

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID - FACULTAD DE CIENCIAS

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA APLICADA

CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

INSTITUTO DE FÍSICA FUNDAMENTAL

SUPERFICIE DE ENERGÍA POTENCIAL Y DINÁMICA PARA LA REACCIÓN $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$

Memoria presentada para optar al grado de
Doctor en Química Teórica y Modelización Computacional

por

Pablo del Mazo Sevillano

Directores:

Octavio Roncero Villa

Alfredo Aguado Gómez

MADRID, OCTUBRE DE 2020

Resumen: Superficie de energía potencial y dinámica para la reacción $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$

Pablo del Mazo Sevillano

La presente tesis está dedicada a la reacción entre el H_2CO y OH para formar $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ y $\text{HCOOH} + \text{H}$. Esta se encuadra dentro de un conjunto de reacciones en fase gas de gran interés astroquímico entre moléculas orgánicas y el radical OH . Recientemente se ha encontrado experimentalmente que la constante cinética de reacción de estas experimenta un aumento a bajas temperaturas, en un comportamiento claramente no Arrhenius. En la reacción entre el H_2CO y OH , es la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ la que experimenta este gran aumento de reactividad a bajas temperaturas.

Este trabajo se divide en dos apartados fundamentalmente: el ajuste de superficies de energía potencial para describir los procesos reactivos en cuestión, y el estudio dinámico de la misma, para así evaluar las constantes cinéticas reacción de dichos procesos.

Se han desarrollado tres superficies de energía potencial, dos de ellas para describir la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ y una tercera que incluye la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$. Este problema presenta, por un lado, la dificultad de la alta dimensionalidad del sistema y por otro, la necesidad de obtener un ajuste de muy alta precisión para ser empleado en un estudio dinámico a bajas temperaturas. En esta línea, se ha trabajado en el desarrollo metodológico para el ajuste de superficies de energía potencial de alta calidad, haciendo especial hincapié en el empleo de redes neuronales artificiales para tal fin. A este respecto, se ha desarrollado el programa NeuralPES, enfocado en el ajuste de superficies con las metodologías de polinomios invariantes ante permutación (PIP-NN) e invariantes fundamentales (FI-NN). Se presentan dos variantes para ajustar términos multicuerpo dentro de las metodologías PIP-NN y FI-NN, que evitan la aparición de interacciones espurias en los canales asintóticos de reacción, que se han identificado en este trabajo.

Sobre dos de las tres superficies presentadas se han llevado a cabo estudios dinámicos de trayectorias cuasiclásicas (QCT) y *Ring Polymer Molecular Dynamics* (RPMD), con el fin de calcular constantes cinéticas de reacción en el rango de temperatura de 10 K a 1200 K. Debido al empleo de métodos dinámicos se ha obtenido una comprensión muy detallada del mecanismo de reacción que explica el aumento de reactividad a bajas temperaturas para la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$. Gracias al estudio RPMD se ha podido comprobar la importancia de incluir los efectos cuánticos de energía de punto cero y tuneléo para explicar la formación y vida media de los complejos prerreactivos. Se ha confirmado que la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$ es secundaria frente a la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, habiendo encontrado únicamente reactividad a través de este canal para altas temperaturas. Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio preliminar para tratar de dilucidar la importancia de los efectos de presión sobre esta reacción.

Agradecimientos

Quiero agradecer:

A mis padres Alejandro e Inmaculada, y mi hermana Laura, por la suerte que he tenido con vosotros y el apoyo que me habéis dado todo momento de mi vida. Sin vosotros, desde luego, no habría llegado a la mitad de lo que he alcanzado.

A Inés, quien más ha tenido que aguantar esta montaña rusa de emociones que llaman tesis. Muchas gracias por tu apoyo y por haberme hecho tan feliz.

A mis directores de tesis, Octavio y Alfredo, por vuestras enseñanzas y vuestra guía, a la vez que la libertad para desarrollar las ideas.

A mis compañeros de piso, Alfonso y Raúl, por vuestra alegría y ánimos. Ha sido una gran suerte haber podido compartir tanto tiempo y aventuras con vosotros.

A Alejandro, Álvaro, Ignacio, Rachid y Sara, por vuestra amistad y apoyo desde el comienzo de la carrera en Química.

A todos los integrantes del departamento de Química Física Aplicada de la UAM, en especial a Cris, José Luis y Manolo.

Índice general

1. Introducción	9
1.1. Formación de COMs en el medio interestelar	10
1.2. Astroquímica observacional	11
1.3. Aproximación experimental	13
1.4. Aproximación teórica	14
1.5. Objetivos	16
I Fundamento teórico y metodología	17
2. Cálculos <i>ab initio</i>	19
2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer	19
2.2. Cálculo de estructura electrónica	21
2.2.1. Determinantes de Slater	22
2.2.2. Aproximación Hartree-Fock	23
2.2.3. Método <i>Coupled Cluster</i>	29
3. Representación analítica de Superficies de Energía Potencial	33
3.1. Un único término	36
3.2. Aproximación multicuerpo	37
3.2.1. Interacciones de largo alcance	38
3.2.2. Simetría permutacional	39
3.3. Matriz Diabática	40
3.3.1. Canales en la matriz diabática	40
3.3.2. Simetría permutacional	41
4. Formas funcionales para la representación de PES	43
4.1. Términos de la expansión multicuerpo	44
4.1.1. Términos de dos cuerpos	44
4.1.2. Término de tres cuerpos	45
4.2. Redes neuronales artificiales para ajustar PES	47

4.2.1.	Entrenamiento de redes neuronales artificiales	49
4.2.2.	Simetría permutacional en las redes neuronales artificiales	56
4.2.3.	Comportamiento de las redes neuronales en el largo alcance	62
5.	Dinámica molecular de reacciones químicas	67
5.1.	Colisiones moleculares	68
5.2.	Colisiones moleculares reactivas	71
5.3.	Método de trayectorias cuasi-clásicas (QCT)	72
5.3.1.	El hamiltoniano clásico	73
5.3.2.	Condiciones iniciales	74
5.3.3.	Evaluación de secciones eficaces de reacción	78
5.4.	<i>Path Integral Molecular Dynamics</i>	80
5.4.1.	Formalismo de integrales de camino	80
5.4.2.	El hamiltoniano en integrales de camino	82
5.4.3.	Valores esperados y estimadores	83
5.4.4.	<i>Ring Polymer Molecular Dynamics</i>	84
II	Resultados	87
6.	NeuralPES	89
6.1.	Librerías	89
6.2.	Ejecución	90
6.2.1.	Preprocesamiento	90
6.2.2.	Entrenamiento	98
6.2.3.	neuralpes-random-search	108
7.	Estructura electrónica y cálculos <i>ab initio</i>	111
7.1.	Procesos reactivos	111
7.1.1.	Abstracción del hidrógeno aldehídico	113
7.1.2.	Formación de hidrógeno atómico	114
7.2.	Selección del método de cálculo <i>ab initio</i>	118
7.3.	Selección de la base de funciones	120
7.4.	Conclusiones	121
8.	PES para la reacción $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$	123
8.1.	PES para la reacción $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$ (v1)	124
8.1.1.	Ajuste de la matriz diabática	125
8.1.2.	Ajuste del término de seis cuerpos	128
8.1.3.	Obtención de los puntos de ajuste	130
8.2.	PES para la reacción $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$ (v2)	131
8.2.1.	Ajuste de la ANN	131

8.2.2. Término de largo alcance	132
8.2.3. Obtención de puntos de ajuste	137
8.2.4. Superficie ANN en el largo rango	138
8.3. PES para la reacción $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$ (v3)	146
8.3.1. Ajuste de la matriz diabática	146
8.3.2. Ajuste de términos de N cuerpos con ANN	150
8.3.3. Ajuste del término de seis cuerpos	155
8.3.4. Obtención de puntos de ajuste	157
8.4. Conclusiones	160
9. Resultados en la PES	163
9.1. Puntos estacionarios	163
9.2. Cortes de las PES	169
9.3. Caminos de mínima energía	173
9.4. Modos normales en el estado de transición	176
9.5. Conclusiones	183
10. Resultados de la dinámica molecular	185
10.1. Proceso reactivo $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	187
10.1.1. Estudio de trayectorias cuasiclásicas	187
10.1.2. <i>Ring Polymer Molecular Dynamics</i>	195
10.2. Proceso reactivo $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}$	203
10.3. Efectos de presión	205
10.4. Conclusiones	209
11. Conclusiones	211
III Apéndices	217
A. Backpropagation	219
B. Teoría de invariantes	221
C. Puntos estacionarios del sistema $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$	225
D. Superficie de momento dipolar del H_2CO	231
E. Modelo de captura para una interacción dipolo-dipolo	233
IV Bibliografía	235
Bibliografía	237

Capítulo 1

Introducción

En el siglo XIX Fraunhofer fue capaz de registrar un gran número de líneas en el espectro visible de absorción del Sol. Más adelante Bunsen y Kirchhoff demostraron que estas líneas provenían de absorciones y emisiones de átomos en la cromosfera solar. Estos resultados evidenciaron que el Sol, así como otras estrellas, se componían de los mismos elementos que podían ser encontrados en la Tierra [1].

Las primeras especies moleculares en ser detectadas en el medio interestelar fueron CH [2], CH⁺ [3] y CN [4], a través de espectros de absorción de estrellas muy brillantes. El número de especies químicas encontradas en entornos interestelares fue aumentando con la detección en 1968 del NH₃ [5], primera molécula de más de dos átomos o, en 1969, del formaldehído [6], primera molécula orgánica detectada. Desde entonces, el número de moléculas orgánicas complejas (COMs, por sus siglas en inglés) encontradas en el espacio interestelar ha aumentado considerablemente.

Las condiciones que se pueden dar en el espacio interestelar son muy variadas, lo que en parte explica la riqueza química encontrada. Una de las estructuras que encontramos son las nubes interestelares difusas, donde fueron encontradas inicialmente las especies CH, CH⁺ y CN.

Las nubes interestelares difusas se pueden subdividir a su vez en varias regiones [7], caracterizadas fundamentalmente por la cantidad de radiación presente, lo que condiciona la química que en ellas se da.

Así, encontramos regiones con prevalencia de especies atómicas llamadas nubes atómicas difusas, que se hallan en la región más externa de las nubes difusas, donde la intensidad de radiación es muy alta, favoreciendo procesos de fotodisociación. La exposición a la radiación hace que estas regiones sean las más cálidas de las nubes, con temperaturas comprendidas entre 30 K y 100 K.

A medida que avanzamos hacia el interior de la nube, la intensidad de la radiación

disminuye lo suficiente como para permitir que el hidrógeno se encuentre mayoritariamente en su forma molecular, aunque la radiación aún es suficiente como para fotoionizar el carbono atómico o fotodisociar la molécula de CO. En estas regiones, las especies más abundantes son CO, CH, C₂, C₃, HCO⁺, C₂H, entre otros. En las nubes moleculares, la temperatura es similar a la encontrada en las nubes atómicas.

La capa más interna se corresponde con las nubes moleculares densas. La radiación en esta región es suficientemente baja como para que prácticamente todo el carbono se encuentre en forma molecular. Aquí, la densidad molecular aumenta, siendo típicamente mayor de 10⁴ moléculas cm⁻³. De igual forma, la temperatura pasa a ser de 5 K a 10 K debido a la disminución tan considerable de radiación que consigue alcanzar estas regiones. En las nubes moleculares densas encontramos moléculas tales como CO, NH₃, H₂O o H₂CO.

1.1. Formación de COMs en el medio interestelar

Una de las pruebas de la riqueza química del medio interestelar es la existencia COMs, que en este ámbito son moléculas compuestas por más de cuatro átomos, alguno de los cuales son de carbono. El primer momento en el que se concluyó que la química en el medio interestelar debía ser mucho más rica de lo esperado fue con la observación en 1969 de moléculas de formaldehído por L. E. Snyder *et ál.* [6]; que fue la primera molécula orgánica detectada en este medio. Desde entonces el número de moléculas orgánicas detectadas ha ido creciendo, habiéndose detectado CH₃OH, HCOOH, fullerenos [8] o hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH, por sus siglas en inglés) [9].

Este tipo de moléculas es de gran interés ya que podrían actuar como precursores de moléculas biológicas. Con respecto a su formación, en general se ha considerado que este tipo de moléculas se forma sobre hielos y después son liberadas a la fase gaseosa [10]. Este argumento se ha esgrimido debido a que la mayoría de las reacciones en fase gaseosa entre especies neutras presentan barrera, que no sería posible superar debido a las bajas temperaturas encontradas en las nube interestelares (de unos 10 K).

En caso de que estas COMs se formen sobre hielos habría que entender mejor sus procesos de desorción para pasar a la fase gaseosa donde son detectadas. Las bajas temperaturas del medio interestelar no son suficiente para desorber las COMs una vez formadas [11]. Por otro lado, el proceso de fotodesorción requeriría de rayos cósmicos o radiación UV que podrían en realidad romper las moléculas. Estos fragmentos, ya en fase gaseosa, podrían volver a reaccionar para formar la molécula inicial.

Sin embargo, experimentalmente se ha encontrado que la reactividad de especies neu-

tras como el CH_3OH [12], HCOOCH_3 [13] o $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$ [14] entre otras, con el radical OH experimentan un aumento de su reactividad a bajas temperaturas, a pesar de ser reacciones que presentan una barrera, y de acuerdo a la teoría de estado de transición, su constante cinética de reacción debería disminuir a medida que lo hace la temperatura. Este descubrimiento es de enorme importancia, ya que abre la puerta a nuevas rutas químicas en el medio interestelar.

En la reacción entre el metanol y el radical hidroxilo ha habido cierta controversia sobre si los resultados experimentales se estaban viendo afectados por la existencia de dímeros de metanol. A este respecto, se ha indicado que el número de dímeros producidos en el experimento CRESU [15] (del francés, *Cinétique de Réaction en Écoulement Supersonique Uniforme*, Cinética de Reacciones estudiada por Expansión Supersónica Uniforme) resulta insuficiente para modificar la cinética de la reacción [16].

El estudio y la comprensión de los entornos astroquímicos tiene tres grandes aproximaciones: observación, experimentación y teoría.

1.2. Astroquímica observacional

La aproximación observacional se basa en la detección directa de las especies químicas a través de sus espectros electrónicos, vibracionales y rotacionales [17].

Para este fin existen radiotelescopios situados en la superficie terrestre, como ALMA (*Atacama Large Millimeter/submillimeter Array*), actualmente el mayor radiotelescopio en la Tierra, situado en el desierto de Atacama (Chile), o IRAM-30 situado en el pico Veleta de Sierra Nevada (Granada, España; al que se puede llegar esquiendo).



Figura 1.1: Antenas del radiotelescopio ALMA situado en el desierto de Atacama (Chile). Autor: D. Kordan - ALMA (ESO)

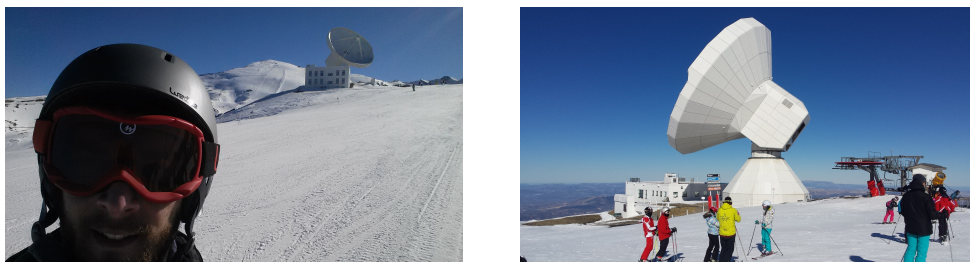


Figura 1.2: Imágenes del radiotelescopio IRAM-30 situado en Sierra Nevada (Granada, España).

Otro proyecto llamado SOFIA (*Stratospheric Observatory of Infrared Astronomy*) incluye un telescopio para la detección de radiación infrarroja montado en un Boeing 747SP-21, lo que ayuda a reducir parte de la absorción debida a la atmósfera terrestre.



Figura 1.3: Imagen del Boeing 747 en el que está montado el telescopio durante un vuelo. Autor: Jim Ross - NASA.

Finalmente, existe una familia de telescopios espaciales, que trabajan a distintas longitudes de onda. Algunos de los más conocidos son el telescopio Hubble, que trabaja en el intervalo UV, visible e infrarrojo cercano, o el telescopio Herschel, que trabajaba en el infrarrojo lejano.

Esta aproximación requiere del trabajo experimental y teórico en varios aspectos [17, 18].

Por un lado, la interpretación de las señales registradas en los telescopios requiere de la comparación con los espectros registrados para las distintas especies. En esta línea existen varias bases de datos, como son HITRAN [19] o EXOMOL [20].

Por otro lado, es necesario el conocimiento de las constantes cinéticas de reacción en las que intervienen las especies detectadas en las condiciones del espacio. En esta línea, técnicas como CRESU o haces moleculares cruzados son métodos experimentales que

permiten estudiar estas reacciones en condiciones similares a las dadas en entornos de interés astroquímico, y métodos de dinámica molecular y teoría de estado de transición, que permiten una aproximación teórica a estos problemas.

1.3. Aproximación experimental

El aporte que realizan los experimentos al estudio de la astroquímica proviene fundamentalmente de la espectroscopía y la cinética.

En primer lugar, los espectros en el intervalo del UV a las microondas son fundamentales para la asignación de las señales obtenidas de fuentes astroquímicas.

Otro de los puntos donde los experimentos tienen mucho que aportar es en el estudio de hielos, donde da información muy valiosa para el desarrollo de modelos astroquímicos, que permiten estudiar la evolución de los procesos que en ellos ocurren. En particular, se pueden estudiar procesos de termo y fotodesorción de distintas especies, así como los procesos reactivos sobre estos.

Finalmente, los experimentos son cruciales en la determinación de constantes cinéticas de reacción para los procesos reactivos entre las especies encontradas en entornos astroquímicos, en las condiciones que allí se encuentran. Esto implica la reproducción de condiciones de muy baja temperatura (recordemos que en la región densa de las nubes interestelares se llegan a alcanzar temperaturas de hasta 5 K) con densidades extremadamente bajas, (en la región densa las densidades típicas son de entre 10^4 moléculas cm^{-3} y 10^8 moléculas cm^{-3}). Estas condiciones suponen un reto experimental. En la actualidad existen varias técnicas que permiten estos estudios, como son los chorros libres [21], haces cruzados [22, 23] o CRESU [15].

En los experimentos de chorros libres las bajas temperaturas se alcanzan por la expansión isoentrópica de un gas que se encuentra en reposo en una cámara de preexpansión. La principal desventaja de este método es que en el chorro existen gradientes tanto de temperatura como de densidad [21], lo que hace que este tipo de experimento no sea tan interesante en los estudios cinéticos donde el sistema ha de estar en equilibrio termodinámico.

Los experimentos de haces cruzados comienzan igualmente con una expansión isoentrópica de un gas. Sin embargo, es este caso se filtra el chorro inicial de forma que únicamente las moléculas con una trayectoria paralela a este perviven. Además, la densidad del haz ha de ser suficientemente baja como para que las colisiones en este sean despreciables [23]. Dos de estos haces se cruzan con un cierto ángulo, controlable en el experimento, generando una región de colisión. En estos experimentos no está definida la temperatura del sistema, sino que se controla la energía de colisión, que vendrá dada por la velocidad de ambos haces y el ángulo que formen entre ellos.

A diferencia de los experimentos de chorros libres y haces cruzados, el experimento CRESU permite obtener un haz que se encuentra en equilibrio térmico. Esto se debe a que durante la expansión, que se produce a través de lo que se conoce como tobera de Laval, el número de colisiones es muy alto, dando lugar a la termalización del chorro. Esta técnica permite el estudio de cinética química a muy bajas temperaturas, que llegan a alcanzar 5,8 K [24]. La densidad molecular generada en este tipo de chorros está comprendida entre 10^{15} moléculas cm^{-3} y 10^{17} moléculas cm^{-3} , lo que supone una densidad mucho mayor que la encontrada, por ejemplo, en las nubes interestelares.

Uno de los principales retos a nivel de la experimentación es el desarrollo metodológico que permita reproducir las condiciones experimentales que se encuentran en el medio interestelar para el cálculo de constantes cinéticas de reacción.

1.4. Aproximación teórica

Uno de los aspectos más interesantes en los que la teoría puede ayudar a la comprensión de la astroquímica es en el cálculo de constantes cinéticas de reacción, ya sean para procesos estado-a-estado [25, 26] o totales [27].

Este tipo de preguntas pueden ser resueltas por la teoría a través de distintas metodologías que, *grosso modo*, pueden clasificarse en teorías de estado de transición, métodos estadísticos y métodos dinámicos.

Los métodos de teoría de estado de transición se basan en el cálculo del flujo a través de una superficie que separa reactivos de productos [28]. La forma en la que se define esta superficie varía dependiendo de la aproximación. En la teoría de estado de transición convencional (CTST) la separación de reactivos y productos se sitúa a lo largo de la coordenada de reacción, que viene dada por la frecuencia imaginaria en el estado de transición. En otros casos, como la teoría de estado de transición variacional (VTST), esta superficie es optimizada en el cálculo. Las superficies suponen regiones de no retorno y se considera que, una vez el sistema llega a ese punto, reaccionará. Otra de las aproximaciones en este tipo de cálculos es la separabilidad de los distintos grados de libertad.

Los modelos estadísticos son especialmente interesantes en reacciones sin barrera, donde el número de estados ligados es muy grande, lo que complicaría sobremanera los cálculos dinámicos.

Aunque no se considere como tal un modelo estadístico, quizá uno de los modelos de captura más conocidos es el modelo de Langevin, que se basa en dos premisas: 1) toda trayectoria que sea capturada será reactiva y 2) para trayectorias con un parámetro de

impacto menor que un cierto valor crítico todas las trayectorias se atrapan [29]. Este modelo introduce ideas que resultan muy útiles en otros modelos estadísticos.

Uno de los primeros modelos estadísticos es el llamado teoría del espacio de fases [30]. Si el modelo de Langevin considera que toda trayectoria atrapada es reactiva, este modelo considera que solo una porción de esas trayectorias atrapadas será finalmente reactiva. Esta probabilidad viene expresada básicamente como la ratio entre estados de productos frente a estados totales a una energía dada, y tiene en cuenta la conservación del momento angular total. A partir de este tipo de modelos tan sencillo se pueden construir otros modelos más completos que dan cuenta de la mayor complejidad de los procesos reactivos.

Por último, los métodos de dinámica molecular estudian la evolución temporal de un sistema sujeto a unas leyes del movimiento. En primera instancia estos métodos pueden ser clasificados en cuánticos, clásicos o semiclásicos.

A través de los métodos cuánticos se estudia la evolución de un sistema sujeto a las leyes de la mecánica cuántica. A su vez se pueden clasificar en métodos dependientes e independientes del tiempo. Este tipo de métodos se restringe a sistemas de hasta tres o cuatro cuerpos debido a su coste computacional.

Los métodos clásicos se basan en el estudio de un sistema sujeto a las leyes de la mecánica clásica. En ese caso, no incluye efectos cuánticos que son relevantes en la comprensión de la dinámica de un sistema, como son la energía de punto cero o el tuneo. Estos métodos hacen posible el estudio de sistemas de muchos cuerpos, al ser mucho más baratos computacionalmente que los métodos cuánticos.

Por último, los métodos semiclásicos estudian la dinámica de un sistema según las leyes de la mecánica clásica, pero han sido modificados *ad hoc* para dar cuenta de algunos efectos cuánticos como la energía de punto cero o el tuneo. Puesto que a lo largo de este trabajo se hará referencia de forma mucho más técnica a este tipo de métodos, no se comentará más sobre ellos en este capítulo.

Los métodos de dinámica molecular, a diferencia de la teoría del estado de transición o los métodos estadísticos, requieren del conocimiento completo de la superficie de energía potencial del sistema. A su vez, los métodos de dinámica molecular dan una mayor información acerca del mecanismo de reacción, a diferencia de métodos como la teoría de estado de transición, que tienen un poder de interpretación más limitado.

Por un lado, la principal fortaleza de los métodos teóricos es la posibilidad de aproximarse mucho más a las condiciones reales encontradas en un entorno astroquímico, ya que no cuentan con las limitaciones experimentales como las mencionadas previamente.

Por otro lado, el reto al que se enfrenta la teoría son, el desarrollo de metodología que permita una descripción mucho más precisa de los procesos reactivos para el cálculo de constantes cinéticas de reacción, de acuerdo a las capacidades computacionales del

momento.

De igual forma, se hace fundamental el avance en la descripción de superficies de energía potencial de sistemas cada vez más complejos con una precisión creciente.

1.5. Objetivos

En este trabajo se estudia la reacción entre el formaldehído y el radical hidroxilo. El principal motivo de este estudio es la comprensión a un nivel fundamental del proceso, tanto del mecanismo de reacción como el comportamiento de la constante cinética de reacción con la temperatura. Puesto que el experimento CRESU únicamente puede aportar información cinética del proceso reactivo y no se detectan los productos de reacción, este estudio teórico permitirá una explicación mucho más profunda del proceso y podrá aportar información muy valiosa para la interpretación experimental.

Los objetivos de este trabajo son:

- Desarrollo de métodos para la representación de superficies de energía potencial de sistemas poliatómicos.
- Desarrollo de una superficie de energía potencial sobre la que llevar a cabo simulaciones de dinámica molecular, con el fin de calcular la dependencia de la constante cinética de reacción con la temperatura. En este trabajo se lleva a cabo un estudio comparativo entre distintas aproximaciones para el ajuste de superficies de energía potencial.
- Estudio dinámico de la reacción entre el formaldehído y el radical hidroxilo empleando distintas aproximaciones de dinámica molecular semiclásica. A través de estos estudios se podrán evaluar las constantes cinéticas de reacción para este proceso reactivo. Este estudio no se limitará al intervalo de temperaturas estudiado a través del experimento CRESU, sino que se amplía a altas temperaturas, de hasta 1400 K. Asimismo, se tratará de identificar la importancia de los efectos cuánticos (incluidos en una versión semiclásica) en la dinámica del sistema.
- Desarrollo de un código para el ajuste de superficies de energía potencial empleando redes neuronales artificiales.

Parte I

Fundamento teórico y metodología

Capítulo 2

Cálculos *ab initio*

El concepto de superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) es una de las piedras angulares para entender buena parte de la química, que presenta aplicaciones en distintas áreas, como la cinética, espectroscopía, dinámica molecular, etc.

Este concepto surge de la aproximación de Born-Oppenheimer, basada en la separación de los movimientos nucleares y electrónicos debido a la diferencia de velocidades de ambos [31, 32]. Separado el movimiento electrónico del nuclear, se puede considerar que los núcleos se mueven en un único potencial efectivo que vendrá dado por la estructura electrónica del sistema para las distintas configuraciones nucleares.

Algunos de los conceptos comúnmente empleados en el ámbito químico como el de geometría de equilibrio o estado de transición surgen directamente del empleo de la aproximación de Born-Oppenheimer y se corresponden con mínimos o puntos de silla de la PES, respectivamente.

En este capítulo se comenzará haciendo una mención a la aproximación de Born-Oppenheimer, de la cual veremos que surge el concepto de PES. A continuación se pasará a describir alguno de los métodos de estructura electrónica empleados para el cálculo de la misma, centrandó la atención en aquellos que han sido aplicados en este trabajo.

2.1. Aproximación de Born-Oppenheimer

Consideremos un sistema formado por N núcleos, con masa reducida M , coordenadas nucleares \mathbf{R} y coordenadas electrónicas \mathbf{r} ; la ecuación de Schrödinger no relativista independiente del tiempo se expresa

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r})\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Phi(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.1)$$

siendo $\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ el hamiltoniano del sistema definido:

$$\hat{H}(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \hat{T}_N(\mathbf{R}) + \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = -\frac{\hbar^2}{2M} \nabla_R^2 + \hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.2)$$

donde el término electrónico ($\hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})$), que depende paraméricamente de las coordenadas nucleares \mathbf{R} , incluye las interacciones potenciales núcleo-electrón, electrón-electrón y el término cinético electrónico.

Podemos obtener el subconjunto de autofunciones $\{\phi_j\}$ que son solución al problema de autovalores:

$$\hat{H}_e(\mathbf{R}, \mathbf{r})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = V_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.3)$$

donde $V_i(\mathbf{R})$ es la energía del estado electrónico i para la configuración nuclear dada por \mathbf{R} . Este conjunto de funciones forma una base completa y normalizada:

$$\int \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r})^* \phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \delta_{ij}. \quad (2.4)$$

Se pueden expresar las soluciones al hamiltoniano completo como combinaciones lineales de las soluciones electrónicas:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \sum_i \chi_i(\mathbf{R})\phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}), \quad (2.5)$$

donde las funciones nucleares $\chi_i(\mathbf{R})$ actúan como coeficientes de la expansión, y se calculan proyectando la función de onda total ($\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r})$) sobre cada una de las funciones electrónicas $\phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r})$ e integrando sobre todas las coordenadas electrónicas. Así, se llega al siguiente sistema de ecuaciones diferenciales:

$$E \chi_j(\mathbf{R}) = \left[\hat{T}_N(\mathbf{R}) + V_j(\mathbf{R}) \right] \chi_j - \sum_i \hat{\Lambda}_{ji} \chi_i(\mathbf{R}), \quad (2.6)$$

$$\begin{aligned} \hat{\Lambda}_{ji} &= \frac{\hbar^2}{2\mu} \left[\langle \phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \nabla_R \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \nabla_R + \langle \phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}) | \nabla_R^2 \phi_i(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \rangle \right] \\ &= \frac{\hbar^2}{2\mu} [2\mathbf{F}_{ji} \nabla_R + G_{ij}], \end{aligned} \quad (2.7)$$

donde el operador $\hat{\Lambda}_{ji}$ acopla el sistema de ecuaciones diferenciales (2.6) que da cuenta de la interacción entre los distintos estados electrónicos (acoplamiento diabático) en los términos no diagonales de \mathbf{F}_{ji} y G_{ij} .

En este punto podemos considerar dos aproximaciones. Si despreciamos los términos no diagonales de $\hat{\Lambda}_{ji}$, lo que equivale a suponer que los distintos estados electrónicos no interactúan entre sí, la ecuación (2.6) pasa a ser un sistema de ecuaciones diferenciales no acopladas. Este nivel de aproximación se denomina aproximación adiabática o de

Born-Huang. De esta forma, en la aproximación adiabática, los núcleos se mueven en un potencial efectivo

$$\hat{V}_{eff,j} = V_j(\mathbf{R}) - \hat{\Lambda}_{jj}. \quad (2.8)$$

Debido a la dependencia con la masa nuclear de $\hat{\Lambda}_{jj}$ este potencial efectivo puede distinguir entre distintas especies isotópicas.

La segunda aproximación que podemos considerar es que los términos de interacción entre los estados electrónicos y nucleares son muy pequeños, lo que equivale a eliminar los términos diagonales $\hat{\Lambda}_{jj}$. Esta es la conocida aproximación de Born-Oppenheimer. En esta aproximación la ecuación (2.6) se reduce a

$$E \chi_j(\mathbf{R}) = \left[\hat{T}_N(\mathbf{R}) + V_j(\mathbf{R}) \right] \chi_j, \quad (2.9)$$

donde, en este caso, los núcleos se mueven en un potencial efectivo dado por $V_j(\mathbf{R})$ que es independiente de la naturaleza isotópica de los mismos, por ser independiente de las masas nucleares. Este término es el que de ahora en adelante se nombra superficie de energía potencial.

En esta aproximación, la función de onda completa se define como un único producto de una función nuclear y una función electrónica:

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \chi_j(\mathbf{R})\phi_j(\mathbf{R}, \mathbf{r}). \quad (2.10)$$

2.2. Cálculo de estructura electrónica

Los métodos de cálculo de estructura electrónica se centran en la resolución de la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.3). Por desgracia, esta ecuación solo puede ser resuelta de forma exacta en un pequeño grupo de problemas, por lo que en general es necesario la aplicación de distintas aproximaciones, que dan lugar al abanico de métodos de cálculo de estructura electrónica disponibles en la actualidad.

En esta sección se comienza con una breve descripción de los determinantes de Slater para pasar rápidamente a la descripción de los métodos de estructura electrónica directamente empleados en este trabajo. En particular, se dará una descripción del método de Hartree-Fock comentando la versión empleada para sistemas de capa abierta. A continuación, se pasa a describir la teoría *coupled cluster*, así como métodos explícitamente correlacionados para incluir la correlación de Coulomb.

2.2.1. Determinantes de Slater

Se define orbital como la función de onda de una única partícula, que en nuestro caso será de un electrón. Se define $\psi_i(\mathbf{r})$ como un orbital espacial que describe la distribución espacial de un electrón de forma que $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r}$ es la probabilidad de encontrar el electrón en el elemento de volumen $d\mathbf{r}$. Para describir el espín del electrón se emplean las funciones α y β que forman una base completa para el electrón.

$$\langle \alpha | \alpha \rangle = \langle \beta | \beta \rangle = 1, \quad (2.11)$$

$$\langle \alpha | \beta \rangle = \langle \beta | \alpha \rangle = 0. \quad (2.12)$$

La función de onda que describe tanto la parte espacial como de espín de un electrón se define espín-orbital $\chi(\mathbf{x})$.

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha \\ \psi(\mathbf{r})\beta \end{cases}. \quad (2.13)$$

Para describir una función de onda multielectrónica se podría emplear un producto de espín-orbitales, pero de esta forma no se obtiene una función antisimétrica ante la permutación de coordenadas electrónicas. Con tal fin, se emplean los determinantes de Slater:

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) &= \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \\ &= |\chi_1(\mathbf{x}_1) \cdots \chi_N(\mathbf{x}_N)\rangle \\ &= |\chi_1 \cdots \chi_N\rangle, \end{aligned} \quad (2.14)$$

donde $\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)$ es la función de onda electrónica para un sistema de N electrones. Con un determinante de Slater la propiedad de antisimetría de la función de onda se incluye automáticamente, ya que por las propiedades de los determinantes, la permutación de dos filas o columnas (permutación de coordenadas electrónicas) implica el cambio de signo del mismo:

$$|\chi_1 \cdots \chi_i \cdots \chi_j \cdots \chi_N\rangle = -|\chi_1 \cdots \chi_j \cdots \chi_i \cdots \chi_N\rangle. \quad (2.15)$$

En un sistema multielectrónico cuya función de onda viene dada por un determinante de Slater se puede demostrar que la probabilidad de encontrar dos electrones con la misma componente de espín en un mismo punto del espacio es cero, por lo que se dice que los determinantes de Slater incluyen la correlación de Fermi. De igual forma, se puede demostrar que la probabilidad de encontrar dos electrones con espines antiparalelos en un mismo punto del espacio no es cero, por lo que un determinante de Slater no incluye la correlación de Coulomb. Este punto será importante recordarlo cuando se expliquen los

métodos explícitamente correlacionados.

2.2.2. Aproximación Hartree-Fock

La primera aproximación para la descripción del estado fundamental de un sistema multielectrónico es el empleo de un único determinante de Slater [33]:

$$|\Psi_0\rangle = |\chi_1 \cdots \chi_N\rangle. \quad (2.16)$$

La energía electrónica de este sistema se evalúa:

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e | \Psi_0 \rangle, \quad (2.17)$$

siendo \hat{H}_e el Hamiltoniano electrónico de la ecuación (2.3), que en unidades atómicas se define

$$\hat{H}_e = - \sum_{i=1}^N \left[\frac{1}{2} \hat{\nabla}_i^2 + \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (2.18)$$

$$= \sum_{i=1}^N \hat{h}(i) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}}, \quad (2.19)$$

siendo $\hat{\nabla}_i^2$ el operador Laplaciano con respecto a las coordenadas del electrón i , Z_A la carga del núcleo A , r_{iA} la distancia entre el núcleo A y el electrón i y r_{ij} la distancia entre los electrones i y j . Con esto, la energía E_0 es

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_{i=1}^N \langle \chi_i | \hat{h}(i) | \chi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_i \chi_j | \frac{1}{r_{ij}} | \chi_j \chi_i \rangle \\ &= \sum_{i=1}^N h_i + \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} - K_{ij}, \end{aligned} \quad (2.20)$$

donde J_{ij} y K_{ij} se denominan integrales de Coulomb y de intercambio, respectivamente.

Empleando el principio variacional se busca el conjunto de espín-orbitales $\{\chi_a\}$ que hace mínima la energía E_0 , con la condición de que estos sean ortonormales, que imponemos a través de un multiplicador de Lagrange:

$$\langle \chi_i | \chi_j \rangle = \delta_{ij} \Rightarrow \langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij} = 0. \quad (2.21)$$

De esta forma, se debe minimizar el siguiente funcional de los espín-orbitales:

$$\mathcal{L}[\{\chi_a\}] = E_0[\{\chi_a\}] - \sum_a \sum_b \varepsilon_{ba} (\langle \chi_a | \chi_b \rangle - \delta_{ab}). \quad (2.22)$$

Tomando la variación $\chi_a \rightarrow \chi_a + \delta\chi_a$ y haciendo $\delta\mathcal{L} = 0$:

$$\delta\mathcal{L} = \delta E_0 - \sum_a^N \sum_b^N \varepsilon_{ba} \delta \langle \chi_a | \chi_b \rangle = 0, \quad (2.23)$$

siendo cada una de las variaciones:

$$\begin{aligned} \delta E_0 &= \sum_{a=1}^N \langle \delta\chi_a | \hat{h}(a) | \chi_a \rangle + \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \langle \delta\chi_a \chi_b | \frac{1}{r_{ab}} | \chi_a \chi_b \rangle - \langle \delta\chi_a \chi_b | \frac{1}{r_{ab}} | \chi_b \chi_a \rangle \\ &\quad + \text{complejo conjugado} \end{aligned} \quad (2.24)$$

$$\begin{aligned} \delta \varepsilon_{ab} \langle \chi_a | \chi_b \rangle &= \sum_{a=1}^N \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba} \langle \delta\chi_a | \chi_b \rangle \\ &\quad + \text{complejo conjugado,} \end{aligned} \quad (2.25)$$

con lo que

$$\begin{aligned} \delta\mathcal{L} &= \sum_{a=1}^N \int \delta\chi_a^*(1) \left[\hat{h}(1)\chi_a(1) + \sum_{b=1}^N (\hat{\mathcal{J}}_b(1) - \hat{\mathcal{K}}_b(1))\chi_a(1) - \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}\chi_b(1) \right] d\mathbf{x}_1 \\ &\quad + \text{complejo conjugado} = 0, \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde $\hat{\mathcal{J}}_b(1)$ y $\hat{\mathcal{K}}_b(1)$ son los operadores de Coulomb y de intercambio, respectivamente, definidos:

$$\hat{\mathcal{J}}_b(1)\chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_b(2) \rangle \chi_a(1) \quad (2.27)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_b(1)\chi_a(1) = \langle \chi_b(2) | \frac{1}{r_{12}} | \chi_a(2) \rangle \chi_b(1). \quad (2.28)$$

Para que, dada cualquier variación $\delta\chi_a^*(1)$, la ecuación (2.26) sea cero, el término entre corchetes ha de ser cero:

$$\left[\hat{h}(1) + \sum_{b=1}^N (\hat{\mathcal{J}}_b(1) - \hat{\mathcal{K}}_b(1)) \right] \chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}\chi_b(1). \quad (2.29)$$

El término entre corchetes se conoce como operador de Fock ($\hat{f}(1)$):

$$\hat{f}\chi_a(1) = \sum_{b=1}^N \varepsilon_{ba}\chi_b(1). \quad (2.30)$$

La ecuación anterior no es una ecuación de autovalores ya que existe una mezcla entre los espín-orbitales. Sin embargo, se puede demostrar que el operador de Fock es invariante ante transformaciones unitarias y que la matriz ε es hermítica, por lo que siempre se puede encontrar una transformación unitaria que la diagonalice. De esta forma, siempre

existe un conjunto de espín-orbitales $\{\chi'_a\}$ para el que los multiplicadores de Lagrange forman una matriz diagonal, de forma que:

$$\hat{f}\chi_a(1)' = \varepsilon'_a\chi_a(1)'. \quad (2.31)$$

Este conjunto particular de espín-orbitales se denomina canónico y el sistema de ecuaciones (2.31) son las ecuaciones canónicas de Hartree-Fock. A partir de ahora se trabajará por defecto con el conjunto de orbitales canónicos, por lo que no es necesario seguir manteniendo la prima en las expresiones. Los autovalores ε_a del operador de Fock se conocen como energías orbitales y representan la energía de un electrón descrito por el espín-orbital $\chi_a(1)$, e incluyen tanto la energía cinética del electrón como la de interacción con el resto de los electrones. La energía total del sistema no es igual a la suma de sus energías orbitales ya que se contarían por duplicado las energías de interacción entre electrones:

$$\sum_{i=1}^N \varepsilon_i = \sum_{i=1}^N h_i + \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N J_{ij} - K_{ij}, \quad (2.32)$$

mientras que la energía del sistema E_0 viene dada por la expresión (2.20).

Hasta ahora se han derivado todas las expresiones trabajando con espín-orbitales. Veamos cómo derivar estas expresiones para el cálculo de orbitales. Dependiendo de si el sistema de estudio es capa abierta, es decir, tiene electrones desapareados o es capa cerrada, la aproximación a emplear será ligeramente distinta.

Sistemas de capa cerrada - Hartree-Fock restringido (RHF)

En un sistema de capa cerrada todos los electrones se encuentran apareados. Así, los espín-orbitales de este sistema se expresan:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})\alpha \\ \psi(\mathbf{r})\beta \end{cases}, \quad (2.33)$$

donde la base de orbitales $\{\psi\}$ es la misma para los electrones con espín α que para los β . La función de onda del estado fundamental de un sistema con N electrones se expresa:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1\bar{\psi}_1 \cdots \psi_{N/2}\bar{\psi}_{N/2}\rangle, \quad (2.34)$$

donde $\psi_i = \psi_i\alpha_i$ y $\bar{\psi}_i = \psi_i\beta_i$. Sustituyendo estos espín-orbitales en la expresión de la energía (2.20) e integrando sobre todas las componentes de espín:

$$E_0 = 2 \sum_{i=1}^{N/2} h_i + \sum_{i=1}^{N/2} \sum_{j=1}^{N/2} 2J_{ij} - K_{ij}. \quad (2.35)$$

Nótese que ahora las integrales h_i , J_{ij} , K_{ij} solo se evalúan sobre los orbitales.

A través del principio variacional, de forma similar a como se ha procedido con los espín-orbitales, se llega al siguiente sistema de ecuaciones de Hartree-Fock para un sistema de capa cerrada:

$$\hat{f}(1)\psi_j(1) = \varepsilon_j\psi_j(1), \quad (2.36)$$

donde ε_j es la energía del orbital ψ_j y $\hat{f}(1)$ es el operador de Fock para un sistema de capa cerrada que actúa sobre orbitales, definido

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + \sum_{i=1}^{N/2} 2\hat{\mathcal{J}}_i(1) - \hat{\mathcal{K}}_i(1), \quad (2.37)$$

con $\hat{\mathcal{J}}$ y $\hat{\mathcal{K}}$ los operadores de Coulomb y de intercambio que actúan sobre orbitales

$$\hat{\mathcal{J}}_i(1)\psi_j(1) = \langle \psi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_i(2) \rangle \psi_j(1) \quad (2.38)$$

$$\hat{\mathcal{K}}_i(1)\psi_j(1) = \langle \psi_i(2) | \frac{1}{r_{12}} | \psi_j(2) \rangle \psi_i(1). \quad (2.39)$$

Sistemas de capa abierta - Hartree-Fock no restringido (UHF)

En un sistema de capa abierta algunos de los electrones del sistema se encuentran desapareados. La definición de los espín-orbitales para el método Hartree-Fock no restringido es:

$$\chi(\mathbf{x}) = \begin{cases} \psi(\mathbf{r})^\alpha \alpha \\ \psi(\mathbf{r})^\beta \beta \end{cases}, \quad (2.40)$$

donde se emplea una base de orbitales distinta para describir los electrones con espín α y los de β . La función de onda para el estado fundamental de un sistema de N electrones es:

$$|\Psi_0\rangle = |\psi_1^\alpha \bar{\psi}_1^\beta \dots\rangle. \quad (2.41)$$

Sustituyendo esta definición de espín-orbitales en la ecuación (2.20) se llega a la siguiente expresión para la energía del sistema:

$$\begin{aligned} E_0 &= \sum_i^{N_\alpha} h_{ii}^\alpha + \frac{1}{2} \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\alpha} J_{ij}^{\alpha\alpha} - K_{ij}^{\alpha\alpha} \\ &+ \sum_i^{N_\beta} h_{ii}^\beta + \frac{1}{2} \sum_i^{N_\beta} \sum_j^{N_\beta} J_{ij}^{\beta\beta} - K_{ij}^{\beta\beta} \\ &+ \sum_i^{N_\alpha} \sum_j^{N_\beta} J_{ij}^{\alpha\beta}, \end{aligned} \quad (2.42)$$

donde N_α es el número de electrones con espín α , h_i^α , $J_{ij}^{\alpha,\alpha}$, $K_{ij}^{\alpha,\alpha}$ involucran integrales sobre el conjunto de orbitales empleados para los electrones con espín α y $J_{ij}^{\alpha\beta}$ son las integrales de Coulomb que involucran orbitales de ambas bases. La misma descripción es válida para las integrales sobre electrones β .

