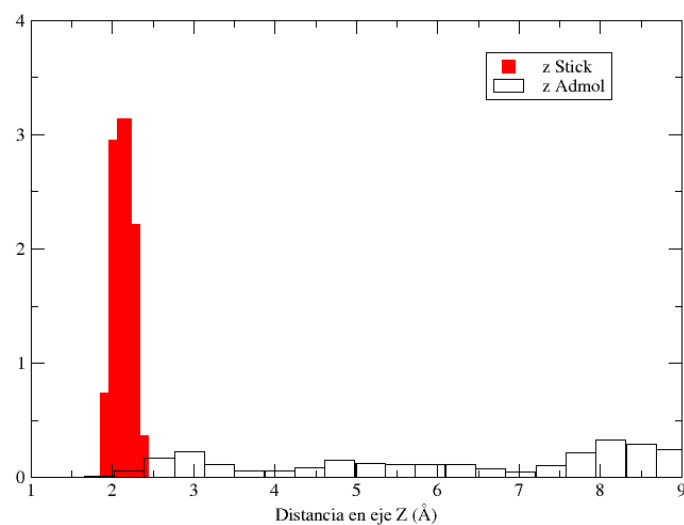


Figura 5.7.7. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de *adsorción molecular* (en negro) y *adsorción disociativa* (en rojo) para la molécula CHD₃ a energía $E_i=0,6$ eV en su estado vibracional fundamental.

La Figura 5.7.7 muestra que los valores de z para el caso de *adsorción molecular* varían en un amplio rango desde 1,85 hasta 9 Å, lo cual a uno lo tentaría a pensar que, si dejáramos correr dinámicas moleculares un tiempo más largo, podríamos llegar a tener más casos de *adsorción disociativa o sticking* por el hecho de estar algunas moléculas de *adsorción molecular* a valores similares de z . Pero esto no es así, ya que si miramos la Figura 5.7.6, vemos que los casos de *adsorción disociativa* suceden para un lapso acotado de tiempo y luego cesan, lo que lleva a pensar que si alargáramos el tiempo de integración, las moléculas que no se adhirieron a la superficie en este dado lapso de tiempo terminarían siendo reflejadas de la misma ref. [4].

5.8. CHD₃ a energía $E_i=1,4$ eV en estado vibracional fundamental

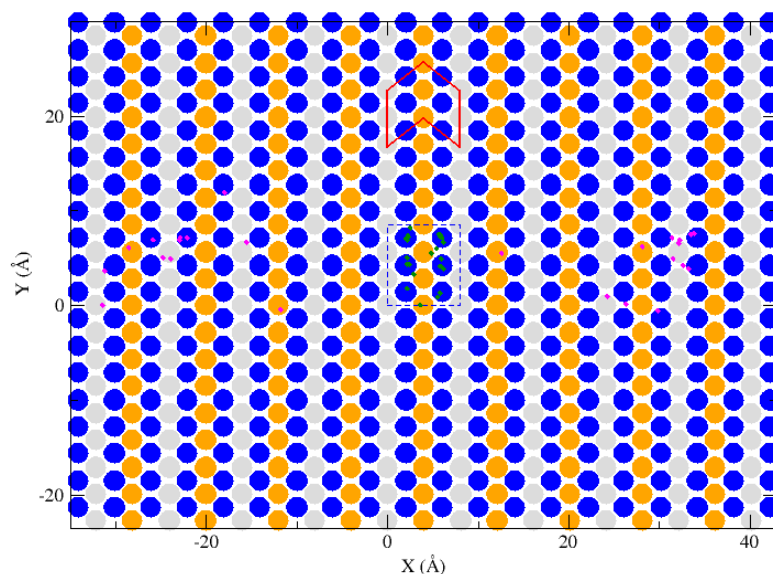


Figura 5.8.1. Esquema de moléculas CHD₃ *adsorbidas molecularmente* para energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

A diferencia del mismo gráfico para la energía 0,6 eV, puede notarse que hay significativamente menos configuraciones. Esto proviene de que a mayor energía de incidencia las moléculas llegan con más velocidad a la superficie por lo que rebotan o se reflejan más rápidamente, lo cual podrá verse en gráficos más adelante. Entonces, las trayectorias de las dinámicas pueden clasificarse como *reflexión* en un tiempo menor, lo que lleva a la cantidad de casos de *adsorción molecular* a ser menor. También es de notar que a pesar de haber pocas trayectorias estas se encuentran en la misma zona, sobre los átomos *Facet*, por lo que el comportamiento sigue siendo similar.

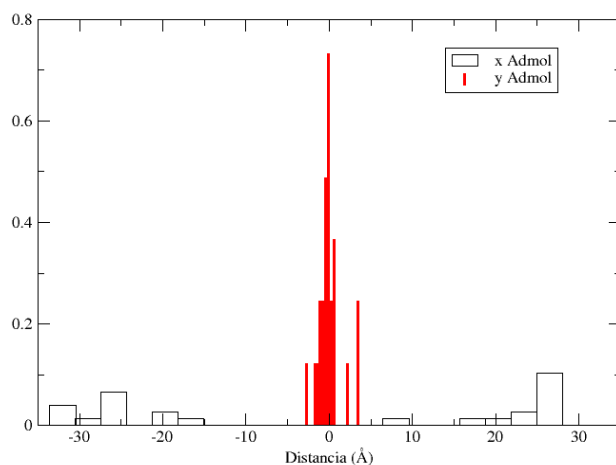


Figura 5.8.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD₃ en el caso *adsorción molecular* a energía $E_i=1,4$ eV en estado vibracional fundamental de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

A pesar de la menor cantidad de datos, si comparamos con el histograma realizado para 0,6 eV de energía, puede notarse un aumento en la distancia promedio x recorrida por parte de las moléculas. Pensamos que esto es gracias a que a mayor energía la molécula rebota más “fuerte” por lo que sale con una mayor componente en el eje x , lo que la hace viajar más lejos.

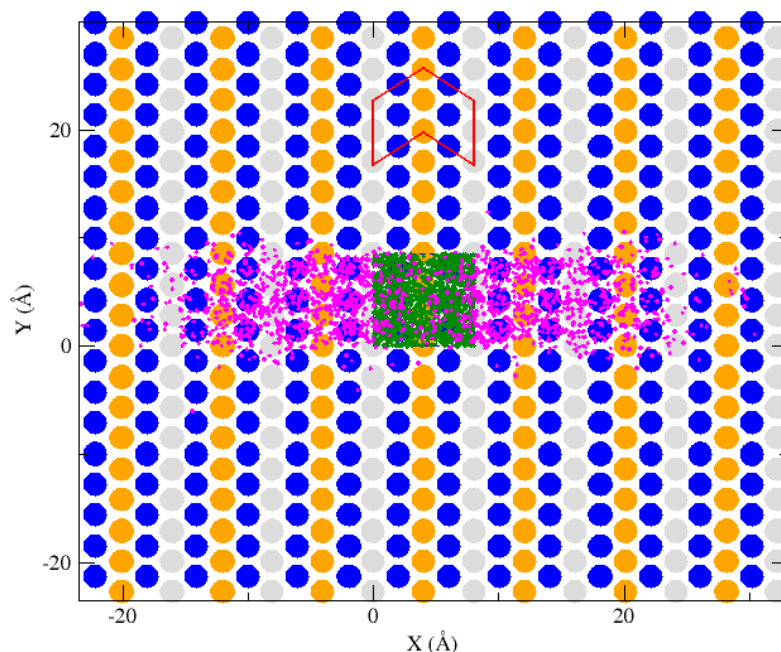


Figura 5.8.3. Esquema de moléculas CHD_3 *reflejadas* para energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Análogamente al caso de energía $E_i=0,4$ eV, el comportamiento resulta similar, moléculas rebotando de la superficie y viajando una distancia promedio mayor en x que en y . Además, podemos ver una distribución uniforme de los puntos de partida (en color verde), lo que denota que no hay una zona en la superficie de preferencia para que se den los casos catalogados como *reflexión*.

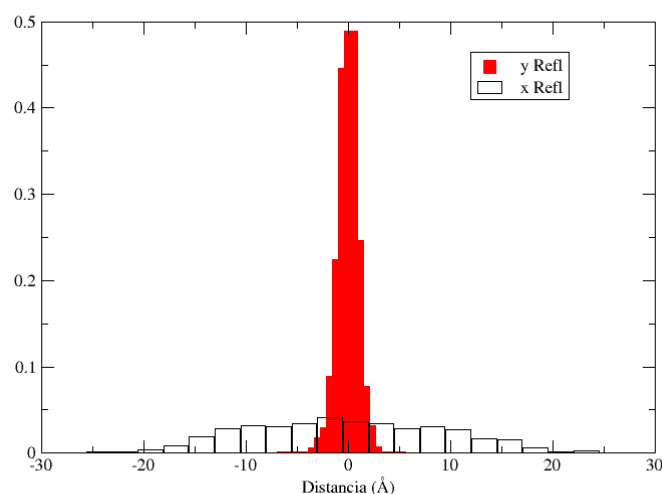


Figura 5.8.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD_3 en el caso *reflexión*, para energía $E_i=1,4$ eV en el estado vibracional fundamental de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

Nótese en la figura anterior la preferencia notable del movimiento en el eje x por parte de las moléculas en el caso de *reflexión* lo cual es cualitativamente similar al comportamiento en los casos de *adsorción molecular*. Esta preferencia de movimiento en el eje x por parte de las moléculas en las DM es algo recurrente a lo largo del trabajo.

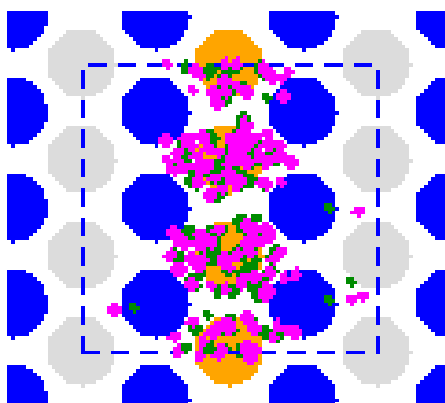


Figura 5.8.5. Esquema de moléculas CHD_3 en el caso *adsorción disociativa* (o *sticking*) para energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental. En esta zona de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Puede notarse que, al aumentar la energía, los sitios sobre los cuales se realiza el proceso de *adsorción disociativa* son más diversos, encontrando casos sobre los átomos *Facet*(azul) y *Valley*(gris) de la superficie, pero manteniéndose en mayoría la disociación sobre los átomos *Ridge*(amarillo).

Tiempos y valores de Z involucrados

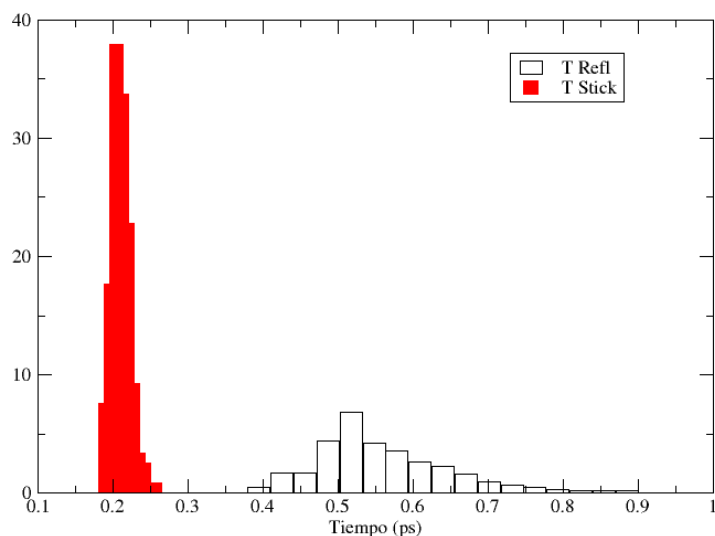


Figura 5.8.6. Histograma de los tiempos de *adsorción disociativa o sticking* y *reflexión* para la molécula CHD_3 a energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.

La Figura 5.8.6 muestra que los tiempos para los casos de *sticking* varían entre 0,18 y 0,26 ps, mientras que para la *reflexión* estos se encuentran en valores entre 0,37 y 1 ps. Esto nos da a entender que el proceso de *adsorción disociativa (sticking)* se da para un rango de tiempo determinado, el cual una vez transcurrido las moléculas no entrarían más en la clasificación recién mencionada. Mientras que para la reflexión los tiempos no parecen tener un límite superior, lo que da a pensar que luego del menor tiempo de *reflexión*, esta puede seguir dándose a lo largo de toda la dinámica.

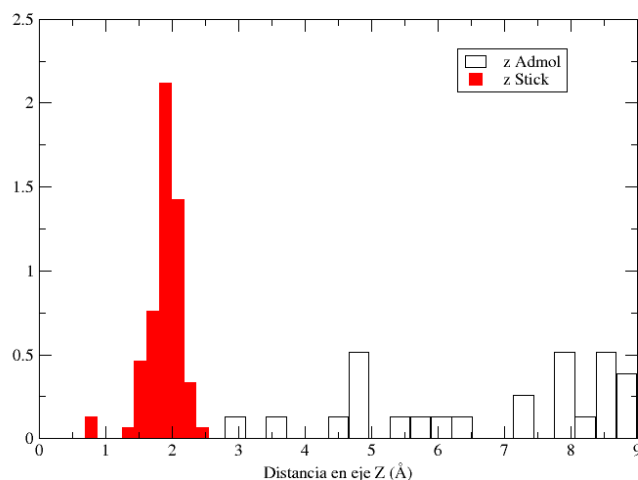


Figura 5.8.7. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de *adsorción molecular* (en negro) y *adsorción disociativa* (en rojo) para la molécula CHD_3 a energía $E_i=1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.

Cuando se da la adsorción de una molécula a la superficie por ruptura de uno de sus enlaces (*adsorción disociativa o sticking*), esta queda pegada a la misma por lo que el z del centro de masa resulta menor a las demás clasificaciones de dinámica molecular. Ahora, para el caso de *adsorción molecular* no tenemos ninguna restricción impuesta desde z , por lo que puede tomar cualquier valor mayor al máximo de las mencionadas anteriormente. Puede notarse una cantidad creciente de configuraciones acercándonos al z del punto de partida (9 Å). Analizando los tiempos de interacción, da a pensar que las trayectorias clasificadas como *adsorción molecular* si fuesen integradas en un tiempo más largo terminarían en el caso de *reflexión*.

5.9. Características del sistema CHD₃ en estado vibracional fundamental barriendo el rango de energías de incidencia de 0,6-1,4 eV

Aquí compararemos los tiempos característicos del sistema, tanto así como las zonas en las que se dan los eventos de *sticking* para distintas energías.

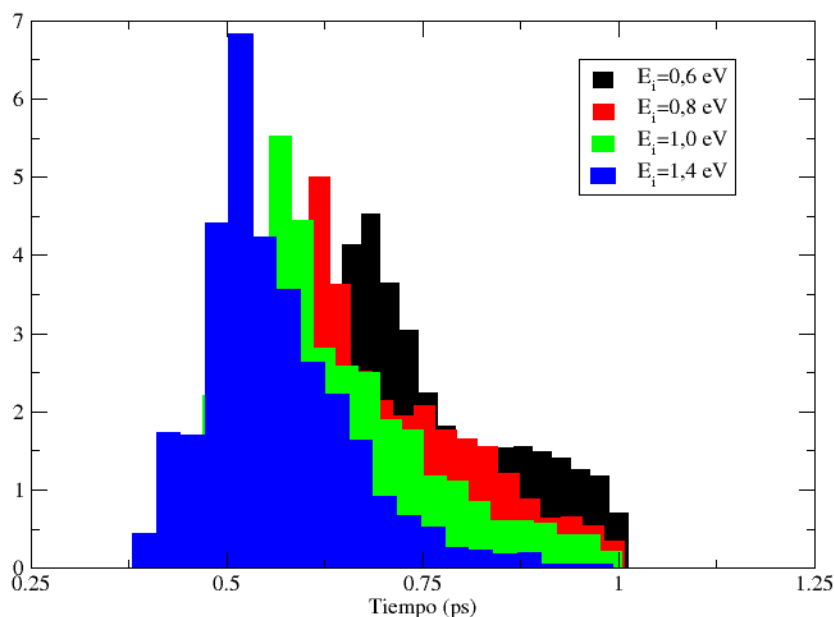


Figura 5.9.1. Histograma de los *tiempos de reflexión* para la molécula CHD₃ a las energías $E_i= 0,6; 1,0$ y $1,4$ eV en su estado vibracional fundamental.

La Figura 5.9.1 muestra una disminución en los tiempos promedios de *reflexión* a medida que aumenta la energía, lo cual era de esperarse ya que al estudiar trayectorias de mayor energía lo que estamos haciendo es largar moléculas de CHD₃ con una mayor velocidad en dirección a la superficie de platino del sistema.

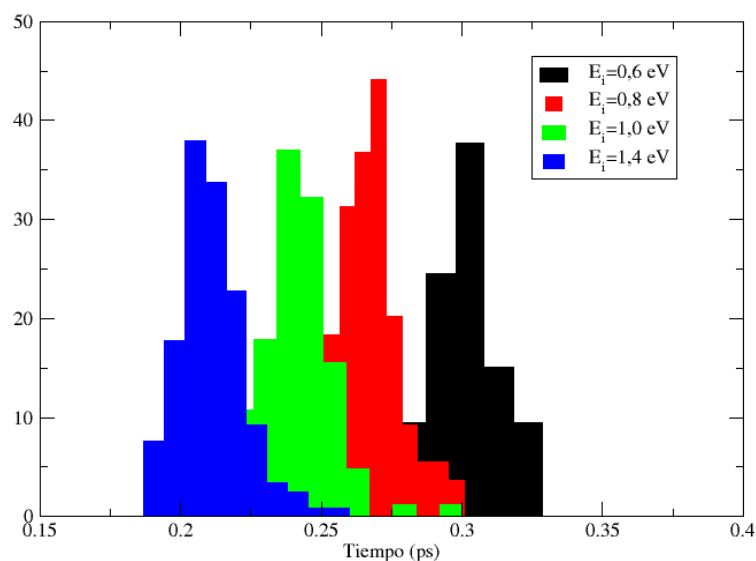


Figura 5.9.2. Histograma de los *tiempos de adsorción disociativa o sticking* para la molécula CHD₃ a valores de energía de incidencia de 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su estado vibracional fundamental.