Al aplicar el principio variacional para encontrar el conjunto de orbitales que minimizan esta energía se llega a dos sistemas de ecuaciones, uno para la base de orbitales que describen los electrones con espín α y otro para los β :

$$\hat{f}^\alpha(1)\psi_j^\alpha(1) = \varepsilon_j^\alpha\psi_j^\alpha(1) \quad (2.43)$$

$$\hat{f}^\beta(1)\psi_j^\beta(1) = \varepsilon_j^\beta\psi_j^\beta(1) \quad (2.44)$$

donde $\hat{f}^\alpha(1)$ y $\hat{f}^\beta(1)$ son los operadores de Fock no restringidos:

$$\hat{f}^\alpha(1) = \hat{h}(1) + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \hat{\mathcal{J}}_i^\alpha(1) - \hat{\mathcal{K}}_i^\alpha(1) + \sum_{i=1}^{N_\beta} \hat{\mathcal{J}}_i^\beta(1) \quad (2.45)$$

$$\hat{f}^\beta(1) = \hat{h}(1) + \sum_{i=1}^{N_\beta} \hat{\mathcal{J}}_i^\beta(1) - \hat{\mathcal{K}}_i^\beta(1) + \sum_{i=1}^{N_\alpha} \hat{\mathcal{J}}_i^\alpha(1) \quad (2.46)$$

El principal problema formal que presenta esta aproximación es que al emplear una base de funciones distinta para describir los electrones con espín α y β las soluciones encontradas no son autofunciones de operador \hat{S}^2 , lo que implica que la multiplicidad de espín de estas soluciones no está bien definida.

Sistemas de capa abierta - Hartree-Fock restringido de capa abierta (ROHF)

Como acabamos de ver, la metodología UHF permite calcular funciones de onda de sistemas de capa abierta, pero estas soluciones no tienen un espín bien definido por el empleo de funciones de base distintas para los electrones con componentes de espín α y β .

En esta última formulación de la aproximación Hartree-Fock la función de onda total del sistema se expresa como una suma de varios determinantes de Slater, cada uno de los cuales consta de una parte de capa cerrada, con orbitales espaciales doblemente ocupados (ψ_C) y una parte de capa abierta con orbitales espaciales ocupados por un único electrón (ψ_O) [34]. Se denomina ψ al conjunto completo de orbitales:

$$\psi = (\psi_C, \psi_O). \quad (2.47)$$

Se asume que ambos conjuntos son ortonormales y ortogonales entre sí. Se emplearán los índices k, l para referirnos a los orbitales de capa cerrada, m, n para capa abierta y i, j para cualquiera de ellos. Con esta definición de orbitales, la energía electrónica del

sistema se evalúa:

$$\begin{aligned}
E_0 &= 2 \sum_k h_k + \sum_{k,l} (2J_{kl} - K_{kl}) \\
&+ f[2 \sum_m h_m + f \sum_{mn} (2aJ_{mn} - bK_{mn}) \\
&+ 2 \sum_{km} (2J_{km} - K_{km})]. \tag{2.48}
\end{aligned}$$

La primera línea de esta expresión hace referencia a la energía de los orbitales doblemente ocupados, la segunda a la de los orbitales de capa abierta y la tercera la interacción entre orbitales de ambas capas. El parámetro f es la ocupación de la capa abierta, expresada como número de orbitales de la capa abierta ocupados entre el número total de orbitales de capa abierta, y a y b son unos parámetros que dependerán de la configuración.

Aunque algo más complejo, aplicando de nuevo el principio variacional, se concluye que la combinación de orbitales para los cuales la energía (2.48) es mínima satisface las ecuaciones

$$\hat{f}(1)\psi_k(1) = \varepsilon_k\psi_k(1), \tag{2.49}$$

$$\hat{f}(1)\psi_m(1) = \varepsilon_m\psi_m(1), \tag{2.50}$$

donde el operador de Fock ($\hat{f}(1)$) es idéntico en ambos casos:

$$\hat{f}(1) = \hat{h}(1) + 2\hat{\mathcal{J}}_T(1) - \hat{\mathcal{K}}_T(1) + \alpha(\hat{\mathcal{L}}_T(1) - \hat{\mathcal{J}}_O(1)) - \beta(\hat{\mathcal{M}}_T(1) - \hat{\mathcal{K}}_O(1)), \tag{2.51}$$

con:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{J}}_C &= \sum_k \hat{\mathcal{J}}_k, & \hat{\mathcal{J}}_O &= \sum_m \hat{\mathcal{J}}_m, & \hat{\mathcal{J}}_T &= \hat{\mathcal{J}}_C + \hat{\mathcal{J}}_O, \\
\hat{\mathcal{K}}_C &= \sum_k \hat{\mathcal{K}}_k, & \hat{\mathcal{K}}_O &= \sum_m \hat{\mathcal{K}}_m, & \hat{\mathcal{K}}_T &= \hat{\mathcal{K}}_C + \hat{\mathcal{K}}_O,
\end{aligned} \tag{2.52}$$

donde $\hat{\mathcal{J}}_i$ y $\hat{\mathcal{K}}_i$ se definen a través de las ecuaciones (2.38) y (2.39) respectivamente. Los operadores $\hat{\mathcal{L}}$ y $\hat{\mathcal{M}}$ se denominan operadores de acoplamiento de Coulomb y de intercambio respectivamente y se definen:

$$\hat{\mathcal{L}}_i\psi = \langle \psi_i | \hat{\mathcal{J}}_O | \psi \rangle + \langle \psi_i | \psi \rangle \hat{\mathcal{J}}_O \psi_i, \tag{2.53}$$

$$\hat{\mathcal{M}}_i\psi = \langle \psi_i | \hat{\mathcal{K}}_O | \psi \rangle + \langle \psi_i | \psi \rangle \hat{\mathcal{K}}_O \psi_i, \tag{2.54}$$

los correspondientes operadores para la capa cerrada, capa abierta y total:

$$\begin{aligned}
\hat{\mathcal{L}}_C &= \sum_k \hat{\mathcal{L}}_k, & \hat{\mathcal{L}}_O &= \sum_m \hat{\mathcal{L}}_m, & \hat{\mathcal{L}}_T &= \hat{\mathcal{L}}_C + \hat{\mathcal{L}}_O, \\
\hat{\mathcal{M}}_C &= \sum_k \hat{\mathcal{M}}_k, & \hat{\mathcal{M}}_O &= \sum_m \hat{\mathcal{M}}_m, & \hat{\mathcal{M}}_T &= \hat{\mathcal{M}}_C + \hat{\mathcal{M}}_O,
\end{aligned} \tag{2.55}$$

y, $\alpha = (1 - a)/(1 - f)$ y $\beta = (1 - b)/(1 - f)$.

En esta formulación, puesto que los orbitales de la capa cerrada son iguales para la componente α y β de espín, y con la correcta combinación de determinantes de Slater, las soluciones obtenidas sí son autovalores del operador \hat{S}^2 .

En lo que sigue, siempre que trabajemos con un sistema de capa abierta, las soluciones de partida serán las obtenidas a través del método ROHF.

2.2.3. Método *Coupled Cluster*

Hasta ahora, se ha empleado una única configuración para aproximar la función de onda del estado fundamental de un sistema. Una mejor descripción de esta función de onda se puede conseguir incluyendo un número mayor de configuraciones en la descripción. Una forma sistemática de mejorar esta descripción es el empleo de configuraciones que se corresponden con excitaciones de la función de onda a nivel Hartree-Fock.

Se define el operador de excitación \hat{T} [35]:

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^N \hat{T}_i, \quad (2.56)$$

donde \hat{T}_i es un operador que al actuar sobre la función de referencia Hartree-Fock (Ψ_0) genera todos los posibles determinantes de Slater con i electrones excitados.

$$\hat{T}_1 \Psi_0 = \sum_i^{oc} \sum_a^{vir} t_i^a \Psi_i^a, \quad (2.57)$$

$$\hat{T}_2 \Psi_0 = \sum_{i,j}^{oc} \sum_{a,b}^{vir} t_{i,j}^{a,b} \Psi_{i,j}^{a,b}, \quad (2.58)$$

...

donde los índices i, j, \dots recorren todos los orbitales ocupados, a, b, \dots recorren los orbitales virtuales y los coeficientes t se denominan amplitudes *coupled cluster*.

Se define la función de onda *coupled cluster*:

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}} \Psi_0. \quad (2.59)$$

que cumple la normalización intermedia:

$$\langle \Psi_0 | \Psi_{CC} \rangle = 1, \quad (2.60)$$

ya que tanto Ψ_0 como todas las posibles excitaciones de esta son ortonormales.

El operador $e^{\hat{T}}$ se puede desarrollar en la siguiente serie de Taylor:

$$e^{\hat{T}} = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \hat{T}^n \quad (2.61)$$

$$= 1 + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) + (\hat{T}_3 + \hat{T}_2\hat{T}_1 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3) + \dots, \quad (2.62)$$

donde el primer término es la propia función Hartree-Fock, el segundo todas las posibles excitaciones de un electrón, el tercero todas las posibles excitaciones de dos electrones, y así sucesivamente. Para excitaciones de n electrones encontramos los operadores \hat{T}_n , que se denominan términos conectados, o combinaciones de operadores de excitación de menor orden, que dan lugar a la excitación de n electrones, denominados términos desconectados.

La energía *coupled cluster* se evalúa

$$\hat{H}_e e^{\hat{T}} \Psi_0 = E_{CC} e^{\hat{T}} \Psi_0, \quad (2.63)$$

y proyectando sobre $\langle \Psi_0 |$

$$E_{CC} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle. \quad (2.64)$$

Puesto que el Hamiltoniano electrónico es un operador bielectrónico, la energía exacta *coupled cluster* es:

$$E_{CC} = \langle \Psi_0 | \hat{H}_e (1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) | \Psi_0 \rangle. \quad (2.65)$$

El primer término no es más que la energía a nivel Hartree-Fock y $\langle \Psi_0 | \hat{H}_e \hat{T}_1 | \Psi_0 \rangle$ es cero por el teorema de Brillouin, ya que las funciones de onda monoexcitadas no interactúan con la función Hartree-Fock:

$$E_{CC} = E_{HF} + \sum_{i,j}^{oc} \sum_{a,b}^{vir} (t_{ij}^{ab} + t_i^a t_j^b - t_i^b t_j^a) (\langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_a \psi_b \rangle - \langle \psi_i \psi_j | \frac{1}{r_{12}} | \psi_b \psi_a \rangle). \quad (2.66)$$

Las amplitudes *coupled cluster* se obtienen reescribiendo la ecuación (2.63) como ¹:

$$e^{-\hat{T}} \hat{H}_e e^{\hat{T}} \Psi_0 = E_{CC} \Psi_0, \quad (2.67)$$

y proyectando sobre cada una de las funciones excitadas, se llega al siguiente sistema de ecuaciones no lineales:

$$\langle \Psi_m^e | e^{-\hat{T}} (\hat{H}_e - E_{CC}) e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0, \quad (2.68)$$

$$\langle \Psi_{mn}^{ef} | e^{-\hat{T}} (\hat{H}_e - E_{CC}) e^{\hat{T}} | \Psi_0 \rangle = 0, \quad (2.69)$$

⋮

¹Se puede entender el operador $e^{-\hat{T}}$ como un operador de desexcitación.

Este método solo puede ser empleado de forma exacta para sistemas de pocos electrones. En el resto de situaciones hay que realizar aproximaciones sobre la forma de $e^{\hat{T}}$. En el método CCSD el operador $e^{\hat{T}}$ incluye únicamente los operadores de mono y bi-excitaciones:

$$e^{\hat{T}} \approx e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} = 1 + \hat{T}_1 + (\hat{T}_2 + \frac{1}{2}\hat{T}_1^2) + (\hat{T}_2\hat{T}_1 + \frac{1}{6}\hat{T}_1^3) + \dots, \quad (2.70)$$

de forma que el número de amplitudes que hay que calcular se reduce drásticamente a la vez que se mantienen algunas excitaciones de orden superior a dos, gracias a los términos desconectados.

Aunque no se entrará en más detalles al respecto, la formulación presentada requiere de algunas modificaciones cuando se trabaja con sistemas de capa abierta, ya que incluso trabajando con una función de referencia ROHF, el operador \hat{T} introducirá contaminación de espín, pues \hat{T} y \hat{S}^2 no conmutan ($[\hat{T}, \hat{S}^2] \neq 0$) [36, 37]. En particular, se selecciona un subconjunto de excitaciones de forma que la función de onda *coupled cluster* siga siendo autofunción de \hat{S}^2 . Esto da lugar a las metodologías conocidas como RHF-UCCSD y RHF-RCCSD, donde ambas toman como función de referencia una función ROHF.

Para cálculos de alta precisión, muchas veces no es suficiente con un cálculo CCSD, pero un cálculo CCSDT sería demasiado caro y en la práctica inasequible, por lo que una alternativa muy común es la estimación de las contribuciones de las triples excitaciones por métodos perturbativos, que se suele denotar CCSD(T).

El método *coupled cluster* emplea una función de onda monorreferencial, por lo que no podemos esperar buenos resultados de este en casos donde sea necesario el empleo de varias referencias. Se puede emplear el propio cálculo *coupled cluster* para estimar cómo de buena es una aproximación monorreferencial. Para ello se hace uso del llamado diagnóstico T1, definido:

$$\mathcal{T}_1 = \frac{|\mathbf{t}_1|}{\sqrt{N_{elec}}}, \quad (2.71)$$

donde $|\mathbf{t}_1|$ es la norma de las amplitudes *coupled cluster* asociadas a monoexcitaciones y N_{elec} es el número de electrones del sistema. Se considera que la aproximación monorreferencial es correcta cuando $\mathcal{T}_1 \leq 0,02$ [38], que puede llegar a 0,045 en sistemas de capa abierta.

Métodos explícitamente correlacionados

En un sentido estadístico, la correlación electrónica existe si hay una diferencia entre la densidad de probabilidad $\rho(\mathbf{r})$ de que un electrón se encuentre en la posición \mathbf{r} y la densidad de probabilidad condicional de encontrar a un electrón en \mathbf{r} dado otro electrón

en la posición \mathbf{r}' , $\rho(\mathbf{r}|\mathbf{r}')$ [39].

La correlación electrónica proviene de:

- La naturaleza fermiónica de los electrones que impone la antisimetría a la función de onda que los describe, dando lugar a la correlación de Fermi.
- La interacción de Coulomb hace que la probabilidad de encontrar dos electrones próximos decaiga cuanto más próximos se encuentren entre sí, lo que se conoce como correlación de Coulomb.

Al describir la función de onda de un sistema con un determinante de Slater se incluye automáticamente la correlación de Fermi, no así la correlación de Coulomb, como se ha mencionado anteriormente.

La familia de métodos explícitamente correlacionados trata de incluir este efecto para un buen comportamiento de la función de onda en los puntos donde pares de electrones están muy próximos. Uno de estos métodos es el RCCSD(T)-F12. En este método la función de onda *coupled cluster* se define [40]:

$$\Psi_{CCSD-F12} = e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} \Psi_0, \quad (2.72)$$

con el operador \hat{T}_2 :

$$\hat{T}_2 \Psi_0 = \sum_{i,j}^{oc} \sum_{a,b}^{vir} t_{i,j}^{a,b} \Psi_{i,j}^{a,b} + \sum_{i,j}^{oc} \sum_{\alpha,\beta} \mathcal{T}_{i,j}^{\alpha,\beta} \Psi_{i,j}^{\alpha,\beta}, \quad (2.73)$$

donde α y β hacen referencia a una base de funciones que dependen explícitamente de la distancia entre pares de electrones, y las amplitudes $\mathcal{T}_{i,j}^{\alpha,\beta}$ se estiman:

$$\mathcal{T}_{i,j}^{\alpha,\beta} = \langle \psi_\alpha \psi_\beta | \hat{Q}_{12} \hat{F}_{12} | \psi_k \psi_l \rangle t_{i,j}^{kl}, \quad (2.74)$$

donde \hat{Q}_{12} es un proyector que asegura la ortogonalidad entre las funciones de referencia Hartree-Fock y las funciones originadas por dobles excitaciones con las funciones explícitamente correlacionadas y \hat{F}_{12} es el factor de correlación definido:

$$\hat{F}_{12} = e^{\beta r_{12}} \quad (2.75)$$

Este tipo de métodos mejora considerablemente la precisión de los cálculos de estructura electrónica como se mostrará de forma comparativa en la sección de resultados.

Capítulo 3

Representación analítica de Superficies de Energía Potencial

En el capítulo anterior se ha explicado de dónde surge el concepto de superficie de energía potencial dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, que no es más que el potencial efectivo en el que se mueve un conjunto de núcleos para un sistema en un estado electrónico concreto, y se puede evaluar resolviendo la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (2.3) para distintas configuraciones nucleares, haciendo uso de alguno de los métodos de cálculo de estructura disponibles.

Esta información permite realizar estudios dinámicos, espectroscópicos, etc. Desafortunadamente, los cálculos de estructura electrónica se vuelven cada vez más costosos a medida que el tamaño del sistema aumenta y hay que describir un número de electrones mayor, lo que hace inviable el empleo de métodos *ab initio* para el cálculo de las energías y derivadas necesarias en la dinámica (lo que en inglés se denomina *on the fly*).

Por este motivo, es muy habitual obtener una representación analítica de las superficies de energía potencial que permita una evaluación de la energía asociada a cada geometría de una forma mucho más rápida que el propio cálculo *ab initio*. Para ello, se evalúa la energía electrónica de una colección de puntos que sean representativos del espacio de configuraciones en el que se está interesado y se emplean métodos de regresión para obtener modelos capaces de reproducirla.

Es muy interesante mirar atrás en la historia de los ajustes de PES para entender las dificultades que se han planteado, y cómo se han resuelto de acuerdo a los recursos y técnicas de las que se han dispuesto en cada momento. Realmente es muy difícil resumir la historia de los ajustes de PES en un capítulo como este, por lo que nos centraremos

únicamente en el desarrollo de superficies para sistemas en fase gaseosa y, dentro de este subgrupo, algunas de las técnicas más próximas a las que se han empleado en este trabajo.

Inicialmente los ajustes de PES se restringían a regiones concretas del sistema y era muy común el empleo de distintos tipos de series para describir esa región [41]:

$$E(r) = a/r + b/r^2 + c(r - r_0)^3 + \dots \quad (3.1)$$

$$E(r) = b/(r - r_0)^2 + c(r - r_0)^3 + \dots \quad (3.2)$$

Este tipo de series presentaban algunos problemas, como el hecho de que los términos de potencias altas no eran siempre pequeños y habían de ser evaluados por métodos perturbativos. Por otro lado, este tipo de series no convergían para valores altos de r , por lo que solo podían ser empleadas en pequeñas regiones de r . Todos estos problemas los planteó en 1929 P. M. Morse en el mismo artículo en el que propuso su famosa forma funcional para la energía de un sistema diatómico [42].

En este mismo artículo, su objetivo era encontrar una forma funcional con unos requerimientos mínimos: *a*) la función debe tender a un valor finito a medida que $r \rightarrow \infty$, *b*) solo debe tener un mínimo en $r = r_0$, *c*) debe tender a infinito a $r = 0$ (aunque en este punto indica que a nivel práctico solo se necesita que la función tienda a un valor muy alto), *d*) la energía de los niveles energéticos debe venir dada, de forma exacta, por un polinomio finito; nótese que en los casos en los que expresamos la energía como una serie infinita, la energía de los niveles vendrá dada también por una serie infinita.

La conocida expresión de la energía que P. M. Morse propuso es:

$$E(r) = De^{-2a(r-r_0)} - 2De^{-a(r-r_0)} \quad (3.3)$$

expresión que cumple todos los requerimientos salvo que no tiende a infinito a $r = 0$, aunque sí a un valor que puede ser muy grande.

Con respecto a los sistemas de tres o más cuerpos, podíamos encontrar dos grandes tipos de ajustes. Aquellos dedicados principalmente a aplicaciones espectroscópicas, que se centraban en la región de equilibrio del sistema y expandían con una serie de Taylor esa región. Este tipo de potenciales no podían ser utilizados en aplicaciones dinámicas puesto que no eran capaces de describir correctamente los comportamientos asintóticos del sistema. Por otro lado, encontramos los ajustes con aplicaciones en dinámica, como en el caso de colisiones átomo-diátomo la función LEPS [43], aunque se emplea principalmente en superficies repulsivas y se obtiene una descripción grosera [44].

En 1975, K. S. Sorbie y J. N. Murrell proponen una metodología que permite obtener PES para ser utilizadas tanto con fines espectroscópicos como dinámicos [44]; la expansión multicuerpo. En esta aproximación se considera que la PES de un sistema triatómico se

puede expresar:

$$V(R_1, R_2, R_3) = V_{AB}(R_1) + V_{BC}(R_2) + V_{AC}(R_3) + V_I(Q_1, Q_2, Q_3) \quad (3.4)$$

donde R_i son cada una de las tres distancias interatómicas, Q_i son combinaciones de R_i adaptadas a la simetría del problema y, V_{ij} y V_I son términos que dependen de dos y tres cuerpos, respectivamente.

Este tipo de aproximación fue aplicada de forma satisfactoria para la descripción de PES variadas en cuanto a los elementos de simetría [45, 46, 47, 48, 49].

Las PES deben cumplir una serie de condiciones, entre ellas, que incluyan todas las simetrías físicas del término $V_i(\mathbf{R})$ en (2.3). En todas ellas se debe cumplir [50]:

$$\hat{P}V_i(\mathbf{R}) = V_i(\mathbf{R}') = V_i(\mathbf{R}) \quad (3.5)$$

siendo $\mathbf{R}' = \hat{P}\mathbf{R}$, las coordenadas de los núcleos una vez se ha aplicado una transformación \hat{P} sobre ellos.

1. La PES debe ser invariante ante traslaciones del sistema.

$$\mathbf{R}' = \mathbf{R} + \boldsymbol{\tau} \quad (3.6)$$

donde $\boldsymbol{\tau}$ es un vector que desplaza cada uno de los puntos del sistema con la misma magnitud, dirección y sentido.

2. Una rotación tridimensional del sistema no modifica la energía del mismo.

$$\mathbf{R}' = \hat{C}(\mathbf{R}) \quad (3.7)$$

donde \hat{C} es un operador de rotación sobre un eje con orientación arbitraria.

3. Una inversión del sistema no modifica la energía del mismo:

$$\mathbf{R}' = \hat{i}(\mathbf{R}) \quad (3.8)$$

4. Una superficie de energía potencial ha de ser invariante ante la permutación de partículas idénticas.

$$\mathbf{R}' = \hat{S}_n(\mathbf{R}) \quad (3.9)$$

Donde \hat{S}_n es un operador que permuta las coordenadas de n partículas idénticas.

Con todo esto, nuestra PES debe pertenecer al grupo de simetría G :

$$G = T \otimes R_3 \otimes C_i \otimes S_n \quad (3.10)$$

Otro elemento importante es determinar el sistema de coordenadas que se va a emplear para representar las geometrías moleculares en nuestra superficie de energía potencial. La primera opción es el empleo de $3N$ coordenadas cartesianas, siendo N el número de átomos de nuestro sistema. El principal problema es que las coordenadas cartesianas no son invariantes ante ninguna de las operaciones de simetría de G , por lo que estas deberían ser incluidas *a posteriori* en la propia función de la PES. Otra opción es el uso de $3N - 6$ coordenadas internas, donde se elimina toda dependencia con un sistema de referencia externo al sistema, lo que incluye automáticamente la simetría traslacional, rotacional y de inversión, no así la simetría permutacional. Este tipo de coordenadas ha de ser definida para cada caso, lo que dificulta una generalización a otros sistemas.

Finalmente, la solución adoptada en este trabajo es el uso de distancias internucleares para representar la geometría molecular. Al igual que ocurre con las coordenadas internas, al no depender las distancias internucleares de un sistema de referencia externo al sistema, las simetrías traslacional, rotacional y de inversión se incluyen automáticamente, no así la simetría permutacional. La desventaja de esta solución es que para sistemas de más de cuatro cuerpos el número de distancias ($\binom{N}{2}$) supera el número de coordenadas internas ($3N - 6$). A lo largo de este texto se explicará cómo se incluye la simetría permutacional del sistema según la forma funcional que tenga la PES.

En los siguientes apartados se explicarán distintas formas en las que se puede particionar una superficie de energía potencial, centrandó la atención en aquellas que hayan sido empleadas a lo largo de este trabajo, comentando en qué tipo de problemas puede ser interesante cada una y posibles complicaciones. Será en el siguiente capítulo cuando nos centremos en tipos de funciones que se pueden utilizar para expresar matemáticamente cada una de las particiones de la energía que se empleen.

La decisión final sobre el tipo de partición a emplear dependerá principalmente del tipo de problema.

Debemos tener en cuenta varios factores a la hora de seleccionar una forma de particionar la energía, entre ellos el número de canales de reacción ¹ a considerar o la necesidad de incluir interacciones a largas distancias.

3.1. Un único término

El particionado más simple de la PES es emplear un único término. En este caso, tomaríamos la información *ab initio* de la que disponemos y trataríamos de ajustarla con una única función.

¹En este contexto no se entiende canal como el estado cuántico del sistema, especificado por sus números cuánticos, sino cada una de las formas en las que el sistema puede ordenarse, esto es, los distintos reactivos y productos que se pueden formar en el sistema.

Además, este tipo de ajuste puede emplearse en los casos en los que el sistema presente una estructura muy simple, como puede ser una molécula diatómica o en el caso de que dispongamos de una función con una alta flexibilidad que pueda adaptarse a una estructura de mayor complejidad.

Para incluir las interacciones de largo alcance muchas veces es necesario separar las contribuciones de largo y corto alcance, por lo que estrictamente no se utiliza un único término, sino que existe un particionado en la energía. Sí se puede asegurar un comportamiento asintótico correcto dependiendo de la forma funcional que se emplee para describir este término, pero en este caso el problema queda relegado al tipo de función y no tanto a la forma de particionar la energía.

En general, esta aproximación restringe mucho el tipo de PES a expresar, y es muy difícil encontrar casos en los que esta aproximación se emplee de forma pura, ya que normalmente se requiere del uso de varias formas funcionales.

3.2. Aproximación multicuerpo

En 1975, K. S. Sorbie y J. N. Murrell presentan la metodología de ajuste de superficies de energía potencial conocida como aproximación multicuerpo [44]. Esta fue la primera aproximación capaz de describir correctamente los canales asintóticos de un sistema (de gran interés para estudios dinámicos) y regiones próximas a los mínimos en la superficie (con interés en el ámbito de la espectroscopía).

Esta aproximación ha sido empleada en multitud de superficies [51, 52, 53, 54, 55] y se basa en desarrollar una función de N cuerpos como suma de funciones de uno, dos, ... hasta N cuerpos. En esta aproximación la PES de un sistema puede escribirse:

$$V_{N-cuerpos}(\mathbf{R}) = \sum_A \binom{N}{1} V_A^{(1)} + \sum_{AB} \binom{N}{2} V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) + \dots + V_{AB\dots N}^{(N)}(R_{AB\dots N}) \quad (3.11)$$

siendo $V_A^{(1)}$ la energía del átomo A , $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ la energía de interacción del fragmento diatómico AB , siguiendo hasta $V_{AB\dots N}$ que es la energía de interacción del fragmento N -atómico $AB\dots N$. Los únicos términos en los que se incluye la repulsión nuclear son los de orden dos.

Aunque en teoría esta forma de dividir la PES se podría emplear para sistemas con un número arbitrario de cuerpos, la realidad es que solo es aplicable para sistemas de pocos átomos hasta tres o cuatro átomos cuando queremos describir un proceso reactivo [56, 57], pudiendo llegar a sistemas de unos siete cuerpos, por ejemplo para describir *clusters* [58], aunque en muchos casos, la suma (3.11) se trunca a partir de los términos de tres y cuatro

cuerpos, con lo que la energía del sistema se describe a través de las contribuciones de menos cuerpos [59].

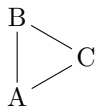
Este tipo de aproximación puede generar problemas si al eliminar las contribuciones de menos cuerpos la estructura a ajustar es más compleja. Un ejemplo sería un sistema triatómico en el que en la geometría de equilibrio las distancias entre los átomos son muy distintas a aquellas de los fragmentos diatómicos en su geometría de equilibrio. Esta diferencia creará una estructura de varios mínimos a ajustar por el término de tres cuerpos una vez se han sustraído las contribuciones de uno y dos cuerpos, lo que aumenta la complejidad del ajuste.

Este tipo de expansión es aplicable a sistemas en los que una única superficie de energía potencial es suficiente para representar el potencial en la zona de interés.

Para la buena descripción de todos los canales de reacción se debe imponer una serie de restricciones asintóticas a las funciones empleadas para ajustar cada uno de los términos de la suma 3.11 de forma que no existan contribuciones espurias. Por ejemplo, en un sistema triatómico en el canal asintótico A+BC, el término de tres cuerpos deberá ser cero y los términos de dos cuerpos estarán construidos de tal forma que la energía sea invariante con las distancias R_{AB} y R_{AC} .

3.2.1. Interacciones de largo alcance

Esta descripción también añade ciertas dificultades para describir las interacciones de largo alcance de las distintas regiones asintóticas, ya que estas deben quedar restringidas a sus respectivos canales. Para ilustrar este problema tomemos el sistema triatómico AB+C.



La expansión multicuerpo para este sistema se expresa:

$$V_{MB} = V_A + V_B + V_C + V_{AB} + V_{AC} + V_{BC} + V_{ABC} \quad (3.12)$$

En este caso la energía del canal de reactivos, AB+C, cuando la distancia entre el diátomo AB y el átomo C tiende a infinito, se puede expresar:

$$V_{MB}^{reac} = V_A + V_B + V_C + V_{AB} \quad (3.13)$$

donde los términos V_{AC} , V_{BC} y V_{ABC} deben tender a cero, ya que los diátomos AC y BC se encuentran en la asíntota y no hay interacción de tres cuerpos V_{ABC} .

Si el sistema reacciona por el canal A+BC, la descripción asintótica de los productos es, en este caso:

$$V_{MB}^{prod} = V_A + V_B + V_C + V_{BC} \quad (3.14)$$

Hasta aquí no se han incluido interacciones de largo alcance en ninguno de los canales. Para introducirlas en ambos canales se podría emplear una expresión del siguiente tipo:

$$V = V_{MB} + \alpha_{reac} V_{LR}^{reac} + \alpha_{prod} V_{LR}^{prod} \quad (3.15)$$

donde V_{MB} es la expansión multicuerpo (3.12) y V_{LR}^{reac} y V_{LR}^{prod} los términos empleados para describir las interacciones de largo alcance en cada canal. α_{reac} y α_{prod} son unas funciones que hacen tender a cero el término V_{LR}^{reac} (V_{LR}^{prod}) cuando el sistema tiende a la asíntota de productos (reactivos). En caso contrario, contribuciones de las interacciones de largo alcance de reactivos (productos) persistirían en geometrías de productos (reactivos).

Las funciones α_{reac} y α_{prod} habrían de ser cuidadosamente definidas para evitar efectos inesperados en las superficies y es fácil comprobar que este tipo de aproximación se complica demasiado a medida que incluimos más canales de reacción.

3.2.2. Simetría permutacional

En esta aproximación la simetría permutacional se incluye a dos niveles. Por un lado, al construir la expansión (3.11) y por otro en las funciones empleadas para ajustar cada uno de los términos de la misma.

Con respecto al primer nivel, se debe emplear la misma función para evaluar la energía de dos fragmentos de n cuerpos que contienen el mismo tipo de átomos. Así, para ajustar la PES de un sistema tipo AB₂ con la aproximación multicuerpo, la expansión es:

$$V_{MB} = V_A + V_{B^1} + V_{B^2} + V_{AB^1} + V_{AB^2} + V_{B^1B^2} + V_{AB^1B^2}, \quad (3.16)$$

donde los términos V_{AB^1} y V_{AB^2} han de ser idénticos.

Con respecto al segundo nivel, debemos tener en cuenta que algunos de los términos de la expansión multicuerpo describen conjuntos con átomos idénticos. En este caso, las funciones empleadas para ajustar estos términos deberán incluir la simetría permutacional de los átomos idénticos de dicho conjunto. Volviendo al ejemplo del sistema AB₂ encontramos en la expansión (3.16) que en el término de tres cuerpos ($V_{AB^1B^2}$) se debe incluir la simetría permutacional de ambos átomos B. Dedicaremos buena parte del siguiente capítulo a comentar cómo imponer la simetría permutacional en estas funciones.

3.3. Matriz Diabática

En las dos secciones anteriores hemos encontrado que una dificultad común a ambas formas de particionar la energía es la inclusión de términos de largo alcance para canales de reacción concretos. Este tipo de interacciones son cruciales en muchos sistemas, en particular, para el estudio de su dinámica a bajas temperaturas.

De igual forma, hemos encontrado que a medida que aumenta el tamaño del sistema, el empleo de una única función queda restringido a sistemas en los que hay que describir pocos canales, y contando con funciones para su ajuste suficientemente flexibles. Con respecto a la expansión multicuerpo, a nivel práctico no es aplicable para sistemas de muchos cuerpos.

Se hace necesario encontrar un forma de particionar la energía que permita describir de forma correcta cada uno de los canales asintóticos del sistema y que sea aplicable a la descripción de sistemas más grandes y complejos.

Una posible solución se enmarca dentro de la metodología Enlace de Valencia Empírico (*Empirical Valence Bond*), donde se considera cada uno de los posibles canales de la reacción como un estado diabático representado por un elemento diagonal de una matriz [60]. Los elementos no diagonales de esta matriz son los términos de acoplamiento que relacionan los distintos canales considerados.

La matriz diabática es una matriz cuadrada de dimensión $N \times N$, donde N es el número de canales de la reacción:

$$V^{diab} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{eff,12} & \cdots & V_{eff,1N} \\ V_{eff,12} & V_{22} & \cdots & V_{eff,2N} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ V_{eff,1N} & V_{eff,2N} & \cdots & V_{NN} \end{pmatrix}. \quad (3.17)$$

Esta matriz se puede obtener por los métodos DIM y TRIM (*diatomics in molecules*) y (*triatomic in molecules*) [61, 62], cuya eficacia ha sido probada en sistemas tales como H_4^+ [63] o H_5^+ [64]. Sin embargo, estos métodos son difíciles de generalizar para sistemas más grandes, por lo que se requiere de otras estrategias como se explicará más adelante.

3.3.1. Canales en la matriz diabática

Cada uno de los elementos diagonales de la matriz (3.17) representa un canal de reacción, definido por un conjunto de fragmentos que interactúan. Los elementos no diagonales de la matriz son acoplamientos entre canales de reactivos y productos.

En general, cualquier elemento de la diagonal se expresa como:

$$V_{ii} = V_A + V_B + V_{AB} + \Delta, \quad (3.18)$$

donde V_A y V_B son la energía de cada fragmento, V_{AB} es la energía de interacción entre los fragmentos y Δ es la exotermicidad del canal.

Con respecto al término de acoplamiento, aunque la forma no es tan general, ya que depende de los requisitos del sistema, sí se debe restringir para que solo afecte cuando los fragmentos se encuentren en una cierta región. Para esto se pueden emplear criterios de energía y geométricos, como veremos en el capítulo 8.

3.3.2. Simetría permutacional

Los posibles canales de reacción han de ser identificados cuidadosamente, ya que de ello depende la buena descripción de la simetría permutacional del sistema. Pongamos por ejemplo la reacción $A_2 + B \rightarrow A + AB$.

En este caso solo hay un posible canal de reactivos, que estará descrito por la energía de los fragmentos A_2 y B , así como la interacción entre ellos. Por otro lado, aunque solo hay un tipo de producto (AB), existen dos posibles caminos de reacción por los que llegar a éste, ya que el átomo B puede reaccionar con cualquiera de los átomos de A . Al definir la matriz diabática se deben tener en cuenta estos dos caminos, así como que ambos caminos son idénticos, independientemente del átomo de A que pase a formar parte de los productos.

Así, los canales de reacción son:

- Canal 1: $A_2 + B$
- Canal 2: $A^{\{1\}} + A^{\{2\}}B$
- Canal 3: $A^{\{2\}} + A^{\{1\}}B$

y la matriz diabática se define:

$$V^{diab} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{eff,12} & V_{eff,13} \\ V_{eff,12} & V_{22} & 0 \\ V_{eff,13} & 0 & V_{33} \end{pmatrix}, \quad (3.19)$$

donde

$$V_{11} = V_{A_2} + V_B + V_{int} \quad (3.20)$$

$$V_{22} = V_A + V_{AB} + V_{int} + \Delta \quad (3.21)$$

$$V_{33} = V_A + V_{AB} + V_{int} + \Delta \quad (3.22)$$

y los términos de acoplamiento entre los canales 2 y 3 se consideran nulos (no hay interacción entre canales de productos) por simplicidad.

Para evaluar una PES de este tipo, deben calcularse todos los términos de la matriz (3.11), diagonalizarla y tomar el autovalor más pequeño.

Este tipo de partición simplifica enormemente la construcción de PES complejas, en sistemas en los que hay que describir las interacciones de largo y corto alcance, y se pueden emplear como ajustes de primer orden [65] sobre los que añadir términos correctores a través de alguna de las metodologías explicadas anteriormente; ahora sin la necesidad de que afecten a regiones del largo alcance donde se ha mostrado que son problemáticos. En este caso, ya no hay que preocuparse de que los términos de un canal interfieran con otros, como hemos visto en la expansión multicuerpo al intentar introducir términos de largo alcance (3.15); los términos que incluimos en cada elemento de la matriz afectan únicamente al canal descrito por ese elemento de la matriz.

Capítulo 4

Formas funcionales para la representación de PES

En el capítulo anterior nos hemos centrado en distintas formas en las que se puede particionar la energía de un sistema con el fin de facilitar la descripción del mismo, y con el objetivo de describir correctamente tanto sus canales de reacción como las interacciones de largo alcance en los casos que sea necesario.

En este capítulo, vamos a discutir distintas posibilidades para ajustar cada uno de los términos que han aparecido en las distintas particiones de la energía.

Se han propuesto una serie de criterios que, idealmente, debe cumplir una función empleada en el ajuste de PES [51, 66, 67, 68, 69] :

- Deben incluir las propiedades de simetría del sistema.
- Deben estar correctamente caracterizados los canales de reactivos y productos, tanto en las asíntotas como en las zonas de interacción.
- Deben representar con precisión aquellas zonas donde no hay datos de la interacción, con un comportamiento que sea físicamente aceptable.
- La función empleada y sus derivadas deben tener una forma algebraica simple.
- La forma funcional debe minimizar el número de puntos a emplear para conseguir un comportamiento físicamente aceptable.
- Con un número suficiente de datos debe converger a la superficie exacta.
- Debe tener el mínimo carácter *ad hoc*.

Aunque estas son las propiedades deseables que una función debe cumplir, no es fácil encontrar candidatas que cumplan todas ellas, como se mostrará en las siguientes secciones.

4.1. Términos de la expansión multicuerpo

No existe una forma única de definir las funciones empleadas en la expansión multicuerpo (3.11) pero sí podemos decir algo sobre las propiedades que es conveniente que cumplan. Para ello nos basaremos en el artículo original de K. S. Sorbie y J. N. Murrell [44], por lo que se hablará de una expansión de tres cuerpos, pero veremos que es fácil desarrollar las condiciones a funciones de más cuerpos.

La primera condición tiene que ver con el término de tres cuerpos. La función empleada para ajustar este término debe hacerse cero en cualquier canal asintótico en el que nos encontremos. Parece razonable que si en un sistema de tres cuerpos separamos mucho uno de ellos, el efecto de la corrección de tres cuerpos sea nula y la energía del diátomo y el átomo sean suficientes. Podemos generalizar esta condición para un término de n cuerpos: cuando alguno de los n cuerpos se encuentre lejos de los $n - 1$ restantes, el efecto del término de n cuerpos debe ser nulo y por tanto deberá tender a cero a medida que el sistema tiende a esa asíntota.

Puesto que los términos de tres cuerpos son cero en todas las asíntotas, los términos de dos cuerpos deben ser independientes de estos. Ya se comentó en el anterior capítulo que esto puede suponer algún problema si en un diátomo la posición de equilibrio es muy distinta a la del triátomo.

De forma más general, un término de $n - 1$ cuerpos es independiente de los términos de n cuerpos.

Se pueden encontrar múltiples definiciones de cada uno de los términos de la expansión (3.11), pero a continuación se explica la forma desarrollada por A. Aguado y M. Paniagua [51], que ha sido la empleada en este trabajo.

4.1.1. Términos de dos cuerpos

Las interacciones entre dos cuerpos presentan una región repulsiva a cortas distancias, que tiende a infinito a medida que la distancia entre los cuerpos tiende a cero y tiende a cero cuando los dos cuerpos se alejan, de forma que no hay interacción entre ellos. Las condiciones asintóticas de $V_{AB}^{(2)}(R_{AB})$ se pueden resumir en:

$$\lim_{R_{AB} \rightarrow 0} V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = \infty \quad (4.1)$$

$$\lim_{R_{AB} \rightarrow \infty} V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = 0. \quad (4.2)$$

Para incluir estas condiciones asintóticas el término $V_{AB}^{(2)}$ se construye como la suma de dos términos que actúan a cortas y largas distancias, respectivamente:

$$V_{AB}^{(2)}(R_{AB}) = c_0 \frac{e^{-\alpha_{AB} R_{AB}}}{R_{AB}} + \sum_{i=1}^{M_2} c_i \rho_{AB}^i, \quad (4.3)$$

donde M_2 es el grado máximo del polinomio que se emplea en el ajuste y ρ_{AB} es la función propuesta por Rydberg [70]:

$$\rho_{AB} = R_{AB} e^{-\beta_{AB}^{(i)} R_{AB}}. \quad (4.4)$$

Los parámetros a ajustar en este término son c_0 , α_{AB} , M_2 , c_i y $\beta_{AB}^{(2)}$, donde todos los parámetros deben ser positivos menos c_i .

Por otro lado, la ventaja de la ecuación 4.4 es que a medida que aumenta R_{AB} la función ρ_{AB} tiende a cero, lo que asegura un buen comportamiento asintótico de la diatómica.

En estos términos no hay que tomar ninguna precaución especial a la hora de incluir la simetría permutacional, ya que dependen de una única distancia.

4.1.2. Término de tres cuerpos

Parte de la energía de interacción que no es debida a las interacciones entre dos cuerpos se recupera con términos de más cuerpos. En este caso, el término de tres cuerpos se escribe como un polinomio de orden M_3 en las variables ρ_{AB} , ρ_{AC} y ρ_{BC} :

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{i,j,k}^{M_3} d_{i,j,k} \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k \quad i + j + k \leq M_3 \quad (4.5)$$

Los exponentes i, j, k deben cumplir ciertos requisitos para asegurar que el término de tres cuerpos tiende a cero cuando alguna de las distancias tiende a infinito, que se resumen en la siguiente condición:

$$i + j + k \neq i \neq j \neq k.$$

Los parámetros a ajustar son los coeficientes lineales $d_{i,j,k}$ y los no lineales $\beta_{AB}^{(3)}$, $\beta_{AC}^{(3)}$ y $\beta_{BC}^{(3)}$, para lo que se emplean las energías *ab initio* a las que se ha sustraído la energía de los fragmentos diatómicos, ya incluidos en los términos de dos cuerpos.