En la gráfica anterior puede notarse un decrecimiento del valor de tiempo de *sticking* a medida que aumenta la energía. Nuevamente esto viene dado al incidir las moléculas de CHD₃ con una mayor velocidad hacia la superficie y por lo tanto llegando antes que los casos de energía inferior.

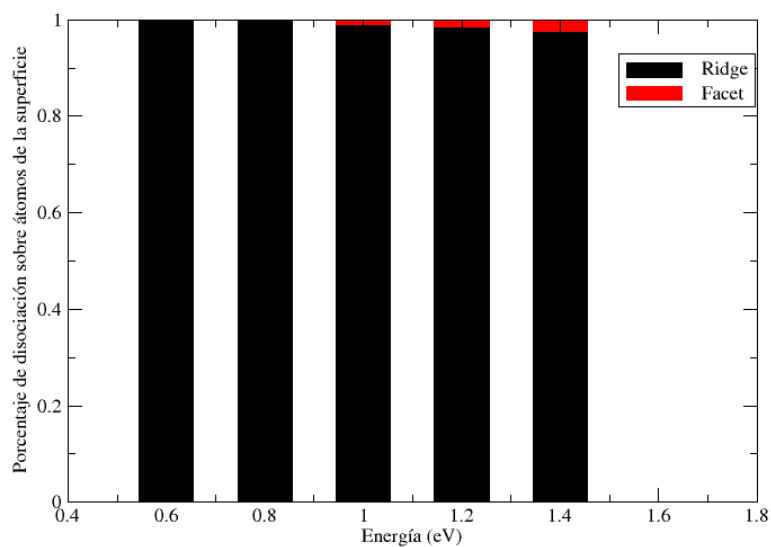


Figura 5.9.3. Porcentaje de moléculas CHD₃ en estado vibracional fundamental que se disociaron sobre cada tipo de átomo de la superficie para las distintas energías de incidencia calculadas.

Mirando la Figura 5.9.3., el aumento de casos de *adsorción disociativa o sticking* sobre los átomos *Facet* de la superficie con la energía comienza a notarse.

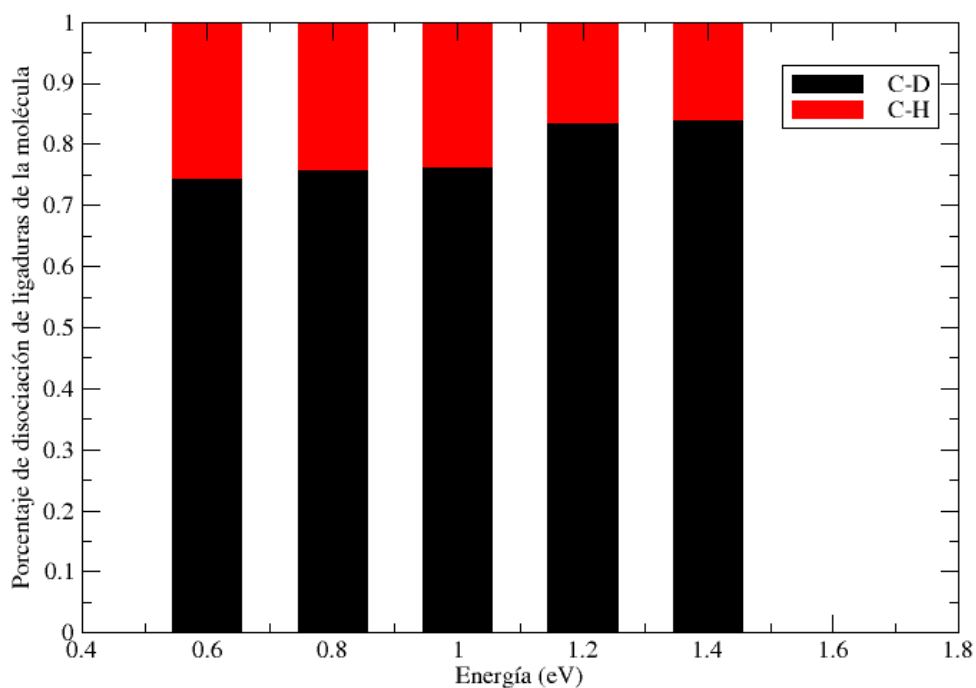


Figura 5.9.4. Porcentaje de tipo de ruptura de ligaduras de la molécula CHD_3 en su estado vibracional fundamental para distintas energías de incidencia. Aquí puede verse en que porcentajes las ligaduras de este caso se rompieron a la hora de suceder la *adsorción disociativa*.

La Figura 5.9.4. muestra una proporción aproximada de 75% de ligaduras C-D y un 25% de C-H que se rompen para todas las energías de incidencia exploradas.

5.10. CHD_3 a energía $E_i=0,4$ eV en primer estado vibracional excitado

Llamamos primer estado vibracional excitado de una molécula a la excitación del primer modo normal de CHD_3 en este caso. Lo que genera la excitación de este modo es un acercamiento y

alejamiento coordinado por parte de los átomos C y H de la ligadura C-H. En el primer estado vibracional excitado para CHD_3 , el átomo de H se encuentra en un movimiento mayor en referencia los restantes átomos de D, como puede verse en la siguiente figura:

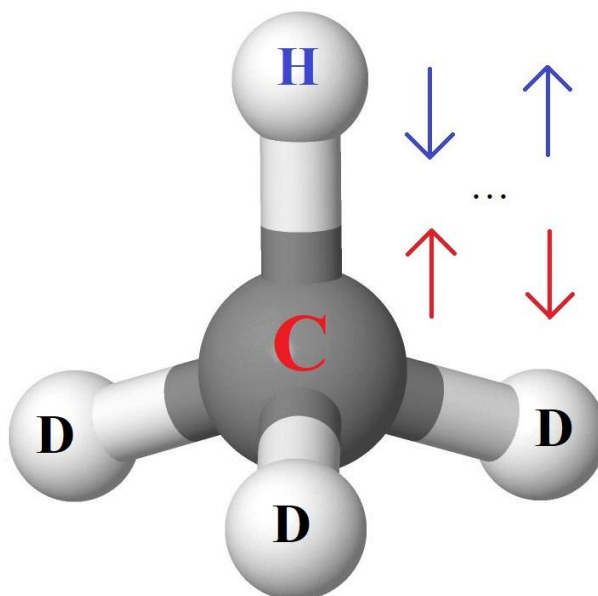


Figura 5.10.1. Esquema del movimiento de la molécula CHD_3 en su primer estado vibracional excitado. En este modo normal excitado los átomos de la ligadura C-H (en rojo y azul respectivamente) se van acercando y alejando al mismo tiempo en referencia al punto medio de la ligadura y el resto de los átomos D (en negro) permanecen en su posición.

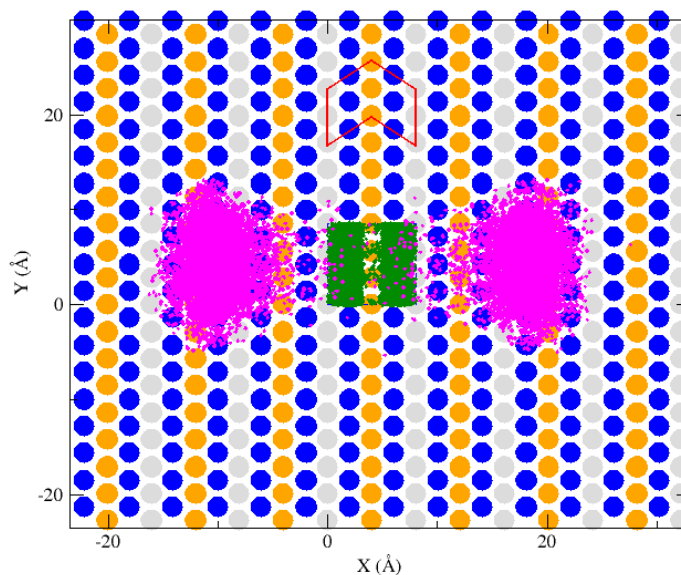


Figura 5.10.2. Esquema de moléculas CHD_3 *adsorbidas molecularmente* para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

La figura anterior muestra que hay una predisposición por parte de las moléculas a ser *adsorbidas molecularmente* al caer en zonas preferentemente distintas a la de los átomos *Ridge*(amarillos), pero esta preferencia no es totalmente restrictiva.

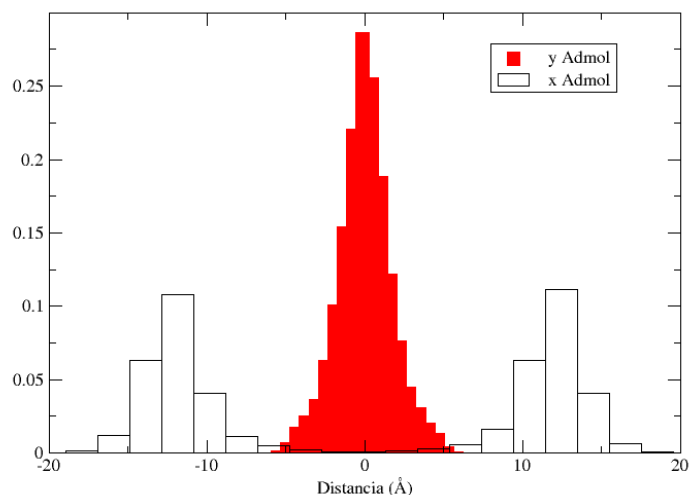


Figura 5.10.3. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD_3 en el caso *adsorción molecular* a energía $E_i=0,4$ eV en el primer estado vibracional excitado de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

Analicemos ahora que sucede si vemos el caso de *reflexión*. En la Figura 5.10.4 se nota un comportamiento similar al anterior, pero con un desplazamiento menor en ambos ejes. Puede notarse también una distribución de los puntos iniciales relativamente uniforme salvo sobre los átomos *Facet*.

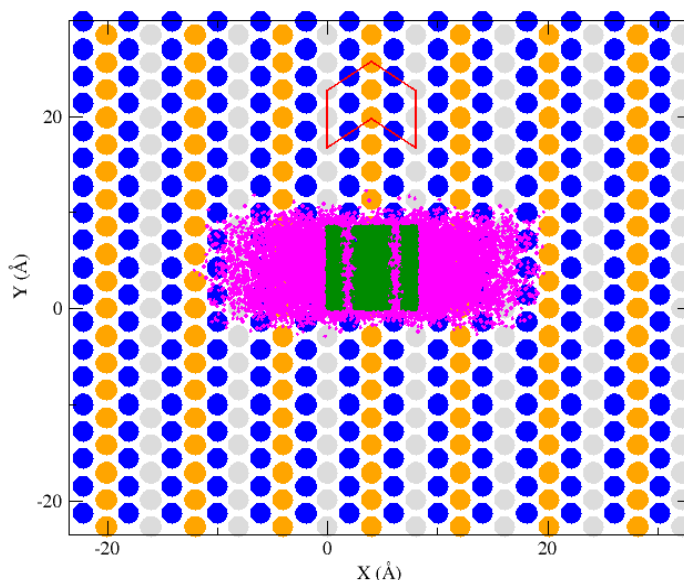


Figura 5.10.4. Esquema de moléculas CHD_3 *reflejadas* para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

En la Figura 5.10.5 nos encontramos con que para el caso de la *reflexión* también las moléculas se mueven más en el eje x que en el y . Pero comparando con el caso de *adsorción molecular*, aquí las moléculas recorren menos distancias en el eje x y parecen darse estos casos de *reflexión* cuando la molécula impacta sobre la superficie en zonas distintas a donde se ubican los átomos *Facet* (átomos en la ladera de la superficie, en color azul, en la Figura 5.10.4).

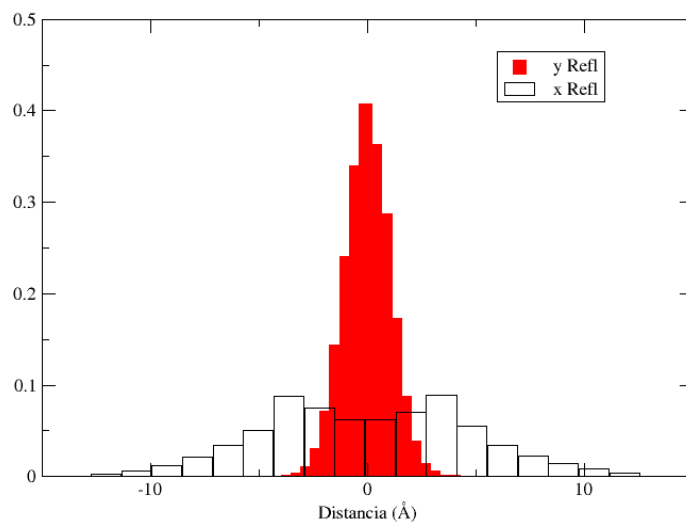


Figura 5.10.5. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD_3 en el caso *reflexión*, para energía $E_i=0,4$ eV en el primer estado vibracional (modo normal) excitado de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

La Figura 5.10.6, muestra que para el caso de *sticking*, las moléculas quedan pegadas a la superficie en zonas muy cercanas a su posición inicial (en x e y) y también que suceden estos casos mayormente sobre los átomos *Ridge*.

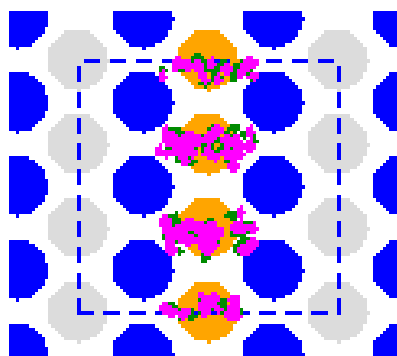


Figura 5.10.6. Esquema de moléculas CHD_3 en el caso *adsorción disociativa (o sticking)* para energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. En esta zona de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Puede notarse en la figura anterior que la gran mayoría de los casos de *sticking* se dan sobre los átomos denominados como *Ridge* y no muy lejos del punto de partida de cada caso.

Tiempos y valores de Z involucrados

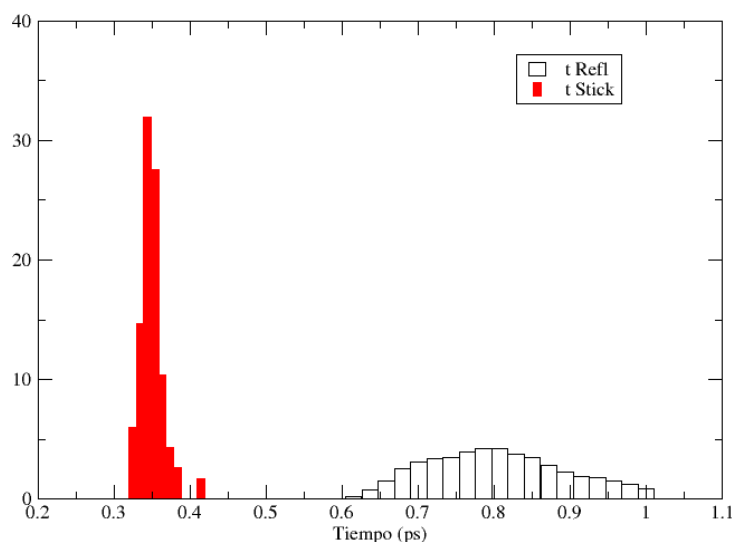


Figura 5.10.7. Histograma de los tiempos de *sticking* y *reflexión* para la molécula CHD_3 a energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.

La Figura 5.10.6 muestra que los tiempos para los casos de *sticking* varían entre 0,31 y 0,42 ps, mientras que para la *reflexión* estos se encuentran en valores entre 0,61 y 1 ps. Esto nos da a entender que el proceso de *adsorción disociativa*(*sticking*) se da para un rango de tiempo determinado, el cual una vez transcurrido las moléculas no entrarían más en la clasificación recién mencionada. Mientras que para la reflexión los tiempos no parecen tener un límite superior, lo que da a pensar que luego del menor tiempo de *reflexión*, esta puede seguir dándose a lo largo de toda la dinámica.

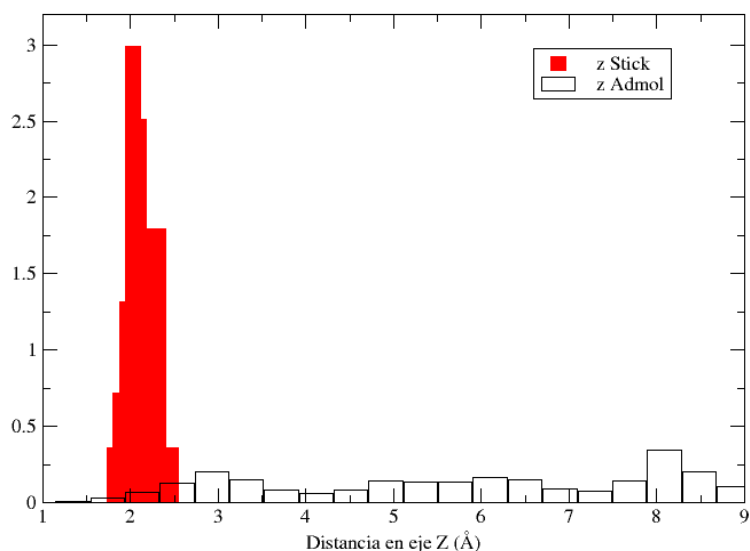


Figura 5.10.8. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de *adsorción molecular* (en negro) y *adsorción disociativa* (en rojo) para la molécula CHD_3 a energía $E_i=0,4$ eV en su primer estado vibracional excitado.