En caso de que la PES corresponda a un sistema del tipo A_3 o AB_2 , la expresión anterior no incluye correctamente la simetría permutacional y esta debe ser impuesta. En este caso, la simetría se puede obtener proyectando la función (4.5) sobre la representación irreducible totalmente simétrica del grupo de permutación en cuestión. Este proyector es

el operador de Young ($\omega^{[n]}$) y se define:

$$\omega^{[n]} = \sum_{P \in S_n} P, \quad (4.6)$$

siendo S_n el grupo de permutación al que pertenece el sistema y P cada una de sus operaciones.

Caso A_3 :

En el caso de un sistema A_3 , cualquier permutación de átomos mantiene la energía invariante, por lo que debemos aplicar el operador de Young para el grupo de permutación S_3 .

$$V_{ABC}^{(3)}(R_{AB}, R_{AC}, R_{BC}) = \sum_{i,j,k}^{M_3} d_{i,j,k} \omega^{[3]} \left[\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k \right], \quad (4.7)$$

cuyas operaciones son:

$$S_3 = \{(A)(B)(C), (C)(AB), (A)(BC), (B)(AC), (ACB), (ABC)\},$$

de forma que

$$\begin{aligned} \omega^{[3]} \left[\rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k \right] &= \rho_{AB}^i \rho_{AC}^j \rho_{BC}^k + \rho_{AB}^i \rho_{AC}^k \rho_{BC}^j + \rho_{AB}^j \rho_{AC}^i \rho_{BC}^k, \\ &+ \rho_{AB}^k \rho_{AC}^j \rho_{BC}^i + \rho_{AB}^k \rho_{AC}^i \rho_{BC}^j + \rho_{AB}^j \rho_{AC}^k \rho_{BC}^i \end{aligned} \quad (4.8)$$

obteniendo así una función invariante ante la permutación de cualquier átomo. Finalmente, la restricción sobre los parámetros no lineales es $\beta_{AB}^{(3)} = \beta_{AC}^{(3)} = \beta_{BC}^{(3)}$.

Caso AB_2 :

En el caso del sistema AB_2 el operador de Young debe proyectar la función sobre la representación irreducible totalmente simétrica del grupo de permutación S_2 .

$$V_{AB_1B_2}^{(3)}(R_{AB_1}, R_{AB_2}, R_{B_1B_2}) = \sum_{i,j,k}^{M_3} d_{i,j,k} \omega^{[2]} \left[\rho_{AB_1}^i \rho_{AB_2}^j \rho_{B_1B_2}^k \right], \quad (4.9)$$

con operaciones

$$S_2 = \{(B_1)(B_2), (B_1B_2)\},$$

$$\omega^{[2]} \left[\rho_{AB_1}^i \rho_{AB_2}^j \rho_{B_1B_2}^k \right] = \rho_{B_1B_2}^k \left[\rho_{AB_1}^i \rho_{AB_2}^j + \rho_{AB_1}^j \rho_{AB_2}^i \right], \quad (4.10)$$

y en el caso de los parámetros no lineales se debe cumplir $\beta_{AB_1}^{(3)} = \beta_{AB_2}^{(3)} \neq \beta_{B_1B_2}^{(3)}$. Este tipo de desarrollo puede llevarse de igual forma para términos de más cuerpos; se ha llegado a aplicar a sistemas de cuatro y cinco cuerpos [52, 53] y en el apartado de resultados

se explica cómo se ha aplicado a un sistema de seis cuerpos.

4.2. Redes neuronales artificiales para ajustar PES

Una red neuronal artificial (ANN) es un algoritmo capaz de recibir información, procesarla y devolver una nueva pieza de información. La particularidad de este tipo de algoritmos es que tratan de reproducir el funcionamiento del cerebro humano, y se basan en sistemas de neuronas conectadas entre sí que siguen distintos patrones dependiendo de la aplicación a la que se destinen. El tipo de información que pueden recibir es muy diverso, pudiendo ser vectores (caso en el que nos centraremos para los ajustes de PES), matrices [71] o, más recientemente grafos [72, 73]. Esta versatilidad a la hora de introducir la información explica en parte el gran número de campos en los que este tipo de algoritmos está siendo utilizado.

Entre las aplicaciones más habituales de cada tipo, para las redes neuronales que emplean vectores, encontramos todo tipo de aplicaciones relacionadas con tratamiento de texto, reconocimiento de voz y, como se explicará en detalle en este texto, aplicaciones en problemas de regresión; con respecto al tratamiento de matrices, los usos más habituales son el procesamiento, tratamiento y generación de imágenes y, en cuanto al uso de grafos, encontramos muchos usos en el ámbito de la química, como por ejemplo la predicción de reactividad [74].

En el ámbito del ajuste de PES, la opción más habitual es el uso de ANN que procesan vectores, de forma que, dado un vector que representa una geometría molecular, se puede obtener la energía de dicha geometría. Por tanto, a partir de ahora, cada vez que nos refiramos a una ANN será para procesar vectores, a menos que se especifique lo contrario. Aunque en esta sección se hará un breve comentario sobre cómo obtener estas representaciones de geometrías moleculares, será en las secciones 4.2.2 y 4.2.3 cuando dediquemos la atención a la obtención de representaciones físicamente aceptables. En esta sección nos centraremos en la explicación de qué es una ANN y su proceso de ajuste o entrenamiento.

Las ANN se suelen expresar en forma de gráfico computacional como el que aparece en la figura 4.1.

Cada una de las columnas verticales de círculos se conoce como capa y cada uno de los círculos es un nodo o neurona. La primera columna de círculos es la capa de entrada y la última es la capa de salida. Matemáticamente, una capa es un vector de números.

Las capas entre la capa de entrada y la de salida se conocen como capas ocultas. Puede haber tantas capas ocultas como se desee, aunque en el ajuste de PES, las arquitecturas

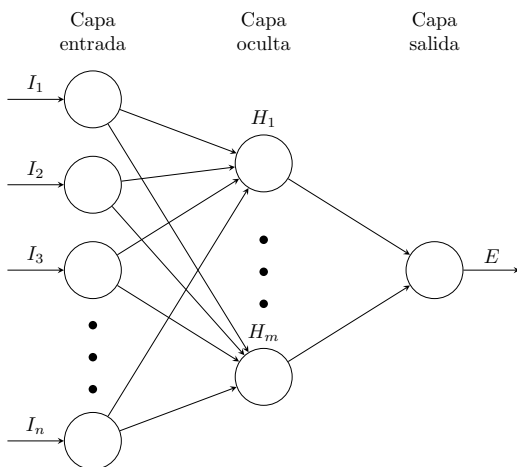


Figura 4.1: Gráfico computacional de una red neuronal artificial.

más habituales no superan las dos capas ocultas.

Solo hay una operación que hay que conocer de este tipo de ANN y es cómo se calculan los valores de una capa l conocidos los valores de la capa $l - 1$. Conociendo esta operación, se puede avanzar a lo largo de un grafo computacional hasta calcular la magnitud deseada. Siendo $H_i^{(l)}$ el elemento i de la capa l , su valor se evalúa:

$$H_i^{(l)} = \sigma^{(l)} \left(\sum_{j=1}^n w_{ij}^{(l)} H_j^{(l-1)} + b_i^{(l)} \right), \quad (4.11)$$

donde $\sigma^{(l)}$ es una función, en general no lineal, que se conoce como función de activación o de transferencia, $w_{ij}^{(l)}$ es un parámetro llamado peso que conecta la j -ésima neurona de la capa $l - 1$ con la i -ésima neurona de la capa l y $b_i^{(l)}$ es el *bias* de la i -ésima neurona de la capa l .

Empleando esta regla, la energía E de una geometría que se representa en el vector \mathbf{I} se puede calcular a través del grafo computacional 4.1 en dos pasos, calculando los valores de la capa oculta \mathbf{H} y de ellos la energía E .

Se puede demostrar que una ANN con una única capa oculta, empleando una función de transferencia que no sea constante, esté acotada y sea continua, es un aproximador universal a cualquier función y sus derivadas [75, 76] con precisión arbitraria; aunque no dice nada del número de neuronas en la capa oculta o qué función de transferencia utilizar.

La función de transferencia es la encargada de introducir no linealidad en el modelo. La selección de la función de transferencia dependerá del tipo de aplicación para la cual la ANN será utilizada y puede incluso cambiar dentro de la red, teniendo cada capa una

función de transferencia distinta. Por ejemplo, si nuestra ANN evalúa la probabilidad de un cierto suceso, los valores de salida deberán estar acotados entre cero y uno, por lo que en la capa de salida de la red se empleará una función acotada de la misma manera. Si, por otro lado, se usa la ANN en un problema de regresión de una función arbitraria, no interesa que los valores de salida estén acotados, por lo que se empleará una función de transferencia con imagen $\pm \infty$.

En el caso de las funciones de transferencia entre capas ocultas no aparecen las mismas restricciones que para la capa de salida. En este caso, es más conveniente probar algunas de las más comunes para determinar qué funciones de transferencia son mejores en el problema en cuestión.

Algunas de las funciones de transferencia más utilizadas se pueden ver representadas en la figura 4.2 y son:

- Lineal:

$$f(x) = x \quad (4.12)$$

- ReLU:

$$f(x) = \text{máx}(0, x) = \begin{cases} 0 & \text{si } x \leq 0 \\ x & \text{si } x > 0 \end{cases} \quad (4.13)$$

- Tangente hiperbólica:

$$f(x) = \tanh(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} \quad (4.14)$$

- Sigmoide:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (4.15)$$

En general, las más utilizadas en problemas de regresión son la función sigmoide y la tangente hiperbólica entre las capas ocultas, y la función lineal para la capa de salida. En el siguiente apartado, donde se discute sobre el entrenamiento de la ANN, se muestran algunos de los problemas que estas funciones de transferencia pueden presentar.

4.2.1. Entrenamiento de redes neuronales artificiales

Se conoce entrenamiento de una ANN al proceso de búsqueda de los valores óptimos de pesos y *bias*. En general los distintos modelos de entrenamiento se pueden agrupar en tres grandes tipos: supervisado, no supervisado y reforzado.

En el aprendizaje supervisado se dispone de un conjunto de valores de entrada y los correspondientes valores de salida. En este modelo de aprendizaje, dado un valor de entrada, la red neuronal genera una predicción. Esta predicción es comparada con el valor óptimo de salida y los parámetros de la red actualizados para minimizar las diferencias

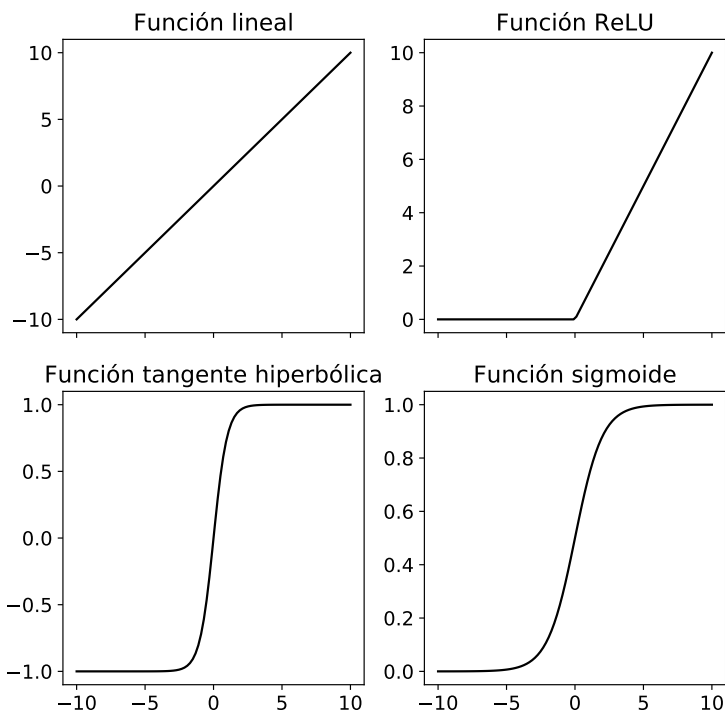


Figura 4.2: Representación de algunas de las funciones de transferencia más utilizadas.

entre la predicción y el valor óptimo.

En el caso del aprendizaje no supervisado solo se dispone de los valores de entrada a la red, pero no de los valores de salida. Este tipo de algoritmos se suele emplear en reconocimiento de patrones, reducción de dimensionalidad... [77].

Por último, en el aprendizaje reforzado la red elige una acción que llevar a cabo en un entorno con el objetivo de maximizar el “premio” [78]. Una aplicación a la química de este tipo de modelo es la optimización de condiciones experimentales para conseguir un rendimiento de reacción óptimo [79], en la cual se deben seleccionar unas condiciones experimentales (acciones) con el objetivo de maximizar el premio (rendimiento) en un entorno. Estos modelos se basan en un proceso de decisión de Markov.

En la mayoría de aplicaciones actuales de las redes neuronales artificiales se hacen uso de combinaciones de estos modelos de aprendizaje, así como combinaciones de estas con otro tipo de técnicas incluidas dentro del campo de la inteligencia artificial [80].

Para problemas de regresión, el modelo de aprendizaje que se emplea será el aprendizaje supervisado ya que se dispone de los valores de entrada (en el caso del ajuste de una

PES, geometrías moleculares) y los valores de salida (energías calculadas con métodos *ab initio*, DFT u otro tipo de cálculos).

Como en cualquier problema de regresión, se define una función de error que indica cómo de diferentes son las predicciones de los valores óptimos. Para el ajuste de PES lo más habitual es emplear el error cuadrático medio (MSE, por sus siglas en inglés), definido:

$$\varepsilon_{MSE} = \frac{1}{N} \sum_i^N (y_{i,pred} - y_i)^2, \quad (4.16)$$

donde N es el número total de puntos, $y_{i,pred}$ y y_i son la predicción de la ANN y el valor óptimo del i -ésimo punto, respectivamente.

La variación de los parámetros a ajustar durante el proceso de entrenamiento se hará de tal forma que minimice el valor de la función error (4.16), lo que requiere el cálculo de las derivadas del error con respecto a todos los parámetros a ajustar, peso y *bias*. Estas se calculan empleando el método *backpropagation* [81], de una forma secuencial y muy eficiente. Se muestran a continuación las expresiones para calcular todas las derivadas de la función de error con respecto a los parámetros a ajustar y, en el apéndice A, se encuentra la derivación de las mismas.

$$\delta_j^L = \frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial H_j^{(L)}} \cdot \sigma^{(L)'}(z_j^{(L)}) \quad (4.17)$$

$$\delta_j^l = w_{kj}^{(l+1)} \sigma^{(l)'}(z_j^{(l)}) \delta_k^{(l+1)} \quad (4.18)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial w_{jk}^{(l)}} = \sigma^{(l-1)'}(z_k^{(l-1)}) \delta_j^l \quad (4.19)$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial b_j^{(l)}} = \delta_j^l \quad (4.20)$$

donde δ_j^l se define como el error de la neurona j -ésima en la capa l -ésima, L hace referencia a la capa de salida y

$$z_j^{(l)} = \sum_{k=1}^n w_{jk}^{(l)} H_k^{(l-1)} + b_j^{(l)}. \quad (4.21)$$

Conocidas las derivadas del error con respecto a los parámetros de la red, estos se pueden actualizar de acuerdo a distintas reglas. La más sencilla es el descenso del gradiente, según la cual, cada parámetro θ se actualiza

$$\theta \leftarrow \theta - \alpha \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}, \quad (4.22)$$

donde α controla la tasa de variación y se conoce como tasa de aprendizaje.

El algoritmo de entrenamiento se puede resumir en el siguiente pseudocódigo:

```
procedure entrenamiento
  1. Inicialización aleatoria de todos los pesos y bias.

  finalización, epoch = False, 1

  while finalización == False
    2. Evaluación de ANN para muestras de entrenamiento.
    3. Evaluación del error en muestras de entrenamiento.
    4. Backpropagation.
    5. Actualización de pesos y bias de acuerdo al método
       de minimización empleado.

    if epoch % iteration_check == 0:
      - Evaluación de ANN en muestras de validación.
      - Evaluación de error en muestras de validación.
      - Determinar la variable ‘‘finalización’’.

    epoch += 1
end procedure
```

La variable “finalización” tomará el valor **True** si se cumplen alguna de estas tres condiciones:

1. Se ha alcanzado el error deseado.
2. El error ha convergido, esto es, no disminuye a pesar de seguir ejecutando iteraciones.
3. El modelo está “sobreajustado” (*overfitting*). Esta situación se da cuando el modelo empieza a disminuir el error a costa de perder generalidad, es decir, el modelo reproduce muy bien la información que se emplea en el entrenamiento, pero las predicciones sobre nuevos puntos no son correctas. Este hecho se ejemplifica en la imagen 4.3.

Para evitar que esto ocurra, los datos a ajustar se dividen en dos conjuntos, de entrenamiento y de validación. El primero es utilizado para ejecutar el algoritmo *backpropagation*, por lo que todo el proceso de minimización de error se realizará sobre esos datos. El segundo se emplea para evaluar periódicamente el error del

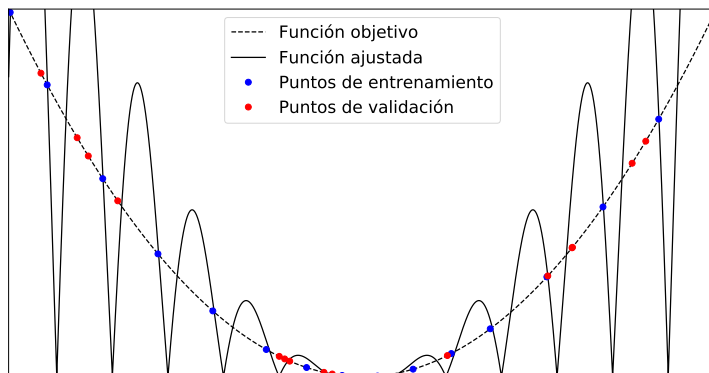


Figura 4.3: Ejemplificación de un modelo con sobreajuste. La función objetivo aparece con línea discontinua y los puntos utilizados para el entrenamiento en azul. Como vemos, la función ajustada predice muy bien los puntos utilizados en el entrenamiento, pero dista mucho de ser la función que queremos ajustar. Los puntos rojos representados en la figura hacen referencia al conjunto de validación con el que se evalúa la pérdida o no de generalidad del modelo.

modelo sobre puntos que no han sido utilizados en el ajuste. De esta forma, si el error sobre este último aumenta mientras el error de entrenamiento disminuye, sabremos que el modelo está sobreajustado y el proceso de entrenamiento debe terminar, lo que se conoce como *early stopping*. En la figura 4.4 se representa el error de entrenamiento y validación durante el proceso de ajuste, mostrando que en cierto momento el error de validación aumenta, pero no lo hace el de entrenamiento. En este momento el proceso de entrenamiento concluye para evitar llegar a un modelo sobreentrenado.

Ahora que hemos concluido el proceso de entrenamiento, vamos a volver al efecto que pueden tener las funciones de transferencia en el mismo. Recordemos que las funciones que más empleamos en métodos de regresión son las funciones tangente hiperbólica y sigmoidea (4.14), (4.15). En las expresiones para el cálculo de las derivadas del error con respecto a los parámetros de entrenamiento (4.19), (4.20) encontramos que en uno de los productos aparece la derivada de la función de transferencia. Por otro lado, las funciones tangente hiperbólica y sigmoidea tienen derivada nula, o prácticamente nula, cuando su argumento aumenta en valor absoluto. Esto quiere decir que, si los valores en los que se evalúan estas funciones son relativamente grandes, su derivada será cero y también lo será la derivada del error con respecto al parámetro en cuestión. Esta situación se conoce como saturación de la neurona, ya que el valor de sus pesos y *bias* deja de variar y por tanto deja de contribuir al ajuste. Esto no implica que las predicciones de este modelo sean incorrectas, sino que durante el proceso de entrenamiento se pierde potencia computacional del modelo ya que algunos parámetros dejan de variar. En caso de que esto ocurra, hay que plantear modificar la estructura de la ANN o inicializar los parámetros de otro modo.

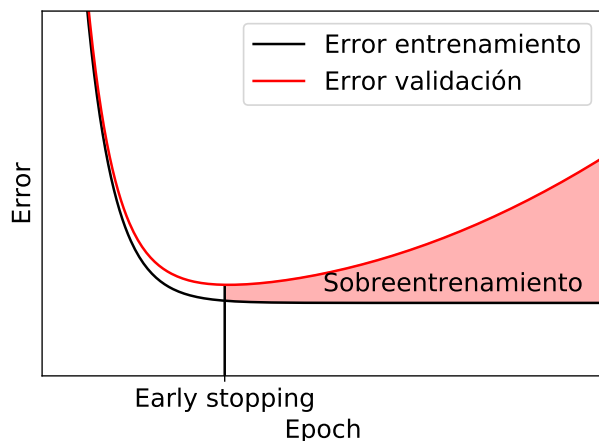


Figura 4.4: Representación del error de entrenamiento y validación según avanza el proceso de entrenamiento. En cierto momento el error de validación comienza a aumentar a pesar de que el error de entrenamiento continúa disminuyendo. En este momento se debe concluir el entrenamiento para evitar llegar a un modelo sobreentrenado.

Es habitual escalar los valores de entrada en la red [82], lo que, entre otras cosas, puede ayudar a prevenir la saturación de neuronas durante el proceso de entrenamiento. Se pueden agrupar los distintos tipos de escalados en dos: normalización y estandarización. En el caso de la normalización, la operación se refiere a escalar el valor mínimo y máximo de los vectores para que se encuentren dentro de unos límites, comúnmente 0 y 1. En el caso de la estandarización, la operación suele ser la resta de una componente al vector y la división del resultado por otro valor. Si, por ejemplo, se dispone de valores aleatorios con una distribución gaussiana, se puede restar la media y dividir entre la desviación estándar, de forma que los puntos estandarizados siguen una distribución gaussiana de media 0 y desviación estándar 1.

Este tipo de operaciones previene que haya valores de entrada muy grandes que puedan saturar las neuronas. Además, pueden ayudar a mejorar la convergencia para ciertos algoritmos de minimización. Las operaciones de normalización y estandarización más habituales son:

1. Normalización:

$$N(x) = 2 \cdot \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} - 1 \rightarrow \text{Im}(N(x)) = [-1, 1] \quad (4.23)$$

$$N(x) = \frac{x - x_{min}}{x_{max} - x_{min}} \rightarrow \text{Im}(N(x)) = [0, 1] \quad (4.24)$$

2. Estandarización:

$$S(x) = \frac{x - \mu(x)}{\sigma(x)} \rightarrow \mu(S(x)) = 0, \quad \sigma(S(x)) = 1 \quad (4.25)$$

donde

$$\mu(x) = \frac{1}{N} \sum_i x_i \quad (4.26)$$

$$\sigma(x) = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \mu(x))^2}{N}} \quad (4.27)$$

Donde μ y σ son la media y la desviación estándar, respectivamente.

Queda definir un último concepto, que estrictamente es previo al proceso de entrenamiento y es la selección de los hiperparámetros.

Hiperparámetros

Hiperparámetros son todos aquellos parámetros de la ANN que no se optimizan durante el proceso de entrenamiento. Algunos ejemplos de hiperparámetros son la arquitectura de la red (cuántas capas ocultas se emplean, número de neuronas en cada capa oculta), o la tasa de aprendizaje.

Encontramos dos aproximaciones a la hora de optimizar los hiperparámetros: optimización manual o automática.

■ Optimización manual

Optimizar manualmente los hiperparámetros de una ANN implica conocer muy bien el modelo y sus relaciones con los hiperparámetros [83].

Uno de los parámetros más importantes a determinar es la tasa de aprendizaje. Si esta es muy pequeña, la optimización del modelo puede quedar estancada, debido a la baja tasa de variación y, en caso de un valor muy grande, el error puede llegar a aumentar.

Con respecto a la arquitectura de la red, es muy importante monitorizar los errores en las muestras de entrenamiento y validación. En caso de tener un error en las muestras de entrenamiento mayor que en el de validación, es necesario aumentar la capacidad del modelo, añadiendo más capas y neuronas.

En caso contrario, hay que tratar de minimizar la diferencia entre el error en las muestras de entrenamiento y validación, ya que un error bajo en la muestra de validación implica una mayor capacidad de generalización en el modelo. La forma

más directa de aumentar la capacidad de generalización de un modelo es aumentar la cantidad de puntos empleados en el proceso de entrenamiento.

■ Optimización automática

La optimización manual de hiperparámetros funciona bien cuando se tiene un buen punto de partida, por ejemplo cuando se dispone de un modelo optimizado para un problema similar. En otro caso, la optimización manual de todos los hiperparámetros puede llegar a ser una tarea realmente complicada.

Dentro de los métodos automáticos podemos distinguir entre búsqueda en malla y aleatoria.

La búsqueda en malla es útil cuando el número de hiperparámetros a optimizar es pequeño, en torno a tres. En este tipo de optimización se genera una malla de hiperparámetros y se realiza un entrenamiento con todas las posibles combinaciones de ellos. En este caso hay que especificar los valores máximo y mínimo que cada hiperparámetro puede tomar, así como el paso, que determina cuántos valores de un hiperparámetro se probarán.

El coste computacional de este algoritmo crece rápidamente con el número de hiperparámetros (m), así como con el número de valores que cada uno puede tomar (n), con la forma $\mathcal{O}(n^m)$.

Otra alternativa más eficiente es una búsqueda aleatoria de hiperparámetros. En este caso, se define una distribución de probabilidad para cada uno de los hiperparámetros y en cada entrenamiento sus valores serán elegidos de acuerdo a ella. El hecho de que este tipo de búsqueda sea más eficiente que en malla se debe a que no se repiten entrenamientos con conjuntos de parámetros que afectan poco al error de validación [84].

4.2.2. Simetría permutacional en las redes neuronales artificiales

Como se explicó en la sección 3 la PES debe incluir ciertas simetrías para ser bien comportada, entre ellas, la simetría permutacional del grupo al que pertenezca el sistema. Esta se puede incluir en las redes neuronales artificiales de distintas formas. La opción más simple consiste en replicar todas las geometrías realizando todas las posibles operaciones dentro del grupo de permutaciones y ajustar o entrenar a la ANN en ese conjunto de información [85, 86], lo que se suele conocer como “hacer que la ANN aprenda la simetría”. Lo cierto es que de esta forma no se incluye una simetría permutacional real, sino solo aproximada, ya que se puede conseguir que, para dos geometrías relacionadas por una operación de permutación, el valor numérico de la energía sea muy parecido, pero formalmente no se puede asegurar que esta simetría exista. Por otro lado, en geometrías de muy alta simetría puede haber problemas de continuidad, lo que repercutirá en los

estudios dinámicos llevados a cabo sobre estas superficies [87].

Una forma de incluir formalmente la simetría permutacional en la PES es el uso de redes neuronales atomísticas [88]. En este método la energía total del sistema se particiona como:

$$E = \sum_i E_i, \quad (4.28)$$

donde E_i es la contribución a la energía total de un átomo en un entorno. Cada valor de E_i se calcula con una ANN, habiendo tantas de estas como tipos de átomos en el sistema, lo que garantiza la simetría permutacional de la energía total.

En este caso la simetría permutacional se consigue gracias a la suma de términos que no distinguen entre átomos idénticos.

Este tipo de red se utiliza principalmente para el estudio de *clusters*, procesos en superficie y, en general, para sistemas con muchos átomos.

Finalmente, la opción en la que nos centraremos más, al ser la empleada en este trabajo, pasa por conseguir una representación de la geometría molecular que sea invariante ante la permutación de átomos idénticos, o coordenadas simetrizadas [89]. Veamos dos alternativas para obtener un conjunto de coordenadas adaptadas a la simetría: el uso de polinomios invariantes ante permutación (PIP) e invariantes fundamentales (FI).

Polinomios invariantes ante permutación

Previamente se ha explicado la propuesta de A. Aguado *et ál.* [52] de aplicar el operador de Young (4.6) a una función para imponer la simetría permutacional deseada a un término de n cuerpos. Otra alternativa es simetrizar cada una de las variables que definen la geometría molecular, de forma que la representación en cuestión sea invariante ante operaciones de permutación del grupo al que pertenezca el sistema. Esta idea es empleada por J. N. Murrell *et ál.* [45, 46, 47, 48, 49] donde, como variables para el término de tres cuerpos, emplean coordenadas adaptadas a la simetría.

En la metodología de polinomios invariantes ante permutación propuesta por B. Jiang y H. Guo [89] para su aplicación en ANN, se hace uso de esta idea, empleando del operador de Young (4.6) para proyectar cada uno de los elementos de la representación molecular sobre la representación irreducible totalmente simétrica del grupo de permutación empleado.

Se comienza definiendo un generador de polinomios no invariantes ante permutación:

$$G = \prod_{i < j}^N p_{ij}^{l_{ij}} \quad (4.29)$$

donde N es el número total de distancias, p_{ij} es, en general, una función de la distancia entre los átomos i, j y l_{ij} es el grado de la función. Aplicando el operador de Young al generador, se obtiene un generador de polinomios invariantes ante permutación.

El número mínimo de polinomios invariantes a utilizar es, al menos, igual a la dimensión de la representación no adaptada a la simetría (el número de distancias internucleares en nuestro caso). A este subconjunto de polinomios invariantes se les denomina invariantes primarios. Hay situaciones en las que el uso de únicamente los polinomios invariantes primarios no es suficientes para introducir correctamente la simetría permutacional y se necesitan más de ellos. Este segundo subconjunto es denominado polinomios invariantes secundarios. Hay que recalcar que no es una propiedad intrínseca al polinomio ser primario o secundario [90].

A este tipo de redes neuronales que utilizan como representación polinomios invariantes ante permutación se las conoce abreviadamente como PIP-NN.

Para ejemplificar esta metodología tomemos dos sistemas con simetría permutacional A_2B y A_2BC .

■ **Caso 1: A_2B**

Partimos de un sistema de tres átomos, siendo dos de ellos equivalentes. Podemos representar cualquier geometría de este sistema utilizando las distancias internucleares

$$\mathcal{R} = (d_{A^1A^2}, d_{A^1B}, d_{A^2B}).$$

Es claro que la representación \mathcal{R} no incluye la simetría permutacional ya que si permutamos los átomos A^1 y A^2 :

$$\hat{P}_{12}\mathcal{R} = (d_{A^1A^2}, d_{A^2B}, d_{A^1B}) \neq \mathcal{R} \quad (4.30)$$

Siguiendo la metodología PIP-NN, comenzamos definiendo un generador de polinomios no invariantes ante permutación (4.29). En este caso, por simplicidad, las funciones p_{ij} serán directamente las distancias:

$$G = d_{A^1A^2}^{l_1} \cdot d_{A^2B}^{l_2} \cdot d_{A^1B}^{l_3} \quad (4.31)$$

Las operaciones del grupo de permutación son la identidad (E) y la permutación $1 \leftrightarrow 2$ (P_{12}), por lo que el operador de Young se define:

$$\omega^{[2]} = \hat{E} + \hat{P}_{12}, \quad (4.32)$$

a través del cual se obtiene un generador de polinomios invariantes ante permutación

(G^{PIP}) :

$$G^{PIP} = \omega^{[2]}G = d_{A^1A^2}^{l_1} \cdot d_{A^2B}^{l_2} \cdot d_{A^1B}^{l_3} + d_{A^1A^2}^{l_1} \cdot d_{A^1B}^{l_2} \cdot d_{A^2B}^{l_3} \quad (4.33)$$

Restringiendo el grado máximo de cada monomio a uno, se obtiene la siguiente representación invariante ante permutación \mathcal{R}^{PIP} :

$$\mathcal{R}^{PIP}(1) = 2d_{A^1A^2} \quad (l_1 = 1, l_2 = l_3 = 0) \quad (4.34)$$

$$\mathcal{R}^{PIP}(2) = d_{A^1B} + d_{A^2B} \quad (l_1 = l_3 = 0, l_2 = 1) \quad (4.35)$$

$$\mathcal{R}^{PIP}(3) = 2d_{A^1B} \cdot d_{A^2B} \quad (l_1 = 0, l_2 = l_3 = 1) \quad (4.36)$$

■ Caso 2: A_2BC

Siguiendo el desarrollo llevado a cabo en el caso anterior, el conjunto de distancias para especificar una geometría de este sistema es:

$$\mathcal{R} = (d_{A^1A^2}, d_{A^1B}, d_{A^1C}, d_{A^2B}, d_{A^2C}, d_{BC})$$

El generador de polinomios no adaptados a la simetría es:

$$G = d_{A^1A^2}^{l_1} \cdot d_{A^1B}^{l_2} \cdot d_{A^1C}^{l_3} \cdot d_{A^2B}^{l_4} \cdot d_{A^2C}^{l_5} \cdot d_{BC}^{l_6} \quad (4.37)$$

Las operaciones del grupo de permutación son las mismas que en el caso anterior, por lo que el operador simetrizador tiene la misma forma que (4.32). Aplicando este operador a G obtenemos el generador de polinomios invariantes ante permutación:

$$G^{PIP} = d_{A^1A^2}^{l_1} \cdot d_{BC}^{l_6} \left[d_{A^1B}^{l_2} \cdot d_{A^1C}^{l_3} \cdot d_{A^2B}^{l_4} \cdot d_{A^2C}^{l_5} + d_{A^2B}^{l_2} \cdot d_{A^2C}^{l_3} \cdot d_{A^1B}^{l_4} \cdot d_{A^1C}^{l_5} \right] \quad (4.38)$$

Restringiendo, de nuevo, el grado máximo de cada monomio a uno se obtiene la siguiente representación:

$$\mathcal{R}^{PIP}(1) = 2d_{A^1A^2} \quad (l_1 = 1, l_i = 0 \quad \forall \quad i \neq 1) \quad (4.39)$$

$$\mathcal{R}^{PIP}(2) = 2d_{BC} \quad (l_6 = 1, l_i = 0 \quad \forall \quad i \neq 6) \quad (4.40)$$

$$\mathcal{R}^{PIP}(3) = d_{A^1B} + d_{A^2B} \quad (l_2 = 1, l_i = 0 \quad \forall \quad i \neq 2) \quad (4.41)$$

$$\mathcal{R}^{PIP}(4) = d_{A^1C} + d_{A^2C} \quad (l_3 = 1, l_i = 0 \quad \forall \quad i \neq 3) \quad (4.42)$$

$$\mathcal{R}^{PIP}(5) = 2d_{A^1B} \cdot d_{A^2B} \quad (l_2 = l_4 = 1, l_i = 0 \quad \forall \quad i \neq 2, 4) \quad (4.43)$$

$$\mathcal{R}^{PIP}(6) = 2d_{A^1C} \cdot d_{A^2C} \quad (l_3 = l_5 = 1, l_i = 0 \quad \forall \quad i \neq 3, 5) \quad (4.44)$$

$$\mathcal{R}^{PIP}(7) = d_{A^1B} \cdot d_{A^1C} + d_{A^2B} \cdot d_{A^2C} \quad (l_2 = l_3 = 1, l_i = 0 \quad \forall \quad i \neq 2, 3) \quad (4.45)$$

Aún existiría un octavo polinomio para los exponentes $l_2 = l_5 = 1$, pero es fácil comprobar que el polinomio resultante se puede expresar como $\mathcal{R}^{PIP}(3) \cdot \mathcal{R}^{PIP}(4)$ –

$\mathcal{R}^{PIP}(7)$.

En este caso, hemos incluido más polinomios que la dimensión en la representación de distancias, por lo que tenemos seis polinomios primarios y uno más secundario.

Para entender la importancia de introducir todos los polinomios, tanto primarios como secundarios, supongamos que reducimos nuestra representación PIP a únicamente las seis primeras funciones. Por supuesto, esta representación es invariante ante la permutación de los átomos A , pero también es invariante ante una simetría no física de permutación de distancias [91]. Nótese que la representación es invariante ante una permutación de únicamente las distancias d_{A^1C} , d_{A^2C} , mientras que la permutación de los átomos $A^1 \leftrightarrow A^2$ implica también la permutación de las distancias d_{A^1B} , d_{A^2B} . Este hecho lleva inevitablemente a una mala descripción de la energía por la PES en una serie de geometrías relacionadas por la permutación de una distancia y, en la práctica, se puede detectar fácilmente por errores muy altos en el ajuste de la superficie. Es precisamente el polinomio $\mathcal{R}^{PIP}(7)$ el que elimina esta simetría no física y evita que dos geometrías relacionadas por la permutación de una única distancia tengan exactamente la misma representación.

En la práctica existen distintos criterios para determinar el número de invariantes permutacionales que se emplean en la representación, desde imponer un grado máximo a los polinomios, a determinar el número mínimo de polinomios invariantes que pueden generar cualquier otro [91, 92, 93, 94].

Este último criterio entraría dentro de lo que se conoce como invariantes fundamentales, que se pasan a explicar en el siguiente apartado.

Invariantes fundamentales

La base del uso de invariantes fundamentales como representación invariante ante permutación es la misma que la vista en la metodología PIP-NN; en ambos se emplean polinomios invariantes ante permutación para definir la representación de la geometría molecular.

La principal diferencia entre ambos reside en cómo se eligen los polinomios a utilizar. En esta metodología se utiliza un conjunto muy particular de polinomios invariantes que se caracteriza por ser el mínimo número de polinomios invariantes que pueden generar todos los polinomios invariantes. El uso de este conjunto como representación para la ANN fue propuesto por K. Shao *et al.* [95] y el uso de esta metodología se denota abreviadamente como FI-NN.

En el anexo B se hace una pequeña revisión de algunos de los puntos más importantes en relación a la teoría de invariantes, por lo que aquí se hará mención únicamente a algunos de los conceptos necesarios para entender el fundamento del uso de FI como

representación en ANN.

Veamos formalmente qué son los invariantes fundamentales, siguiendo en su mayor parte la explicación dada por los propios autores [95].

Sea R el anillo de los polinomios formados por las funciones $r = (r_1, r_2, \dots, r_m)$. El anillo invariante $R^{\mathcal{G}}$ es un subanillo de R y contiene aquellos elementos que son invariantes ante todos los elementos del grupo finito \mathcal{G} .

Sea $P = \{p_i \in R^{\mathcal{G}}, 1 \leq i \leq m\}$ el conjunto de invariantes primarios, $S = \{s_i \in R^{\mathcal{G}}, 1 \leq i \leq l\}$ el conjunto de invariantes secundarios y $f_1, f_2, \dots, f_n \in R[p_1, p_2, \dots, p_m]$, donde $R[p_1, p_2, \dots, p_m]$ es el anillo generado por los invariantes primarios, cualquier invariante $I \in R^{\mathcal{G}}$ se puede expresar:

$$I = \sum_{i=1}^l f_i(p_1, p_2, \dots, p_m) \cdot s_i \quad (4.46)$$

Esto implica que siempre podemos encontrar un conjunto de m polinomios primarios y l polinomios secundarios que generan todo el anillo invariante $R^{\mathcal{G}}$. Este conjunto de polinomios primarios y secundarios son los invariantes fundamentales.

El número de polinomios primarios es siempre conocido, hay tantos como monomios en R y en nuestro caso su número es igual al número de distancias internucleares. Queda por determinar el número de invariantes secundarios, así como los órdenes de los invariantes primarios y secundarios. Para ello, podemos hacer uso del teorema de Molien que determina el número de invariantes homogéneos linealmente independientes de grupo \mathcal{G} a través de la función generadora $\Phi_{\mathcal{G}}(\lambda)$, conocida como serie de Molien[96]:

$$\Phi_{\mathcal{G}}(\lambda) = \frac{1}{g} \sum_{\mathbf{A} \in \mathcal{G}} \frac{1}{\det(\mathbf{I} - \lambda \mathbf{A})} \quad (4.47)$$

donde \mathbf{A} y g son los elementos y el orden del grupo \mathcal{G} , respectivamente. Toda serie de Molien puede ser expresada

$$\Phi_{\mathcal{G}}(\lambda) = \frac{1 + \lambda^{d_{m+1}} + \dots + \lambda^{d_l}}{(1 - \lambda^{d_1})(1 - \lambda^{d_2}) \dots (1 - \lambda^{d_m})} \quad (4.48)$$

donde los exponentes de λ indican, en el denominador, los grados de cada invariante primario y, en el numerador, de cada invariante secundario. Los invariantes secundarios se subdividen en reducibles e irreducibles, donde los primeros son combinación de los segundos.

Los invariantes primarios y secundarios irreducibles son un buen generador de $R^{\mathcal{G}}$. En el anexo B se muestra cómo obtener las series de Molien para los casos de moléculas tipo A_2B y A_2BC que venimos utilizando como ejemplo, ambas pertenecientes al grupo de permutación S_2 .

Para el caso A_2B , la expansión de la serie de Molien a la que llegamos es:

$$\Phi_{S_2}(\lambda) = \frac{1}{(1-\lambda)^2(1-\lambda^2)} \quad (4.49)$$

De esta forma determinamos que el generador de R^G incluye tres invariantes primarios, dos de grado uno y uno de grado dos. Este resultado coincide con las expresiones obtenidas dentro de la metodología PIP (4.34)-(4.36). Nótese que en el caso de los polinomios invariantes permutacionalmente, si se hubiese elegido un grado máximo de tres incluiríamos muchos más polinomios que no están siendo incluidos en los invariantes fundamentales.

En el caso, A_2BC , la expansión de la serie de Molien a la que se llega es:

$$\Phi_{S_2}(\lambda) = \frac{1+\lambda^2}{(1-\lambda)^4(1-\lambda^2)^2} \quad (4.50)$$

En este caso, nuestro generador de R^G incluye seis invariantes primarios, cuatro de grado uno y dos de grado dos. Además, incluye un invariante secundario de grado dos. De nuevo, este resultado coincide con los siete polinomios que obtuvimos con la metodología PIP (4.39)-(4.45).

Vamos a añadir en esta sección un último caso, el de una molécula del tipo A_3B , que pertenece al grupo de permutación S_3 . La serie de Molien se expresa:

$$\Phi_{S_3}(\lambda) = \frac{1+\lambda^2+2\lambda^3+\lambda^4+\lambda^6}{(1-\lambda)^2(1-\lambda^2)^2(1-\lambda^3)^2} \quad (4.51)$$

En esta situación, el generador de R^G incluye seis invariantes primarios, dos de grado uno, dos de grado dos y dos de grado tres. El número de invariantes secundarios es cinco, pero al generarlos, observamos que los de grado cuatro y seis se pueden escribir como combinación de los invariantes secundarios de menor orden. Esto es, los polinomios invariantes de grados cuatro y seis son invariantes secundarios reducibles.

De esta forma, el conjunto de invariantes fundamentales se construye a través de nueve invariantes.

Los invariantes fundamentales se han obtenido en este trabajo empleando el paquete de álgebra *Singular* [97] que utiliza el algoritmo de King [98] para ello.

4.2.3. Comportamiento de las redes neuronales en el largo alcance

Las redes neuronales artificiales no deberían utilizarse para extrapolar resultados fuera de los límites en los que fueron entrenadas [99, 100] ya que, debido a la gran flexibilidad que presentan, no son fiables allá donde no hay información. Esto puede suponer un problema a la hora de emplear redes neuronales artificiales para ajustar PES en las que

las interacciones de largo rango son muy importantes para una buena descripción de la dinámica, ya que la cantidad de puntos necesarios para describir estas regiones sería demasiado grande.

Tomemos como ejemplo un sistema que presenta una asíntota con dos fragmentos A y B que presentan algún tipo de interacción a larga distancia. La energía del sistema en este caso podría expresarse de la siguiente forma:

$$V = V_A + V_B + V_{int} \quad (4.52)$$

donde V_A y V_B son las energías potenciales de los fragmentos A y B, respectivamente y V_{int} la energía potencial de interacción a largas distancias, como dipolo-dipolo, carga-dipolo, etc. En particular, la energía $V_A + V_B$ es independiente de la distancia relativa entre los fragmentos. Nuestro objetivo será conseguir una función de tipo red neuronal que en la asíntota evalúe la energía potencial de los fragmentos sin tener en cuenta la distancia entre ellos. Para ello, debemos obtener una representación \mathcal{R} que, evaluada en la asíntota, sea independiente de la distancia relativa entre los fragmentos.