La Figura 5.10.8 muestra que los valores de z para el caso de *adsorción molecular* varían en un amplio rango desde 1,5 hasta 9 Å, lo cual a uno lo tentaría a pensar que, si dejáramos correr dinámicas moleculares un tiempo más largo, podríamos llegar a tener más casos de *sticking* por el hecho de estar algunas moléculas de *adsorción molecular* a valores similares de z . Pero esto no es así, ya que si miramos la Figura 5.10.7, vemos que los casos de *adsorción disociativa* suceden para un lapso acotado de tiempo y luego cesan, lo que lleva a pensar que si alargáramos el tiempo de integración, las moléculas que no se adhirieron a la superficie en este dado lapso de tiempo terminarían siendo reflejadas de la misma.

5.11. CHD₃ a energía $E_i=1,4$ eV en primer estado vibracional excitado

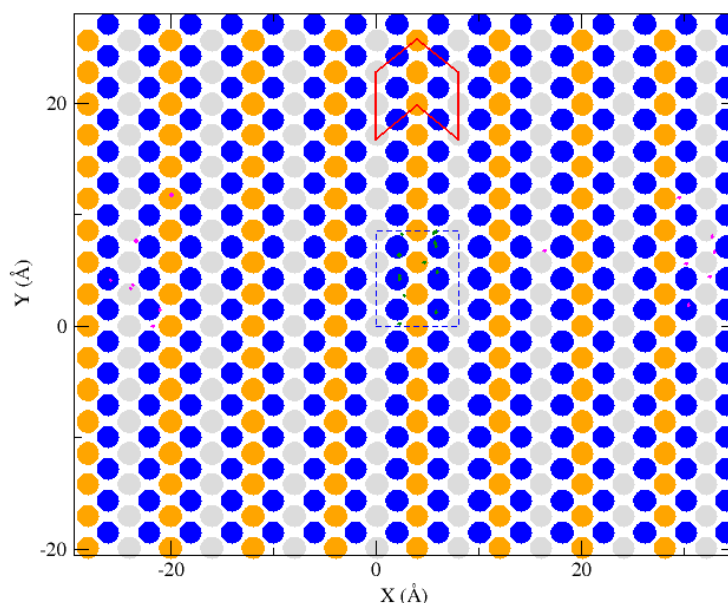


Figura 5.11.1. Esquema de moléculas CHD₃ *adsorbidas molecularmente* para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

A diferencia del mismo gráfico para la energía 0,4 eV, puede notarse que hay significativamente menos configuraciones. Esto proviene de que a mayor energía las moléculas llegan con más energía a la superficie por lo que rebotan o se reflejan más rápidamente, lo cual podrá verse en gráficos más adelante. Entonces, las trayectorias de las dinámicas pueden clasificarse como *reflexión* en un tiempo menor, lo que lleva a la cantidad de casos de *adsorción molecular* a ser menor. También es de notar que a pesar de haber pocas trayectorias estas se encuentran en la misma zona, sobre los átomos *Facet*, por lo que el comportamiento sigue siendo similar.

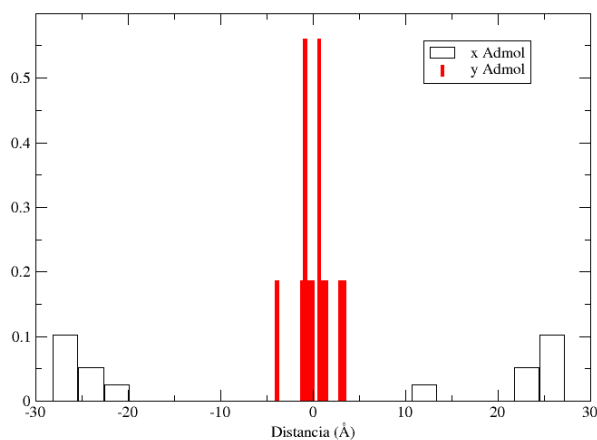


Figura 5.11.2. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD₃ en el caso *adsorción molecular* a energía $E_i=1,4$ eV en el primer estado vibracional excitado de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

A pesar de la menor cantidad de datos, si comparamos con el histograma realizado para 0,4 eV de energía, puede notarse un aumento en la distancia promedio x recorrida por parte de las moléculas. Pensamos que esto es gracias a que a mayor energía la molécula rebota más “fuerte” por lo que sale con una mayor componente en el eje x , lo que la hace viajar más lejos.

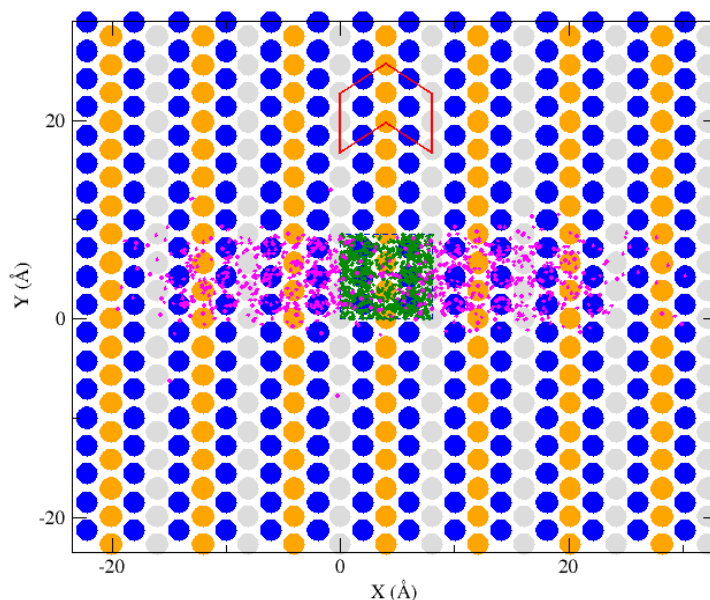


Figura 5.11.3. Esquema de moléculas CHD_3 *reflejadas* para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. El recuadro azul del centro de la figura representa la zona desde la cual se comienzan las trayectorias de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Análogamente al caso de energía $E_i=0,6$ eV, el comportamiento resulta similar, moléculas rebotando de la superficie y viajando una distancia promedio mayor en x que en y . Además, podemos ver una distribución uniforme de los puntos de partida (en color verde), lo que denota que no hay una zona en la superficie de preferencia para que se den los casos catalogados como *reflexión*.

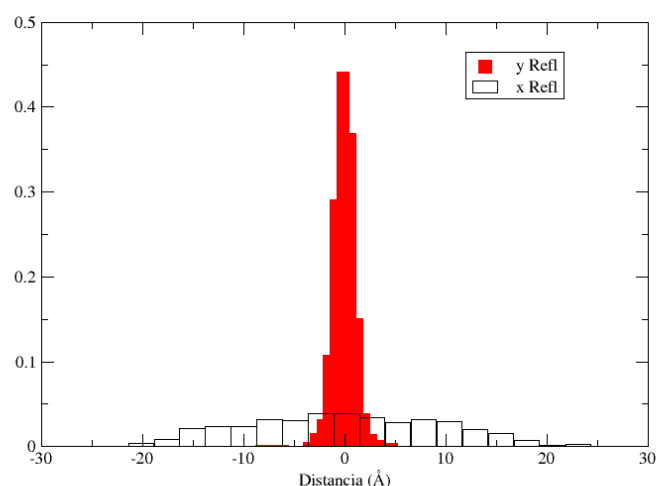


Figura 5.11.4. Histograma de la diferencia entre valores respectivos x e y para CHD_3 en el caso *reflexión*, para energía $E_i=1,4$ eV en el primer estado vibracional (modo normal) excitado de la molécula, para las trayectorias de dinámica molecular.

Nótese en la figura anterior la preferencia notable del movimiento en el eje x por parte de las moléculas en el caso de *reflexión* lo cual es cualitativamente similar al comportamiento en los casos de *adsorción molecular*. Esta preferencia de movimiento en el eje x por parte de las moléculas en las DM es algo recurrente a lo largo del trabajo.