Para ello partimos de la representación que se ha empleado anteriormente consistente en distancias interatómicas o simetrizaciones de las mismas:

$$\mathcal{R} = (\{d_A\}, \{d_{A-B}\}, \{d_B\}),$$

donde $\{d_A\}$ y $\{d_B\}$ representan las distancias interatómicas de los fragmentos A y B, respectivamente y $\{d_{A-B}\}$ representa las distancias interatómicas entre los átomos del fragmento A y los del fragmento B. Es claro que esta representación no es invariante con respecto a la distancia entre los fragmentos A y B debido a $\{d_{A-B}\}$.

Si en vez de emplear las distancias en la representación se emplease una función $S(d)$ de ellas que tienda a una constante c para valores grandes de las mismas, automáticamente se conseguiría una representación invariante frente a la variación de la distancia relativa de los fragmentos en la asíntota. Se define la nueva representación \mathcal{R}' :

$$\mathcal{R}' = S(\mathcal{R}) = (\{S(d_A)\}, \{c\}, \{S(d_B)\}). \quad (4.53)$$

De esta forma, variar la distancia entre los fragmentos A y B en la asíntota no tiene ningún efecto sobre la representación y por tanto la ANN es invariante ante la distancia u orientación relativa de los fragmentos en la asíntota.

Entre las funciones más empleadas para este fin encontramos una exponencial negativa

$$S_M(d) = e^{-\alpha d}, \quad (4.54)$$

que tiende a cero a medida que d tiende a ∞ . Podemos definir otro tipo de función con

el mismo efecto como

$$S_W(d) = \begin{cases} 1 - e^{-\alpha(d-d_{min})^2} & \text{si } d \geq d_{min} \\ 0 & \text{si } d < d_{min} \end{cases}, \quad (4.55)$$

donde d_{min} es el valor mínimo de distancia en los puntos de ajuste y α es un hiperparámetro que controla a qué distancia la función se hace prácticamente constante. Un posible criterio para calcular α es que la función tienda a un valor tan próximo a uno como queramos para una distancia máxima $d_{i,max}$. En particular, buscamos el valor de α que cumple $S_W(d_{i,max}) = 1 - 10^{-n}$, donde n controla cuán próximo a uno es el valor de la función de $d_{i,max}$.

$$\alpha_i = \frac{n \cdot \ln(10)}{(d_{i,max} - d_{i,min})^2}. \quad (4.56)$$

En este caso a medida que $d \rightarrow \infty$, $S_W \rightarrow 1$. Para ambas funciones se puede controlar las distancias a partir de las cuales queremos imponer un comportamiento constante a través de los hiperparámetros α y n . En la figura 4.5 se muestran ambas funciones para distintos valores de estos hiperparámetros.

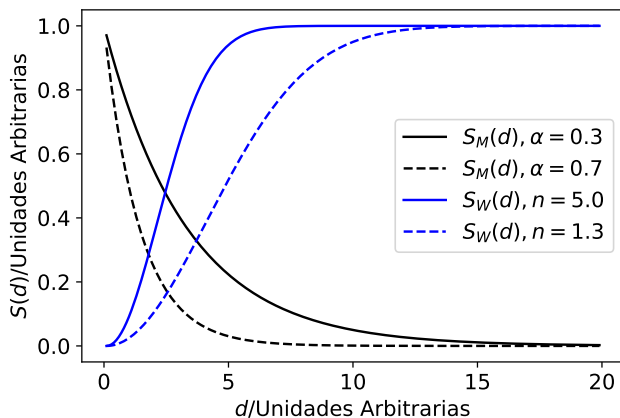


Figura 4.5: Representación de las funciones de escalado S_M , ecuación (4.54), y S_W , ecuación (4.55), para distintos hiperparámetros α y n , respectivamente.

Veamos como ejemplo de la aplicación de este tipo de transformación el ajuste de un potencial de tipo Morse. En la figura 4.6 se muestran dos ajustes de un mismo potencial. En ambos casos en el ajuste se emplean puntos hasta una distancia de 20 unidades arbitrarias. Encontramos que el ajuste es correcto hasta una distancia de 20 y a partir de ahí el ajuste en el que no se ha empleado un escalado exponencial (puntos rojos) deja de tener un comportamiento físicamente aceptable, mientras que aquel cuyas distancias han sido escaladas a través de la exponencial negativa (puntos azules) mantiene un comportamiento constante a largas distancias. Como vemos en el panel inferior, mientras que el valor de entrada en la distancia no escalada siempre aumenta, el valor de la distancia

escalada con la función exponencial tiende a un valor constante, lo que a su vez, hace tender la predicción de la ANN a un valor constante.

Llegados a este punto se concluye que, dados dos fragmentos moleculares en la región asintótica, la energía predicha por la ANN es independiente de la distancia u orientación entre ambos al emplear una representación convenientemente escalada.

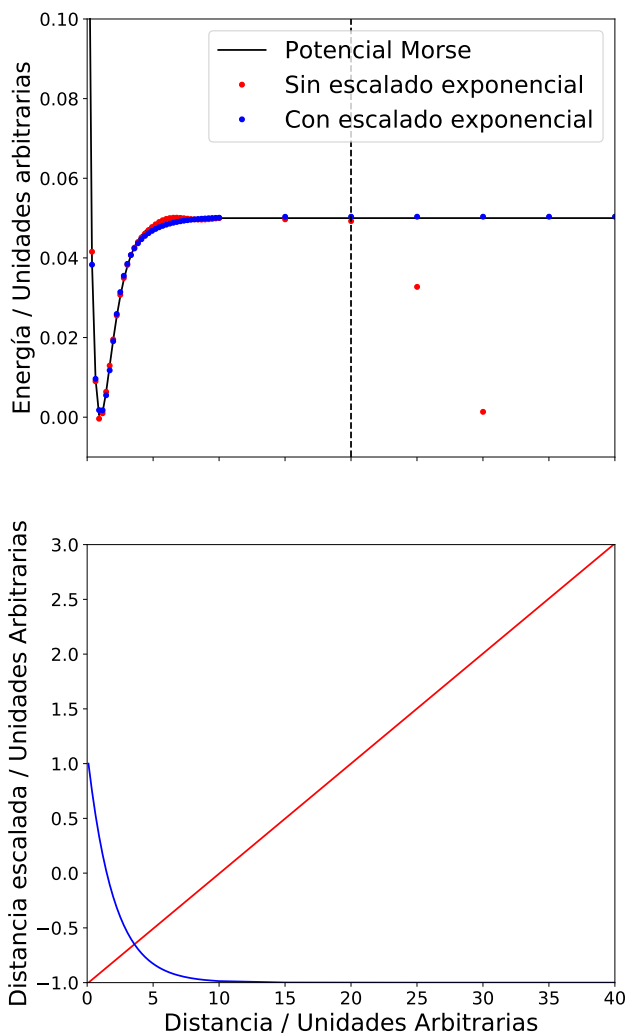


Figura 4.6: En el panel superior se muestra, en negro, una función tipo Morse que queremos ajustar. En rojo, se muestra un ajuste empleando una red neuronal en el cual las distancias han sido escaladas únicamente con una función lineal. En azul, se muestra el ajuste de la función Morse con una red neuronal que previo escalado lineal se ha escalado utilizando la función exponencial (4.54). La línea vertical discontinua muestra la distancia máxima de los puntos empleados en el entrenamiento. En el panel inferior se muestra el efecto en las distancias del escalado de las mismas.

Capítulo 5

Dinámica molecular de reacciones químicas

La dinámica de reacción se centra en el estudio a nivel molecular de procesos físicos y químicos elementales. La variedad de técnicas que encontramos en este ámbito es enorme debido al amplio rango de aplicación, desde sistemas biológicos como proteínas, membranas moleculares [101, 102], fases condensadas [103] o, el grupo más interesante en este caso, el estudio de reacciones químicas elementales [104, 105, 106].

Los métodos de dinámica molecular permiten una mayor comprensión del proceso reactivo al centrarse estos en el estudio de colisiones individuales, a diferencia de otros métodos centrados en la obtención de magnitudes promedio para un conjunto de estados, con un interés meramente cinético.

Las colisiones individuales pueden dar lugar o no a un proceso reactivo, denominando a las primeras colisiones reactivas y a las segundas no reactivas. Las colisiones no reactivas pueden dividirse a su vez en inelásticas y elásticas en función de si hay o no una transferencia de energía entre los pares colisionantes, respectivamente.

Dentro de la aproximación Born-Oppenheimer el conjunto de núcleos de un sistema se mueve en una superficie de energía potencial que da cuenta de la energía electrónica e interacción electrostática entre núcleos y electrones. En esta situación se puede estudiar el proceso de colisión según las reglas de la mecánica cuántica resolviendo la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo.

Por desgracia, el empleo de métodos cuánticos se restringe a sistemas pequeños, de tres o cuatro átomos, debido a su alto coste computacional, por lo que rápidamente se

requieren otro tipo de métodos a medida que el tamaño del sistema aumenta, como son los métodos clásicos y semiclásicos.

Este capítulo se organiza en las siguientes secciones. En primer lugar se da una introducción a la teoría de colisiones, para después pasar a las colisiones reactivas, donde se explica el cálculo de constantes cinéticas de reacción. A continuación, se explican las dos metodologías empleadas en este trabajo para el cálculo de constantes cinéticas de reacción, que son el método de trayectorias clásicas (QCT, por sus siglas en inglés) [107] y el método *Ring polymer molecular dynamics* (RPMD) [108].

5.1. Colisiones moleculares

Con el fin de definir algunos de los conceptos esenciales en el estudio de la reactividad química comenzaremos estudiando los procesos de colisión en un sistema de partículas A y B en fase gaseosa, suponiendo que A y B no presentan una estructura interna, por lo que no nos preocuparemos de los movimientos asociados a la rotación y vibración de los mismos [109].

Para estudiar la colisión entre las partículas A y B supongamos el siguiente experimento en el que de una fuente parten partículas de A hacia un detector, de forma que todas las partículas que salen de ella llegan al detector.

Si en mitad de este camino situamos una cámara con partículas de B, el flujo de partículas de A que lleguen al detector se verá atenuado por efecto de la colisión entre las partículas de A y B. Si el eje en el que se mueven inicialmente las partículas de A es el eje x , el flujo se define como el número de partículas que cruzan la unidad de área perpendicular al haz por unidad de tiempo

$$F(x) = v \cdot n_A(x), \quad (5.1)$$

donde $F(x)$ es el flujo en el sentido x , v la velocidad del haz y n_A la densidad de partículas de A en la posición x . La pérdida de flujo se relaciona con la probabilidad de colisión con las partículas B. Definiendo la probabilidad de colisión entre x y $x + dx$ como dx/λ , donde λ tiene unidades de distancia, la tasa de disminución del flujo debido a las colisiones es

$$-\frac{dF}{dx} = \frac{F}{\lambda}, \quad (5.2)$$

de forma que

$$F(x) = F_0 \exp(-x/\lambda). \quad (5.3)$$

A continuación veremos que λ se corresponde con el camino medio que recorre una partícula de A antes de colisionar con B.

Habiendo definido la probabilidad de colisión en el intervalo $[x, x + \Delta x]$ como $\Delta x/\lambda$ podemos definir la probabilidad de no colisión en ese mismo intervalo como $1 - \Delta x/\lambda$. Siendo $p(x)$ la probabilidad de no colisión en el intervalo $[0, x]$, la probabilidad de no colisión en el intervalo $[0, x + \Delta x]$ es

$$p(x + \Delta x) = p(x)(1 - \Delta x/\lambda). \quad (5.4)$$

En el límite $\Delta x \rightarrow 0$:

$$\frac{dp(x)}{dx} = -\frac{p(x)}{\lambda} \Rightarrow p(x) = \exp(-x/\lambda). \quad (5.5)$$

Finalmente, la probabilidad $q(x)dx$ de que la primera colisión tenga lugar en el intervalo $[x, x + dx]$ es igual a la probabilidad $p(x)$ de que no ocurra una colisión hasta x por la probabilidad de que tenga lugar en el intervalo $[x, x + dx]$, dx/λ . Así, la distancia media que recorre la partícula A antes de colisionar por primera vez sera la suma de todos los intervalos x pesados por la densidad de probabilidad $q(x)$:

$$\langle \text{camino medio} \rangle = \int_0^{\infty} xq(x)dx = \lambda. \quad (5.6)$$

Sección eficaz y constante cinética de colisión

La probabilidad de colisión dx/λ será proporcional a la densidad de partículas de B (n_B). De esta forma, el camino medio (λ) de una partícula A antes de colisionar con una partícula B dependerá de la densidad del segundo. Definimos sección eficaz de colisión (σ)

$$\lambda = (\sigma(v)n_B)^{-1}, \quad (5.7)$$

donde σ tiene unidades de área y es una medida del tamaño de las dos especies colisionantes, y v es la velocidad relativa entre las partículas A y B. Así, una mayor sección eficaz de colisión implica una mayor probabilidad de colisión entre los pares A y B lo que deriva en un menor valor del camino medio libre. La sección eficaz de colisión es, por tanto, una magnitud asociada a ambas partículas colisionantes y no se puede definir para cada una de ellas de forma individual, ya que dependerá de las fuerzas existentes en el sistema particular. Así, la sección eficaz de colisión para dos partículas A y B con momento dipolar permanente será mucho mayor que para dos partículas apolares.

La sección eficaz de colisión se mide en el plano perpendicular a la dirección de movimiento. A medida que se mueve la partícula se genera un volumen por unidad de tiempo $v\sigma$ dentro del cual hay $n_B v\sigma$ partículas B. La frecuencia de colisión (ω) es

$$\omega(n_B, v) = n_B v\sigma(v). \quad (5.8)$$

El número de colisiones bimoleculares por unidad de volumen y tiempo (Z), siendo n_A la densidad de partículas de A, se define

$$Z(n_A, \mathbf{v}) = n_A \omega(n_B, \mathbf{v}) = n_A n_B v \sigma(\mathbf{v}). \quad (5.9)$$

Es más interesante obtener Z como una magnitud extensiva, dividiéndola entre el producto de las densidades de las partículas de A y B, que lleva a la expresión

$$k(\mathbf{v}) = v \sigma(\mathbf{v}), \quad (5.10)$$

donde k tiene unidades de velocidad de reacción de orden dos, aunque no se asocie a un proceso de reacción sino de colisión. Con esto, la ecuación (5.2) se expresa

$$-\frac{dF}{dx} = k(\mathbf{v}) n_A n_B. \quad (5.11)$$

En este caso, k no es la constante cinética al uso, puesto que se define como función de la velocidad. Para obtener la constante cinética en función de la temperatura habrá que promediar de acuerdo a la distribución de velocidades que mejor recoja las condiciones del experimento

$$k(T) = \int_0^\infty \mathcal{D}(\mathbf{v}; T) k(\mathbf{v}) d\mathbf{v} = \int_0^\infty \mathcal{D}(\mathbf{v}; T) \sigma(\mathbf{v}) v d\mathbf{v}, \quad (5.12)$$

donde $\mathcal{D}(\mathbf{v}; T)$ es la distribución de velocidades a una temperatura T .

Desde el punto de vista microscópico podemos definir la sección eficaz de la siguiente forma. Definamos el parámetro de impacto (b) en el plano perpendicular a la velocidad inicial \mathbf{v} . En este plano podemos imaginar un área circular, con la partícula objetivo en $b = 0$. El área de un anillo centrado en b con anchura db es $2\pi b db$. La sección eficaz se corresponde con este área multiplicada por la probabilidad de que se produzca la colisión a un parámetro de impacto fijo, $P(b)$.

$$d\sigma = 2\pi b P(b) db, \quad (5.13)$$

donde $d\sigma$ es la sección eficaz diferencial. Para obtener la sección eficaz total (σ) hemos de tener en cuenta todos los posibles valores de b que dan lugar a colisión:

$$\sigma(\mathbf{v}) = \int_0^{b_{max}} 2\pi b P(b) db, \quad (5.14)$$

donde b_{max} es el máximo valor de b que da lugar a colisión y depende de la velocidad de colisión.

5.2. Colisiones moleculares reactivas

De forma similar a cómo hemos definido la sección eficaz de colisión, definimos la sección eficaz de reacción, que se relaciona con la constante cinética de reacción:

$$k_R(v) = v\sigma_R(v). \quad (5.15)$$

Al igual que ocurría anteriormente, esta no es la constante cinética de reacción comúnmente empleada ya que no es función de la temperatura, sino de la velocidad de colisión. Se puede definir la constante cinética de reacción para un estado inicial de los reactivos (y se podría extender a un estado final de los productos), caracterizado por los números cuánticos vibracionales y rotacionales v y J , promediando la constante cinética de reacción, expresada en velocidad, con la correspondiente distribución de velocidades a cada temperatura ($\mathcal{D}(v; T)$):

$$k_{v,J}(T) = \int_0^\infty \mathcal{D}(v; T) k_{R,v,J}(v) dv = \int_0^\infty \mathcal{D}(v; T) \sigma_R(v, v, J) v dv \quad (5.16)$$

Sustituyendo $\mathcal{D}(v; T)$ por una distribución de Maxwell-Boltzmann la constante cinética de reacción se evalúa

$$k_{v,J}(T) = \left(\frac{8k_B T}{\pi\mu} \right)^{1/2} \int_0^\infty \theta_T \cdot \sigma_R(v, v, J) \cdot \exp(-\theta_T) d\theta_T, \quad (5.17)$$

donde $\theta_T = E/(k_B T)$ con $E = \mu v^2/2$ la energía de colisión, μ la masa reducida del sistema A, B y k_B la constante de Boltzmann.

La constante cinética de reacción a temperatura fija se calcula promediando sobre la distribución de niveles vibracionales y rotacionales[107]:

$$k(T) = \frac{1}{Q_{vib-rot}} \sum_{vJ} g_J \cdot \exp\left(-\frac{E_{vJ}}{k_B T}\right) k_{v,J}(T) \quad (5.18)$$

donde g_J es la degeneración del estado rotacional J , $Q_{vib-rot}$ la función de partición vibro-rotacional y E_{vJ} la energía vibro-rotacional.

A nivel microscópico, la sección eficaz de reacción será la fracción de la sección eficaz de colisión que da lugar a una reacción química. Siendo $P(v, b)$ la función de opacidad, la sección eficaz diferencial de reacción se define

$$d\sigma_R = 2\pi b P(v, b) db, \quad (5.19)$$

de forma que la sección eficaz total de reacción se evalúa:

$$\sigma_R(v) = \int_0^{b_{max}} 2\pi b P(v, b) db. \quad (5.20)$$

A la hora de calcular la constante cinética de reacción —tan importante para la comparación con resultados experimentales o su empleo en otro tipo de modelos— el elemento principal es el cálculo de la sección eficaz de reacción. Existen diversos métodos dinámicos que permiten el cálculo de secciones eficaces de reacción, cuyo empleo dependerá principalmente de la naturaleza del problema y del nivel de precisión requerida.

En las siguientes secciones se pasan a explicar lo métodos que serán empleados posteriormente en este trabajo.

5.3. Método de trayectorias cuasi-clásicas (QCT)

El método de trayectorias cuasi-clásicas se enmarca dentro de los métodos semiclásicos de dinámica molecular, en los cuales se considera que los núcleos atómicos se mueven de acuerdo a las leyes de la mecánica clásica, experimentando fuerzas a través de la superficie de energía potencial del sistema.

Esta metodología se desarrolla en 1965 por M. Karplus, R. N. Porter y R. D. Sharma [107] para el cálculo de la sección eficaz de reacción y, a de de ella, el cálculo de la constante cinética de reacción para el proceso reactivo de intercambio de hidrógeno atómico $H + H_2 \rightarrow H_2 + H$.

El elemento característico de esta metodología lo encontramos en la selección de las condiciones iniciales de los reactivos con las que se propagan las trayectorias. En particular, se eligen las condiciones iniciales de forma que la energía de cada fragmento coincida con la de un nivel vibro-rotacional cuántico. Se dedicará un apartado de este capítulo a la obtención de dichas condiciones iniciales. De esta forma, se incluye *ad hoc* la energía de punto cero, que tiene un origen puramente cuántico. Esta “cuantización” inicial no se mantiene necesariamente una vez comienza la propagación de la trayectoria.

Tratándose esta aproximación de un método semiclásico queda la duda de cuán bueno es para el cálculo de secciones eficaces y constantes cinéticas de reacción. Diversos estudios realizados en sistemas que permiten la comparación con cálculos cuánticos, principalmente colisiones átomo-diátomo, indican que el método QCT es una buena aproximación para el cálculo de magnitudes promedio como son la constante cinética de reacción, aunque no son tan correctas para propiedades estado-estado [110, 111]. En cualquier caso, es-

te método dará unos resultados satisfactorios siempre que la importancia los de efectos cuánticos, tales como el efecto túnel, energía de punto cero o fenómenos de interferencia, sean despreciables. Este último tipo de efectos suele quedar enmascarado a la hora de promediar una magnitud sobre distintos estados cuánticos, motivo por el cual el método QCT es una buena aproximación en esta situación. Hay que tener en cuenta que a pesar de que las condiciones iniciales se toman para introducir la energía de punto cero en el sistema, esta no tiene por qué conservarse a lo largo de la trayectoria, lo que puede tener efectos durante el proceso reactivo.

En cuanto al sistema de coordenadas empleado, una decisión habitual es el uso de coordenadas de Jacobi para el estudio de colisiones átomo-diátomo o la definición de otro tipo de coordenadas internas. A diferencia de los métodos cuánticos, donde la elección de un sistema u otro de coordenadas puede tener un mayor efecto, no es así en la dinámica clásica. Por ello, que en este trabajo se emplea el sistema de coordenadas cartesianas, lo que permite una generalización mayor de los programas a distintos sistemas.

5.3.1. El hamiltoniano clásico

El hamiltoniano para un sistema de N partículas con masas m_i en coordenadas cartesianas se define

$$H = T(\dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) + V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N), \quad (5.21)$$

donde $\dot{\mathbf{r}}_i$ son las velocidades asociadas a las coordenadas cartesianas $\mathbf{r}_i = (x_i, y_i, z_i)$, T la energía cinética del sistema y V la energía potencial, que vendrá dada por la superficie de energía potencial. El término cinético se expresa en coordenadas cartesianas

$$T(\dot{\mathbf{r}}_1, \dots, \dot{\mathbf{r}}_N) = \sum_i \frac{1}{2m_i} [\mathbf{p}_{i,x}^2 + \mathbf{p}_{i,y}^2 + \mathbf{p}_{i,z}^2], \quad (5.22)$$

siendo $\mathbf{p}_i = m_i \dot{\mathbf{r}}_i$ el momento lineal de la partícula i .

Ya que ni T ni V dependen explícitamente del tiempo, tampoco lo hace el hamiltoniano:

$$\frac{dH}{dt} = 0 \quad (5.23)$$

Puesto que el hamiltoniano representa, en este caso, la energía total del sistema, se comprueba que la energía del mismo se mantiene constante a lo largo del tiempo; la ley de conservación de la energía total. Todas aquellas magnitudes que se mantienen constantes en el tiempo se denominan constantes de movimiento.

En el formalismo hamiltoniano, la evolución de las coordenadas y momentos asociados a cada partícula del sistema viene dada por el sistema de ecuaciones diferenciales de primer

orden

$$\dot{r}_{i,\chi} = \frac{\partial H}{\partial p_{i,\chi}} = \frac{\partial T}{\partial p_{i,\chi}} \quad \chi = x, y, z \quad (5.24)$$

$$\dot{p}_{i,\chi} = -\frac{\partial H}{\partial r_{i,\chi}} = -\frac{\partial V}{\partial r_{i,\chi}} \quad \chi = x, y, z. \quad (5.25)$$

En total, las ecuaciones [5.24 - 5.25] forman un sistema de $6N$ ecuaciones diferenciales de primer orden a resolver para conocer la evolución del sistema en cuestión. En otros sistemas de coordenadas referenciados con el centro de masas se puede reducir el número de ecuaciones diferenciales a $6N - 6$, tres de la posición del centro de masas y otras tres de sus momentos conjugados, ya que las coordenadas del centro de masas son cíclicas ¹.

La resolución del sistema de ecuaciones [5.24 - 5.25] se ejecuta de forma numérica empleando como criterio de precisión la conservación de la energía y momento angular total del sistema.

5.3.2. Condiciones iniciales

Previo a la integración de las ecuaciones del movimiento de Hamilton, se deben seleccionar las condiciones iniciales para la propagación. Las condiciones iniciales son un conjunto de valores asociados a cada una de las coordenadas y a cada uno de los momentos conjugados que definen el estado del sistema en el momento inicial de la propagación.

En el formalismo de trayectorias cuasi-clásicas, a través de las condiciones iniciales se impone:

1. Nivel vibro-rotacional de los reactivos.
2. Orientación relativa de los reactivos.
3. Energía inicial de colisión.

Nivel vibro-rotacional de los reactivos

En el formalismo de trayectorias cuasi-clásicas los estados vibro-rotacionales cuánticos se representan por un conjunto de estados clásicos semicuantizados [112]. Este conjunto de estados clásicos se puede obtener de varias maneras.

En el caso más sencillo de una colisión átomo-diátomo, únicamente es necesario generar este conjunto de estados para el diátomo. En él, se pueden calcular las energías de los

¹Una coordenada es cíclica si no aparece explícitamente en el hamiltoniano. Recordemos que la energía potencial del sistema presenta simetría traslacional, operación asociada a la variación de las coordenadas del centro de masas y por tanto, el término de energía potencial no depende de ellas.

niveles cuánticos vibro-rotacionales, así como los puntos clásicos de retorno del diátomo a esas energías. Tomando como distancia inicial del diátomo uno de los valores de los puntos clásicos de retorno y haciendo el momento conjugado de la distancia igual a cero, disponemos de las condiciones iniciales para este.

Por desgracia, este método no es fácilmente aplicable a sistemas poliatómicos, lo que hace necesario encontrar otras estrategias.

Una posibilidad es el empleo de la aproximación armónica para el cálculo de los niveles vibracionales de un sistema poliatómico. En este caso, el potencial del fragmento se expresa como una suma de términos armónicos, asociados a distintos movimientos a lo largo de las coordenadas normales (Q_i) del sistema. En este potencial se puede evaluar de forma exacta la energía de cada nivel vibracional (E_i) asociado a un modo normal. Dada esta, se evalúa la amplitud clásica máxima (A_i) de movimiento a lo largo de dicho modo. Los valores de Q_i y P_i (momento asociado a Q_i) para que la energía asociada a ese modo sea E_i son

$$Q_i = A_i \sin(\omega_i t + \phi_i) \stackrel{t=0}{=} A_i \sin(\phi_i) \quad (5.26)$$

$$P_i = A_i \omega_i \cos(\omega_i t + \phi_i) \stackrel{t=0}{=} A_i \omega_i \cos(\phi_i), \quad (5.27)$$

donde ω_i es la frecuencia asociada al modo normal i y ϕ_i es una fase aleatoria.

El problema que presenta este acercamiento es que, al emplear estas condiciones iniciales sobre la superficie real, la energía deja de ser constante en el conjunto de trayectorias, lo que da lugar a incertidumbres en las magnitudes que se calculen [113].

Una de las soluciones a este problema es el empleo del método *adiabatic switching*. Esta aproximación hace uso del teorema adiabático de Ehrenfest, según el cual la acción clásica y los números cuánticos se conservan en un proceso adiabático; que se produce de forma lenta [114]. De esta forma, para un sistema con un hamiltoniano H^{total} , se empieza buscando un hamiltoniano de orden cero H^0 que sea cuantizable. Se comienza la propagación de una trayectoria con una condición inicial correspondiente al estado cuántico deseado en H^0 y poco a poco se perturba para que tienda suavemente a H^{total} . De acuerdo con el teorema adiabático, el estado cuántico inicial del sistema se mantiene si la perturbación se realiza de forma suave, lo que se asegura con un tiempo de propagación largo, de forma que habremos conseguido un conjunto de condiciones iniciales del hamiltoniano H^{total} . En particular, se define un hamiltoniano dependiente del tiempo:

$$H^{switch}(t) = H^0 + s(t)[H^{total} - H^0], \quad (5.28)$$

siendo $s(t)$ una función de cambio. La condición que debe cumplir esta función es que

sea cero para $t = 0$ y tienda suavemente a uno, valor que mantendrá para tiempos de propagación mayores a T_s , el tiempo total en el que se produce el cambio entre los dos hamiltonianos. En particular, la función empleada en este trabajo como función de cambio es

$$s(t) = \begin{cases} \frac{t}{T_s} - \frac{1}{2\pi} \sin\left(2\pi \frac{t}{T_s}\right) & \text{si } t \leq T_s \\ 1 & \text{si } t > T_s \end{cases}. \quad (5.29)$$

Una opción lógica de hamiltoniano de orden cero es el del oscilador armónico donde, como hemos visto previamente, podemos obtener un conjunto de condiciones iniciales para un nivel vibracional concreto.

En la práctica, al concluir el proceso de cambio, la energía final no es igual para todas las trayectorias, sino que aparece una distribución que depende, principalmente, del tiempo de cambio T_s . En general, a mayor tiempo de cambio más estrecha será la distribución de energía final.

A este efecto hay que sumar que, para moléculas poliatómicas, durante el proceso de cambio aparece un momento angular espurio, que nuevamente varía de trayectoria a trayectoria. Teniendo estos dos factores en cuenta, la trayectoria con la que se generan las condiciones iniciales será aquella que tiene una energía final próxima a la del nivel cuántico en cuestión, o una estimación razonable de esta, y, además, un menor momento angular total.

Con respecto a la selección de un nivel rotacional el procedimiento es el siguiente [115]. Dado el número cuántico rotacional J , el vector momento angular clásico (\mathbf{L}) tendrá un módulo

$$L = \hbar\sqrt{J(J+1)}, \quad (5.30)$$

y una orientación aleatoria. La velocidad angular del sistema es

$$\boldsymbol{\omega} = \mathbf{I}^{-1}\mathbf{L}, \quad (5.31)$$

donde \mathbf{I}^{-1} es el inverso del tensor de inercia. Finalmente, la velocidad lineal de cada una de las partículas se evalúa

$$\dot{\mathbf{r}}_{rot} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}, \quad (5.32)$$

donde \mathbf{r} es el vector de coordenadas cartesianas de cada átomo y $\dot{\mathbf{r}}_{rot}$ su velocidad asociada al movimiento de rotación. El momento lineal asociado a la rotación del sistema será

$$\mathbf{p}_{rot,i} = m_i \cdot \dot{\mathbf{r}}_{rot,i}. \quad (5.33)$$

En resumen, a través del método de *adiabatic switching* se obtienen una serie de

posiciones \mathbf{r} y momentos lineales asociados de vibración \mathbf{p}_{vib} . Por otro lado, se calculan los momentos lineales asociados al movimiento de rotación del sistema para un número cuántico J , \mathbf{p}_{rot} . Las condiciones iniciales del sistema para un nivel vibro-rotacional serán, por tanto:

$$\mathbf{r}_{ini} = \mathbf{r} \quad (5.34)$$

$$\mathbf{p}_{ini} = \mathbf{p}_{vib} + \mathbf{p}_{rot}. \quad (5.35)$$

Orientación relativa de los reactivos

Para obtener una información estadísticamente significativa de las trayectorias cuasi-clásicas se debe muestrear apropiadamente todo el espacio de configuraciones. Una parte de este muestreo se lleva a cabo a la hora de seleccionar las condiciones iniciales de cada uno de los reactivos. Así se consigue una amplia variedad en las orientaciones con las que los reactivos colisionan.

Consideremos que las condiciones iniciales del subsistema A vienen caracterizadas por el conjunto de posiciones y momentos lineales \mathbf{r}_A y \mathbf{p}_A , respectivamente. De igual forma, las condiciones iniciales de B vienen dadas por \mathbf{r}_B y \mathbf{p}_B . En primer lugar se rota cada uno de los subsistemas con los ángulos de Euler (ψ, θ, ϕ) . Los valores de estos ángulos se eligen de forma aleatoria para cada trayectoria y para cada subsistema. La matriz de rotación se define

$$\mathbf{E}_{rot} = \begin{pmatrix} \cos(\psi) & \sin(\psi) & 0 \\ -\sin(\psi) & \cos(\psi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\theta) & \sin(\theta) \\ 0 & -\sin(\theta) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\phi) & \sin(\phi) & 0 \\ -\sin(\phi) & \cos(\phi) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.36)$$

En segundo lugar, los reactivos se sitúan a una distancia de colisión inicial R , donde \mathbf{R} es el vector que une los centros de masas de ambos subsistemas. Para definir este vector se elige un parámetro de impacto b con el que comenzar la propagación de la trayectoria y un valor del ángulo ϕ , de forma que las coordenadas cartesianas de \mathbf{R} son

$$R_x = b \cdot \cos(\phi) \quad (5.37)$$

$$R_y = b \cdot \sin(\phi) \quad (5.38)$$

$$R_z = \sqrt{R^2 - b^2}. \quad (5.39)$$

Energía inicial de colisión

En este punto disponemos de cada uno de los subsistemas correctamente posicionados espacialmente, cada uno de los cuales tiene un conjunto de posiciones y momentos para reproducir la energía del nivel cuántico vibro-rotacional correspondiente. El último paso

es introducir la energía de colisión con la que se quiere realizar la propagación de la trayectoria. La energía cinética de un sistema de dos cuerpos, A y B puede expresarse:

$$K = K_{CM} + K_R = \frac{1}{2} \sum_{\chi=x,y,z} \left[\frac{P_{CM,\chi}^2}{M} + \frac{P_{R,\chi}^2}{\mu} \right], \quad (5.40)$$

donde M y μ son la masa total y la masa reducida del sistema, respectivamente, y P_{CM} y P_R son los momentos generalizados de las coordenadas del centro de masas y del vector \mathbf{R} que une ambos centros de masas,

$$\mathbf{P}_{CM} = \mathbf{P}_A + \mathbf{P}_B, \quad (5.41)$$

$$\mathbf{P}_R = \frac{1}{M}(m_B \mathbf{P}_A - m_A \mathbf{P}_B), \quad (5.42)$$

donde m_A y m_B son las masas de ambos subsistemas, y, \mathbf{P}_A y \mathbf{P}_B sus momento lineales.

Puesto que el momento del centro de masas será cero, $|\mathbf{P}_R| = \sqrt{2\mu E_{col}}$ y a su vez $\mathbf{P}_R = \mathbf{P}_A = -\mathbf{P}_B$, si restringimos el movimiento a únicamente el eje z , los momentos lineales asociados al movimiento de traslación de cada una de las partículas son:

$$p_{i,z}^A = \frac{m_i}{m_A} P_{R,z}, \quad (5.43)$$

$$p_{i,z}^B = -\frac{m_i}{m_B} P_{R,z}, \quad (5.44)$$

donde $p_{i,z}^A$ ($p_{i,z}^B$) es el momento lineal de la partícula i del subsistema A (B) y m_i su masa.

5.3.3. Evaluación de secciones eficaces de reacción

Como se ha visto en la ecuación (5.20), el cálculo de la sección eficaz de reacción requiere de la integración del producto de la función de opacidad a cada parámetro de impacto. Esta integral no es monodimensional -sobre el parámetro de impacto únicamente- sino que en realidad es una integral sobre todas las coordenadas de posiciones y momentos del sistema, con las restricciones impuestas por fijar un parámetro de impacto y la energía de colisión. Esto hace inviable el cálculo exacto de esta integral, por lo que se lleva a cabo una integración numérica a través del método Monte Carlo.

En este método, para cada trayectoria se selecciona aleatoriamente la geometría de los reactivos con sus respectivos momentos para reproducir un nivel vibro-rotacional, la orientación relativa entre ellos y una energía de colisión. Se toma un parámetro de impacto, que será muestreado de una distribución uniforme en el intervalo $[0, b_{max}]$ y se inicia la trayectoria. Contabilizando el número de trayectorias reactivas (N_R) frente al número de trayectorias totales (N) se evalúa el valor de la integral.

El área sobre el que se realiza la integración Monte-Carlo viene dada por el área del triángulo contenido entre las rectas $P(b)b = 0$ ($P(b) = 0$), $P(b)b = b$ ($P(b) = 1$) y la línea vertical ($b = b_{max}$) con un área total $A = 1/2b_{max}^2$, como se indica en la figura 5.1.

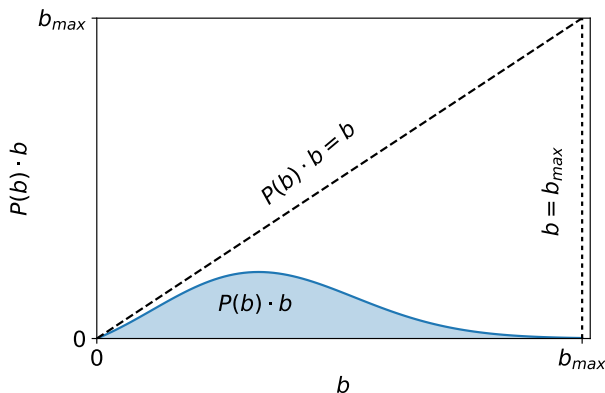


Figura 5.1: Esquema monodimensional del área a integrar por el método Monte-Carlo.

De esta forma, la integral (5.20) se evalúa

$$\begin{aligned}
 \sigma_R(E_{coll}, v, J) &= \int \dots \int \int_0^{b_{max}} 2\pi b P(E_{coll}, v, J, b) db d\mathbf{r} d\mathbf{p} \\
 &= \lim_{N \rightarrow \infty} \pi b_{max}^2 \frac{N_R(E_{coll}, v, J)}{N(E_{coll}, v, J)} \\
 &= \pi b_{max}^2 P_r(E_{coll}, v, J),
 \end{aligned} \tag{5.45}$$

donde \mathbf{r} y \mathbf{p} representan, en este caso, todas las coordenadas y momentos del sistema, con las restricciones impuestas por la selección de un parámetro de impacto, energía de colisión y niveles vibracionales y rotacionales. Las trayectorias reactivas coinciden con puntos dentro del área azul de la figura 5.1, N es el número total de trayectorias y P_r es la probabilidad de reacción. De esta forma, propagando un número grande de trayectorias (N), se puede conseguir una aproximación a la sección eficaz de reacción, que será más precisa cuanto mayor sea el número de trayectorias empleadas en el cálculo de la probabilidad de reacción.

A través de la sección eficaz a distintas energías de colisión, niveles vibracionales y rotacionales se puede calcular la constante cinética de reacción en función de la temperatura a través de la expresión (5.18). La suma sobre niveles vibracionales y rotacionales puede realizarse también a través de un método Monte-Carlo, tomando los niveles vibracionales y rotacionales de su distribución de probabilidad a cada temperatura, pasando a formar parte de las condiciones iniciales seleccionadas aleatoriamente.

5.4. Path Integral Molecular Dynamics

A lo largo de esta sección se explica el formalismo de dinámica molecular de integrales de camino, que permite el cálculo de propiedades estáticas, de equilibrio de forma exacta. Desde este punto, se introduce el formalismo *Ring Polymer Molecular Dynamics* (RPMD) [108, 116, 117] empleado en el cálculo de constantes cinéticas de reacción, incluyendo los efectos cuánticos de energía de punto cero y efecto túnel.

5.4.1. Formalismo de integrales de camino

Este formalismo se desarrolla inicialmente para colectivos de una única partícula y finalmente se muestra que su extensión a sistemas de más partículas es trivial [118, 119].

Nuestro sistema está definido por el hamiltoniano

$$\hat{H} = \frac{\hat{p}^2}{2m} + \hat{V} = \hat{T} + \hat{V}, \quad (5.46)$$

donde \hat{p} es el operador momento lineal y m su masa, de forma que \hat{T} y \hat{V} son los operadores cinético y potencial, respectivamente.

Para un colectivo canónico (NVT) la función de partición del sistema es

$$Z = \text{Tr}(e^{-\beta\hat{H}}) = \int \langle r | e^{-\beta\hat{H}} | r \rangle dr, \quad (5.47)$$

habiendo expandido el operador $e^{-\beta\hat{H}}$ en la base de las posiciones $\{r\}$, con $\beta = (k_B T)^{-1}$. Esta integral se puede resolver de forma aproximada si el argumento de la exponencial es pequeño, lo que podemos conseguir aplicando el teorema de Trotter

$$e^{-\beta\hat{H}} = e^{-\beta(\hat{T}+\hat{V})} = \lim_{P \rightarrow \infty} \left[e^{-\beta\hat{V}/2P} e^{-\beta\hat{T}/2P} e^{-\beta\hat{V}/2P} + \mathcal{O}((\beta/P)^3) \right]^P, \quad (5.48)$$

de forma que la función de partición se puede reescribir

$$Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \int \langle r | \left[e^{-\beta\hat{V}/2P} e^{-\beta\hat{T}/2P} e^{-\beta\hat{V}/2P} \right]^P | r \rangle dr, \quad (5.49)$$

donde ahora se controla cuán pequeños son los argumentos de la exponencial a través del parámetro P .

Podemos evaluar los elementos de matriz del operador $e^{-\beta\hat{H}}$ introduciendo el operador identidad

$$I = \int |r\rangle \langle r| dr \quad (5.50)$$

$$Z = \int \langle r | e^{-\beta\hat{V}/2P} e^{-\beta\hat{T}/2P} e^{-\beta\hat{V}/2P} | r_1 \rangle$$

$$\begin{aligned}
& \langle r_1 | \cdots | r_{P-1} \rangle \\
& \langle r_{P-1} | e^{-\beta\hat{V}/2P} e^{-\beta\hat{T}/2P} e^{-\beta\hat{V}/2P} | r \rangle dr dr_1 \cdots dr_{P-1} \\
& = \int \prod_{i=1}^P \langle r_i | e^{-\beta\hat{V}/2P} e^{-\beta\hat{T}/2P} e^{-\beta\hat{V}/2P} | r_{i+1} \rangle |_{r_{P+1}=r_1} dr dr_1 \cdots dr_{P-1}. \quad (5.51)
\end{aligned}$$

Las integrales en (5.51) pueden resolverse analíticamente, ya que el término potencial es diagonal en el espacio de posiciones y, en el caso del término cinético, a través de un cambio de base al espacio de momentos, donde es diagonal. Así:

$$\begin{aligned}
& \langle r_i | e^{-\beta\hat{V}/2P} e^{-\beta\hat{T}/2P} e^{-\beta\hat{V}/2P} | r_{i+1} \rangle = \\
& \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3/2} \exp \left(- \left[\frac{mP}{2\beta\hbar^2} (r_i - r_{i+1})^2 + \frac{\beta}{2P} (V(r_i) + V(r_{i+1})) \right] \right), \quad (5.52)
\end{aligned}$$

de forma que la función de partición se expresa:

$$\begin{aligned}
Z = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3P/2} \int \exp \left(- \sum_{i=1}^P \left[\frac{mP}{2\beta\hbar^2} (r_i - r_{i+1})^2 \right. \right. \\
\left. \left. + \frac{\beta}{P} V(r_i) \right] |_{r_{P+1}=r_1} \right) dr_1 \cdots dr_P. \quad (5.53)
\end{aligned}$$

Desde un punto de vista físico, en este proceso se ha sustituido una partícula por un anillo de P partículas ficticias (llamadas polímeros) que interactúan entre sí a través de un potencial armónico y están sometidos a un potencial externo V/P .

Se puede conseguir una versión continua de la expresión (5.53) haciendo $\varepsilon = \beta\hbar/P$ y tomando el límite $\varepsilon \rightarrow 0$:

$$Z = \oint \mathcal{D}r(\tau) \exp \left(- \frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \left[\frac{1}{2} m \left(\frac{dr}{d\tau} \right)^2 + V(r(\tau)) \right] d\tau \right) \quad (5.54)$$

$$\mathcal{D}r(\tau) = \lim_{P \rightarrow \infty} \left(\frac{mP}{2\pi\beta\hbar^2} \right)^{3P/2} dr_1 \cdots dr_P, \quad (5.55)$$

donde el símbolo \oint indica que la integral se efectúa sobre todos aquellos caminos que cumplen $r(0) = r(\beta\hbar)$.

Entre el operador de densidad $\rho(\beta) = \exp(-\beta\hat{H})$ y el operador de evolución temporal $U(t) = \exp(-i\hat{H}t/\hbar)$ existe la relación $\rho(\beta) = U(-i\beta\hbar)$, por lo que podemos entender el operador de densidad como un operador de propagación en tiempo imaginario.

El elemento de matriz $\langle r | \rho(\beta) | r' \rangle$ se puede evaluar a través de la expresión (5.54)

$$\langle r | \rho(\beta) | r' \rangle = \int_{r(0)=r}^{r(\beta\hbar)=r'} \mathcal{D}r(\tau) \exp \left(- \frac{1}{\hbar} \int_0^{\beta\hbar} \left[\frac{1}{2} m \left(\frac{dr}{d\tau} \right)^2 + V(r(\tau)) \right] d\tau \right). \quad (5.56)$$

Haciendo los cambios de variable $\tau = is$, $\beta\hbar = t$ en la expresión anterior se obtienen los elementos de matriz del operador de evolución temporal:

$$\langle r|U(t)|r'\rangle = \int_{r(0)=r}^{r(\beta\hbar)=r'} \mathcal{D}r(s) \exp\left(-\frac{i}{\hbar} \int_0^t \left[\frac{1}{2}m \left(\frac{dr}{ds}\right)^2 - V(r(s)) \right] ds\right). \quad (5.57)$$

Nótese, que la integral en el término exponencial (5.57) no es más que la integral de acción (integral del lagrangiano). De igual forma, la integral del término exponencial en (5.56) es la integral de acción para un tiempo imaginario.

Dado que \hbar toma un valor muy pequeño, la integral de acción (S) estará dominada por aquellos caminos para los que $\delta S/\delta r(s) = 0$, por el principio de fase estacionaria, que son precisamente los caminos derivados de las ecuaciones clásicas de movimiento. De esta forma, el elemento de matriz (5.57) está dominado por los caminos clásicos entre los puntos r y r' y el elemento de matriz (5.56) por los caminos clásicos entre los mismos puntos, pero para el potencial invertido $-V(r)$.

En resumen, se ha mostrado el isomorfismo entre un sistema de una partícula y un anillo de partículas ficticias. Por otro lado, se ha demostrado que los elementos de matriz del operador de densidad del sistema replicado están dominados por sus caminos clásicos, es decir, las propiedades promedio de un sistema cuántico de una partícula son idénticas a las de un anillo de partículas que se comportan de forma clásica. Esto supone una gran ventaja, ya que el estudio de un sistema clásico es mucho más simple que el de un sistema cuántico, y de ahí el gran potencial de los métodos basados en PIMD.

5.4.2. El hamiltoniano en integrales de camino

La función de partición (5.53) se expresa en términos de diferenciales de distancias y momentos

$$Z = \frac{1}{(2\pi\hbar)^P} \int \exp\left(-\beta \sum_{i=1}^P \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_P^2(r_i - r_{i+1})^2 + \frac{1}{P}V(r_i) \right]\right) dr_1 \cdots dr_P dp_1 \cdots dp_P, \quad (5.58)$$

con $\omega_P = \sqrt{P}/\beta\hbar$, el acoplamiento armónico entre réplicas. El argumento en la exponencial no es más que el hamiltoniano del sistema

$$H = \sum_{i=1}^P \left[\frac{p_i^2}{2m} + \frac{1}{2}m\omega_P^2(r_i - r_{i+1})^2 + \frac{1}{P}V(r_i) \right], \quad (5.59)$$

que es el hamiltoniano de un anillo de polímeros que se mueven en una superficie de potencial V/P y que interaccionan con las réplicas vecinas a través de un potencial armónico. Las ecuaciones de movimiento del sistema replicado son:

$$\dot{r}_i = \frac{p_i}{m} \quad (5.60)$$

$$\dot{p}_i = -m\omega_P^2(2r_i - r_{i-1} + r_{i+1}) - \frac{1}{P} \frac{dV}{dr_i}. \quad (5.61)$$

Por último, la generalización del hamiltoniano (5.59) a un sistema de N partículas se puede desarrollar siguiendo los pasos que se han llevado a cabo para un sistema de una partícula obteniendo

$$H = \sum_{i=1}^P \left[\sum_{I=1}^N \left[\frac{p_i^{I2}}{2m^I} + \frac{1}{2} m^I \omega_P^{I2} (r_i^I - r_{i+1}^I)^2 + \frac{1}{P} V(r_i^1, \dots, r_i^N) \right] \right]. \quad (5.62)$$

5.4.3. Valores esperados y estimadores

Se puede emplear la dinámica molecular de un sistema descrito por el hamiltoniano (5.62) como método de muestreo para el cálculo de los valores exactos de propiedades de equilibrio estáticas de un sistema. Esto es lo que se conoce como dinámica molecular de integrales de camino (*path integral molecular dynamics*). El valor promedio de un observable asociado al operador \hat{A} se evalúa en mecánica estadística

$$\langle A \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}} \hat{A}]. \quad (5.63)$$

De esta forma, los valores promedio de energía cinética y potencial se evalúan

$$\langle T \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}} \hat{T}] = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^P Z} \int \mathcal{T}(\mathbf{r}) \exp\left(-\sum_{i=1}^P \beta H_i\right) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (5.64)$$

$$\langle V \rangle = \frac{1}{Z} \text{Tr}[e^{-\beta \hat{H}} \hat{V}] = \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^P Z} \int \mathcal{V}(\mathbf{r}) \exp\left(-\sum_{i=1}^P \beta H_i\right) d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \quad (5.65)$$

donde $\mathcal{T}(\mathbf{r})$ y $\mathcal{V}(\mathbf{r})$ son los estimadores ² de energía cinética y potencial, respectivamente, definidos

$$\mathcal{T}(\mathbf{r}) = \frac{P}{2\beta} - \sum_{i=1}^P \left[\frac{m\omega_P^2}{2} (r_i - r_{i+1})^2 \right] \quad (5.66)$$

$$\mathcal{V}(\mathbf{r}) = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P V(\mathbf{r}). \quad (5.67)$$

²Un estimador es una función cuyo promedio se relaciona con la propiedad a medir.

Se puede definir un estimador de la energía total del sistema $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ como la suma de ambos estimadores

$$\mathcal{E}(\mathbf{r}) = \mathcal{T}(\mathbf{r}) + \mathcal{V}(\mathbf{r}). \quad (5.68)$$

A esta misma conclusión se llega empleando la expresión termodinámica para evaluar la energía promedio de un sistema

$$\begin{aligned} \langle H \rangle &= -\frac{\partial}{\partial \beta} \ln Z \\ &= \lim_{P \rightarrow \infty} \frac{1}{(2\pi\hbar)^P Z} \int \mathcal{E}(\mathbf{r}) \exp\left(-\sum_{i=1}^P \beta H_i\right) d\mathbf{r} d\mathbf{p}, \end{aligned} \quad (5.69)$$

donde $\mathcal{E}(\mathbf{r})$ es igual al de la expresión (5.68).

5.4.4. *Ring Polymer Molecular Dynamics*

Hasta este punto se ha centrado la atención en la metodología de dinámica molecular de integrales de camino. Como se ha indicado previamente, esta metodología sirve para el cálculo de propiedades de equilibrio y estáticas. La aproximación *Ring Polymer Molecular Dynamics* (RPMD) emplea las ideas desarrolladas en PIMD para el cálculo de constantes cinéticas de reacción.

Existen distintas implementaciones de este método, como la del conocido código RPM-Drate [120], o una implementación directa, que es la que se pasa a explicar. Esta implementación cuenta con dos pasos:

El primer paso se conoce como termalización y no es más que una simulación PIMD en la cual se dejan evolucionar los reactivos de acuerdo al hamiltoniano (5.62) imponiendo una restricción a la distancia entre ellos, de forma que no se puedan acercar, y empleando un termostato de Andersen [121]. En este caso, el termostato se emplea para que el sistema explore el espacio de fases en un colectivo canónico (NVT), por lo que la energía total del sistema a lo largo de esta trayectoria no es constante. Durante este proceso el sistema adquiere la energía de punto cero por la replicación del sistema, a pesar de ser una dinámica clásica.

Concluida la termalización, se elimina el termostato así como la restricción en la distancia entre los reactivos. Además, el sistema se rota de forma que el vector velocidad relativa sea paralelo al eje z , con el fin de que el muestreo sea más eficiente. Finalmente se selecciona un parámetro máximo de impacto de forma similar al método QCT. En este momento se han establecido las condiciones iniciales para la propagación de la trayectoria de acuerdo al hamiltoniano (5.62). Gracias, de nuevo, a la replicación del sistema se introduce también el efecto túnel en la simulación. Puesto que cada una de las réplicas tiene una energía distinta, es posible que el sistema supere una barrera con una energía superior a la energía promedio del sistema.

Así, a pesar de tratarse de una simulación clásica, se incluyen los efectos debidos a la energía de punto cero y efecto túnel [27, 122, 123].

Llegados a este punto, el cálculo de la constante cinética de reacción es conceptualmente idéntico al método QCT, empleando de nuevo la expresión:

$$k(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi\mu}} \pi b_{max}^2(T) P_r(T), \quad (5.70)$$

de forma que se procede calculando la probabilidad de reacción y parámetro de impacto máximo a temperatura fija empleando un método de integración Monte-Carlo como se ha mostrado en el apartado dedicado a la metodología QCT. Para evaluar la probabilidad de reacción, se analizarán los fragmentos después de la colisión para determinar si ha habido o no reacción química. En este análisis se emplea la geometría del centroide que se constituye por el centro de masas de cada uno de los anillos del sistema

$$r_c^I = \frac{1}{P} \sum_{i=1}^P r_i^I, \quad (5.71)$$

donde r_c^I son las coordenadas del centroide para la partícula I .

Parte II

Resultados

Capítulo 6

NeuralPES

A lo largo de este trabajo, se ha aplicado y desarrollado metodología en relación con el ajuste de superficies de energía potencial, haciendo uso de funciones de tipo red neuronal artificial. En esta línea, se ha desarrollado un código dedicado al ajuste de PES con este tipo de tecnología.

En estos momentos en los que la aplicación de aprendizaje automático (*machine learning*) e inteligencia artificial está en auge y con un espíritu *open source* y *open access*, se abre la puerta al empleo de librerías altamente optimizadas, como son Tensorflow [124] o PyTorch [125]. Gracias a este tipo de librerías es posible desarrollar códigos con una gran versatilidad y optimizados para su aplicación tanto en CPU como GPU (incluso TPU en las versiones más modernas).

El paquete NeuralPES está desarrollado en Python y hace uso de la librería PyTorch para realizar ajustes de superficies de energía potencial a través de redes neuronales artificiales.

6.1. Librerías

El paquete NeuralPES requiere que las siguientes librerías se encuentren instaladas en el equipo:

- PyTorch
- NumPy
- scikit-learn

Es especialmente importante que la librería PyTorch esté actualizada a su última versión para poder disponer de todas las utilidades de NeuralPES.

Opcionalmente, es interesante disponer de la herramienta Tensorboard para la visualización del proceso de entrenamiento, optimización de hiperparámetros, etc.

6.2. Ejecución

El paquete NeuralPES se compone actualmente de tres programas:

- `neuralpes`: Programa principal del paquete. Este programa permite tanto el preprocesamiento de datos como el entrenamiento de redes neuronales artificiales con una serie de hiperparámetros prefijados.
- `neuralpes-random-search`: Programa para realizar una optimización automática aleatoria de los hiperparámetros de la red neuronal artificial.
- `neuralpes-extract`: Extracción de parámetros optimizados para ser empleados en un programa en lenguaje FORTRAN.

El fichero de entrada empleado en los programas `neuralpes` y `neuralpes-random-search` es un fichero en formato XML. Llamaremos a la ejecución de estos códigos “sesión”, por lo que todas las operaciones que se realicen en la ejecución del programa deberán encontrarse dentro de este bloque:

```
1 <session>  
2 ...  
3 </session>
```

Dentro de una sesión se pueden realizar dos acciones: preprocesamiento y entrenamiento. Veamos las opciones dentro de cada una de las acciones:

6.2.1. Preprocesamiento

Las tareas de preprocesamiento incluyen, en general, un cribado de datos, búsqueda de *outliers* y la preparación de las representaciones de las geometrías moleculares más adecuadas para cada uno de los problemas.

Debido a esta gran variedad de acciones, es difícil conseguir un programa general que contenga todas ellas, habida cuenta de la diversidad de información inicial de la que se puede partir. Por ello, el programa de preprocesamiento incluye algunas de las operaciones más simples y será empleado principalmente para generar el fichero de entrada al programa de entrenamiento.

El bloque de preprocesamiento se llamará “*preprocess*” y en él se deben definir:

- *io*: Operaciones relacionadas con Entrada/Salida. Bloque obligatorio en el programa de preprocesamiento.

- *operation*: Contiene la definición de la operación que se pretende realizar. Bloque obligatorio en el programa de preprocesamiento. Se pueden realizar dos tipos de operaciones: escalado, *scale* o simetrización *symmetrize*, que se definirán a través del atributo *op*.
- *weight*: Información de los pesos de cada punto. Bloque opcional en el programa de preprocesamiento.

Al concluir la evaluación se generará un fichero con nombre $\langle entrada \rangle$.pth que contiene la *historia* de los datos, ya que en él se almacena toda la información aportada en el fichero de entrada, así como la información que se ha generado a lo largo de la ejecución del código.

El fichero de entrada tendrá la forma:

```

1 I11 I12 I13 ... I1N E1 (w1)
2 I21 I22 I23 ... I2N E2 (w2)
3 ...
4 IM1 IM2 IM3 ... IMN EM (wM)
```

donde I11 I12 I13 ... I1N son las N coordenadas cartesianas, distancias, coordenadas internas, o de cualquier otra forma en la que se haya elegido representar la geometría molecular del punto 1, E1 su energía y, opcionalmente, w1 es el peso que tendrá en el ajuste dicho punto.

1. Bloque *io*

El bloque *io* se relaciona con operaciones de Entrada/Salida. Este bloque es obligatorio y el programa no podrá ejecutar si no está especificado.

Este bloque incluye tres atributos:

- *input*: Nombre de fichero de entrada con los datos a preprocesar.
- *output*: Nombre del fichero de salida donde se almacenan los datos preprocesados.
- *print*: Toma valores **True** o **False** dependiendo de si queremos o no que la información del preprocesamiento se imprima por pantalla.

2. Bloque *operation*

El bloque *operation* define una operación a realizar sobre los datos de entrada. Este bloque es obligatorio y el programa no podrá ser ejecutado si no está especificado.

En primer lugar se elige el atributo *op* que define el tipo de operación que se va a realizar:

- *scale*: Realizar operaciones de escalado sobre la representación o sobre la energía.
- *symmetrize*: Simetrizar la representación.

Atributo *scale*

Las operaciones de escalado se pueden realizar tanto en los valores de la representación, que componen los valores de entrada en al ANN, como en las energía, que componen los valores de salida. Para especificar sobre qué variable se quiere realizar una acción de escalado se emplea el atributo *variable*:

- *input*: La acción de escalado se realiza sobre los valores de entrada.
- *output*: La acción de escalado se realiza sobre los valores de salida.

La función de escalado que se pretende utilizar se definirá a través del atributo *function*, que puede tomar los valores:

- *exponential*:

$$R' = \exp(\alpha R) \quad (6.1)$$

Esta función requiere del uso del atributo *args*="{ 'alpha':valor}" para definir el valor de α . Un ejemplo de su uso es:

```
1 <operation op='scale' variable='input' function='exponential' args
  = '{ 'alpha':-0.5}' ></operation>
2
```

- *linear*:

$$R' = 2 \frac{R - R_{min}}{R_{max} - R_{min}} - 1 \quad (6.2)$$

Con R_{max} y R_{min} los valores máximo y mínimo de R , respectivamente. Esta función no requiere argumentos extra ya que R_{max} y R_{min} se evalúan dentro de la función. Un ejemplo de su uso es:

```
1 <operation op='scale' variable='input' function='linear' ></operation
  >
2
```

- *sigmoid*:

$$R' = \frac{1}{1 + \exp\left(-2 \frac{R - mean}{std}\right)} \quad (6.3)$$

Donde *mean* es el valor de R para el que $R' = 0,5$ y *std* controla la velocidad a la que la función sigmoide tiende a la unidad, y deberán ser definidos a través del atributo *args*="{ 'mean':valor, 'std':valor}" Un ejemplo de su uso es:

```
1 <operation op='scale' variable='input' function='sigmoid' args='{ '
  mean':0.5, 'std':0.2}' ></operation>
2
```

- *standard*:

$$R' = \frac{R - \bar{R}}{\sigma(R)} \quad (6.4)$$

Donde \bar{R} y $\sigma(R)$ son la media y la desviación típica de los valores de R. Esta función no requiere del uso del atributo *args* puesto que se calcula dentro de la función. Un ejemplo de su uso es:

```
1 <operation op='scale' variable='input' function='standard'></
  operation>
2
```

Atributo *symmetrize*

Debido a la amplia variedad de modos de simetrizar una representación, es el usuario el que debe definir la función que se empleará para simetrizar la información.

La función, que se llamará “symmetrize”, recibirá dos argumentos. El primero será la representación, tal y como se encuentre en ese momento de la ejecución y, el segundo, posibles argumentos auxiliares en forma de diccionario de Python. Por otro lado, la función deberá devolver la representación simetrizada como un *array* de NumPy y la información que se quiera almacenar en la historia de la ejecución. El modelo para esta función es:

```
1 import numpy as np
2 def symmetrize(data, args):
3
4     # Operaciones para simetrizar data.
5     # La representacion simetrizada se guarda en la variable symd.
6
7     # Mensaje opcional.
8     info = {'Mensaje': 'Representacion simetrizada con funcion symmetrize'}
9
10    # La funcion debe devolver en primer lugar la representacion
11    # simetrizada
12    # y otra variable que se puede emplear para almacenar informacion extra
13    # Si no se quiere devolver nada, este puede ser ‘None’.
14    return symd, info
```

El fichero donde se define esta función debe encontrarse en el directorio desde el que se esté ejecutando el programa y debe ser especificado en el fichero de entrada a través del atributo *args*=“{‘file’ : nombre de fichero}”

Para emplear esta función se deberá especificar:

```
1 <operation op='symmetrize' variable='input' args='{‘file’ : sym.py}'></
  operation>
```

Por último, se pueden realizar varias operaciones en una misma sesión añadiendo bloques de operación uno seguido de otro. De esta forma, si por ejemplo se quieren estan-

darizar los valores de entrada, simetrizarlos y hacer un escalado lineal de las energías, el fichero de entrada tendrá la siguiente forma:

```

1 <session>
2   <preprocess>
3     <!-- Se indica el fichero del que tomar los datos, donde guardarlos y
4     se pide que imprima por pantalla la informacion que genera -->
5     <io input='entrada.dat' output='salida.dat' print='True'></io>
6
7     <!-- Primero se estandariza la variable 'input' -->
8     <operation op='scale' variable='input' function='standard'></operation>
9
10    <!-- Segundo se simetriza la variable 'input' haciendo uso de la
11    funcion
12    definida en sym.py -->
13    <operation op='symmetrize' variable='input' args='{ "file" : sym.py }'></operation>
14
15    <!-- Tercero se ejecuta un escalado lineal de la variable 'output'. -->
16    <operation op='scale' variable='output' function='linear'></operation>
17  </preprocess>
18 </session>

```

3. Bloque *weight*

Como se comentará en la sección dedicada al proceso de entrenamiento, la función que se minimiza durante este proceso es el error cuadrático medio con peso en los puntos:

$$MSE = \frac{1}{W} \sum_i w_i (E_{real} - E_{predicha})^2, \quad (6.5)$$

donde W es la suma de todos los pesos de cada punto w_i , E_{real} son los energías de ajuste y $E_{predicha}$ son las energías calculadas por la ANN.

A través del bloque *weight* se adquiere control sobre el peso que tiene cada uno de los puntos.

Existen tres posibilidades de uso de este bloque:

1. La primera opción es que este bloque no esté definido en el fichero de entrada. Si esta es la situación el programa asume un peso de 1 para todos los puntos.
2. El usuario quiere evaluar los pesos de cada punto a través del programa NeuralPES.
3. El usuario ha determinado el peso de cada punto y quiere emplear esos valores. En ese caso el bloque *weight* debe definirse:

```

1   <weight variable='reference'></weight>
2

```

En los dos primeros casos, el formato que debe tener el fichero de datos es:

```
I11 I12 ... I1N E1
I21 I22 ... I2N E2
...
IM1 IM2 ... IMN EM
```

Para esos dos casos el programa considera que la última columna es la energía a ajustar y el resto de columnas previas, los parámetros de la geometría.

En el tercer caso, en el que el usuario ha definido el peso que tendrá cada punto durante el ajuste, el fichero de datos tendrá el siguiente formato:

```
I11 I12 ... I1N E1 w1
I21 I22 ... I2N E2 w2
...
IM1 IM2 ... IMN EM w3
```

Donde w_i es el peso asignado a cada punto.

Veamos ahora las opciones del programa NeuralPES para la evaluación de pesos. Actualmente, el peso de un punto se calcula a través de la siguiente función:

$$w(x) = \begin{cases} 1 & x \leq x_{min} \\ \exp(-\alpha(x - x_{min})) & x > x_{min} \end{cases} \quad (6.6)$$

donde $w(x)$ es el peso calculado, x es la variable con respecto a la cual se evalúa este y α y x_{min} controlan en qué momento y con qué velocidad el valor del peso tiende a cero. Para ello, en el fichero de entrada se deben incluir los atributos `function='exponential_decay'` `args="{ 'alpha': valor, 'minval': valor }"`.

A través del atributo `variable` se controla sobre qué variable se evalúa la función de peso. Este puede tomar dos valores:

- `input`: Se emplea alguna de las variables de entrada para evaluar la función de peso. En este caso hay que indicar el índice de la variable que se quiere utilizar, siendo el primero de ellos el índice cero. Con este fin se emplea el atributo `index='número'`. Así, si los valores de entrada I_{ij} son distancias interatómicas y se quieren pesar los puntos en función de tercera distancia, el bloque a especificar será:

```
1 <weight variable='input' index='2' function='exponential_decay' args
   = '{ 'alpha':1, 'minval':0.007}' ></weight>
2
```

- `output`: Se emplea la energía cada punto para evaluar el peso. En este caso, el bloque se debería especificar:

```

1 <weight variable='output' function='exponential_decay' args='{
    alpha':1, 'minval':0.007}'></weight>
2

```

Se pueden encadenar varios bloques *weight* para calcular los pesos de los puntos atendiendo a distintos criterios. El peso final del punto es el producto de todos los pesos calculados. Así, se podrá definir:

```

1 <weight variable='input' index='2' function='exponential_decay' args='{
    alpha':1, 'minval':0.007}'></weight>
2 <weight variable='output' function='exponential_decay' args='{alpha':1,
    minval':0.007}'></weight>

```

En este ejemplo, se evalúa el peso de un punto atendiendo al valor del tercer elemento de la representación (w_1). A continuación, se evalúa atendiendo al valor de su energía (w_2). El peso final del punto se calcula:

$$w = w_1 \cdot w_2 \quad (6.7)$$

4. Orden de ejecución

El orden de ejecución del programa de preprocesamiento es el siguiente:

1. Lectura del fichero de entrada.
2. Ejecución de los bloques *weight*.
3. Ejecución de los bloques *operations*.

Es importante recordar que el bloque *weight* se ejecuta antes que el *operations*, y por lo tanto la evaluación de los pesos no se ve afectada por las transformaciones que ocurran tanto en la representación de la geometría como en la energía.

5. Ejemplo

A continuación se presenta un ejemplo de la ejecución del programa de preprocesamiento.

El fichero de entrada (test.xml) empleado es:

```

1 <session>
2 <preprocess>
3 <!-- Se indica el fichero del que toma los datos, donde guardar los
    datos preprocesados y se pide que imprima por pantalla la informacion
    -->
4 <io input='data'
5     output='preproc_data.dat'
6     print_info='True'>
7 </io>

```

```

8
9  <!-- Se calculan dos contribuciones del peso del punto:
10  1. El primer peso se calcula evaluando la funcion 'exponential_decay''
    empleando como variable el tercer elemento de la representacion de la
    geometria molecular.
11  2. El primer peso se calcula evaluando la funcion 'exponential_decay''
    empleando como variable la energia del punto.-->
12  <weight variable='input'
13      index='2'
14      function='exponential_decay'
15      args='{ 'alpha':1, 'minval':0.007}'>
16  </weight>
17
18  <weight variable='output'
19      function='exponential_decay'
20      args='{ 'alpha':1, 'minval':0.007}'>
21  </weight>
22
23  <!-- Declaracion de las operaciones de escalado y simetrizado -->
24  <!-- Primero se estandariza la variable 'input' -->
25  <operation op='scale'
26      variable='input'
27      function='standard'>
28  </operation>
29
30  <!-- Segundo se simetriza la variable 'input' haciendo uso de la
    funcion
31  definida en sym.py -->
32  <operation op='symmetrize'
33      variable='input'
34      args='{ 'file' : sym.py}'>
35  </operation>
36
37  <!-- Tercero se ejecuta un escalado lineal de la variable 'output'. -->
38  <operation op='scale'
39      variable='output'
40      function='linear'>
41  </operation>
42  </preprocess>
43  </session>

```

Ejecutando:

neuralpes test.xml

la salida generada es:

```

-----
|                Preprocess information                |
-----

```

```
Block: io
input: data
output: preproc_data.dat
print_info: True
```

```
-----
Block: operations
op: scale
variable: input
function: standard
args: {}
```

```
op: symmetrize
variable: input
args: {'file': 'sym.py'}
```

```
op: scale
variable: output
function: linear
args: {}
```

```
-----
Block: weight
variable: input
index: 2
function: exponential_decay
args: {'alpha': 1, 'minval': 0.007}
```

```
variable: output
function: exponential_decay
args: {'alpha': 1, 'minval': 0.007}
```

```
-----
Information saved to dictionary preproc_data.pth
```

6.2.2. Entrenamiento

La segunda acción que se puede llevar a cabo en una sesión es el proceso de entrenamiento. En este momento se dispone de la información que se quiere ajustar empleando una ANN en un fichero con el siguiente formato:

```
1 I11 I12 I13 ... I1N E1 w1
```

```

2 I21 I22 I23 ... I2N E2 w2
3 ...
4 IM1 IM2 IM3 ... IMN EM wM

```

Cada una de las filas se corresponde con un punto de entrenamiento, donde \mathbf{I} es la representación de la geometría molecular, E su energía y w el peso del punto en el ajuste.

El bloque de entrenamiento (“*train*”) incluye a su vez cinco bloques:

- *settings*: Se definen algunas opciones generales como dónde se llevará a cabo el entrenamiento, en CPU o GPU, si disponemos de la historia previa de los datos (la obtenida en el programa de preprocesamiento), etc.
- *train_options*: Se definen las opciones del entrenamiento. Número de iteraciones máximo, criterios de convergencia, etc.
- *data*: Se especifica el fichero con los datos de entrada, opciones para la división de los datos en los conjuntos de entrenamiento, validación y test, etc.
- *neural_net*: Se especifica el tipo de ANN que se emplea, la estructura de la misma así como si se quieren cargar los parámetros de un modelo preentrenado.

Veamos en detalle las opciones de cada uno de los bloques.

1. *settings*

El bloque *settings* incluye los siguientes atributos:

- *device*: Se indica si el entrenamiento se ejecuta en CPU o GPU. Por defecto *device*=cpu. Para ejecutar el entrenamiento en GPU *device*=cuda.
- OMP_NUM_THREADS: Definir el número de hilos para paralelización openMP. Esta opción tendrá efecto siempre que el entrenamiento se esté realizando en CPU. Por defecto OMP_NUM_THREADS=1.

Nota: Durante la ejecución se imprimirá el valor de la variable *threads* que indica el número real de hilos que se está empleando. Que la variable OMP_NUM_THREADS y *threads* difieran indica que la máquina no tiene capacidad para generar ese número de hilos o la librería PyTorch no se ha instalado correctamente para permitir ejecución con paralelización openMP.

- *dictionary*: Nombre del fichero con la historia de preprocesamiento, si existe. De esta forma, la historia del entrenamiento se unirá a la del preprocesamiento, lo que permite disponer de un único fichero con toda la información que se ha empleado para obtener el ajuste.

- *seed*: Permite seleccionar una semilla para ser empleada allá donde se requiera la generación de números aleatorios. De esta forma los entrenamientos son reproducibles. En caso de no especificarse, el programa selecciona una semilla aleatoria para cada entrenamiento y la imprime durante la ejecución de forma que este se pueda reproducir.
- *print_info*: Toma valores **True** o **False** dependiendo de si queremos o no que la información del entrenamiento se imprima por pantalla. Por defecto, toma el valor **True**.

2. *train_options*

El bloque *train_options* incluye los siguientes atributos:

- *max_epochs*: Número máximo de iteraciones durante el proceso de entrenamiento. Por defecto *max_epochs*=10⁶.
- *threshold*: Límite inferior del error de ajuste para terminar el proceso de entrenamiento. Si el error en el conjunto de validación es menor que *threshold*, el ajuste concluye. Por defecto *threshold*=10⁻⁶.
- *convergency*: Límite para considerar que se ha alcanzado la convergencia en el ajuste. Si la variación del error de validación es menor que *convergency* el ajuste ha convergido y termina. La variación del error de validación se evalúa:

$$\Delta\varepsilon = \frac{|\varepsilon_{val} - \varepsilon_{val,min}|}{\varepsilon_{val,min}} \quad (6.8)$$

Donde ε_{val} es el error del conjunto de validación en la iteración en que se evalúa la expresión y $\varepsilon_{val,min}$ el menor error en el conjunto de validación registrado a lo largo del ajuste. Por defecto *convergency*=10⁻⁴.

- *ntimes*; Número de ajustes que se quieren realizar. Por defecto *ntimes*=1.
- *print_freq*: Indica cada cuántas iteraciones se imprimen los errores de ajuste durante el entrenamiento. Por defecto *print_freq*=1.
- *n_check*: Indica cada cuántas iteraciones se comprueban los criterios de convergencia. Por defecto *n_check*=1.
- *patience*: Valor del parámetro de paciencia para considerar sobreentrenamiento y convergencia. Por defecto *patience*=10.
- *tensorboard*: Toma los valores **True** o **False** e indica si se quiere emplear Tensorboard para visualizar el proceso de entrenamiento. Por defecto *tensorboard*=**False**.

- *tensorfolder*: Solo aplica si *tensorboard=True*. Nombre del directorio que almacena la información para Tensorboard. Por defecto *tensorfolder=NeuralPES_TB*.

Dentro del bloque *train_options* se define el o los algoritmos de minimización que se emplearán durante el proceso de entrenamiento. Para ello se hace uso del bloque *optimizer*. Este bloque incluye dos atributos:

- *name*: Define el tipo de optimizador que se emplea en el proceso de entrenamiento. Este coincide con el nombre que presentan las clases de los optimizadores en la librería PyTorch ¹. En la tabla 6.1 se indican algunos de los más frecuentes. Que un optimizador no se encuentre en esa tabla no quiere decir que no pueda ser empleado. Cualquiera de los optimizadores implementados en la librería PyTorch puede ser automáticamente empleado en NeuralPES.

Algoritmo	<i>name</i>
ADADELTA	Adadelta
Adam	Adam
Descenso del gradiente estocástico	SGD
L-BFGS	LBFGS
RMSprop	RMSprop

Tabla 6.1: Relaciones entre algunos de los algoritmos de minimización y el valor del atributo *name*. Para más información sobre los optimizadores disponibles visitar: <https://pytorch.org/docs/stable/optim.html>.

- *args*: Define todas las variables empleadas en el optimizador. Si no se define, los optimizadores emplearán los argumentos por defecto. En caso de querer modificar alguno de los parámetros por defecto, el atributo *args* se iguala a un diccionario de Python con el nombre de la variable y el valor que se le quiere dar. Un ejemplo de su uso es:

```
1 <optimizer name = 'SGD' args = {'lr' : 0.9}'></optimizer>
2
```

donde se indica que se empleará el algoritmo de *descenso de gradiente estocástico* modificando el parámetro *lr* para que tome un valor 0,9. La variables a modificar para cada optimizador se pueden consultar en la misma referencia dada más arriba, con los nombres de los optimizadores o a través de una ejecución del programa, manteniendo los valores por defecto, ya que en el fichero de salida se imprimen todas las variables del optimizador.

Por último, se pueden encadenar varios bloques *optimizer* para emplear, secuencialmente, varios optimizadores durante el proceso de entrenamiento. Así, incluyendo dentro del bloque *train_options* los siguientes bloques:

¹<https://pytorch.org/docs/stable/optim.html>


```
1 <optimizer name = ‘‘SGD’’ args = ‘‘{‘lr’ : 0.9}’’></optimizer>
2 <optimizer name = ‘‘LBFGS’’></optimizer>
3
```

Se empleará el descenso de gradiente estocástico en primer lugar, hasta que 1) se cumpla alguno de los criterios de convergencia o 2) exista sobreentrenamiento. En este momento el proceso de entrenamiento continúa con el siguiente optimizador hasta que se vuelva a cumplir alguno de los dos criterios. Concluida la lista de optimizadores, el programa finaliza su ejecución.

3. *data*

El bloque *data* incluye los atributos relacionados con el fichero o los ficheros con los datos de ajuste.

Existen dos modos de trabajo:

- El usuario decide hacer una partición aleatoria de los datos en los conjuntos de entrenamiento, validación y test.
- El usuario decide qué información se empleará en el conjunto de entrenamiento, validación y test.

En caso de que el usuario decida hacer una partición aleatoria de los datos, los atributos que se deben especificar son:

- *filename*: Nombre del fichero con la información a ajustar.
- *training*: Porcentaje de puntos que se destina al conjunto de entrenamiento. Por defecto 80 %.
- *validation*: Porcentaje de puntos que se destina al conjunto de validación. Por defecto 10 %.
- *test*: Porcentaje de puntos que se destina al conjunto de test. Por defecto 10 %.
- *print_sets*: Toma los valores **True** o **False** e indica si se quieren imprimir los tres conjuntos generados aleatoriamente. Por defecto *print_sets*=**False**. En caso de que *print_sets*=**True**, los puntos se almacenan en tres ficheros: *train.set.dat*, *val.set.dat*, *test.set.dat*, para los conjuntos de entrenamiento, validación y test, respectivamente.

En caso de que el usuario decida emplear una partición propia para los conjuntos de entrenamiento, validación y test, deberá emplear el atributo *load_sets*=**True** y disponer de tres ficheros en el directorio donde se ejecute el programa con los nombres *train.set.dat*, *val.set.dat*, *test.set.dat*, para los conjuntos de entrenamiento, validación y test, respectivamente.

4. *neural_net*

El bloque *neural_net* incluye la información relativa a la red neuronal utilizada. Los atributos a especificar en este bloque son:

- *model_name*: Se define el tipo de arquitectura de la red neuronal. Actualmente solo está disponible la opción *model_name=FF_NN*, que se corresponde con una red neuronal *feed forward*, con una función sigmoide como función de transferencia.

Por otro lado, el usuario puede emplear este atributo para cargar y entrenar sus propios modelos con NeuralPES. Para ello se emplea *model_name=<nombre fichero>.py*, donde *<nombre fichero>.py* es el fichero donde se define la clase de la red neuronal, y debe encontrarse en el directorio desde el que se ejecuta el programa NeuralPES. La clase debe tener el nombre *<nombre fichero>* y estar escrita empleando la librería PyTorch. A continuación se presenta un ejemplo de este fichero llamado *layer2_ReLU_net.py*:

```

1  import torch
2  class layer2_ReLU_net(torch.nn.Module):
3      def __init__(self, structure):
4          super(layer2_ReLU_net, self).__init__()
5          D_in, H, D_out = structure[0], structure[1], structure[2]
6
7          # Definicion de capas.
8          self.linear1 = torch.nn.Linear(D_in, H)
9          self.linear2 = torch.nn.Linear(H, D_out)
10
11         # Definicion de funcion de transferencia.
12         self.relu = torch.nn.ReLU()
13
14         def forward(self, x):
15             hid = self.linear1(x)
16             hid = self.relu(hid)
17             y_pred = self.linear2(hid)
18             return y_pred
19

```

El constructor de la clase debe incluir un argumento, en este caso *structure*, que podrá ser o no empleado.

- *structure*: Se emplea para definir la estructura de la red neuronal. Este atributo se define como una lista de Python ([elemento1, elemento2,...]). En el caso de que *model_name = FF_NN*, el primer elemento de la lista define el número de neuronas de la capa de entrada, el último el número de neuronas en la capa de salida y los valores intermedios las neuronas de las capas ocultas. El número de capas ocultas de la red será la longitud de la lista *structure* menos dos. Así *structure='[5,3,7,1]'*, indica que la red neuronal tiene cinco neuronas en su capa de entrada, una en la de salida y presenta dos capas ocultas con tres y siete neuronas, respectivamente.

- *resume*: Permite cargar un modelo preentrenado con el que empezar el proceso de entrenamiento. Para ello *resume*=<archivo parámetros>.pth, donde <archivo parámetros>.pth es el fichero generado por el programa NeuralPES al concluir un entrenamiento, en el que se encuentra la historia de los datos preprocesados (si se hubiese ejecutado esta opción), la historia del entrenamiento y los parámetros entrenados de la red neuronal.

A continuación se presenta un ejemplo de fichero de entrada para ejecutar el proceso de entrenamiento (test.xml). En particular, se ajustará una superficie de energía potencial para el HCO:

```

1 <session>
2   <train>
3   <!-- El entrenamiento se ejecuta en GPU -->
4   <settings
5     device='cuda'
6     print_info='True'
7   ></settings>
8
9   <!--
10  El entrenamiento concluye si:
11  - Supera las 1000 iteraciones.
12  - El error evaluado en el conjunto de entrenamiento es menor a 1e-6.
13  - La diferencia relativa entre los errores de validacion es menor a 1e-4.
14
15  Se realiza un unico entrenamiento.
16  Se comprueba la finalizacion y se imprime la informacion cada 10
17     iteraciones.
18
19  Se establece el valor de paciencia en 10 iteraciones.
20
21  La informacion del ajuste podra ser visualizada a traves del herramienta
22     Tensorboard
23  y es almacenada en el directorio 'HCO_2layer_ReLU'.
24
25  Se emplea el descenso de gradiente estocastico como algoritmo de
26     minimizacion.
27  -->
28  <train_options
29     max_epochs='1000'
30     threshold='1e-6'
31     convergency='1e-4'
32     ntimes = '1'
33     print_freq = '10'
34     n_check = '10'
35     patience = '10'
36     tensorboard='True'
37     tensorfolder='HCO_2layer_ReLU'>

```

```

36     <optimizer
37     name='SGD'
38     args="{ 'lr':0.1, 'momentum':0.1 }">
39     </optimizer>
40 </train_options>
41
42 <!--
43 La informacion a ajustar se encuentra almacenada en el fichero 'input.dat
44 ,
45 El 90% de la informacion sera destinada al conjunto de entrenamiento, 5%
46 al
47 de validacion y el otro 5% al de test.
48 -->
49 <data
50     filename='input.dat'
51     training='0.9'
52     validation='0.05'
53     test='0.05'>
54 </data>
55 <!-- Se emplea un modelo definido por el usuario, que se encuentra en el
56 fichero
57 'layer2_ReLU_net.py' con los valores de estructura definidos mas abajo.
58 -->
59 <neural_net
60     model='layer2_ReLU_net.py'
61     structure='[3,10,1]'
62 ></neural_net>
63 </train>
64 </session>

```

Ejecutando

```
1 neuralpes test.xml
```

la salida del programa es:

```

1 -----
2 |                      Train information                      |
3 -----
4 Block: settings
5 threads: 1
6 device: cuda
7 print_info: True
8 dictionary: None
9 seed: None
10
11 -----
12 Block: train_options
13 max_epochs: 10000
14 threshold: 1e-06

```

```

15 convergency: 0.0001
16 ntimes: 1
17 print_freq: 10
18 n_check: 10
19 patience: 10
20 tensorboard: True
21 tensorboard_folder: HCO_2layer_ReLU
22
23 -----
24 Block: data
25 load_sets: False
26 filename: input.dat
27 training: 0.9
28 validation: 0.05
29 test: 0.05
30 print_sets: False
31
32 -----
33 Block: neural_net
34 model: layer2_ReLU_net.py
35 structure: [3, 10, 1]
36 resume: None
37
38 -----
39 Starting train: 0
40
41 Set seed='441599' to run the same data splitting and NN parameters
    initialization.
42
43 -----
44 OPTIMIZERS:
45 -----
46 SGD
47 lr: 0.1
48 momentum: 0.1
49 dampening: 0
50 weight_decay: 0
51 nesterov: False
52 -----
53 # Epoch   Tr. Loss      Val. Loss      Best val.      Conv. OF Change val. loss
54 Optimizer: SGD
55     10  4.90301e-01  5.18594e-01  5.18594e-01   0  0  1.19226e-01
56     20  4.68562e-01  4.92778e-01  4.92778e-01   0  0  4.97820e-02
57     30  4.60553e-01  4.82896e-01  4.82896e-01   0  0  2.00531e-02
58     40  4.53756e-01  4.75683e-01  4.75683e-01   0  0  1.49374e-02
59     50  4.41609e-01  4.63211e-01  4.63211e-01   0  0  2.62177e-02
60     60  4.32366e-01  4.52049e-01  4.52049e-01   0  0  2.40972e-02
61     ...
62   5620  2.67704e-01  2.71814e-01  2.71653e-01   0  3  5.92486e-04
63   5630  2.67738e-01  2.72003e-01  2.71653e-01   0  4  1.28759e-03

```

```

64      5640  2.67821e-01  2.72328e-01  2.71653e-01  0  5  2.48374e-03
65      5650  2.68020e-01  2.72891e-01  2.71653e-01  0  6  4.55500e-03
66      5660  2.68445e-01  2.73832e-01  2.71653e-01  0  7  8.01974e-03
67      5670  2.69301e-01  2.75482e-01  2.71653e-01  0  8  1.40917e-02
68      5680  2.71116e-01  2.78430e-01  2.71653e-01  0  9  2.49439e-02
69  Overfitting reached
70      5690  2.74498e-01  2.83385e-01  2.71653e-01  0 10  4.31874e-02
71  Information saved to dictionary 3_10_1_0.pth
72  -----

```

Se indica que un fichero “3_10_1_0.pth” ha sido creado. Este contiene tanto la historia del entrenamiento como del preprocesamiento, si se empleó NeuralPES para ello, así como los parámetros ajustados de la red.

Es importante remarcar que los parámetros almacenados no son necesariamente los de la última iteración del proceso, sino aquellos que presentan un error menor de validación, que se podrían haber conseguido en alguno de los pasos previos a la finalización.

Para extraer los parámetros del fichero de salida se provee de el programa “neuralpes-extract” que devuelve los parámetros de la red en un formato adaptado para ser usado en un código FORTRAN.

En caso de que el fichero de salida contenga también la historia del preprocesamiento, “neuralpes-extract” imprime a su vez todos aquellos parámetros empleados durante este proceso y que son necesarios para generar la representación de la geometría molecular. Si, por ejemplo, se ha llevado a cabo la estandarización de los valores de entrada se necesitarán los valores medios y las desviaciones típicas calculadas para regenerar la representación.