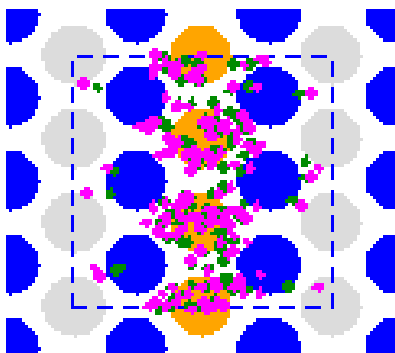


Figura 5.11.5. Esquema de moléculas CHD_3 en el caso *adsorción disociativa (o sticking)* para energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado. En esta zona de dinámica molecular, los puntos verdes representan las posiciones iniciales de las moléculas y los magentas las finales.

Puede notarse que, al aumentar la energía, los sitios sobre los cuales se realiza el proceso de adsorción disociativa son más diversos, encontrando casos sobre los átomos *Facet*(azul) y *Valley*(gris) de la superficie, pero manteniéndose en mayoría la disociación sobre los átomos *Ridge*(amarillo).

Tiempos y valores de Z involucrados

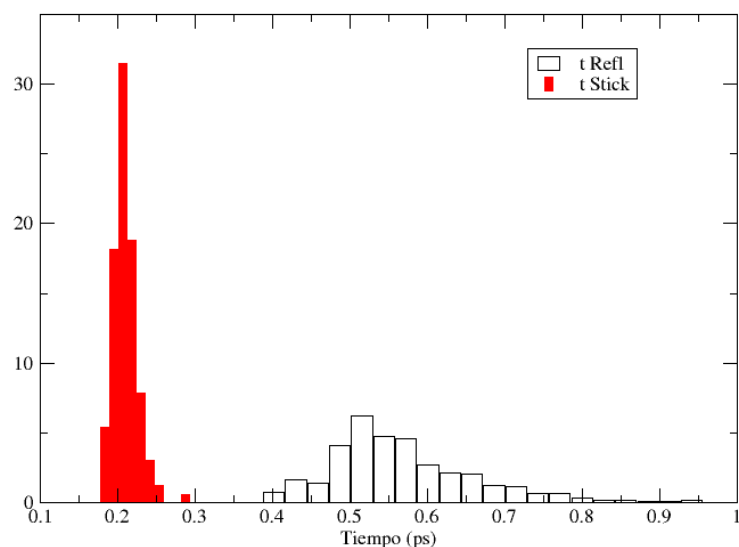


Figura 5.11.6. Histograma de los tiempos de *adsorción disociativa o sticking* y *reflexión* para la molécula CHD_3 a energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.

La Figura 5.11.6 muestra que los tiempos para los casos de *sticking* varían entre 0,17 y 0,29 ps, mientras que para la *reflexión* estos se encuentran en valores entre 0,4 y 1 ps. Esto nos da a entender que el proceso de *adsorción disociativa (sticking)* se da para un rango de tiempo determinado, el cual una vez transcurrido las moléculas no entrarían más en la clasificación recién mencionada. Mientras que para la *reflexión* los tiempos no parecen tener un límite superior, lo que da a pensar que luego del menor tiempo de *reflexión*, esta puede seguir dándose a lo largo de toda la dinámica.

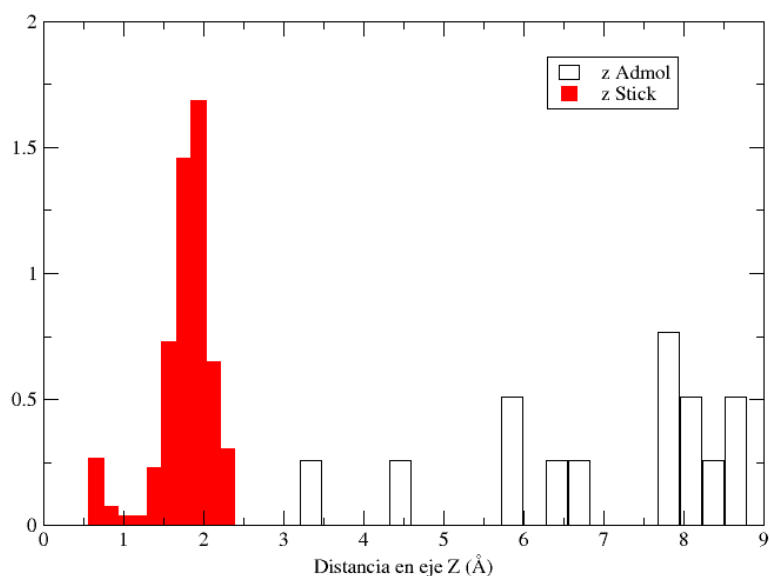


Figura 5.11.7. Histograma de las distancias en el eje z para los casos de *adsorción molecular* (en negro) y *adsorción disociativa* (en rojo) para la molécula CH_4 a energía $E_i=1,4$ eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.

Cuando se da la adsorción de una molécula a la superficie por ruptura de uno de sus enlaces (*adsorción disociativa o sticking*), esta queda pegada a la misma por lo que el z del centro de masa resulta menor a las demás clasificaciones de dinámica molecular. Ahora, para el caso de *adsorción molecular* no tenemos ninguna restricción impuesta desde z , por lo que puede tomar cualquier valor mayor al máximo de las mencionadas anteriormente. Puede notarse una cantidad creciente de configuraciones acercándonos al z del punto de partida (9 Å). Analizando los tiempos de interacción, da a pensar que las trayectorias clasificadas como *adsorción molecular* si fuesen integradas en un tiempo más largo terminarían en el caso de *reflexión*.

5.12. Características del sistema CHD_3 en primer estado vibracional excitado barriendo el rango de energías de incidencia de 0,2-1,4 eV

A continuación, compararemos los tiempos característicos del sistema, tanto así como las zonas en las que se dan los eventos de *sticking* para distintas energías.

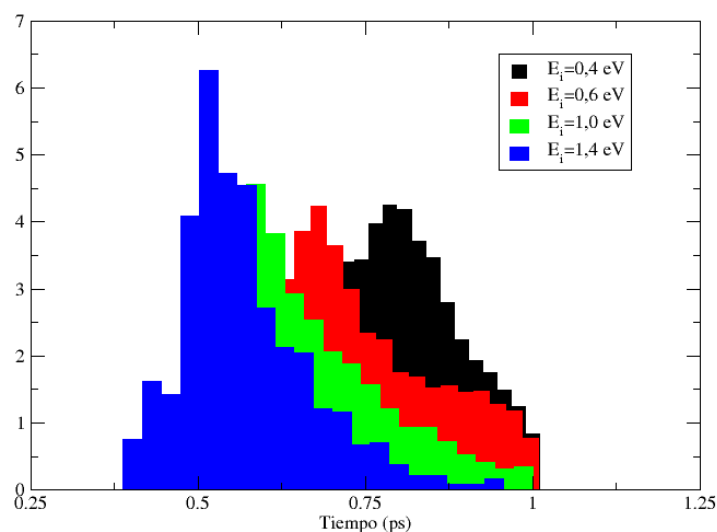


Figura 5.12.1. Histograma de los *tiempos de reflexión* para la molécula CHD₃ a las energías E_i= 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.

Observando la Figura 5.12.1 podemos notar una disminución en los tiempos promedios de *reflexión* a medida que aumenta la energía, lo cual era de esperarse ya que al estudiar trayectorias de mayor energía lo que estamos haciendo es largar moléculas de CH₄ con una mayor velocidad en dirección a la superficie de platino del sistema.

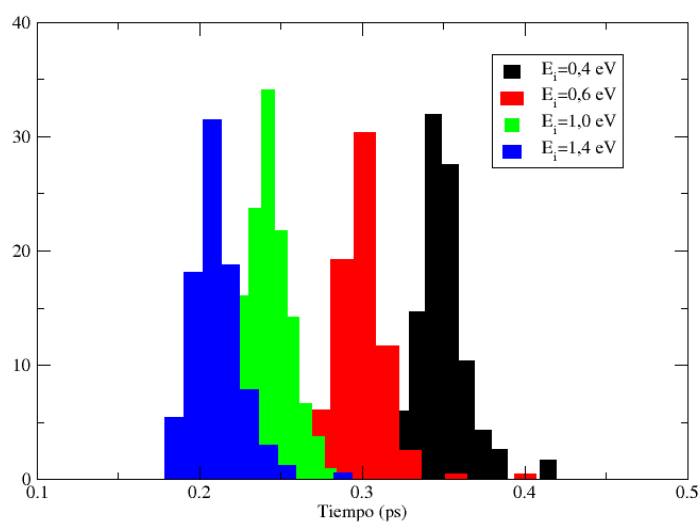


Figura 5.12.2. Histograma de los *tiempos de adsorción disociativa o sticking* para la molécula CHD₃ a valores de energía de incidencia de 0,4; 0,6; 1,0 y 1,4 eV en su primer estado vibracional (modo normal) excitado.

En la gráfica anterior puede notarse un decrecimiento del valor de tiempo de *sticking* a medida que aumenta la energía. Nuevamente esto viene dado al incidir las moléculas de CHD_3 con una mayor velocidad hacia la superficie y por lo tanto llegando antes que los casos de energía inferior.