Al ejecutar

```
1 neuralpes-extract 3_10_1_0.pth
```

se obtiene:

```

1 data w(1,1:5)/-4.02080399e-01,-1.08038135e+00,7.33066890e-01,1.24466731e
   -01,1.13651489e+00/
2 data w(1,6:10)/-1.55478892e-01,3.17170956e-01,-1.34288367e+00,-7.05626892e
   -01,9.38191846e-01/
3
4 data w(2,1:5)/-4.64190379e-01,-5.71447701e-02,1.48649170e-01,-3.67885934e
   -01,1.94852354e-01/
5 data w(2,6:10)/3.92063367e-01,-5.88661725e-01,-4.53149823e-01,-1.61729441e
   -01,3.94474859e-01/
6
7 data w(3,1:5)/2.41944018e-02,3.01854168e-01,4.33227961e-03,4.04621667e
   -01,3.11448308e-01/
8 data w(3,6:10)/-1.07720482e-01,-7.36939554e-01,-2.77010670e-01,-3.27956332e
   -01,-7.71273971e-01/

```

```

9
10
11 data b(1)/4.32109105e-01/
12 data b(2)/-6.05232240e-01/
13 data b(3)/8.07304132e-01/
14 data b(4)/-3.92905973e-01/
15 data b(5)/7.10443573e-01/
16 data b(6)/-3.38485969e-01/
17 data b(7)/-2.09586463e-01/
18 data b(8)/-1.34653777e+00/
19 data b(9)/3.20539577e-01/
20 data b(10)/4.54814547e-01/
21
22 data w1(1,1:1)/1.29537733e-02/
23 data w1(2,1:1)/1.04594640e+00/
24 data w1(3,1:1)/-7.14445848e-01/
25 data w1(4,1:1)/2.20520116e-01/
26 data w1(5,1:1)/1.19135255e+00/
27 data w1(6,1:1)/2.60955567e-01/
28 data w1(7,1:1)/-7.35221819e-01/
29 data w1(8,1:1)/1.87037316e+00/
30 data w1(9,1:1)/4.89553350e-01/
31 data w1(10,1:1)/1.23209980e+00/
32
33 data b1(1)/-6.48587893e-01/

```

6.2.3. neuralpes-random-search

El programa `neuralpes-random-search` permite realizar una optimización automática aleatoria de hiperparámetros.

En particular, se pueden optimizar los hiperparámetros: número de capas ocultas, número de neuronas en cada capa y tasa de aprendizaje en el optimizador.

Las condiciones del entrenamiento se declaran en el fichero de entrada como el explicado anteriormente. Además, se deben definir las siguientes variables:

- *Din*: Número de neuronas en la capa en entrada.
- *nlayer*: Mínimo y máximo número de capas ocultas en la estructura aleatoria.
- *nneuron*: Mínimo y máximo número de neuronas en cada capa oculta.
- *lr*: Mínimo y máximo valor para evaluar la tasa de aprendizaje. En particular, la tasa de aprendizaje empleada se calcula:

$$LR = 10^{-\alpha} \tag{6.9}$$

Donde α es un número aleatorio generado entre los valores máximo y mínimo de lr .

- *input*: Nombre del fichero *.xml* que se emplea como fichero de entrada.

Un ejemplo de la ejecución de este programa es:

```
1 neuralpes-random-search --Din 3 --nlayer 1 2 --nneuron 10 50 --lr 1. 1.9 --  
input input-random-search.xml
```

Donde se indica que el número de neuronas en la capa de entrada es 3, puede tener entre 1 y 2 capas ocultas, y en cada una de ellas, de 10 y 50 neuronas. La tasa de aprendizaje se encontrará en el intervalo $[10^{-1,9}, 10^{-1,0}]$ y el fichero de entrada es “input-random-search.xml”.

En la salida generada durante la ejecución del programa se especifica el tipo de estructura que se está empleando en cada caso, así como la tasa de aprendizaje seleccionada, de forma que se pueden comparar los errores de entrenamiento con las distintas condiciones.

Capítulo 7

Estructura electrónica y cálculos *ab initio*

En este capítulo centraremos nuestra atención en el estudio de los diferentes procesos reactivos que pueden ocurrir en el sistema $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$, así como la viabilidad de los mismos. De ahí se pasa a explicar el proceso de selección del método de cálculo de estructura electrónica de acuerdo con las características de los procesos reactivos.

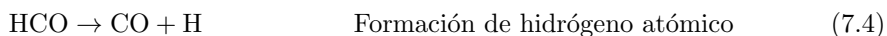
El proceso de selección de un método de cálculo de estructura electrónica transcurre en paralelo a la búsqueda de puntos estacionarios del sistema y caminos de reacción. En este caso, se ha decidido empezar con la descripción del sistema a nivel RCCSD(T)-F12 y posteriormente describir por qué se ha empleado este método.

7.1. Procesos reactivos

Para la reacción entre el formaldehído y el radical hidroxilo encontramos tres posibles procesos reactivos [126]:



El HCO formado en la reacción 7.1 puede romperse posteriormente dando lugar a la formación de hidrógeno atómico:



La conclusión en la que convergen todos los estudios sobre el proceso reactivo entre el H_2CO y el OH [127, 128, 129, 130, 131] es que la abstracción del hidrógeno aldehídico es el proceso mayoritario de reacción.

Para el proceso de abstracción del hidrógeno aldehídico (7.1) los puntos estacionarios a lo largo del camino de reacción parecen estar claros, no así la altura relativa de cada uno de ellos y, en especial, el estado de transición. En el camino de reacción se encuentra un complejo de reactivos que estabiliza el sistema, previo paso hacia el estado de transición y productos. Es en el estado de transición donde, a pesar de que las geometrías dadas en todos los estudios son muy próximas, las energías relativas a la asíntota de reactivos difieren entre sí, lo que se debe en gran parte a que esta altura parece ser muy próxima a cero, ya sea positiva o negativa. En la tabla 7.1 se indican las alturas aportadas en los estudios citados.

Pasado este estado de transición, el sistema llega a productos a través de complejos intermedios. Este proceso reactivo, además de ser el proceso mayoritario, tiene un mecanismo relativamente sencillo, aunque como se comprobará a través de este trabajo, de mayor complejidad dinámica.

Nivel de teoría	Energía TS/meV
MP4/6-311++G(3df,3dp)//MP2/6-311++G(d,p) [126]	71,7
CCSD(T)/6-311++G**//MP2/6-311++G(d,p) [127]	43,7
UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ//MP2/aug-cc-pVDZ [129]	-31,1
UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ [130]	108,4
UCCSD(T)/aug-cc-pVTZ//BHandHLYP/aug-cc-pVTZ [130]	65,1
UCCSD(T)/CBS//UCCSD/ACCD [131]	-5,8
RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12	27,1

Tabla 7.1: Resumen de la altura de la barrera calculada para el proceso de abstracción del hidrógeno aldehídico.

La notación método1/base1//método2/base2 indica que la estructura ha sido optimizada a un nivel de teoría método2/base2 y la energía calculada al nivel método1/base1 sobre ese punto.

Con respecto a la formación de hidrógeno atómico encontramos dos posibles procesos (7.2) y (7.4). El proceso (7.4) no es más que un paso adicional a la reacción de abstracción del hidrógeno aldehídico en el cual el hidrógeno unido al radical formilo se disocia, dando lugar a las especies $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$, proceso que ocurre a través de un estado de transición con altura $-51,4$ meV.

El proceso (7.2) es algo más complejo y da lugar a la formación de ácido fórmico. En este caso, no hay duda, según los distintos trabajos sobre este sistema que en primer lugar se debe superar una barrera que Y. Zhao *et ál.* calculan en $1,20$ eV a un nivel MP4/6-311++G(3df,3dp)//MP2/6-311++G(d,p), y G. de Souza-Machado en $125,4$ meV

a nivel CCSD (T)/CBS//CCSD/ACCD. Superado este punto, todos los procesos posteriores ocurren con barreras con energía por debajo de la asíntota de reactivos. En general, se concluye que este proceso únicamente será importante a altas temperaturas. Más adelante se da una descripción completa del proceso, tal y como se ha encontrado en este trabajo.

Finalmente, el proceso de adición nucleófila (7.3) no ha sido tan estudiado, pero podemos encontrar una descripción completa del camino en Y. Zhao *et al.* [126]. Tal y como se muestra en dicho trabajo el proceso transcurre a través de seis estados de transición lo que complica considerablemente el mecanismo. Por otro lado, uno de ellos presenta una barrera de 2,11 eV lo que de forma efectiva cierra este canal de reacción hasta temperaturas muy elevadas, que no serán de interés en este trabajo.

A continuación, se pasan a describir los procesos de abstracción del hidrógeno aldehídico (7.1) y de formación de hidrógeno atómico (7.2) un nivel de teoría RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12.

7.1.1. Abstracción del hidrógeno aldehídico

Como ya se ha visto, el canal de abstracción del hidrógeno aldehídico se considera el canal predominante a bajas temperaturas, ya que es el que presenta una barrera de reacción más baja. En este proceso reactivo se encuentra un único estado de transición que conecta los reactivos y productos con una altura de 27,1 meV.

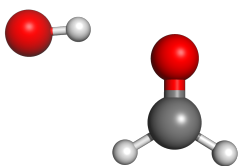


Figura 7.1: RC1

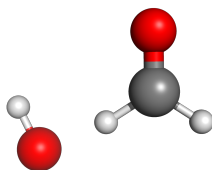


Figura 7.2: TS1

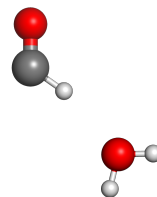


Figura 7.3: PC1

Figura 7.4: Representación de los puntos estacionarios en el camino de reacción de abstracción del hidrógeno aldehídico, optimizadas a un nivel de teoría RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12.

En la figura 7.4 se muestran los puntos estacionarios encontrados a lo largo del camino de reacción. A la izquierda, encontramos el complejo de reactivos (RC1) 7.1, el mínimo más profundo en el canal de reactivos con una energía de $-253,8$ meV, donde el cero de energía se toma como la energía de los reactivos separados a una distancia infinita. Continuando hacia la derecha encontramos la geometría del estado de transición (TS1) 7.2, con una energía de 27,1 meV y finalmente un complejo en el canal de productos (PC1) 7.3 con una energía de $-1420,1$ meV.

Como podemos observar, en esta reacción todos los movimientos ocurren en el plano del formaldehído, que mantiene durante todo el proceso la planaridad. A bajas temperaturas este tipo de estructuras estarán muy favorecidas debido a las interacciones de largo rango que prefieren aproximaciones y movimientos dentro del plano.

En la figura 7.5 se representa la energía de los puntos estacionarios a lo largo del camino de mínima energía para el proceso reactivo explicado.

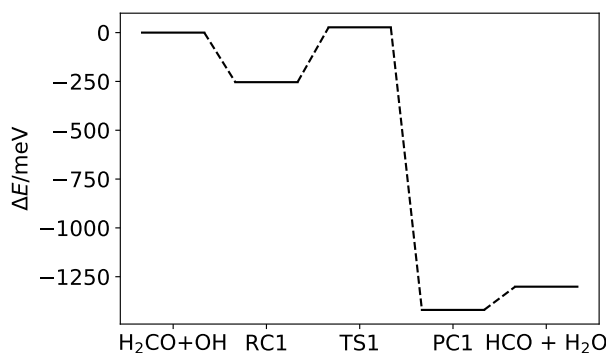


Figura 7.5: Representación de la energía de los puntos estacionarios a lo largo del camino de mínima energía para el proceso reactivo $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$.

7.1.2. Formación de hidrógeno atómico

El segundo canal de reacción considerado lleva a la formación de hidrógeno atómico (7.2). En este caso encontramos un mecanismo mucho más complejo que comienza desde la estructura RC1. Desde aquí, el grupo OH debe moverse fuera del plano del formaldehído y colocarse sobre él, donde encontramos el estado de transición TS2 7.14. En ese momento, el H_2CO debe perder la planaridad y alargar el enlace CO hacia la geometría RC4, desde donde puede evolucionar en dos direcciones.

Por un lado, tenemos el camino hacia la formación de $t\text{-HCOOH} + \text{H}$, para lo cual el OH debe acercarse al carbono del H_2CO a través del estado de transición TS3 7.7. En este momento todos los átomos que formarán el HCOOH se encuentran prácticamente en un plano y el H saliente fuera de este. Desde aquí, el hidrógeno que se encuentra fuera del plano aumenta su distancia con el carbono hasta separarse en hidrógeno atómico, donde encontramos la estructura PC2 7.8.

El segundo posible camino desde la estructura RC4 7.6 lleva a la formación de $c\text{-HCOOH} + \text{H}$ y comienza con la rotación del OH con respecto al H_2CO a través del estado de transición TS4 7.15 para dar lugar al mínimo local RC5 7.10. Desde este punto encontramos un camino muy similar al anterior, en el que, a través del estado de transición TS5 7.11, el oxígeno del OH se aproxima al C del H_2CO a medida que uno de los hidrógenos del mismo empieza a aumentar su distancia de enlace. En este punto vol-

vemos a encontrar que los átomos que conformarán el c-HCOOH se sitúan prácticamente en un plano y el hidrógeno saliente fuera de él. Desde este punto llegamos al complejo de productos PC3 7.12 en el que ya se ha formado el c-HCOOH.

En la figura 7.17 se representa la energía de los puntos estacionarios a lo largo del camino de mínima energía para el proceso reactivo explicado y en la tabla 7.2 se presentan las energías de todos los puntos estacionarios, tanto del camino de abstracción del hidrógeno aldehídico como de formación de hidrógeno atómico, así como sus energías de punto cero, calculadas en la aproximación armónica.

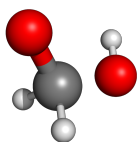


Figura 7.6: RC4

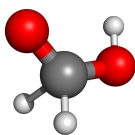


Figura 7.7: TS3

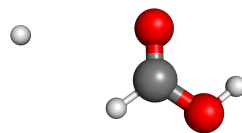


Figura 7.8: PC2

Figura 7.9: Representación de los puntos estacionarios en el camino de reacción formación de hidrógeno atómico, optimizadas a un nivel de teoría RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12.

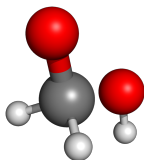


Figura 7.10: RC5

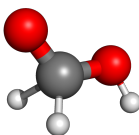


Figura 7.11: TS5

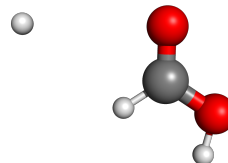


Figura 7.12: PC3

Figura 7.13: Representación de los puntos estacionarios en el camino de reacción formación de hidrógeno atómico, optimizadas a un nivel de teoría RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12.

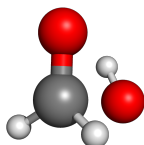


Figura 7.14: TS2

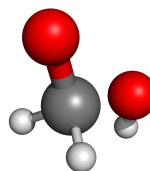


Figura 7.15: TS4

Figura 7.16: Representación de los puntos estacionarios en el camino de reacción formación de hidrógeno atómico, optimizadas a un nivel de teoría RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12.

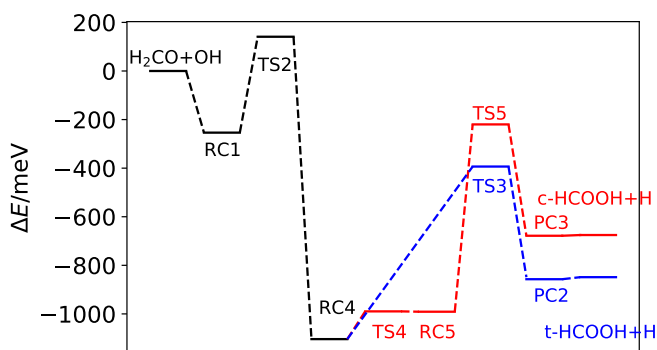
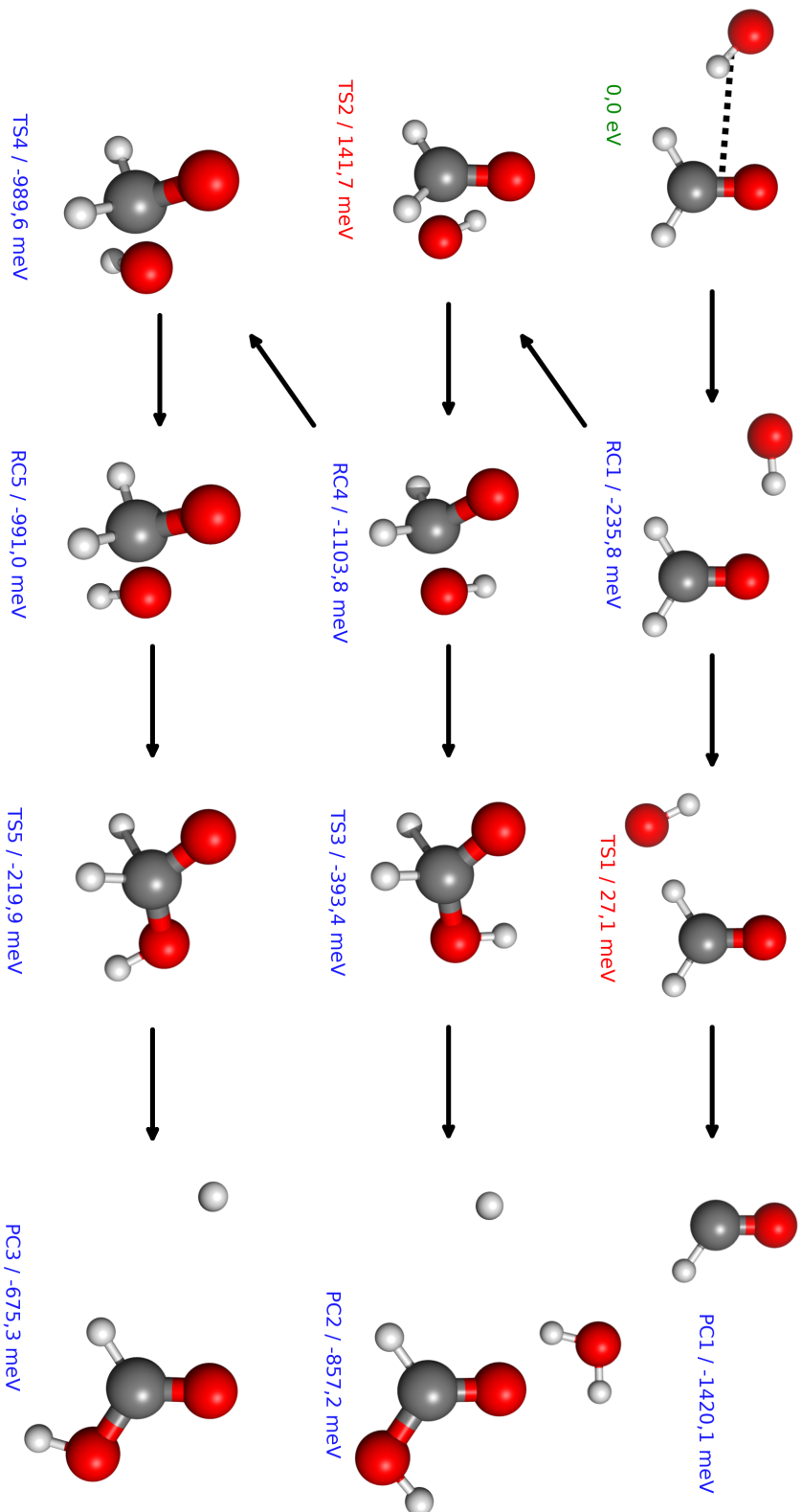


Figura 7.17: Representación de la energía de los puntos estacionarios a lo largo del camino de mínima energía para el proceso reactivo $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}$.

Punto	E/meV	ZPE/meV	$E + ZPE/\text{meV}$	τ_1
$\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$	0,0	953,9	953,9 (0,0)	0,013
RC1	-235,8	1045,8	810,0 (-143,9)	0,013
RC2	-193,3	1015,1	821,8 (-132,0)	0,014
RC3	-74,1	984,3	910,2 (-43,6)	0,013
RC4	-1103,8	1156,6	52,8 (-901,1)	0,021
RC5	-991,0	1146,6	155,5 (-798,3)	0,024
TS1	27,1	951,9	979,1 (25,2)	0,032
TS2	141,4	1088,4	1229,8 (276,0)	0,037
TS3	-393,4	977,0	583,5 (-370,3)	0,021
TS4	-989,6	1136,6	146,9 (-806,9)	0,037
TS5	-219,9	967,4	747,5 (-206,3)	0,022
PC1	-1420,0	984,0	-436,0 (-1389,9)	0,019
PC2	-857,2	933,1	75,9 (-878,0)	0,015
PC3	-675,3	961,6	286,3 (-667,5)	0,015
$\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	-1301,1	943,1	-358,0 (-1311,8)	0,020
t-HCOOH + H	-848,8	924,0	75,2 (-878,7)	0,015
c-HCOOH + H	-665,7	911,3	245,6 (-708,2)	0,015

Tabla 7.2: Energías de los puntos estacionarios encontrados, así como las energías de punto cero en cada caso. En la penúltima columna, entre paréntesis, se indica la energía del punto, situando el cero de energía en la energía de los reactivos más su energía de punto cero.

Puntos estacionarios del sistema $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$ 

7.2. Selección del método de cálculo *ab initio*

Todos los cálculos *ab initio* de este trabajo se han realizado empleando el paquete MOLPRO 2015.1 [132].

Con el fin de estudiar una reacción a bajas temperaturas se requiere de cálculos *ab initio* muy precisos, que permitan describir interacciones de largo alcance y las barreras de reacción correctamente.

Los cálculos CCSD(T) suelen emplearse para la obtención de valores de referencia, en muchos casos haciendo uso además de la extrapolación a base completa (CBS, por sus siglas en inglés). Recientemente se ha comprobado que los métodos explícitamente correlacionados como CCSD(T)-F12 son capaces de alcanzar resultados comparables a los cálculos CCSD(T)/CBS, incluso con bases de funciones relativamente pequeñas [40, 133, 134]. De esta forma, los métodos explícitamente correlacionados son capaces de alcanzar resultados del nivel CBS con un tiempo de cómputo mucho menor, lo que los convierte en una opción muy interesante para el desarrollo de superficies de energía potencial donde el número de puntos requerido es muy grande.

Con el fin de identificar un posible carácter multirreferencial en el sistema, se ha empleado el diagnóstico \mathcal{T}_1 (2.71) [38]. En general, se considera que valores de este diagnóstico inferiores a 0,02 implican que los cálculos monorreferenciales son fiables para el caso de sistemas de capa cerrada, pudiendo llegar a 0,045 en el caso de sistemas de capa abierta. En la tabla 7.2 se muestran los valores de este diagnóstico para todos los puntos estacionarios encontrados para los procesos reactivos. Se comprueba que ninguno de ellos supera el valor de 0,045 aceptado para sistemas de capa abierta, pero con el fin de corroborar este resultado se han realizado cálculos MRCI a lo largo de los caminos de reacción encontrados a nivel RCCSD(T)-F12.

Para el camino de reacción hacia la formación de HCO+H₂O se ha realizado un cálculo de cuatro estados a un nivel MRCI/cc-pVDZ con un espacio activo de 14 orbitales sin orbitales *closed*, que son aquellos que permanecen doblemente ocupados en todas las referencias. En la figura 7.18 se muestra la energía del camino de reacción hacia la formación de HCO+H₂O obtenido al nivel RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12 calculado a nivel MRCI.

En el caso del camino hacia la formación de HCOOH+H, para el cálculo MRCI/cc-pVDZ se ha empleado el mismo espacio activo, pero esta vez solo se han calculado dos estados electrónicos. En la figura 7.19 se muestra la energía MRCI de los puntos del camino Reactivos \rightarrow RC1 \rightarrow TS2 \rightarrow RC4, geometrías obtenidas a un nivel RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12.

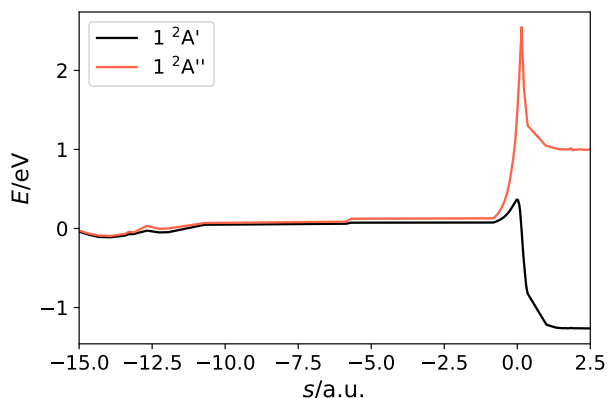


Figura 7.18: Energía del camino RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12 hacia la formación de $\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$ calculado a nivel MRCI/cc-pVDZ. Nota: En todos los puntos del camino los átomos del sistema se encuentran en un plano.

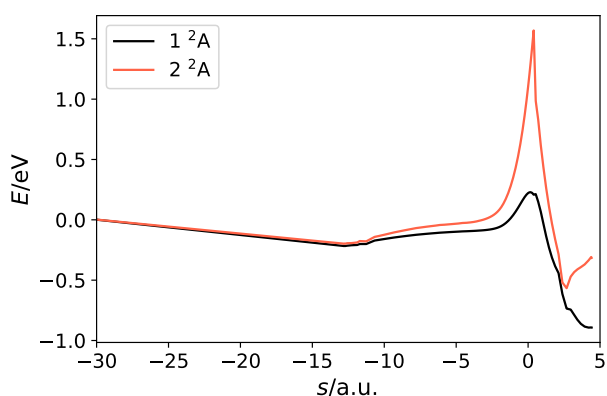


Figura 7.19: Energía del camino RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12 hacia la formación de $\text{HCOOH}+\text{H}$ calculado a nivel MRCI/cc-pVDZ.

En ambos casos se observa que a medida que el sistema se aproxima a cada uno de los estados de transición, situados a $s = 0$ a.u., el segundo estado electrónico se vuelve muy repulsivo, por lo que podemos considerar que la reacción transcurre únicamente en el estado electrónico fundamental y no habrá influencia de los estados excitados. De igual forma, estos resultados avalan el empleo de un método monorreferencial para el cálculo de la superficie de energía potencial de este sistema, confirmando el resultado del diagnóstico \mathcal{T}_1 .

7.3. Selección de la base de funciones

Se han probado distintas bases con las que realizar el cálculo RCCSD(T)-F12: aug-CC-pVTZ, cc-pVDZ-F12, cc-pVTZ-F12 y cc-pVQZ-F12. En el proceso de selección de base se busca un equilibrio entre la precisión de los cálculos y el tiempo de cómputo, ya que se requerirá un gran número de puntos para generar la superficie de energía potencial. En la tabla 7.3 se presentan las energías relativas a la asíntota de reactivos de los distintos puntos estacionarios optimizados a nivel RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12 para distintas bases de funciones.

En general, se encuentran unos resultados muy próximos independientemente de la base de funciones seleccionada para el cálculo. Finalmente se ha optado por el empleo de la base de funciones cc-pVDZ-F12 donde encontramos un equilibrio entre precisión y tiempo de cómputo. Por otro lado, es recomendable el empleo de bases diseñadas para ser empleadas en métodos explícitamente correlacionados [135] que se especifican con el sufijo -F12 en el nombre de la base.

	H ₂ CO+OH	RC1	TS1	PC1	HCO+H ₂ O
aug-cc-pVTZ	0,00	-242,35	23,36	-1428,66	-1305,93
cc-pVDZ-F12	0,00	-235,77	27,13	-1420,02	-1301,10
cc-pVTZ-F12	0,00	-236,18	30,62	-1421,43	-1303,20
cc-pVQZ-F12	0,00	-235,46	30,92	-1427,99	-1309,97

Tabla 7.3: Energías (en meV) de los puntos estacionarios encontrados a nivel RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12 evaluados con distintas bases de funciones.

7.4. Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones más relevantes de este capítulo:

1. De los tres procesos reactivos que pueden tener lugar entre el H_2CO y el OH solo los procesos de abstracción del hidrógeno aldehídico y adición nucleofílica se espera que sean relevantes a bajas temperaturas y temperaturas moderadas (< 2000 K). Debido a la baja altura del estado de transición para el proceso de abstracción del hidrógeno aldehídico se espera una predominancia de esta reacción frente a la adición nucleofílica.
2. Existe discrepancia en cuanto a la altura de la barrera del estado de transición hacia la formación de $\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$. En este trabajo se ha encontrado que la barrera de potencial es positiva, con un valor de 27,1 meV, empleando un método de cálculo *ab initio* de muy alta precisión, RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12. En muchos casos, estas diferencias se podrían achacar al empleo de métodos distintos para la optimización y cálculo de energía, ya que, debido al pequeño valor absoluto de la energía de este punto, pequeñas variaciones suponen un error relativo muy alto.
3. Los cálculos MRCI/cc-pVDZ indican que el primer estado electrónico excitado del sistema se vuelve repulsivo a medida que nos acercamos a cada uno de los estados de transición. En base a esto se concluye que un cálculo monorreferencial será suficiente para una completa descripción de la superficie de energía potencial en la que tiene lugar la reacción, que no se verá afectada por estados electrónicos excitados.
4. El nivel de teoría seleccionado para llevar a cabo este estudio es RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12 por su alta precisión incluso para tamaños de base pequeños, a un coste computacional mínimo en comparación con un cálculo CCSD(T), lo que resulta fundamental debido al alto número de puntos que habrá que calcular para llevar a cabo el ajuste de una superficie de energía potencial.

Capítulo 8

PES para la reacción

$\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$

El proceso de ajuste de una superficie de energía potencial se puede dividir en tres fases:

En primer lugar se debe seleccionar la forma de particionar la energía del sistema. Esta decisión vendrá condicionada por la naturaleza y el número de canales de reacción a tener en cuenta, la necesidad o no de incluir interacciones de largo alcance, etc.

En segundo lugar, se debe generar una colección de puntos sobre la que llevar a cabo el ajuste. Este proceso está directamente ligado al apartado anterior, ya que dependiendo de cómo se particione la energía la estrategia de selección de puntos variará.

El tercer y último apartado es la ejecución del ajuste propiamente dicho, es decir, la búsqueda de los parámetros óptimos en nuestro modelo para la descripción de la información obtenida de la fase anterior. Durante este proceso se deben buscar las deficiencias en las superficie para corregirlas, ya sea añadiendo información en regiones pobremente descritas o modificando la forma funcional de la PES para corregir los defectos y carencias que pueda presentar.

El objetivo de este trabajo es el estudio de la reacción entre el H_2CO y el OH en un rango de temperaturas comprendidas entre 10 K y 1200 K. A bajas temperaturas las interacciones de largo alcance debidas a los momentos dipolares permanentes de ambos reactivos dominarán el proceso de atrapamiento, que como veremos más adelante, es fundamental en la comprensión de la reactividad del sistema. A bajas energías de colisión, cualquier pequeña irregularidad en la superficie podría suponer un problema durante el acercamiento de los reactivos, lo que reduciría drásticamente la reactividad del sistema.

Por este motivo, la forma funcional empleada debe ser suave a lo largo del canal de entrada.

Es muy importante una buena descripción de las regiones próximas a los estados de transición, así como las correctas energías de estos últimos, por ser regiones críticas durante el proceso de reacción una vez los reactivos se encuentran próximos entre sí.

En este capítulo se presentan tres superficies de energía potencial obtenidas de forma cronológica. Para todas ellas se expondrán las decisiones tomadas en cada una de las tres fases anteriormente comentadas, así como la metodología empleada y desarrollada en cada caso.

En la primera y segunda superficie presentada, el objetivo es la descripción del proceso reactivo hacia la formación de HCO y H_2O , canal prioritario de reacción, como se ha concluido en el capítulo anterior.

En la primera superficie se empleará una matriz diabática para la descripción de primer orden de la superficie, descripción que se mejora a través de un término de seis cuerpos que actúa en la región de interacción.

En la segunda superficie se trata de realizar un ajuste empleando una única red neuronal. Veremos cómo esta aproximación no es válida por una descripción deficiente de los canales asintóticos, tan importantes en este sistema.

En la tercera superficie se emplea una matriz diabática ajustando cada término que en ella aparece a través de redes neuronales artificiales. Además, en esta superficie se incluye el canal de reacción hacia la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$ con el fin de comprobar la importancia de este proceso.

8.1. PES para la reacción $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$ (v1)

En la reacción entre el H_2CO y el OH para dar HCO y H_2O es necesario describir dos asintotas, reactivos y productos, que incluyan correctamente las interacciones de largo alcance en el canal de reactivos. Como se ha mostrado en el apartado 3, dedicado al ajuste de PES, el empleo de una única función complica la inclusión de los términos de largo alcance y se debe tener especial cuidado en restringir las regiones en las que afecta. De igual forma, el empleo directo de la aproximación multicuerpo también es problemático cuando se quieren incluir los efectos de largo alcance, sin contar con que la aplicación directa de la aproximación multicuerpo en un sistema de seis átomos es compleja.

Con el fin de evitar estos problemas, se ha decidido emplear una combinación de métodos en la que se hace uso de una matriz diabática para obtener una descripción de orden cero del sistema y un término de seis cuerpos de una expansión multicuerpo como

término corrector, de forma que la energía potencial del sistema viene dada por:

$$V = V^{diab} + V^{6C}. \quad (8.1)$$

Por un lado, la matriz diabática describirá correctamente cada uno de los canales asintóticos, incluyendo las interacciones de largo alcance, y dará una descripción aceptable de las interacciones de corto alcance y estado de transición. Por otro lado, el efecto del término de seis cuerpos se restringe a la zonas de corto alcance, donde se encargará de mejorar la descripción de estas interacciones, el camino de reacción, estado de transición, etc.

8.1.1. Ajuste de la matriz diabática

Para construir la matriz diabática se identifican primero los canales de reacción a describir, para lo que hay que tener en cuenta la simetría permutacional del sistema que se quiere incluir. En este caso solo estamos interesados en incluir la simetría de los dos hidrógenos del formaldehído, que serán los únicos que intervengan en el proceso reactivo. Esta aproximación es válida ya que no se espera ningún intercambio de los oxígenos, ni del hidrógeno del radical hidroxilo con los del H₂O. Así, existe un único canal de reactivos (H₂CO + OH) y dos canales de productos, ambos compuestos de las mismas especies (HCO + H₂O), que difieren en el hidrógeno del formaldehído que ha reaccionado. Por tanto, la matriz diabática se construye como una matriz 3 × 3:

$$V^{diab} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{eff} & V_{eff} \\ V_{eff} & V_{22} & 0 \\ V_{eff} & 0 & V_{33} \end{pmatrix}, \quad (8.2)$$

donde $V_{11} = V_{H_2CO} + V_{OH} + V_{int,r}$, $V_{22} = V_{H^{(a)}CO} + V_{H^{(b)}OH} + V_{int,p} + \Delta$ y $V_{33} = V_{H^{(b)}CO} + V_{H^{(a)}OH} + V_{int,p} + \Delta$ y Δ es la exotermicidad del canal de productos. Los términos V^{eff} acoplan los canales de productos con reactivos. Se procede a describir cómo se han ajustado estos términos.

Fragmentos

En este sistema existen cuatro posibles fragmentos, H₂CO, OH, HCO y H₂O. En el caso del H₂CO y el H₂O se ha empleado un ajuste del tipo campo de fuerza, con una forma funcional general:

$$\begin{aligned} V_A &= \sum_r D_e (1 - e^{-\alpha(r-r_0)})^2 + \sum_\theta k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_\phi k_\phi (\phi - \phi_0) \\ &+ \sum_r \sum_{r'} k_{rr'} (r - r_0)(r' - r'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} k_{\theta\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\ &+ \sum_r \sum_\theta k_{r\theta} (r - r_0)(\theta - \theta_0), \end{aligned} \quad (8.3)$$

donde r corresponde a las distancias internucleares, θ son los ángulos entre los enlaces, ϕ son los ángulos diedros (este término solo se emplea en el H₂CO) y los parámetros con subíndice 0 a los valores en la posición de equilibrio. Los parámetros se ajustan para reproducir cálculos *ab initio* obtenidos por medio de trayectorias clásicas en un potencial de modos normales, añadiendo puntos en geometrías en las que hay que describir la disociación.

Para el ajuste del HCO se ha empleado una aproximación multicuerpo:

$$V_{HCO} = V_H + V_C + V_O + V_{HC} + V_{HO} + V_{CO} + V_{HCO}. \quad (8.4)$$

Por consistencia, los cálculos *ab initio* para cada término se han realizado a un nivel de teoría RCCSD(T)-F12/cc-pVDZ-F12, pero debemos recordar que este método no es *size consistent* [40], por lo que en todos los cálculos deben hacerse con los tres átomos presentes. Así, los términos de un cuerpo se evalúan en un único cálculo en el que se encuentran los tres átomos y, para los cálculos de los términos de dos átomos, el tercer cuerpo se sitúa a una distancia suficientemente grande para que no interfiera.

Para el ajuste del OH se ha empleado el término de dos cuerpos (4.3). Los ajustes de los fragmentos HCO y OH se han llevado a cabo con el programa *gift3C* [136]. En la tabla 8.1 se encuentran resumidos los errores cuadráticos medios (RMSE) de cada uno de los ajustes de los fragmentos.

Potencial	RMSE (meV)	
	$E < 1$ eV	$E < 2$ eV
H ₂ CO	84,4 (3158)	111 (3781)
OH	$4,42 \times 10^{-2}$ (44)	$6,33 \times 10^{-2}$ (67)
H ₂ O	93,0 (1322)	125 (2695)
HCO	63,8 (949)	393 (3029)

Tabla 8.1: RMSE de los distintos fragmentos de la PES. Entre paréntesis se muestra el número de puntos empleados para evaluar el error.

Términos de interacción

Una vez descrita la energética de cada uno de los fragmentos, se deben incluir los términos relacionados con las interacciones entre cada uno de ellos dentro del canal. Se puede hacer una primera división de estos en función de si afectan a corto o largo alcance. Con respecto a los segundos, todos los fragmentos del sistema presentan momento dipolar permanente, por lo que habrá interacciones entre ellos de tipo dipolo-dipolo. Por otro lado, dada la alta exotermicidad de la reacción (de $-1,3$ eV), las interacciones de tipo dipolo-dipolo supondrán una contribución a la energía muy pequeñas en productos,

en comparación a la energía cinética relativa de los mismos. Por este motivo no se ha incluido un término de interacción a largas distancias en los canales de productos. Este no es el caso en reactivos donde, especialmente a bajas temperaturas, la contribución de la energía dipolar entre el H₂CO y el OH no será despreciable, y de hecho jugará un papel determinante en la dinámica de la reacción. De esta forma, los términos de interacción se definen:

$$V_{int,r} = f(R)V_{corto} + (1 - f(R))V_{largo} \quad (8.5)$$

$$V_{int,p} = V_{corto}, \quad (8.6)$$

donde V_{corto} da cuenta de las interacciones a corto alcance, V_{largo} a largo alcance y $f(R)$ es un función de cambio que se incluye en el término de reactivos para pasar suavemente del término de cortas distancias al de largas distancias.

La función $f(R)$ tiene la forma:

$$f(R) = 0,5[1,0 - \tanh(\alpha(R - R_{sw}))], \quad (8.7)$$

donde las constantes α y R_{sw} controlan, respectivamente, la velocidad y la distancia a la que se produce el cambio, y R es la distancia entre el oxígeno del OH y el carbono del H₂CO. V_{corto} se construye como una suma de términos de interacción átomo-átomo con funciones de tipo Morse:

$$V_{corto} = \sum_{a,b} V_{a,b}(R_{a,b}) \quad (8.8)$$

$$V_{a,b}(R_{a,b}) = D_{a,b}(e^{-2\alpha_{a,b}(R_{a,b}-R_{a,b}^e)} - 2e^{-\alpha_{a,b}(R_{a,b}-R_{a,b}^e)}), \quad (8.9)$$

donde a recorre cada uno de los átomos de la molécula 1 y b cada uno de los átomos de la molécula 2. En el término $V_{a,b}$ los parámetros a ajustar son $D_{a,b}$, $\alpha_{a,b}$ y $R_{a,b}^e$, que se corresponden, respectivamente con, la energía de disociación, la anchura del potencial y la distancia para la que la interacción entre los átomos a y b es mínima.

Con respecto al término de largo alcance (V_{largo}) en el canal de reactivos, se ha empleado la forma de una interacción dipolo-dipolo:

$$V_{largo} = \frac{R^2 \mathbf{d}_{OH} \cdot \mathbf{d}_{H_2CO} - 3(\mathbf{d}_{OH} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{d}_{H_2CO} \cdot \mathbf{R})}{4\pi\epsilon_0 R^5}, \quad (8.10)$$

donde \mathbf{d}_{OH} y \mathbf{d}_{H_2CO} son los vectores dipolares de las especies OH y H₂CO en sus geometrías de equilibrio, y \mathbf{R} es el vector que une los centros de masas de ambas moléculas.

Términos de acoplamiento

La interacción entre los canales de reactivos y productos se realiza a través de los términos de acoplamiento, los términos no diagonales en la expresión (8.2). Gracias a estos términos se genera la región del estado de transición en las zonas donde se cruzan los canales de reactivos y productos. La forma funcional de este término es:

$$V_{eff} = Ce^{-\alpha_C(E_1-E_2)^{2q}} f(R_{C-H})f(R_{H-O}), \quad (8.11)$$

donde C controla la fuerza del acoplamiento, α_C y q modulan la intensidad en función de la energía, q que es un parámetro mayor que 1 para evitar discontinuidades en la derivada, E_1 y E_2 son las energías de los canales que se cruzan y $f(R)$ es la función de cambio (8.7). Como argumento de estas funciones se emplean la distancia del enlace que se crea y la del que se rompe para cada uno de los canales, lo que asegura que V_{eff} solo actúe en las geometrías en las que los fragmentos interactúan muy próximos entre sí.

El término $e^{-\alpha_C(E_1-E_2)^{2q}}$ permite modular la intensidad del acoplamiento. Esta interacción será máxima cuando la energía de ambos canales sea exactamente igual y decaerá a medida que las energías de los canales difieran más.

8.1.2. Ajuste del término de seis cuerpos

Como se ha indicado anteriormente, el término de seis cuerpos se emplea para mejorar la descripción de la zona de interacción a cortas distancias entre los fragmentos.

En este caso, se ha empleado el término de seis cuerpos de una expansión multicuerpo, considerando que el efecto de los términos de menos cuerpos queda descrito por la matriz diabática.

Este término se expresa como un polinomio de las funciones de Rydberg, $\rho_{a,b}(R_{a,b}) = R_{a,b}e^{-\beta_{a,b}R_{a,b}}$, en términos de las distancias internucleares. Este polinomio es simetrizado con el operador de Young $\omega^{[2]}$, proyectándolo sobre la representación totalmente simétrica del grupo de permutaciones S_2 , ya que solamente se ha tenido en cuenta la simetría permutacional de los hidrógenos de H_2CO :

$$\omega^{[2]} = E + P_{12}, \quad (8.12)$$

donde E es la identidad y P_{12} la permutación de los dos elementos idénticos (los hidrógenos del H_2CO). Al aplicar este operador sobre los productos de variables de Rydberg se obtienen las funciones adaptadas a la simetría, ρ^{SAF} :

$$\rho_r^{SAF} = \omega^{[2]} \prod_{a>b}^{15} \rho_{a,b}^{i_{a,b}}. \quad (8.13)$$

Puesto que las variables de Rydberg tienden a cero a medida que crece la distancia en la que se evalúan, tenemos la seguridad de que cada una de las funciones ρ_r^{SAF} va a tender a cero cuando al menos uno de los átomos del sistema se separe del resto. Para que esto sea cierto debemos imponer una condición sobre las potencias de las funciones de Rydberg con el fin de que el término (8.13) no contenga contribuciones de menos cuerpos. Esta condición se resume:

$$\sum_{a=1}^6 i_{a,b} \neq 0 \quad \forall b \neq a, \quad (8.14)$$

donde el índice a recorre los seis átomos y b es un átomo fijo. Esta condición se traduce en que siempre hay, al menos, una variable de Rydberg que relaciona el átomo b con cualquiera de los otros cinco.

Para asegurar la simetría permutacional debemos imponer una última condición, y es que los exponentes de las funciones de Rydberg para los hidrógenos del formaldehído sean iguales entre sí, esto es, si los índices de estos hidrógenos son 1 y 2 se cumple $\beta_{1,a} = \beta_{2,a}$ donde $a = 3, \dots, 6$ son los índices del resto de átomos del sistema.

Con esto, el término de seis cuerpos se define:

$$V^{6C} = \sum_r c_r \rho_r^{SAF}. \quad (8.15)$$

El grado máximo del polinomio es:

$$M_6 = \max \left(\sum_{a>b} i_{a,b} \right). \quad (8.16)$$

En el proceso de ajuste se optimizan los parámetros no lineales $\beta_{a,b}$ así como los parámetros lineales c_r . Con el fin de reducir el conjunto de parámetros lineales a optimizar se restringieron los valores de $i_{a,b}$ a 1 y 0, lo que da lugar a 2596 términos lineales.

Como función de error a minimizar se emplea el error cuadrático medio con peso en los puntos

$$MSE = \frac{1}{W} \sum_i w_i (V_{ajustar,i} - V_i^{6C})^2, \quad (8.17)$$

donde W es la suma de todos los pesos y, w_i , $V_{ajustar,i}$ y V_i^{6C} son el peso, el valor óptimo y el valor calculado por el término de seis cuerpos para el punto i . El valor óptimo es:

$$V_{ajustar} = E_{ab\text{ inicio}} - V^{diab}, \quad (8.18)$$

donde V^{diab} representa el autovalor más bajo de la matriz diabática.

En este ajuste el peso de los puntos del camino de reacción, así como modos normales a lo largo de este es mucho mayor que el resto de puntos, con el fin de disminuir el error del ajuste en esas regiones tan críticas.

Los errores de ajuste en esta PES se resumen en la tabla 8.2.

$E < /\text{eV}$	Puntos	V^{diab} / meV	$(V^{diab} + V^{6C}) / \text{meV}$
0,0	32901	110,65	81,86
1,0	124575	138,28	99,09
2,0	143348	229,07	125,64
3,0	152790	407,02	156,60

Tabla 8.2: La primera columna indica la energía máxima de los puntos empleados en esa fila, la segunda columna es el número de puntos sobre los que se ha evaluado el error, la tercera columna es el RMSE empleando únicamente el término diabático y la última columna el RMSE de la superficie global, empleando el término diabático y el de seis cuerpos.

8.1.3. Obtención de los puntos de ajuste

Queda describir el procedimiento por el cual se han obtenido las geometrías empleadas en el ajuste del término de seis cuerpos.

En un primer momento los puntos de ajuste se obtienen de dos fuentes:

1. Mallas de puntos con geometrías de reactivos y productos. Estas mallas incluyen acercamientos de reactivos y productos que cubren distintas orientaciones.
2. Los puntos a lo largo del camino de reacción serán de especial relevancia. Con el fin de conseguir una densidad de puntos muy alta en estas regiones, para una selección de puntos en los caminos se generan desplazamientos a lo largo de sus coordenadas normales. De esta forma se consigue una gran cantidad de información sobre el entorno del camino de mínima energía. Como ya se ha indicado, estos puntos se han pesado con el fin de obtener una buena descripción del camino de reacción.

Con esto se puede realizar un primer ajuste del término de seis cuerpos, consiguiendo la primera versión del potencial completo. Sobre esta superficie se propagan trayectorias clásicas que permiten muestrear de una forma eficiente la superficie en un amplio rango del espacio de configuraciones, gracias a lo que se detectan zonas pobremente o mal descritas.

De este modo se consigue un conjunto de puntos muy amplio que es añadido a los obtenidos inicialmente y empleados en volver a ajustar el término de seis cuerpos.

El proceso de propagación de trayectorias para aumentar el número de puntos de ajuste se repite hasta llegar a una superficie de energía potencial satisfactoria.

8.2. PES para la reacción H₂CO+OH (v2)

Con el objetivo de obtener una mejora a la superficie anteriormente explicada (v1), se plantea el uso de una única función tipo red neuronal para la representación de la misma, a la que se añade un término de interacción dipolo-dipolo que da cuenta de las interacciones de largo alcance en el canal de reactivos.

En cuanto a las propiedades que queremos que incluya el potencial recordamos los dos requerimientos que venimos imponiendo: una buena descripción de la región asintótica y la invarianza ante la permutación de, al menos, los hidrógenos del H₂CO.

Con el fin de cumplir el primer requerimiento se expresa el potencial total como suma de dos términos, uno que describe la región de corto alcance, así como la energía de cada fragmento en la asíntota y un segundo término que recoge la energía de interacción de largo alcance del sistema:

$$V = V_{FI-NN} + V_{LR}, \quad (8.19)$$

donde V_{FI-NN} es una función ANN que describirá toda la energía del corto alcance y la energía de los fragmentos a largas distancias y V_{LR} es la energía de interacción a largas distancias.

8.2.1. Ajuste de la ANN

Al emplear una única función de tipo ANN, es más sencillo incluir la simetría permutacional completa del sistema, de los tres hidrógenos y los oxígenos. Esto es más difícil con el uso de la matriz diabática, ya que implica aumentar la dimensión de esta y la mejora esperada en la PES es insignificante, pues durante la reacción no se da un intercambio de oxígenos y no se han encontrado intercambios del hidrógeno del OH con alguno del H₂CO.

Por tanto, a pesar de no esperar una mejora en la descripción, se incluirá la simetría completa por su facilidad, es decir, se considerará al sistema como A₃B₂C. Para este grupo de simetría existen 58 invariantes fundamentales que se han calculado empleando el paquete *Singular* [97].

La representación de las geometrías moleculares que se emplean como valores de entrada en la ANN se obtiene de la siguiente forma:

- Cálculo del vector de distancias interatómicas del sistema. Al emplear las distancias interatómicas se incluye automáticamente la invarianza traslacional y rotacional a la función ANN.
- Escalado exponencial de las distancias (4.54) con el hiperparámetro $\alpha = 0,7$. De esta

forma, cuando alguna de las distancias tienda a un valor muy grande, la distancia escalada tiende a cero. Así, cuando la distancia entre los fragmentos es muy grande, la representación es invariante ante el cambio de distancia u orientación de un fragmento con respecto al otro.

- Evaluación de los invariantes fundamentales para el grupo A_3B_2C sobre las distancias escaladas. En este punto la representación pasa a ser invariante ante las permutación de cualquiera de los hidrógenos u oxígenos.
- Estandarización de los valores de los invariantes fundamentales con media y desviación típica de 0 y 1 respectivamente.

En el proceso de entrenamiento se incluyen geometrías con una energía *ab initio* máxima de 3 eV. La energía a ajustar se evalúa:

$$V_{ajustar} = E_{ab\ initio} - V_{LR}. \quad (8.20)$$

La ANN tiene una estructura 58 – 80 – 100 – 1, lo que indica que cuenta con una capa de entrada con 58 neuronas (el número de invariantes fundamentales), dos capas ocultas de 80 y 100 neuronas, respectivamente y una capa de salida con una única neurona. Esta estructura ha sido obtenida a través de una optimización automática aleatoria de los hiperparámetros, tanto estructurales como de la tasa de aprendizaje empleada.

Como función de error, cuyo objetivo es minimizar en el proceso de optimización se emplea el error cuadrático medio con pesos en los puntos (8.17). En este caso todos los puntos obtenidos de caminos de reacción y modos normales a lo largo de estos caminos tienen un peso de 10, mientras que el resto de puntos un peso de 1, lo que favorece una mejor descripción del sistema en estas regiones que son críticas.

Durante el proceso de optimización se emplean dos algoritmos de minimización. Se comienza con el algoritmo Adam [137], que permite unos primeros pasos de minimización muy rápidos y un refinamiento del mínimo con el algoritmo L-BFGS [138].

El 90 % de los puntos se empleó en el conjunto de entrenamiento, y el 10 % restante se dividió equitativamente entre los conjuntos de validación y test. Estos conjuntos se obtienen separando aleatoriamente todos los datos.

8.2.2. Término de largo alcance

Como se ha discutido en secciones anteriores, debido a la exotermicidad de la reacción, solo tendrán importancia las interacciones de largo alcance en el canal de reactivos, no así en el de productos. Esta interacción de largo alcance entre los reactivos se ha descrito a través de un potencial de interacción de tipo dipolo-dipolo entre el H_2CO y el OH.

Para que la superficie mantenga la simetría permutacional propuesta, este término debe incluir también la simetría permutacional de los tres hidrógenos. No se incluirá en este la simetría de los oxígenos, ya que complica el término de forma innecesaria. Por tanto, en su conjunto, esta superficie presenta la simetría permutacional de los tres hidrógenos.

El término de largo alcance se define:

$$V_{LR} = \zeta(\kappa) \cdot [E_{dip,1} + E_{dip,2} + E_{dip,3}], \quad (8.21)$$

donde $E_{dip,i}$ es la energía de interacción dipolo-dipolo para la i -ésima permutación de los átomos de hidrógeno y $\zeta(\kappa)$ es una tangente hiperbólica que tiende a cero a media que el sistema pasa de reactivos a productos, de forma que el término de largo alcance no afecta en este segundo canal:

$$\zeta(\kappa) = \frac{1}{2} [1 - \tanh(\alpha_\kappa \cdot (\kappa - \kappa_{damp}))]. \quad (8.22)$$

Para definir κ se han tenido en cuenta tres condiciones: 1) debe contener la simetría permutacional de los hidrógenos, 2) debe separar las geometrías de reactivos de las de productos y 3) debe ser una función continua, ella y su primera derivada, de forma que para cada geometría evaluada por la PES podemos evaluar analíticamente las derivadas con respecto a las coordenadas de los átomos, lo que permitirá acelerar los cálculos dinámicos sobre esta superficie. La función de las distancias empleada para ello y que cumple estas condiciones es:

$$\kappa = (d_{CH_1} + d_{CH_2} + d_{CH_3}) - (d_{H_1H_2} + d_{H_1H_3} + d_{H_2H_3}). \quad (8.23)$$

En este caso, valores negativos de κ indican que la geometría en cuestión está en reactivos y, en caso de que tome un valor positivo, la geometría está en productos.

Cada uno de los términos de interacción dipolo-dipolo, $E_{dip,i}$, se definen:

$$E_{dip,i} = \frac{\tilde{R}^2 \mathbf{d}_{OH} \cdot \mathbf{d}_{H_2CO} - 3(\mathbf{d}_{OH} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{d}_{H_2CO} \cdot \mathbf{R})}{4\pi\epsilon_0 \tilde{R}^5}, \quad (8.24)$$

donde \mathbf{d}_{OH} y \mathbf{d}_{H_2CO} son los vectores momento dipolar del OH y H₂CO para cada una de sus geometrías, \mathbf{R} es el vector entre los centros de masas de ambas moléculas y \tilde{R} se define [139]:

$$\tilde{R} = |\mathbf{R}| + R_{lim} e^{-\alpha \cdot |\mathbf{R}|}, \quad (8.25)$$

donde R_{lim} y α se seleccionan para controlar la forma del término dipolar a cortas distancias, determinando hasta qué distancias puede afectar y a partir de qué momento el potencial dipolo-dipolo tiende al de dos dipolos separados a una distancia R_{lim} , sin im-

portar lo próximos que estén entre sí, de forma que $E_{dip,i}$ no tiende a $-\infty$ para distancias muy pequeñas entre los dipolos.

La principal diferencia con respecto al término de interacción dipolo-dipolo de la superficie v1 la encontramos en los dipolos de los reactivos. Mientras que en la anterior superficie el dipolo era constante e igual al de equilibrio, en este caso se ha realizado un ajuste de ambos.

El término \mathbf{d}_{OH} se define:

$$\mathbf{d}_{OH} = |\mathbf{d}_{OH}| \frac{\mathbf{r}_{OH}}{|\mathbf{r}_{OH}|}, \quad (8.26)$$

donde $|\mathbf{d}_{OH}|$ se ajusta empleando la suma pesada de dos gaussianas:

$$|\mathbf{d}_{OH}| = a_1 \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{|\mathbf{r}_{OH}| - \bar{r}_1}{\sigma_1} \right)^2} + a_2 \cdot e^{-\frac{1}{2} \left(\frac{|\mathbf{r}_{OH}| - \bar{r}_2}{\sigma_2} \right)^2}, \quad (8.27)$$

donde a_i , \bar{r}_i y σ_i los parámetros a ajustar y $|\mathbf{r}_{OH}|$ es la distancia OH en la geometría que se está evaluando.

Los momentos dipolares del OH para distintas elongaciones del enlace se han evaluado a un nivel de teoría MCSCF/cc-pVDZ-F12. Se puede comprobar el ajuste en la figura 8.1 y en la tabla 8.3 se encuentran los parámetros obtenidos en el ajuste.

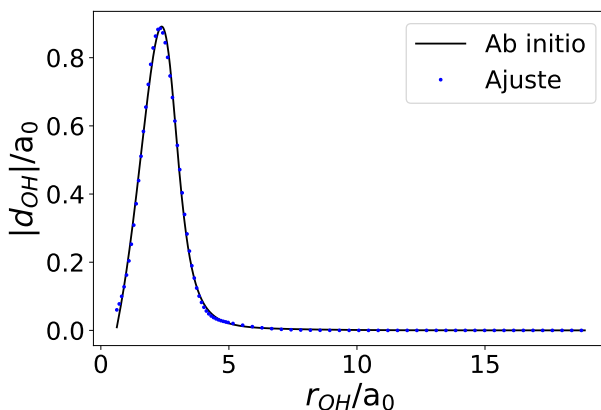


Figura 8.1: Representación del módulo del momento dipolar del OH frente a la distancia de enlace. Se muestra el valor del ajuste frente al de los cálculos *ab initio* MCSCF/cc-pVDZ-F12.

Nótese que puesto que el módulo del momento dipolar del OH tiende a cero a medida que aumenta la distancia de enlace, cuando se evalúa el dipolo en las tres posibles permutaciones, dos de ellas serán cero, ya que la distancia del enlace OH para esas permutaciones es muy grande en el canal de reactivos. Así, solo uno de los tres términos $E_{dip,i}$ en la

i	$\mathbf{a}_i/\mathbf{a.u.}$	$\bar{r}_i/\mathbf{a.u.}$	$\boldsymbol{\sigma}_i/\mathbf{a.u.}$
1	$4,3917 \times 10^{-2}$	2,9054	-1,8074
2	$8,4540 \times 10^{-1}$	2,2912	$6,7626 \times 10^{-1}$
RMSE/a.u. = $8,53 \times 10^{-3}$			

Tabla 8.3: Tabla con los parámetros ajustados para el término $|\mathbf{d}_{OH}|$ de la ecuación (8.27), así como el error global en el ajuste.

expresión 8.21 será distinto de cero cuando los reactivos se encuentran a largas distancias.

Para la descripción del término \mathbf{d}_{H_2CO} se ha tenido en cuenta que únicamente los niveles vibracionales más bajos en energía estarán poblados, por lo que en general los desplazamientos que sufrirán los enlaces del H₂CO serán muy pequeños. Por este motivo, podemos suponer que el momento dipolar se comporta de forma prácticamente lineal frente al desplazamiento de los átomos.

Por otro lado, no todos los enlaces tienen el mismo efecto en la variación del momento dipolar. Como podemos observar en la figura 8.2, una pequeña variación de la distancia C-O conlleva una variación mayor en el momento dipolar del formaldehído que una variación en las distancias C-H. El fundamento del ajuste de esta superficie de momento dipolar se detalla en el apéndice D y se basa en suponer que el momento dipolar total puede expresarse como la suma de contribuciones de enlaces individuales, de forma que el momento dipolar del formaldehído puede expresarse como:

$$\mathbf{d}_{H_2CO} = \boldsymbol{\mu}_{CO} + \boldsymbol{\mu}_{CH^1} + \boldsymbol{\mu}_{CH^2}, \quad (8.28)$$

donde cada uno de los términos $\boldsymbol{\mu}_{\alpha,\beta}$ se definen como:

$$\boldsymbol{\mu}_{\alpha,\beta} = \left(q_{\alpha,\beta} + \frac{a_{\alpha,\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha,\beta}|} \right) \mathbf{r}_{\alpha,\beta}, \quad (8.29)$$

donde $q_{\alpha,\beta}$ y $a_{\alpha,\beta}$ los parámetros a ajustar y $\mathbf{r}_{\alpha,\beta}$ el vector diferencia entre las posiciones de los átomos α y β . En el caso del formaldehído basta ajustar cuatro parámetros, ya que los términos $\boldsymbol{\mu}_{CH^1}$ y $\boldsymbol{\mu}_{CH^2}$ deben ser iguales para asegurar la simetría permutacional de los hidrógenos.

En la figura 8.2 se muestra la comparativa del momento dipolar del formaldehído calculado a un nivel RCCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 y el ajuste según (8.28). La nube negra representa las regiones del espacio de configuraciones más probables, en particular para la combinación de distancias d_{CO} y d_{CH} , obtenida a través de dinámica clásica sobre la PES que se está presentando. En la tercera columna se representa la diferencia entre el valor del dipolo calculado al nivel de teoría RCCSD(T)-F12/cc-pVTZ-F12 y el ajuste, mostrando unas diferencias muy pequeñas en la región del espacio de configuraciones más

probable.

En la tabla 8.4 se recogen los parámetros empleados en el ajuste del momento dipolar, así como el error de ajuste.

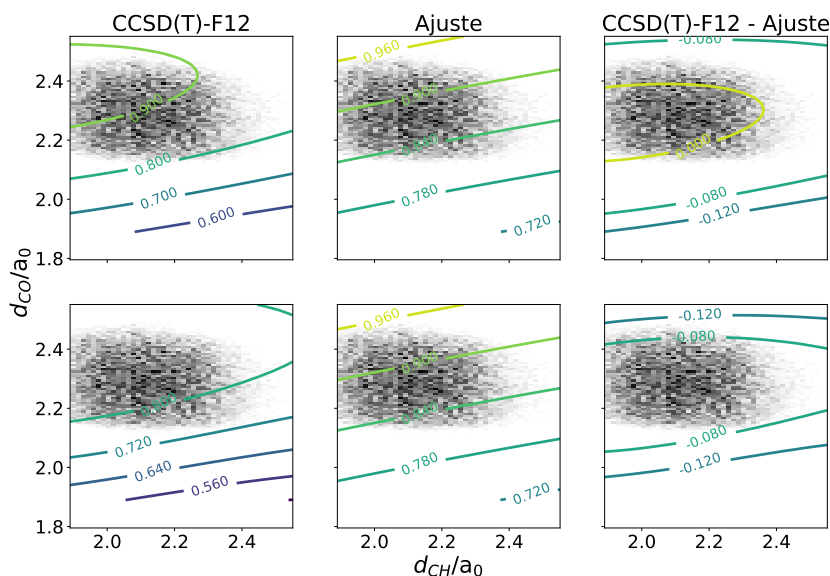


Figura 8.2: Representación de la variación del momento dipolar (en unidades atómicas de momento dipolar) del H_2CO con respecto a la distancia C-O y uno de los C-H, dejando el otro enlace C-H a la distancia de equilibrio. En los paneles superiores los cuatro átomos se encuentran en el mismo plano y en los paneles inferiores uno de los enlaces C-H se encuentra fuera del plano formado por los otros tres átomos, con un ángulo diédrico de 90° . La nube negra en los diagramas refleja los valores más probables de las distancias C-O y C-H, y se han obtenido a través de una dinámica clásica del formaldehído sobre la PES que se está presentando.

(α, β)	$q_{\alpha, \beta} / \text{a.u.}$	$a_{\alpha, \beta} / \text{a.u.}$
(C,O)	0,3510	$7,061 \times 10^{-2}$
(C,H)	0,1561	-0,3329
RMSE/a.u.		$= 1,36 \times 10^{-2}$

Tabla 8.4: Parámetros empleados en el ajuste del momento dipolar del H_2CO así como su error cuadrático medio.

Los errores de ajuste de esta superficie se encuentran resumidos en la tabla 8.5.

$E < /\text{eV}$	Puntos	V / meV
0,0	32901	19,0
1,0	124575	16,4
2,0	143348	18,8
3,0	152790	21,8

Tabla 8.5: La primera columna indica la energía máxima de los puntos empleados en esa fila, la segunda columna es el número de puntos sobre los que se ha evaluado el error y la tercera columna es el RMSE de la PES completa.

8.2.3. Obtención de puntos de ajuste

A continuación se explica cómo se han obtenido los puntos empleados en este ajuste. Por supuesto, partimos de toda la información recopilada durante el proceso de ajuste anterior, pero en este caso, debido a la distinta naturaleza de la función, es necesario modificar ligeramente la estrategia.

En particular, mientras que en el modelo de ajuste anterior no es necesario incluir puntos en las regiones asintóticas —puesto que estas están descritas por un término construido como suma de la energía de los fragmentos y su respectiva interacción— en este caso sí se deben incluir esas geometrías.

Como se ha explicado, la representación de la geometría molecular empleada como entrada en la ANN se construye de forma que sea invariante frente a la distancia y la orientación de los fragmentos, una vez que estos se encuentran suficientemente separados. Por ello, se puede generar un conjunto de puntos en los que se mantiene tanto la distancia como la orientación de los fragmentos H_2CO y OH modificando las geometrías internas de los mismos.

Por otro lado, al igual que en el ajuste anterior, en las zonas de corto alcance se generan puntos calculando los caminos de reacción de mínima energía y geometrías de modos normales para cada uno de los ajustes obtenidos.

Por último, y con el fin de incluir información de regiones más alejadas del camino de mínima energía, se obtienen puntos a través de una dinámica QCT sobre la superficie en cuestión.

Estos dos últimos pasos se realizan iterativamente, de forma que se ajusta una PES, se evalúan el camino de mínima energía, modos normales y trayectorias clásicas y se obtiene la información para el siguiente ajuste.

8.2.4. Superficie ANN en el largo rango

En la sección 4.2.3 se ha demostrado que se puede construir una representación de la geometría molecular que sea independiente tanto de la distancia como de la orientación de los fragmentos de un sistema en la región asintótica. Como hemos visto, este es un comportamiento deseable a la hora de construir la superficie ya que en la asintota, donde la energía de interacción tiende a cero, la energía del sistema debe ser igual a la energía de los fragmentos, independientemente de la orientación de unos con respecto a los otros. Puesto que en esta región no hay interacción, el potencial que siente uno de los fragmentos es completamente independiente de la geometría del otro. Sin embargo, como se demostrará a continuación, esto no es cierto al emplear una función ANN.

Para simplificar la discusión, se considerará un sistema de cuatro cuerpos ABCD en la región asintótica AB...CD.

Podemos definir seis distancias para un sistema de cuatro cuerpos que, tras escalar, da lugar a la siguiente representación:

$$(d_{AB}, d_{AC}, d_{AD}, d_{BC}, d_{BD}, d_{CD}) \rightarrow (d_{AB}^s, c, c, c, c, d_{CD}^s),$$

donde las cuatro distancias que unen los fragmentos AB y CD tienden a una constante c . La energía de este sistema, evaluada a través de una ANN con una única capa oculta, se calcula:

$$E = \sum_j w_{Ej} H_j + b_E, \quad (8.30)$$

donde

$$H_j = \sigma \left(\sum_i w_{ji} I_i + b_j \right). \quad (8.31)$$

En la asintota AB...CD los valores de las capas ocultas de la ANN se expresan:

$$H_j = \sigma (w_{j,1} d_{AB}^s + w_{j,6} d_{CD}^s + b_j + f_j) \quad (8.32)$$

donde f_j es una constante obtenida al sumar los productos de pesos y la constante c . Puesto que la energía se calcula como una combinación lineal de los elementos H_j , podemos concluir que la energía en la asintota AB...CD depende únicamente de las distancias internucleares de los fragmentos AB y CD. Sin embargo, es claro que la energía no es una mera suma de las contribuciones de los fragmentos AB y CD por ser σ , en general, una función no lineal. La implicación inmediata de este hecho es que el potencial en el que se mueve el fragmento AB se ve afectado por la geometría del fragmento CD, de forma que siempre existe una interacción entre ellos, a pesar de encontrarse en la asintota.

Este hecho se hace evidente al estudiar la variación de la energía del sistema cuando se modifica la distancia internuclear de uno de los fragmentos. Por ejemplo, la variación

de la energía con la distancia AB es:

$$\frac{\partial E}{\partial d_{AB}^s} = \sum_j w_{Ej} \frac{\partial H_j}{\partial d_{AB}^s}, \quad (8.33)$$

donde

$$\frac{\partial H_j}{\partial d_{AB}^s} = w_{j,1} \sigma' (w_{j,1} d_{AB}^s + w_{j,6} d_{CD}^s + b_j + f_j). \quad (8.34)$$

Observamos que $\partial E/\partial d_{AB}^s$, que en última instancia se relaciona con la forma del potencial del fragmento AB, depende de forma no lineal de d_{CD}^s , lo que demuestra que el potencial en el que se mueve uno de los fragmentos se ve influido por la geometría del otro.

Lo que acabamos de ver impone claramente restricciones a la hora de emplear este tipo de PES. Mientras que para el estudio de reactividad a alta temperatura, donde la descripción de la región asintótica no es importante, este tipo de superficies pueden ser una buena aproximación, no lo es para sistemas en los que las interacciones de largo alcance sean importantes.

Este problema surge únicamente cuando ambos fragmentos en la asíntota presentan una estructura interna (están formados por más de dos átomos). En particular, para un sistema de tres cuerpos ABC, en la asíntota $\text{AB} \cdots \text{C}$ la representación de la geometría vendrá dada por:

$$(d_{AB}, d_{AC}, d_{BC}) \rightarrow (d_{AB}^s, c, c), \quad (8.35)$$

de forma que los valores de la capa oculta son

$$H_j = \sigma (w_{j,1} d_{AB}^s + b_j + f_j), \quad (8.36)$$

donde, nuevamente, f_j es la suma del producto de los pesos y las constantes c . En este caso, es claro que la energía del fragmento AB es completamente independiente de la posición de C. Una argumentación idéntica es válida para cualquier sistema en el que uno de los fragmentos está compuesto por una única partícula.

Veamos la magnitud del efecto de los términos cruzados sobre la superficie que se viene describiendo en este capítulo.

Para empezar, se define qué es la energía de un fragmento en esta superficie. Puesto que se emplea una única función para describir el sistema completo, no se pueden extraer directamente las distintas contribuciones a la energía. En el caso de la energía de los fragmentos, se sorteja este problema fácilmente, ya que el cero de energía en el potencial se encuentra en la región asintótica de reactivos, con ambos en su geometría de equilibrio. De esta forma, si evaluamos la energía del sistema en la que el fragmento A se encuentra

en una geometría arbitraria y B en su geometría de equilibrio, con la distancia entre A y B muy grande, la única contribución a la energía es la del fragmento A. En particular:

$$V_{OH} = V(\text{OH} = \text{OH}, \text{H}_2\text{CO} = \text{H}_2\text{CO}_{eq}) \quad (8.37)$$

$$V_{\text{H}_2\text{CO}} = V(\text{OH} = \text{OH}_{eq}, \text{H}_2\text{CO} = \text{H}_2\text{CO}). \quad (8.38)$$

La primera consecuencia en relación a la dependencia de la energía entre los fragmentos es que en general la energía en la región asintótica (V_{asin}) no es igual a la suma de las energías de los fragmentos sino que

$$V_{asin}(\text{OH}, \text{H}_2\text{CO}) = V_{OH} + V_{\text{H}_2\text{CO}} + \Delta(\text{OH}, \text{H}_2\text{CO}), \quad (8.39)$$

donde $\Delta(\text{OH}, \text{H}_2\text{CO})$ es la diferencia de energía entre la suma de la energía de los fragmentos y la energía total del sistema, y depende de la geometría de cada fragmento.

En la figura 8.3 se representa, en el panel izquierdo la diferencia de energía entre la suma de los fragmentos ($V_{OH} + V_{\text{H}_2\text{CO}}$) y la energía total (V_{asin}), para un conjunto de geometrías seleccionadas aleatoriamente, mostrando que es en general distinta de cero. En el panel derecho se presenta la distribución de probabilidad de las diferencias, mostrando que en general $V_{asin} > V_{OH} + V_{\text{H}_2\text{CO}}$.

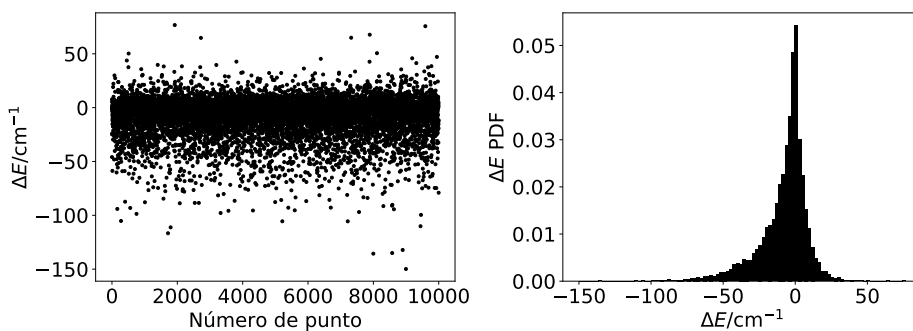


Figura 8.3: En el panel izquierdo se representa la diferencia de energía entre la suma de la energía de los fragmentos y la energía total para cada una de las 10000 geometrías empleadas y, en el derecho la densidad de probabilidad de cada diferencia de energía.

Podemos visualizar esta dependencia evaluando curvas de potencial de cada uno de los fragmentos para distintas geometrías del segundo. En principio esperaríamos que todas las curvas sean paralelas entre sí, con una separación igual a la energía del segundo fragmento en su geometría.

En la figura 8.4 se muestra la energía del sistema $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$ al variar la distancia OH con tres geometrías distintas del H_2CO , cada una mostrada en un color en la figura. Para

evidenciar las diferencias entre las tres curvas se define el cero de energía en la asíntota del OH en cada caso. De esta forma, si no existiese ningún tipo de relación entre ambos fragmentos en la región asíntótica, las tres curvas deberían solaparse, cosa que no ocurre. Observamos cómo, dependiendo de la geometría del H_2CO en la que hayamos evaluado la energía, el mínimo del OH es más o menos profundo y cambia incluso la curvatura del mismo a distancias OH en torno a 2,5 Å.

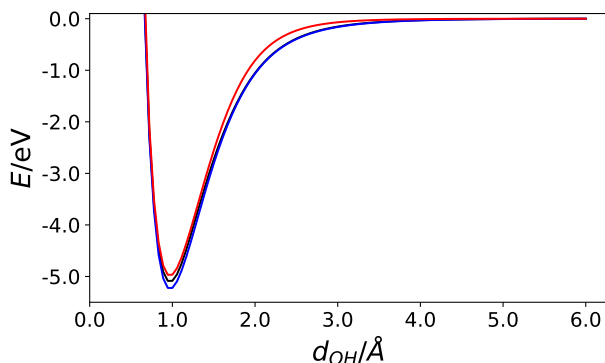


Figura 8.4: Representación de la energía del sistema $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$ al variar la distancia de enlace del fragmento OH con tres geometrías distintas del fragmento H_2CO (cada una representada en un color). Para facilitar la comparación se define el cero de energía como la energía del sistema cuando la distancia de enlace OH es igual a 6,0 Å.

En la figura 8.5 se muestra la energía del sistema $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$ a lo largo de los modos normales del H_2CO y el OH en la región asíntótica, con tres distancias de enlace distintas: una en la situación de equilibrio y otras dos fuera de ella. El cero de energía se define en cada caso en aquel punto en el que el H_2CO se encuentra en la geometría de equilibrio. De nuevo, encontramos que las curvas son dependientes de la geometría en la que se encuentra el OH. Se observa una diferencia muy clara al comparar las curvas con el OH en su geometría de equilibrio y cuando la distancia es de 1,50 Å; no tanto al comparar la situación de equilibrio con el OH con una distancia de 0,87 Å, aunque en todos los casos se encuentra una disparidad a medida que el H_2CO se aleja de la situación de equilibrio.

La existencia de términos cruzados implica, a nivel práctico, que existe una transferencia de energía entre los fragmentos, a pesar de no estar interaccionando. Esta transferencia de energía será un problema a la hora de realizar un estudio dinámico de la reacción, ya que da lugar a interacciones no físicas.

Para mostrar este tipo de interacción se ha llevado a cabo sobre este potencial una dinámica QCT y se ha monitorizado la energía total —cinética y potencial— de cada uno de los fragmentos. Cuando nos encontramos en la región asíntótica, la energía total

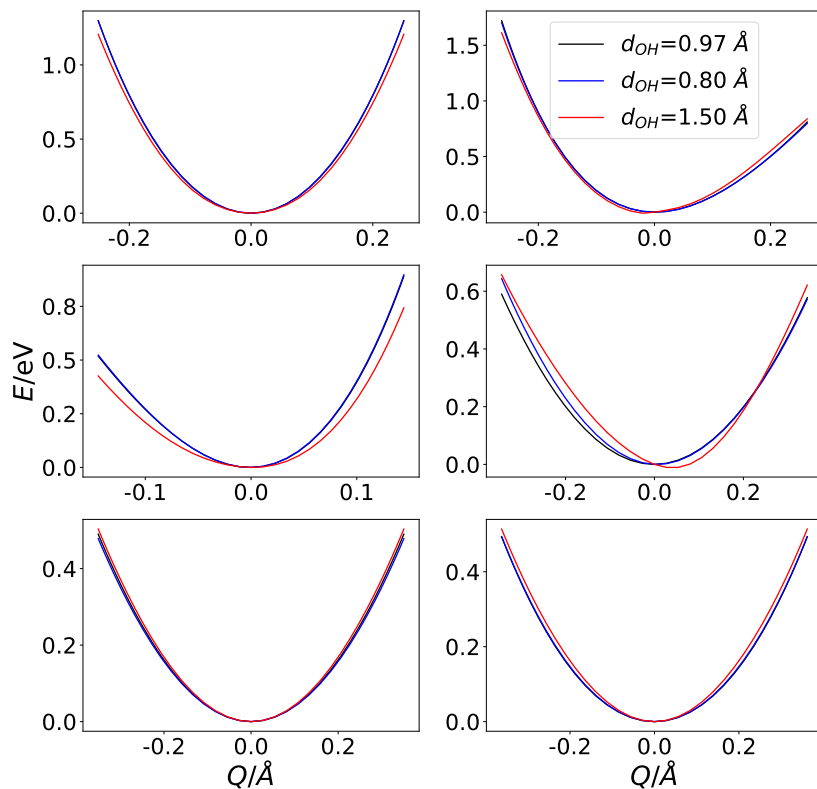


Figura 8.5: Representación de la energía del sistema $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$ a lo largo de cada modo normal del H_2CO con el OH en la región asintótica con tres distancias internucleares, en negro la distancia de equilibrio y en azul y rojo dos distancias del OH fuera del equilibrio. El cero de energía en cada caso se define en el punto en el que el H_2CO se encuentra en su geometría de equilibrio.

de cada fragmento debe ser constante, ya que no hay intercambio de energía debida a interacciones con otros sistemas.

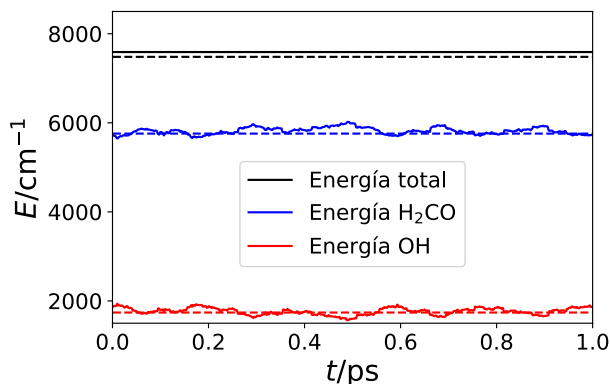


Figura 8.6: Representación de la energía total de los fragmentos H_2CO y OH a lo largo de una trayectoria QCT en la que los reactivos se encuentran situados a una distancia de $65,0 \text{ \AA}$ entre sí. En líneas continuas, los valores obtenidos sobre la superficie v2. En líneas discontinuas sobre la superficie v1.

En la figura 8.6 se muestra la energía total de cada fragmento a lo largo de una trayectoria QCT en la que los reactivos se encuentran a una distancia entre sí de $65,0 \text{ \AA}$, de forma que no exista interacción entre ellos. En línea continua se muestran los resultados obtenidos sobre la superficie v1, que se usarán como referencia, y en línea discontinua los obtenidos sobre la superficie v2.

Como se había previsto, la energía de los fragmentos debe ser constante a lo largo de esta trayectoria, cosa que ocurre cuando empleamos la superficie v1, en la que no existen términos cruzados entre los fragmentos. Muy distinto es el comportamiento en la superficie v2, en la que la energía de cada fragmento fluctúa a pesar de no estar interactuando con ningún otro sistema.

Esto quiere decir que los fragmentos de H_2CO y OH están intercambiando energía a pesar de estar aislados el uno del otro.

Un problema similar al detectado para funciones ANN aparece al emplear funciones de polinomios invariantes [140]. Una solución propuesta para estos últimos pasa por localizar y eliminar todos los términos cruzados para generar una Base Purificada de Polinomios Invariantes (“*Purified Invariant Polynomial Basis*”). Esta solución no es aplicable directamente en una función de tipo red neuronal, ya que eso implicaría localizar y eliminar conexiones entre neuronas de capas adyacentes de forma que en cada neurona solo hubiera información de uno de los fragmentos. Este tipo de aproximación no es general y

requeriría de un estudio caso a caso del problema.

Una posible solución sería la de añadir una cantidad muy grande de puntos en la región asintótica, confiando en que de esta forma la ANN se comportará de forma muy parecida a la suma de los potenciales de los fragmentos en la asíntota. Esta aproximación es similar a la empleada para incluir la simetría permutacional en una superficie a través de la repetición de las geometrías con todas las posibles permutaciones. Desde luego, esta aproximación no resuelve formalmente el problema; siempre se mantiene una relación espuria entre los fragmentos. Por otro lado, se requiere el cálculo de un número de geometrías asintóticas muy grande, lo que puede restar peso del ajuste en la región de interacción, que suele ser más interesante.

La segunda familia de soluciones se basa en expresar el potencia global como una suma de términos, en vez de tratar de emplear únicamente una función ANN; diseñados de esta forma, la región asintótica pasa a expresarse como potenciales separables.

Como se ha expresado previamente, los términos cruzados solo aparecen cuando los dos fragmentos tienen una estructura interna, pero no aparecen en sistemas de tres cuerpos o, en general, en aquellos en los que uno de los fragmentos está compuesto por un solo átomo.

Así, si la PES se expresa como una suma de términos de tres cuerpos, los términos cruzados desaparecen automáticamente:

$$V(\mathbf{R}) = \sum_{p=1}^{\binom{N}{3}} V_p^{(3)}, \quad (8.40)$$

donde p recorre todos los posibles términos de tres cuerpos $V_p^{(3)}$.

Este tipo de aproximación puede ser muy útil en sistemas pequeños (de unos 4 o 5 átomos), pero no es tan conveniente para sistemas más grandes. En el caso de un sistema de 6 átomos existen 20 términos de tres cuerpos y la mayoría de los fragmentos no tiene ninguna importancia desde el punto de vista químico.

Para trabajar con sistemas más grandes hay una partición de la energía empleada por A. Li y H. Guo para describir la asíntota de reactivos de los sistemas $\text{H}_2\text{O}^+ + \text{H}_2$ [94] y $\text{OH}^+ + \text{H}_2$ [141], que elimina los términos cruzados. En esta aproximación la PES total se expresa como suma de dos términos, uno para describir la región asintótica y otro para describir el resto del espacio de configuraciones

$$V = SV_{fit} + (1 - S)V_{LR}, \quad (8.41)$$

donde S es una función de cambio que conecta ambas funciones de potencial, V_{fit} describe

el espacio de configuraciones asociado a la región de corto alcance en reactivos y todo el de productos, y V_{LR} es la energía potencial asociada al largo rango. Este último término se construye a su vez como una suma de la energía de los fragmentos y un término de interacción, ya sea dipolo-dipolo, carga-dipolo, etc.

Es claro que esta forma de particionar la energía sorteaa el problema de los términos cruzados en las regiones asintóticas, ya que estas pasan a estar descritas por una forma funcional bien comportada, como es la suma de las energías de los fragmentos.

El mayor foco de problemas en esta aproximación lo encontramos en la definición de la función de cambio. En primer lugar, esta debe ser suficientemente suave como para no generar barreras o pequeños pozos en las zonas de cambio, lo que tendría graves consecuencias durante la dinámica a bajas temperaturas.

Encontramos otra dificultad a la hora de definir la propia función de cambio. En muchos casos se emplea una función tipo tangente hiperbólica con alguna distancia internuclear como argumento. Este tipo de función así definida puede ser muy pobre para sistemas con una dimensionalidad tan alta. Podría darse el caso de que regiones que *a priori* tendrían que verse igualmente afectadas por la función de cambio no lo hagan por estar esta pobremente definida.

La última solución planteada se explicará en más detalle en el siguiente apartado, pero pasa por hacer uso de la matriz diabática para particionar la energía potencial del sistema. Recordemos que en esta aproximación, cada uno de los elementos diagonales representa la energía de un canal de reorganización:

$$V_{canal} = V_A + V_B + V_{int} \quad (8.42)$$

donde V_A y V_B son las energías potenciales de sendos fragmentos y V_{int} el término que describe su interacción.

En resumen, se ha comprobado que, a pesar de haber conseguido un ajuste con un error muy pequeño en comparación al de la superficie v1, este no es válido para su aplicación a un estudio dinámico a bajas temperaturas por la existencia de interacciones espurias entre los fragmentos en las regiones asintóticas. Este problema se ha tratado de minimizar aumentando el número de puntos en las regiones asintóticas en numerosos ajustes con el mismo esquema que el de la superficie v2. Sin embargo, esta solución no es factible, ya que el número de puntos que hay que incluir en las regiones asintóticas es muy grande, lo que en la práctica implica un empobrecimiento de la descripción de las regiones de cortas distancias. Por este motivo, se ha descartado el empleo de una única función tipo ANN para el ajuste de este tipo de superficies de energía potencial.

Se han planteado otras estrategias de particionar la energía para evitar este problema,

uno de ellos, volver a la aproximación de la matriz diabática. Para el siguiente ajuste se vuelve, por tanto, a un esquema similar al de la superficie v1 y se desarrolla una metodología para el ajuste de términos de N cuerpos haciendo uso de ANN.

Dada la problemática encontrada en esta superficie, no será empleada en el estudio dinámico de esta reacción.

8.3. PES para la reacción $\text{H}_2\text{CO}+\text{OH}$ (v3)

Como se ha comprobado en el apartado anterior, el empleo de una única ANN para representar una superficie de energía potencial que requiere la descripción de regiones de largo alcance no es posible debido a la aparición de términos cruzados que generan interacciones entre los fragmentos de reactivos.

Por este motivo, en esta superficie se ha optado por emplear una partición de la energía exacta a la empleada en la superficie v1 (8.1), ya que al separar explícitamente los términos de los fragmentos en cada canal evita los términos cruzados entre ellos.

$$V = V^{diab} + V^{6C}. \quad (8.43)$$

Por otro lado, hasta ahora se ha considerado únicamente un proceso reactivo hacia la formación de HCO y H_2O . En esta versión se incluye la descripción de un segundo camino de reacción hacia la formación de hidrógeno atómico y HCOOH.

A continuación, se pasa a explicar cómo se ha incluido un nuevo canal de reacción a la matriz diabática, así como el ajuste de cada uno de los términos de esta. Desde este punto, se detalla el desarrollo metodológico derivado de este trabajo para el ajuste de términos de N cuerpos a través de ANN. Después, se explica el procedimiento utilizado para ajustar el término de seis cuerpos y por último el proceso de obtención de puntos de ajuste llevado a cabo para esta superficie.

8.3.1. Ajuste de la matriz diabática

Procediendo de forma similar a la superficie v1, se pueden identificar cinco canales de reacción en este sistema, por un lado el de reactivos ($\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$) y cuatro de productos, dos para el canal hacia el $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ y otros dos para el canal hacia $\text{HCOOH} + \text{H}$, dependiendo de qué hidrógeno forme la molécula de agua en el primer caso e hidrógeno

atómico en el segundo. Así, se define la matriz diabática:

$$V^{diab} = \begin{pmatrix} V_{11} & V_{eff}^1 & V_{eff}^1 & V_{eff}^2 & V_{eff}^2 \\ V_{eff}^1 & V_{22} & 0 & 0 & 0 \\ V_{eff}^1 & 0 & V_{33} & 0 & 0 \\ V_{eff}^2 & 0 & 0 & V_{44} & V_{eff,45} \\ V_{eff}^2 & 0 & 0 & V_{eff,45} & V_{55} \end{pmatrix}, \quad (8.44)$$

con $V_{11} = V_{\text{H}_2\text{CO}} + V_{\text{OH}} + V_{int,r}$, $V_{22} = V_{H^{(a)}\text{CO}} + V_{H^{(b)}\text{OH}} + V_{int,p1} + \Delta_1$, $V_{33} = V_{H^{(b)}\text{CO}} + V_{H^{(a)}\text{OH}} + V_{int,p1} + \Delta_1$, $V_{44} = V_{H^{(a)}\text{COOH}} + V_{int,p2} + \Delta_2$ y $V_{55} = V_{H^{(b)}\text{COOH}} + V_{int,p2} + \Delta_2$. Al igual que en el caso anterior, en la diagonal se describe la energía de cada uno de los canales considerados, donde V_{11} es la energía del canal de reactivos, V_{22} y V_{33} los dos canales de productos hacia la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ y V_{44} y V_{55} los canales de productos hacia la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$. Los términos V_{int} incluyen los potenciales de interacción entre los fragmentos en cada canal, y Δ_1 y Δ_2 son las exotermicidades de los canales de productos.