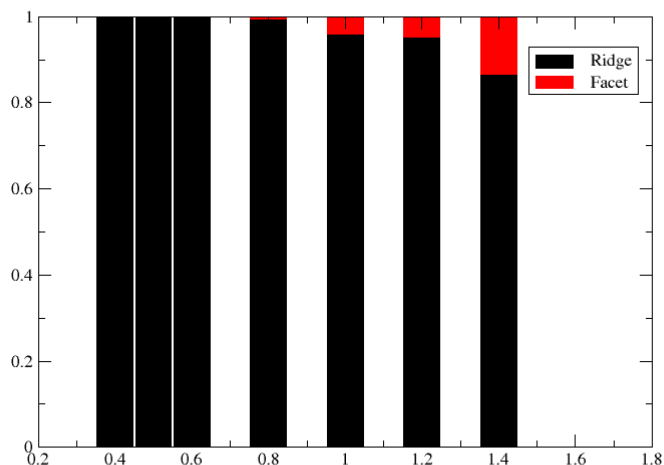


Figura 5.12.3. Porcentaje de moléculas CHD_3 en su primer estado vibracional excitado que se disociaron sobre cada tipo de átomo de la superficie para las distintas energías de incidencia calculadas.

La Figura 5.12.3. muestra el aumento de los casos de *adsorción disociativa o sticking* sobre los átomos *Facet* de la superficie con la energía de incidencia es notable, partiendo de 0,6 eV. A pesar de esto, nótese que por arriba del 80 % de los casos continúan dándose sobre átomos *Ridge* (átomo del tope de la superficie, ver Figura 2) de la superficie.

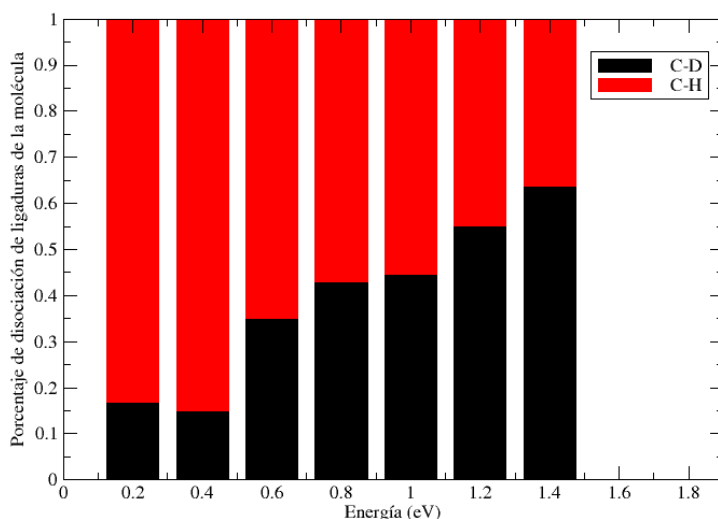


Figura 5.12.4. Porcentaje de tipo de ruptura de ligaduras de la molécula CHD_3 en su primer estado vibracional (modo normal) excitado para distintas energías de incidencia. Aquí puede verse en que porcentajes las ligaduras de este caso se rompieron a la hora de suceder la *adsorción disociativa*.

La Figura 5.12.4. muestra que hay un porcentaje significativamente mayor de ruptura de tipo C-H a bajas energías. Esto se debe a que el primer estado de excitación de esta molécula corresponde a la excitación de la ligadura C-H, lo que lleva a una mayor facilidad de esta para romperse. Luego, con el aumento de la energía de incidencia puede verse que las ligaduras C-D comienzan a romperse más, lo cual corresponde a la transferencia de la energía cinética de traslación hacia los modos de vibración. El fenómeno de transferencia de energía cinética de traslación a las coordenadas internas de la molécula se conoce como *vibrational softening*, y este mismo no es selectivo lo que indica que transfiere energía en igual cantidad a todas las ligaduras. Esto hace que, al ir aumentando la energía de incidencia, el porcentaje de ruptura de ligadura C-D aumenta por haber una mayor cantidad de este tipo de ligaduras.

5.13 Comparación de tiempos de cómputo para dinámica molecular

A la hora de realizar cálculos de DM, cada uno de estos estaba compuesto por 1000 trayectorias y se realizaban más cálculos con esta cantidad de trayectorias dependiendo del número de eventos de *sticking* obtenidos. El objetivo era llegar a 100 eventos, lo cual consideramos un número satisfactorio para hacer estadística con el mismo. El tiempo que requerían estas 1000 trayectorias de un cálculo de DM mediante RNA para CH₄ en estado fundamental y a energía de incidencia de 0,4 eV, fue de 15,9 hs (15:56 hs).

Ahora, si quisiéramos estimar cuanto tiempo tardaría hacer estas dinámicas moleculares mediante AIMD, primero debemos considerar cuanto tiempo tarda en promedio un caso de *sticking* (evento que más rápido se produce) calculado mediante RNA para, por ejemplo, CH₄ en estado fundamental y a energía de incidencia de 0,4 eV. En la Figura 5.1.7 podemos observar que el tiempo promedio simulado es de 0,32ps o 320fs. Sabiendo que el paso de tiempo de integración es de 0,3fs podemos deducir que se necesitarían 1067 pasos de integración para 1 trayectoria de *sticking* de DM si queremos utilizar DFT.

Mirando un cálculo DFT para el caso de *sticking* en estas condiciones de energía y estado vibracional, el tiempo requerido para el cálculo de un paso de integración fue de 612.025 segundos. Dado que, en una DM, el primer paso de integración suele tardar más que los demás porque se necesita que de valores aleatorios la densidad electrónica del sistema converja (luego para pasos siguientes se toma la densidad electrónica del paso anterior y esto hace que converja más rápido), tomaremos como valor promedio el 60% del tiempo que tardó el primer paso. Luego, multiplicando entonces nuestro valor de tiempo promedio por la cantidad de pasos de integración necesarios para realizar 1 trayectoria de DM (1067) y dividiendo por la cantidad de segundos en una hora (3600), encontramos el tiempo, en horas, que requeriría mediante cálculos DFT realizar 1 trayectoria de DM: ~109 horas.

Si queremos comparar entonces los tiempos para DM utilizando RNA y DFT, tenemos que considerar para ambos casos 1000 trayectorias. Utilizando RNA lleva 15,9 hs y mediante DFT llevaría aproximadamente 109,000 hs, al haber extrapolado el caso de *sticking* que es el que menos tiempo tarda. Puede verse que el tiempo que se requiere para 1000 trayectorias utilizando RNA es el 0,01% del que sería necesario si utilizáramos AIMD, lo cual nos permitió explorar distintas energías, estados vibracionales y realizar hasta 3×10^4 trayectorias en ciertos casos.

Parte IV

Conclusiones

Conclusiones

La representación del potencial atomístico $\text{CH}_4/\text{Pt}(110)$ mediante redes neuronales artificiales nos ha permitido obtener una cantidad considerable de resultados satisfactorios. Los siguientes se dividen en dos categorías: una en cuanto a la implementación de la red neuronal artificial y la otra analizando las propiedades físicas del sistema por medio de utilizar la metodología propuesta para redes neuronales como superficies de energía potencial atomística.

Redes neuronales artificiales

- De las propiedades físicas conocidas para el sistema $\text{CH}_4/\text{Pt}(110)$ se concluye que el método de inteligencia artificial implementado en la construcción de la SEPN da resultados excelentes. La SEPN confeccionada reproduce las propiedades de forma semejante a los experimentos, a un costo computacional menor que los métodos de AIMD. De esto es posible concluir que el método implementado es altamente eficiente para desarrollar potenciales de interacción atomísticos similares al $\text{CH}_4/\text{Pt}(110)$ para energías de incidencia en el rango 0.2 eV y 1.4 eV, en el caso de superficie rígida.
- Cuando miramos el caso de $\text{CHD}_3/\text{Pt}(110)$ haciendo uso del potencial generado para $\text{CH}_4/\text{Pt}(110)$ y comparando con los resultados en la misma zona obtenidos mediante métodos AIMD a una temperatura de 650 Kelvin, se nota un comportamiento acorde al de los mismos por parte de la red neuronal, por lo cual podemos tomar este punto como comparación satisfactoria de nuestra red para $\text{CHD}_3/\text{Pt}(110)$.
- Al comparar los tiempos necesarios para realizar DM utilizando RNA y AIMD, encontramos que una vez entrenada la SEPN, realizar DM con la misma es el método más eficiente de los dos, tardando un 0,01% del tiempo que se tardaría con AIMD y consiguiendo resultados satisfactorios comparativamente.

Dinámica del sistema $\text{CH}_4/\text{Pt}(110)$

- El comportamiento de la *probabilidad de adsorción molecular* (*adsmol*) obtenido a partir de las simulaciones realizadas en el rango de energías desde 0.2 eV hasta 1.4 eV es monótono decreciente, tanto en el caso del estado fundamental y en el primer estado vibracional excitado. Además, esta probabilidad no parece verse afectada al encontrarnos en el primer estado de excitación de la molécula.

- Las moléculas se adsorben a la superficie disociándose preferentemente sobre los átomos *Ridge* del platino para el rango de energía entre 0,4 y 1,4 eV, para ambos estados de excitación. Cabe destacar que a medida que se aumenta la energía, comienza (en 0,8 eV para su estado vibracional fundamental y 0,6 eV para su primer estado vibracional excitado) a darse este proceso de *adsorción disociativa* también sobre átomos *Facet* de la superficie. Resulta más favorable la ruptura de una ligadura C-H sobre un átomo *Facet* cuando la molécula se encuentra en su estado excitado.
- Analizando las curvas de *probabilidad de adsorción disociativa* puede notarse que, a pesar de ser los datos experimentales medidos a una temperatura en la cual el sistema no fue modelado, nuestra red fue capaz de obtener un comportamiento cualitativa y cuantitativamente similar al de los mismos (Figura 5.13.1). Esto nos permite pensar que el trabajo realizado hasta aquí es una buena aproximación para seguir mejorando a la hora de querer modelar este tipo de sistemas a mayores temperaturas.

Dinámica del sistema CHD₃/Pt(110)

- El comportamiento de la *probabilidad de adsorción molecular (adsmol)* obtenido a partir de las simulaciones realizadas utilizando la SEPN CH₄/Pt(110) para la molécula CHD₃, concuerda cualitativamente con los resultados obtenidos mediante métodos AIMD. Se presenta una disminución monótona de la probabilidad de adsorción molecular en el rango de energías desde 0.2 eV hasta 1.4 eV. Además, esta probabilidad no parece verse afectada al encontrarnos en el primer estado de excitación del sistema.
- Las moléculas se adsorben a la superficie disociándose preferentemente sobre los átomos *Ridge* del platino para el rango de energía entre 0,2 y 1,4 eV, para ambos estados de excitación. Cabe destacar que a medida que se aumenta la energía, comienza (en 1 eV para su estado vibracional fundamental y en 0,6 eV para su primer estado vibracional excitado) a darse este proceso de *adsorción disociativa* también sobre átomos *Facet* de la superficie. Resulta más favorable la ruptura de la ligadura C-H sobre un átomo *Facet* cuando la molécula se encuentra en su estado excitado, lo cual viene de que, en el modo de vibración excitado, la ligadura C-H se alarga y contrae, generando una situación más favorable para la ruptura de la misma.
- Para CHD₃ en el estado vibracional fundamental, a baja energía las ligaduras se rompen en igual proporción. En cambio, al ir aumentando la energía de incidencia encontramos que cada vez más ligaduras de tipo C-D se rompen por tener estas una menor energía que las C-H (Figura 5.9.4). Esto proviene de la transferencia de energía cinética de traslación de la molécula a las coordenadas internas de la molécula de manera equitativa, lo que lleva luego a que las ligaduras de menor energía se rompan más fácilmente que las de energía mayor.

- Cuando la molécula CHD_3 en el primer estado vibracional excitado se *adsorbe disociativamente* en la superficie a una energía baja, el sistema tiene una predominante preferencia por la ruptura de la ligadura excitada C-H (Sec. 5.12). Pero una vez la energía va aumentando, la ruptura de las ligaduras C-D ganan terreno siendo estas hasta un 65% de las ligaduras que se rompen (Figura 5.12.4).

Finalmente, podemos concluir que los alcances de la implementación de algoritmos de inteligencia artificial para representar potenciales atomísticos aparenta un futuro prometedor debido a la eficiencia, precisión y flexibilidad con la que fueron desarrollados los cálculos y a las propiedades físicas obtenidas.

Bibliografía

- [1] Hohenberg, P.; W. "Inhomogeneous Electron Gas." En: Phys. Rev. 1964, 136, B864-B871
- [2] Kohn, W.; Sham, L. J. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects." En: Phys. Rev. 1965, 140, A1133-A1138
- [3] D. Marx y J. Hutter. "Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods". En: Cambridge University Press, New York, USA (2009).
- [4] I. F. Peludhero, A. Gutiérrez-González, W. Dong, R. D. Beck, and H. F. Busnengo: "Dissociative Sticking Probability of Methane on Pt(110)-(2×1)". En: The Journal of Physical Chemistry C 2021 125 (22), 11904-11915
- [5] Roar A. Olsen, Ludo B. F. Juurlink. "Hydrogen Dissociation on Stepped Pt Surfaces". En: Dynamics of Gas-Surface Interactions pp 101–129
- [6] Chadwick, H.; Gutiérrez-González, A.; Beck, R. D.; Kroes, G.-J. "Transferability of the SRP32-vdW specific reaction parameter functional to CHD3 dissociation on Pt(110)-(2×1)". En: J. Chem. Phys. 2019, 150, 124702
- [7] J. Behler. "Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials". En: J. Chem. Phys 074106-5 (2011).
- [8] J. C. Greer; R. Ahlrichs; e I. V. Hertel. "Proton - transfer in ammonia cluster cations – Molecular - dynamics in a self-consistent field". En: Zeitschrift fur Physik D 18:413–426 (1991).
- [9] Tersoff, J. (1988). "New empirical approach for the structure and energy of covalent systems". Phys. Rev. B. 37: 6991.
- [10] Simon Haykin. "Neural Networks and Learning Machines." Vol. 3er Ed. 2009.
- [11] J. Behler. "First Principles Neural Network Potentials for Reactive Simulations of Large Molecular and Condensed Systems". En: Angewandte Chemie 56 (2017), págs. 12828-12840.
- [12] J. Behler. "Constructing High-Dimensional Neural Network Potentials: A Tutorial Review". En: International Journal of Quantum Chemistry 115 (2015), págs. 1032-1050.
- [13] G. Imbalzano "Automatic selection of atomic fingerprints and reference configurations for machine-learning potentials". En: The Journal of Chemical Physics(2019), págs. Nro 241730-2
- [14] J. Behler. "Neural network potential-energy surfaces in chemistry: a tool for large-scale simulations". En: Phys. Chem. Chem. Phys. 13 (2011), págs. 17930-17955.
- [15] Han, D.; Nave, S.; Jackson, B. "Dissociative Chemisorption of Methane on Pt(110)-(12): Effects of Lattice Motion on Reactions at Step Edges". En: J. Phys. Chem. A 2013, 117, 8651–8659.
- [16] Chadwick, H.; Gutiérrez-González, A.; Beck, R. D.; Kroes, G.-J. "Transferability of the SRP32-vdW specific reaction parameter functional to CHD3 dissociation on Pt(110)-(2×1)". En: J. Chem. Phys. 2019, 150, No. 124702.
- [17] P. Hohenberg y W. Kohn. "Inhomogeneous Electron Gas". En: Phys. Rev. 136 (1964), B864.
- [18] W. Kohn y L. J. Sham. "Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects". En: Phys. Rev. 140 (1965).

- [19] X. J. Shen, A. Lozano, W. Dong, H. F. Busnengo, and X. H. Yan. “Towards Bond Selective Chemistry from First Principles: Methane on Metal Surfaces”. En: *Phys. Rev. Lett.* 112, 046101 – Published 28 January 2014
- [20] Bisson, R.; Sacchi, M.; Beck, R. D. State-resolved reactivity of CH₄ on Pt(110)-(1×2): The role of surface orientation and impact site. *J. Chem. Phys.* 2010, 132, 094702.
- [21] Walker, A. V.; King, D. A. “Dynamics of the Dissociative Adsorption of Methane on Pt(110)-(1×2)”. En: *Phys. Rev. Lett.* 1999, 82, 5156–5159.
- [22] Zhou, X.; Zhang, Y.; Guo, H.; Jiang, B. “Towards bridging the structure gap in heterogeneous catalysis: the impact of defects in dissociative chemisorption of methane on Ir surfaces”. En: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2021, 23, 4376–4385.
- [23] Jackson, B. “Direct and trapping-mediated pathways to dissociative chemisorption: CH₄ dissociation on Ir(111) with step defects”. En: *J. Chem. Phys.* 2020, 153, No. 034704.
- [24] Perez-Sala, X.; Igual, L.; Escalera, S.; Angulo,; García-Rodríguez, J.; García-Rodríguez, J.; Cazorla-Quevedo, M. A., Eds “Technologies for Machine Learning and Vision Applications”. En: IGI Global, 2012; pp 23–42.
- [25] Nongnuch Artrith, Alexander Urban, and Gerbrand Ceder. “Efficient and accurate machine-learning interpolation of atomic energies in compositions with many species”. En: *Phys. Rev. B* 96, 014112 – Published 21 July 2017
- [26] Venuti, E.; Halonen, L.; della Valle, R. G. “High dimensional anharmonic potential energy surfaces: The case of methane.” En: *J. Chem. Phys.* 1999, 110, 7339–7347.