En esta descripción se hace uso de tres términos no diagonales. Por un lado, el ya presente en la anterior superficie, V_{eff}^1 , que acopla el canal de reactivos con los canales de productos hacia $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, por otro lado, el término V_{eff}^2 , que acopla el canal de reactivos con los canales de productos hacia $\text{HCOOH} + \text{H}$ y un tercer término $V_{eff,45}$, que acopla estos dos últimos canales de productos. Este último término ha sido necesario para la correcta descripción de algunas de las estructuras intermedias que encontramos a lo largo del camino de reacción hacia el ácido fórmico, debido a una mayor complejidad del mismo.

Fragmentos

En el caso del H_2CO , HCO y H_2O , se han empleado ANNs para el ajuste de sus superficies de energía potencial. En todos los casos los valores de entrada a la red son las distancias interatómicas escaladas y estandarizadas. En el caso del H_2CO y H_2O hay que simetrizar las distancias, para lo que se emplean coordenadas adaptadas a la simetría. En el caso del fragmento OH , se hace uso del mismo ajuste que el utilizado en la superficie v1, obtenido a través del ajuste con el método de Aguado y Paniagua [51]. Por último, para la superficie del fragmento HCOOH se ha hecho uso de un campo de fuerza.

Para las moléculas de HCO y H_2O es posible construir una malla de puntos para utilizar en el proceso de entrenamiento. Se han empleado en el ajuste aquellas geometrías con una energía inferior a 5 eV sobre la energía de equilibrio, ya que, debido a la exotermicidad del sistema, ambos productos pueden encontrarse en estados vibracionales altos. En los ajustes se emplearon un total de 3975 y 5024 puntos para el HCO y H_2O , respectivamente.

En el caso del formaldehído no es tan sencillo ni eficiente generar una malla de puntos. Por ello, se comienza generando geometrías aleatorias del H₂CO y se incluyen en el conjunto de puntos de acuerdo al criterio [85]:

$$\frac{E_{cut} - V^0(\mathbf{x}_i)}{E_{cut}} > b_i \quad (8.45)$$

donde $E_{cut} = 3,0$ eV, V^0 es el anterior ajuste del H₂CO [142] evaluado en la geometría aleatoria y b_i es un número aleatorio entre 0 y 1, que se emplea para aceptar o no la geometría. Con esta información se genera un primer ajuste y se propagan trayectorias clásicas sobre este, lo que permite poblar zonas que no están bien descritas. Este proceso se repite iterativamente hasta conseguir una superficie con un bajo error y con un espacio de configuraciones suficientemente descrito. Se emplearon un total de 12119 puntos en el ajuste.

La nomenclatura que se empleará para identificar la arquitectura de cada red neuronal es $I - H_1 - \dots - H_n - O$, donde I es el número de neuronas en la capa de entrada, O el número de neuronas en la capa de salida, n el número de capas ocultas y H_i el número de neuronas en la i -ésima capa oculta.

En el ajuste de la superficie del HCO se ha empleado una red neuronal con una estructura 3-35-1. Las distancias se escalan con la función de escalado S_s (4.55), con el hiperparámetro $n = 1,3$ y, puesto que no hay ningún tipo de simetría permutacional, pueden ser directamente utilizadas como representación del sistema:

$$I_1 = S_s(d_{CO}) \quad (8.46)$$

$$I_2 = S_s(d_{OH}) \quad (8.47)$$

$$I_3 = S_s(d_{CH}). \quad (8.48)$$

En el caso del H₂O se emplea una red idéntica, del tipo 3-35-1. En este caso se deben simetrizar las distancias, para lo que se emplean tres PIP primarios que posteriormente se escalan empleando la función S_s (4.55) con un hiperparámetro $n = 1,3$:

$$I_1 = S_s(d_{OH^{(a)}} \cdot d_{OH^{(b)}}) \quad (8.49)$$

$$I_2 = S_s(d_{OH^{(a)}} + d_{OH^{(b)}}) \quad (8.50)$$

$$I_3 = S_s(d_{H^{(a)}H^{(b)}}). \quad (8.51)$$

Por último, para la PES del H₂CO, se ha empleado una red del tipo 7-20-10-1. Para obtener la representación de entrada se empieza escalando las distancias interatómicas con una función exponencial S_{exp} (4.54), con un hiperparámetro $\alpha = 0,5$. A continuación se

simetrizan estas distancias empleando invariantes fundamentales y por último se estandariza cada uno de los valores de entrada para que la media de la distribución de puntos sea 0 con desviación estándar 1 (4.25). Los invariantes fundamentales para el H₂CO son:

$$FI(1) = d_{CH^{(a)}}^s + d_{CH^{(b)}}^s \quad (8.52)$$

$$FI(2) = d_{OH^{(a)}}^s + d_{OH^{(b)}}^s \quad (8.53)$$

$$FI(3) = d_{CH^{(a)}}^{s2} + d_{CH^{(b)}}^{s2} \quad (8.54)$$

$$FI(4) = d_{OH^{(a)}}^{s2} + d_{OH^{(b)}}^{s2} \quad (8.55)$$

$$FI(5) = d_{CH^{(a)}}^s d_{OH^{(a)}}^s + d_{CH^{(b)}}^s d_{OH^{(b)}}^s \quad (8.56)$$

$$FI(6) = d_{H^{(a)}H^{(b)}}^s \quad (8.57)$$

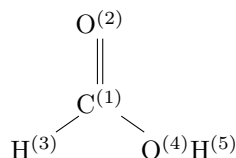
$$FI(7) = d_{CO}^s \quad (8.58)$$

donde el superíndice s indica que la distancia ha sido escalada.

Para estandarizar los valores de las funciones FI se evalúa:

$$I_j = \frac{FI(j) - \overline{FI}(j)}{\sigma_{FI(j)}} \quad (8.59)$$

Con respecto al campo de fuerza para el fragmento HCOOH, la forma empleada se define:



$$V_{HCOOH} = \sum_r D_e(1 - e^{-\alpha(r-r_0)})^2 + D_e(1 - e^{-\alpha(\phi_{214}-\phi_0)})^2 + D_e(1 - e^{-\alpha(\phi_{145}-\phi_0)})^2 + D_e(1 - e^{-\alpha(\phi_{314}-\phi_0)})^2 + D_e(1 - \cos(\tau_{2145} - \pi)) + D_e(1 - \cos(\tau_{4123} - \pi)), \quad (8.60)$$

donde la primera línea incluye un potencial tipo Morse para dar cuenta de cada uno de los enlaces, la segunda línea de la expresión incluye las dependencias angulares con ϕ , donde los subíndices indican los átomos que forman ese ángulo, de acuerdo al esquema del HCOOH que puede encontrarse en la parte superior y, finalmente, los efectos de cuatro cuerpos se incluyen con los términos de la tercera línea, donde τ representa el ángulo diédrico entre los átomos indicados en el subíndice.

Por simplicidad se han empleado D_e , α , r_0 , ϕ_0 indistintamente en todos los términos, lo que no quiere decir que sean iguales. Cada uno de estos términos se ajusta independientemente para describir la contribución correspondiente.

El RMSE de cada uno de los fragmentos se resume en la tabla 8.6.

Potencial	RMSE (meV)	
	$E < 1 \text{ eV}$	$E < 2 \text{ eV}$
H_2CO	1,30 (34294)	2,06 (51570)
OH	$4,42 \times 10^{-2}$ (44)	$6,33 \times 10^{-2}$ (67)
H_2O	14,0 (141)	19,0 (481)
HCO	14,1 (865)	19,2 (2362)
HCOOH	158,2 (282)	554,8 (429)

Tabla 8.6: RMSE de los distintos fragmentos de la PES. En paréntesis se muestra el número de puntos empleados para evaluar el error.

Términos de interacción

Los términos de interacción a corto alcance se han construido de forma exacta a los de la versión v1, tanto para el canal que lleva a la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, como hacia el $\text{HCOOH} + \text{H}$, empleando la forma funcional (8.9), por lo que no se repetirá de nuevo la información.

En cuanto al término de interacción de largo alcance (V_{largo}), se ha empleado el ya descrito para la superficie v2:

$$V_{\text{largo}} = \frac{\tilde{R}^2 \mathbf{d}_{\text{OH}} \cdot \mathbf{d}_{\text{H}_2\text{CO}} - 3(\mathbf{d}_{\text{OH}} \cdot \mathbf{R})(\mathbf{d}_{\text{H}_2\text{CO}} \cdot \mathbf{R})}{4\pi\epsilon_0 \tilde{R}^5} \quad (8.61)$$

donde, se recuerda, \mathbf{d}_{OH} y $\mathbf{d}_{\text{H}_2\text{CO}}$ son los vectores dipolares calculados a través de la superficie de momento dipolar descrita anteriormente, lo que supone una mejora con respecto a la descripción de las interacciones de largo alcance en la superficie v1, donde la magnitud de estos vectores es constante e igual a la de la geometría de equilibrio. \mathbf{R} es el vector que une los centros de masas de ambas moléculas y \tilde{R} la distancia escalada según (8.25) para evitar que V_{largo} tienda a infinito a distancias cortas entre los fragmentos.

8.3.2. Ajuste de términos de N cuerpos con ANN

Se ha demostrado en la sección anterior que no se puede emplear una función ANN para describir una región asintótica, pues introduce interacciones ficticias entre los fragmentos. Si, llegados a este punto, se emplease una función ANN sin mayor precaución, el problema de las interacciones a largo alcance volvería a surgir.

En este apartado se mostrarán diversas estrategias que se pueden emplear para ajustar un término de N cuerpos empleando una función ANN. Recordemos que, de acuerdo a las condiciones impuestas a los términos de N cuerpos, estos deben tender a cero a medida que el sistema tienda a alguna de las asíntotas.

En el caso particular del sistema H₂CO+OH, solo cuando ambos fragmentos se encuentren próximos entre sí, el término de seis cuerpos deberá ser distinto de cero, ya que las asíntotas están correctamente descritas por la matriz diabática.

En este trabajo se proponen dos formas para conseguir este tipo de comportamiento en la función ANN, una de ellas empleando una función de cambio y la segunda trabajando sobre la representación de la geometría molecular. En ambos casos, el ajuste de la función ANN es el mismo, por lo que primero esta será descrita y posteriormente se explicarán los detalles particulares de cada metodología.

Al ajustar un término de N cuerpos, se parte de una descripción del sistema de menor orden, ya sea en una expansión multicuerpo, habiendo definido todos los términos hasta $N - 1$ cuerpos, una matriz diabática, ...

Por ello, en todos los casos, la energía que debe ser ajustada (V_{ajuste}) se evalúa:

$$V_{ajuste} = S \cdot (V_{ab\ initio} - V), \quad (8.62)$$

donde $V_{ab\ initio}$ es la energía *ab initio* de los puntos, V la energía ya descrita del sistema y S es una función de cambio, de forma que la energía a ajustar sea cero cuando la geometría evaluada no se corresponda con un sistema de N cuerpos, sino con fragmentos de menos cuerpos. Esto es necesario ya que $V_{ab\ initio} - V$ introduciría un ruido en las regiones asíntóticas que la ANN trataría de ajustar.

Aunque no hay un modo único de definir S , ya que dependerá del sistema, podemos utilizar una forma general que se puede aplicar a cualquier sistema:

$$S = \prod_{a>b} s(d_{ab}), \quad (8.63)$$

donde $s(d_{ab})$ es una función de cambio asociada a la distancia interatómica d_{ab} , que tiende a cero a medida que esta crece. Puesto que la función $s(d_{ab})$ está acotada entre $[0, 1]$, S puede decaer muy rápidamente, tendiendo a cero para casi cualquier geometría. Por ello es conveniente emplear el mínimo número de distancias que sean capaces de separar los posibles fragmentos de nuestro sistema. En el caso de la reacción H₂CO + OH → HCO + H₂O, la distancia C-O del formaldehído y radical hidroxilo respectivamente, discrimina perfectamente cuándo el término de seis cuerpos debe actuar y cuándo no. Siempre que la distancia C-O sea pequeña, los seis cuerpos del sistema se encuentran próximos entre sí, y el término de seis cuerpos debe actuar. En el momento en el que el sistema se dirige a alguna de las asíntotas, ya sea reactivos o productos, esta crece indicando que el término de seis cuerpos debe tender a cero.

Dentro de esta simplificación, la única condición que debe mantenerse es que S tenga

la simetría permutacional que queremos incluir en la superficie.

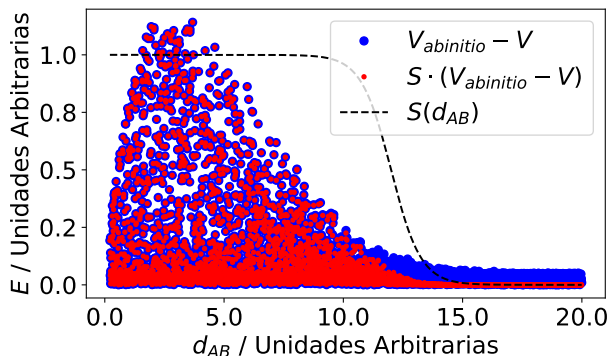


Figura 8.7: Ejemplo de la energía a ajustar por un término de N cuerpos. En azul, la diferencia entre la energía *ab initio* y la energía descrita por términos de menor orden. En rojo, el efecto de multiplicar esta diferencia por una función de cambio que tiende a cero al moverse hacia una asíntota y en línea negra discontinua la función de cambio que se está empleando.

En la figura 8.7 se ha tomado como ejemplo un hipotético sistema ABC para el cual se han descrito de alguna forma todas la interacciones de dos cuerpos, mientras quedan por describir las contribuciones debidas a interacciones de tres cuerpos.

En azul se muestra la diferencia de energía entre los valores *ab initio* y la energía descrita a través de términos de menor orden, frente a la distancia entre los átomos AB. Se observa que a medida que la distancia AB aumenta, la descripción a través de términos de dos cuerpos es más completa, a pesar de quedar ciertos errores en esa región y, como era de esperar, las diferencias más grandes las encontramos allá donde los tres cuerpos interaccionan. En rojo se muestra la energía a ajustar tal y como se describe en la ecuación (8.62), donde se hace tender a cero la diferencia de energía. Finalmente, la línea discontinua negra muestra la función de cambio para los distintos valores de d_{AB} .

De esta forma, se han preparado las energías a ajustar. Obteniendo una representación adecuada de las geometrías moleculares podemos emplear una ANN para ajustar esta información. Es importante notar que, de momento, no se ha impuesto un comportamiento correcto a la ANN, sino que únicamente se ha trabajado en preparar las energías a ajustar.

A continuación, se desarrollan dos métodos para conseguir un correcto comportamiento de las funciones de N cuerpos expresadas como ANN.

Función de cambio

Una de las soluciones más obvias para conseguir que la función ANN tienda a cero a medida que el sistema se dirige a alguna de las asíntotas, donde ya no hay una interacción de N cuerpos, es multiplicar la función ANN por una función de cambio como la definida

anteriormente (8.63)

$$V^{(N)} = V_{ANN} \cdot S, \quad (8.64)$$

donde $V^{(N)}$ expresa el término de N cuerpos, V_{ANN} es una función tipo red neuronal y S es la función de cambio.

Como se ha comentado anteriormente, las funciones de cambio han de ser empleadas con precaución, ya que es fácil introducir estructuras espurias con su uso. En este caso concreto su uso no es tan problemático ya que las energías con las que se ajusta V_{ANN} se hicieron tender a cero fuera de las regiones de N cuerpos. De este modo, su evaluación devolverá valores pequeños y la función S elimina únicamente oscilaciones residuales. En particular, se ha comprobado que las características del potencial son robustas para cambios moderados en los parámetros de la función de cambio, lo que hace que la definición de esta última pueda ser más laxa.

Representación de la geometría molecular

Como se ha comentado previamente en este trabajo, la forma más sencilla de imponer un comportamiento a una función ANN es trabajar sobre la representación de la geometría molecular que utiliza como entrada.

En este caso, el objetivo es obtener una representación de la geometría molecular \mathcal{R} que sea constante siempre que el sistema en cuestión no sea de N cuerpos. Nótese que este problema está muy relacionado con el de obtener una representación invariante frente a la distancia relativa de fragmentos moleculares, que se ha resuelto previamente.

Dados los fragmentos A y B, en su asíntota se obtenía una representación invariante con la distancia entre ellos, pero que mantenía los términos relacionados con las distancias intrafragmento, lo que introducía términos cruzados. Si se hace tender a una constante cada uno de estos términos, siempre que el sistema tienda a una asíntota, se habrá resuelto el problema, ya que se elimina la dependencia de la energía con las geometrías internas de A y B.

Esto se puede conseguir multiplicando la representación en distancias o funciones de ellas, \mathcal{R} , por una función de cambio del tipo (8.63) que tiende a cero cuando el sistema deja de ser N cuerpos en interacción. De nuevo, es conveniente emplear una versión simplificada de (8.63) para evitar una tendencia a cero muy rápida. De esta forma, la representación del sistema para ser empleada en una ANN que ajusta un término de N cuerpos se define:

$$\mathcal{R}' = \mathcal{R} \cdot S. \quad (8.65)$$

Así, cada vez que el sistema tiende a alguna de las asíntotas especificadas por la función S la representación tiende a una constante, independientemente de la geometría de los

fragmentos y de la distancia relativa entre ellos.

Esta solución presenta una ventaja con respecto a la anterior, y es que al introducir la función de cambio en la propia representación molecular, la ANN es capaz de adaptarse a los cambios que esta introduce durante el proceso de entrenamiento, a diferencia del caso anterior, donde la función de cambio entra de forma *ad hoc*.

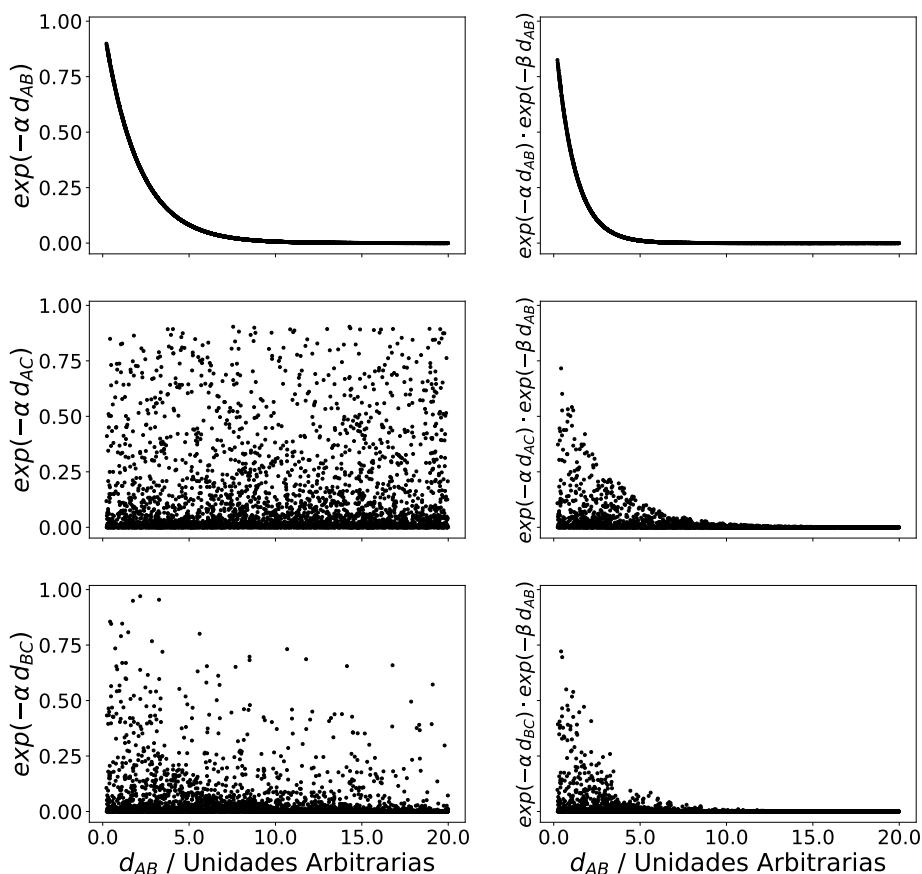


Figura 8.8: Muestra de las representaciones de geometrías moleculares de un sistema ABC. En los paneles de la izquierda, se muestra una representación en la que las distancias se han escalado con una función exponencial. En los paneles de la derecha el efecto de multiplicar las distancias escaladas por una función de cambio que depende de la distancia AB.

En la figura 8.8 se muestra el efecto de multiplicar una representación de geometrías moleculares para un sistema ABC a través de exponenciales negativas de las distancias interatómicas (panel izquierdo) por una función de cambio, que en este caso es también una exponencial negativa de la distancia AB (panel derecho). Se observa que, a medida que la distancia AB aumenta, todas las representaciones tienden a una constante, por lo que se vuelven indistinguibles. De esta forma las predicciones de la ANN en esas regiones

tendrán siempre el mismo valor, que será muy próximo a cero, ya que la energía a ajustar así se preparó.

En ambas soluciones el término de N cuerpos no afecta a las regiones asintóticas por lo que no existe el problema de términos cruzados entre fragmentos no interaccionantes.

8.3.3. Ajuste del término de seis cuerpos

El término de seis cuerpos de esta superficie (8.43) tiene como finalidad mejorar la descripción de la región de interacción a cortas distancias entre los reactivos y productos. Sin embargo, no debería afectar a medida que nos acercamos a las asíntotas del sistema, por lo que se emplea la metodología propuesta en el apartado anterior.

En este ajuste solo se han empleado puntos con una energía *ab initio* inferior a 5 eV. La energía a ajustar se define:

$$E_{ajuste} = (E_{ab\ initio} - V_{diab})S(d_{CO}, d_{CH_1}, d_{CH_2}), \quad (8.66)$$

donde

$$S(d_{CO}, d_{CH_1}, d_{CH_2}) = f_{damp}(d_{CO})f_{damp}(d_{CH_1})f_{damp}(d_{CH_2}), \quad (8.67)$$

con

$$f_{damp}(d) = \begin{cases} 1 & d \leq d_{min} \\ \exp(-\alpha(d - d_{min})) & d > d_{min} \end{cases}, \quad (8.68)$$

en los tres casos, con $\alpha = 1,0$ au y $d_{min} = 15,0$ au⁻¹. Así, cuando el sistema tiende asintóticamente a cualquiera de los posibles canales, la energía a ajustar es 0,0 au, ya que tanto para el canal asintótico de reactivos como para el HCO+H₂O la función $f_{damp}(d_{CO})$ tenderá a cero y para los productos HCOOH+H será una de las funciones, $f_{damp}(d_{CH_1})$ o $f_{damp}(d_{CH_2})$, la que tienda a cero.

La representación de la geometría molecular se obtiene a través de los siguiente pasos:

- Cálculo de todas las distancias interatómicas.
- Escalado exponencial de las distancias (4.54) con el hiperparámetro $\alpha = 0,5$.
- Inclusión de la simetría permutacional en la representación, haciendo uso de los invariantes fundamentales del grupo A₂BCDE, para ser consecuentes con la simetría incluida en el término diabático.
- Estandarización de las distancias en el conjunto de entrenamiento para que la media de las distancias sea 0 y su desviación estándar 1.

Los invariantes fundamentales empleados son:

$$FI(1) = d_{\text{O}^2\text{C}} \quad (8.69)$$

$$FI(2) = d_{\text{O}^1\text{C}} \quad (8.70)$$

$$FI(3) = d_{\text{O}^1\text{O}^2} \quad (8.71)$$

$$FI(4) = d_{\text{H}^3\text{C}} \quad (8.72)$$

$$FI(5) = d_{\text{H}^3\text{O}^1} \quad (8.73)$$

$$FI(6) = d_{\text{H}^3\text{O}^1} \quad (8.74)$$

$$FI(7) = d_{\text{H}^1\text{C}} + d_{\text{H}^2\text{C}} \quad (8.75)$$

$$FI(8) = d_{\text{H}^1\text{O}^2} + d_{\text{H}^2\text{O}^1} \quad (8.76)$$

$$FI(9) = d_{\text{H}^1\text{O}^1} + d_{\text{H}^2\text{O}^1} \quad (8.77)$$

$$FI(10) = d_{\text{H}^1\text{H}^3} + d_{\text{H}^2\text{H}^3} \quad (8.78)$$

$$FI(11) = d_{\text{H}^1\text{H}^2} \quad (8.79)$$

$$FI(12) = d_{\text{H}^1\text{C}}^2 + d_{\text{H}^2\text{C}}^2 \quad (8.80)$$

$$FI(13) = d_{\text{H}^1\text{O}^2}^2 + d_{\text{H}^2\text{O}^1}^2 \quad (8.81)$$

$$FI(14) = d_{\text{H}^1\text{O}^1}^2 + d_{\text{H}^2\text{O}^1}^2 \quad (8.82)$$

$$FI(15) = d_{\text{H}^1\text{H}^3}d_{\text{H}^1\text{C}} + d_{\text{H}^2\text{H}^3}d_{\text{H}^2\text{C}} \quad (8.83)$$

$$FI(16) = d_{\text{H}^1\text{O}^2}^2 + d_{\text{H}^2\text{O}^1}^2 \quad (8.84)$$

$$FI(17) = d_{\text{H}^1\text{O}^1}d_{\text{H}^1\text{O}^2} + d_{\text{H}^2\text{O}^1}d_{\text{H}^2\text{O}^2} \quad (8.85)$$

$$FI(18) = d_{\text{H}^1\text{H}^3}d_{\text{H}^1\text{O}^2} + d_{\text{H}^2\text{H}^3}d_{\text{H}^2\text{O}^2} \quad (8.86)$$

$$FI(19) = d_{\text{H}^1\text{O}^1}^2 + d_{\text{H}^2\text{O}^1}^2 \quad (8.87)$$

$$FI(20) = d_{\text{H}^1\text{H}^3}d_{\text{H}^1\text{O}^1} + d_{\text{H}^2\text{H}^3}d_{\text{H}^2\text{O}^1} \quad (8.88)$$

$$FI(21) = d_{\text{H}^1\text{H}^3}^2 + d_{\text{H}^2\text{H}^3}^2 \quad (8.89)$$

En este ajuste se ha empleado una ANN con estructura 21-80-80-1 y como función de error se vuelve a emplear el error cuadrático medio con peso en los puntos (8.17), al igual que en la superficie v2.

El criterio para seleccionar el peso de un punto depende de dos factores: la proximidad del punto a un estado de transición y la energía del mismo, de forma que el peso de un punto (w) se evalúa:

$$w = w_d \cdot w_E. \quad (8.90)$$

Con respecto a w_d se define un criterio de proximidad a alguno de los estados de transición localizados para este sistema. En particular, para determinar la proximidad entre un punto caracterizado por el vector de distancias \mathbf{d} y un estado de transición \mathbf{d}_{TS} se mide

la distancia euclídea (d_i) entre ellos:

$$d_i = \sqrt{\sum_j^{N_d} [d(j) - d_{TS}(j)]^2} \quad (8.91)$$

donde N_d es el número de distancias interatómicas en el sistema.

Se selecciona la menor de las distancias entre \mathbf{d} y cada uno de los estados de transición localizados

$$d = \min(d_1, d_2, \dots, d_n) \quad (8.92)$$

y se evalúa la función (8.68) sobre esta, con los parámetros $\alpha = 0,5$ au y $d_{min} = 5,0$ au. Finalmente, se escala el valor de w_d

$$w_d = (w_{max} - w_{min})f_{damp}(d) + w_{min}, \quad (8.93)$$

con $w_{max} = 10,0$ y $w_{min} = 1,0$ de forma que el peso del punto oscile entre esos valores máximos y mínimos.

Con respecto a w_E , el objetivo es aumentar el peso de los puntos con una energía más baja frente a aquellos con energías muy altas. En este caso, se define w_E :

$$w_E = f_{damp}(E) \quad (8.94)$$

donde E es la energía *ab initio* del punto que se está evaluando. Los parámetros d_{min} y α son, respectivamente, 0,11 au y 50,0 au⁻¹, de forma que para energías superiores a 3 eV el peso del punto disminuye.

Habiendo preparado las energías de ajuste, la representación de las geometrías moleculares y los pesos de los puntos, se procede a realizar el ajuste de forma idéntica a los anteriores ajustes de funciones ANN.

Los errores de ajuste en esta PES se resumen en la tabla 8.7.

8.3.4. Obtención de puntos de ajuste

En este caso, los objetivos a la hora de generar nuevos puntos para el ajuste son dos: por un lado, poblar el espacio de configuraciones que se abre al incluir un nuevo canal de reacción y, por otro lado, añadir más puntos a lo largo del canal de reacción hacia el HCO+H₂O.

$E < /\text{eV}$	Puntos	V_{diab} / meV	$(V_{diab} + V_{6C}) / \text{meV}$
0,0	87356	369,38	39,18
1,0	218522	411,41	51,98
2,0	245978	469,64	65,79
3,0	261437	523,92	86,45
4,0	269743	564,00	92,05
5,0	274326	584,60	105,60

Tabla 8.7: La primera columna indica la energía máxima de los puntos empleados en esa fila, la segunda columna es el número de puntos sobre los que se ha evaluado el error, la tercera columna es el RMSE empleando únicamente el término diabático y la última columna el RMSE de la superficie global, empleando el término diabático y el de seis cuerpos.

Canal de reacción $\text{HCOOH}+\text{H}$

En un primer momento, la información de que se dispone sobre este canal de reacción consta de los puntos críticos, estados de transición y mínimos, así como los caminos que los conectan. Sobre cada uno de los puntos a lo largo del camino se pueden generar desplazamientos de los modos normales, a través de los cuales se obtiene información de las proximidades del punto.

El proceso de ajuste incluye los siguientes pasos:

1. En primer lugar se realiza un ajuste de la superficie, en el que se incluya el nuevo canal de reacción, a pesar de que por el momento será muy deficiente.
2. Sobre el ajuste de la superficie se calculan los caminos de reacción y, nuevamente, desplazamientos de los modos normales sobre el camino.
3. De igual forma, dada una superficie, se puede obtener información de regiones más alejadas de los caminos de reacción a través de trayectorias clásicas o de RPMD.
4. La energía de estos puntos se evalúa *ab initio* y se añade al repositorio de puntos para realizar el siguiente ajuste.

Este proceso se repite iterativamente hasta alcanzar un volumen de puntos comparable al del canal de reacción hacia $\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$.

Para aumentar la cantidad de puntos en ambos canales de reacción se han empleado trayectorias RPMD, empezando desde los distintos estados de transición localizados y dejando que se propaguen en ambos sentidos del camino. La ventaja del empleo de trayectorias RPMD es el hecho de que haya un número de réplicas del sistema relativamente grande, lo que permite cubrir eficientemente el espacio de configuraciones a lo largo del camino de reacción.

Durante el proceso de generación de puntos hay que evitar perder tiempo de cálculo evaluando energías de puntos que pudiesen estar repetidos o muy próximos entre sí. Por otro lado, algunos de los puntos que se obtienen es previsible que tengan una energía *ab initio* muy alta, por lo que no serían empleados para el ajuste; de ahí la importancia de realizar una criba de estos puntos antes de calcular su energía.

Para ello se establecen dos criterios, uno de proximidad entre un nuevo punto con el resto de puntos en el repositorio y otro de energía.

La proximidad entre dos puntos se evalúa de forma similar a la presentada por B. Jiang y H. Guo [93]. Para determinar la proximidad entre los puntos j y k , el nuevo punto y uno de los puntos del repositorio, respectivamente, se generan sus vectores de distancias \mathbf{d} , donde cada uno de los elementos es una distancia interatómica, y se calcula la distancia euclídea entre ellos.

$$d_{jk} = \sqrt{\sum_i^{N_d} (\mathbf{d}_j(i) - \mathbf{d}_k(i))^2}, \quad (8.95)$$

donde N_d es el número total de distancias interatómicas en el sistema. Así, dado un nuevo punto j , se evalúa la distancia al resto de puntos de que se dispone y supera el criterio de distancia si $d > 0,1 \text{ \AA}$ para todos ellos.

La ventaja de emplear distancias frente a las coordenadas cartesianas es que las primeras son invariantes ante operaciones de rotación y traslación.

Con respecto al criterio en energía, recordemos que la superficie que se está describiendo consta de dos términos, una matriz diabática y el término de seis cuerpos. En el momento en que se generan puntos, el término de la matriz diabática está suficientemente desarrollado, ya que al construirse a través de potenciales de fragmentos e interacciones, el volumen de información requerido es mucho menor. Así, se puede evaluar la energía del nuevo punto sobre este potencial y en caso de que su energía sea inferior a 10 eV el punto es aceptado para su cálculo *ab initio*. A pesar de que solo se han empleado puntos hasta 5 eV, se establece un criterio de energía suficientemente alto como para incluir puntos que pudiesen estar especialmente mal descritos por la matriz diabática.

Si un punto supera ambos criterios, este es calculado *ab initio* y añadido al repositorio de puntos.

8.4. Conclusiones

A continuación se resumen las conclusiones más importantes de este capítulo.

1. Se han presentado tres ajustes de la superficie de energía potencial para el proceso entre el H_2CO y el OH , los dos primeros contemplando únicamente el canal de productos $\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$ y el tercero incluyendo además el canal de productos $\text{HCOOH}+\text{H}$.
2. La superficie v1 se expresa a través de una matriz diabática a la que se suma un término corrector construido como un término de seis cuerpos de la expansión multicuerpo. Esta forma es capaz de describir satisfactoriamente cada uno de los canales asintóticos, incluyendo el término de interacción a largas distancias entre los reactivos. Para el ajuste del término corrector se emplea una modificación para términos de seis cuerpos del método desarrollado por A. Aguado *et al.* [51]. Puesto que en este método hay un gran número de parámetros lineales, frente a no lineales, el grado de los polinomios que hay que incluir es muy alto y, en la práctica, es necesario hacer una selección de las funciones empleadas en el ajuste. Un criterio para seleccionar las funciones a emplear se puede establecer evaluando cada una de estas en los puntos de ajuste y eligiendo aquellas que toman un valor mayor.
3. La superficie v2 es un intento de emplear una única función ANN para la descripción completa del sistema, a la que hay que añadir el potencial de interacción a largas distancias. A través de la definición de una coordenada de reacción es posible localizar el efecto de este último término en el canal de reactivos y a largas distancias. A través de la representación de la geometría molecular se puede imponer a la red neuronal artificial un comportamiento constante con la distancia y orientación relativa de los reactivos en la región asintótica.
4. Se ha encontrado que el empleo de una única función ANN no es posible en los casos en los que es necesario describir canales asintóticos, por la existencia de términos que conectan siempre los fragmentos, generando interacciones espurias entre ellos. Este tipo de interacciones pueden tener mucha relevancia especialmente cuando la energía de colisión entre los reactivos es muy baja. Por este motivo, la superficie v2 no será empleada en el estudio dinámico de esta reacción.
5. La superficie v3 retoma las ideas seguidas para la superficie v1, empleando una matriz diabática cuya descripción se mejora con la adición de un término de seis cuerpos. En este potencial se ha incluido la descripción del canal de reacción hacia la formación de $\text{HCOOH}+\text{H}$. En esta versión, los potenciales de los fragmentos, así como el término de seis cuerpos, se ajustan a través de funciones ANN.
6. Se han propuesto dos metodologías para el empleo de funciones ANN en ajustes de términos de N cuerpos, de forma que se pueda controlar el efecto de estas en

los canales asintóticos. La primera de ellas pasa por la definición de una función de cambio que sea capaz de discriminar cuándo el sistema tiende a una asíntota. La segunda trabaja directamente sobre la representación de la geometría molecular que recibe la función ANN, haciendo que tienda a una constante a medida que el sistema se aproxima a un canal asintótico.

Capítulo 9

Resultados en la PES

En este capítulo se mostrará una comparativa de los resultados obtenidos sobre las distintas PES que se presentan en el trabajo. En particular, se comparan los puntos estacionarios en cada una de las superficies con los calculados *ab initio*. Se presentan distintos cortes de las superficies, caminos de mínima energía entre los mínimos y la representación de los modos normales en cada una. Esta información será útil, además de para valorar la bondad de cada superficie, para lograr una mejor comprensión de los resultados dinámicos que se presentarán en el siguiente capítulo.

9.1. Puntos estacionarios

En primer lugar, se comparan los puntos estacionarios de cada una de las PES con las geometrías obtenidas *ab initio*, así como la bondad de la energía en esos puntos.

Para ello, se comparan las matrices Z de las distintas estructuras, que vienen dadas de la siguiente forma:

C						
O ₁	C	d_{CO_1}				
H ₁	C	d_{CH_1}	O ₁	$\phi_{H_1CO_1}$		
H ₂	C	d_{CH_2}	O ₁	$\phi_{H_2CO_1}$	H ₁	$\tau_{H_2CO_1H_1}$
O ₂	C	d_{CO_2}	O ₁	$\phi_{O_2CO_1}$	H ₁	$\tau_{O_2CO_1H_1}$
H ₃	O ₂	$d_{H_3O_2}$	C	$\phi_{H_3O_2C}$	O ₁	$\tau_{H_3O_2CO_1}$

Tabla 9.1: Modelo de la matriz Z empleada para comparar geometrías de los puntos estacionarios. Con las distancias medidas en Å y los ángulos en grados.

A continuación se presentan en forma de tablas las distancias y ángulos de 9.1 en cada superficie, así como la energía de punto:

En el caso de las superficies v1 y v2 solo se comparan los puntos estacionarios del

	Ab inicio	PES (v1)	PES (v2)	PES (v3)
d_{CO_1}	1,21	-	1,21	1,21
d_{CH_1}	1,10	-	1,10	1,10
$\phi_{H_1CO_1}$	121,14	-	121,74	122,04
d_{CH_2}	1,10	-	1,10	1,10
$\phi_{H_2CO_1}$	121,33	-	120,71	120,45
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	0,00	-	0,00	0,00
d_{CO_2}	3,31	-	3,35	3,18
$\phi_{O_2CO_1}$	59,03	-	58,40	62,78
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	0,00	-	0,00	0,00
$d_{H_3O_2}$	0,98	-	0,98	0,98
$\phi_{H_3O_2C}$	34,98	-	32,30	39,51
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	180,00	-	-180,00	-180,00
Energía/meV	-235,8	-	-229,4	-231,4

Tabla 9.2: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría RC1. La superficie v1 no presenta este punto estacionario.

	Ab inicio	PES (v1)	PES (v2)	PES (v3)
d_{CO_1}	1,21	1,22	1,21	1,21
d_{CH_1}	1,10	1,11	1,10	1,10
$\phi_{H_1CO_1}$	121,45	122,18	121,36	121,41
d_{CH_2}	1,10	1,11	1,10	1,10
$\phi_{H_2CO_1}$	121,45	122,18	121,36	121,41
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
d_{CO_2}	4,18	4,23	4,19	4,19
$\phi_{O_2CO_1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	90,02	90,02	91,99	90,16
$d_{H_3O_2}$	0,97	0,97	0,97	0,97
$\phi_{H_3O_2C}$	0,00	0,00	0,00	0,00
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	0,03	0,00	0,15	0,00
Energía/meV	-193,3	-225,3	-196,1	-191,0

Tabla 9.3: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría RC2.

	Ab initio	PES (v1)	PES (v2)	PES (v3)
d_{CO_1}	1,21	1,21	1,21	1,21
d_{CH_1}	1,10	1,10	1,10	1,10
$\phi_{H_1CO_1}$	122,00	121,11	121,53	121,74
d_{CH_2}	1,10	1,10	1,10	1,10
$\phi_{H_2CO_1}$	122,00	121,11	121,53	121,74
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
d_{CO_2}	3,13	3,74	3,23	3,45
$\phi_{O_2CO_1}$	180,00	180,00	180,00	180,00
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
$d_{H_3O_2}$	0,97	0,97	0,97	0,97
$\phi_{H_3O_2C}$	180,00	180,00	180,00	180,00
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	0,00	0,00	0,00	0,00
Energía/meV	-74,1	-32,2	-71,8	-75,2

Tabla 9.4: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría RC3.

	Ab initio	PES (v1)	PES (v2)	PES (v3)
d_{CO_1}	1,20	1,19	1,20	1,20
d_{CH_1}	1,10	1,10	1,10	1,10
$\phi_{H_1CO_1}$	123,32	124,24	123,50	123,24
d_{CH_2}	1,15	1,17	1,16	1,16
$\phi_{H_2CO_1}$	122,08	121,97	121,71	121,33
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	0,04	0,00	0,00	0,00
d_{CO_2}	2,65	2,63	2,65	2,62
$\phi_{O_2CO_1}$	116,18	116,49	114,32	113,98
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	0,41	0,00	0,00	0,00
$d_{H_3O_2}$	0,97	0,97	0,97	0,97
$\phi_{H_3O_2C}$	89,93	91,94	87,37	84,97
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	179,30	180,00	180,00	180,00
Energía/meV	27,1	26,3	26,9	22,0

Tabla 9.5: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría TS1.

	Ab initio	PES (v3)
d_{CO_1}	1,25	1,25
d_{CH_1}	1,10	1,09
$\phi_{H_1CO_1}$	120,60	120,94
d_{CH_2}	1,10	1,10
$\phi_{H_2CO_1}$	120,69	120,67
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	-16,74	-15,49
d_{CO_2}	1,88	1,88
$\phi_{O_2CO_1}$	90,67	88,15
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	84,26	83,68
$d_{H_3O_2}$	0,97	0,97
$\phi_{H_3O_2C}$	100,24	99,78
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	140,07	139,06
Energía/meV	141,4	137,5

Tabla 9.6: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría TS2.

	Ab initio	PES (v3)
d_{CO_1}	1,23	1,23
d_{CH_1}	1,10	1,09
$\phi_{H_1CO_1}$	123,80	124,34
d_{CH_2}	1,59	1,56
$\phi_{H_2CO_1}$	96,89	95,10
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	-87,81	-86,02
d_{CO_2}	1,36	1,35
$\phi_{O_2CO_1}$	123,47	123,01
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	21,51	22,49
$d_{H_3O_2}$	0,97	0,97
$\phi_{H_3O_2C}$	106,44	105,97
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	170,16	168,14
Energía/meV	-393,4	-397,7

Tabla 9.7: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría TS3.

	Ab initio	PES (v3)
d_{CO_1}	1,34	1,33
d_{CH_1}	1,11	1,11
$\phi_{H_1CO_1}$	105,99	105,88
d_{CH_2}	1,10	1,11
$\phi_{H_2CO_1}$	108,35	108,07
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	-65,60	-66,22
d_{CO_2}	1,41	1,40
$\phi_{O_2CO_1}$	112,83	112,95
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	58,36	58,59
$d_{H_3O_2}$	0,96	0,96
$\phi_{H_3O_2C}$	108,79	109,12
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	24,97	22,75
Energía/meV	-989,6	-989,6

Tabla 9.8: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría TS4.

	Ab initio	PES (v3)
d_{CO_1}	1,22	1,22
d_{CH_1}	1,10	1,10
$\phi_{H_1CO_1}$	122,64	122,61
d_{CH_2}	1,60	1,58
$\phi_{H_2CO_1}$	96,68	95,93
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	-87,73	-88,90
d_{CO_2}	1,37	1,36
$\phi_{O_2CO_1}$	120,65	120,97
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	20,79	20,44
$d_{H_3O_2}$	0,96	0,96
$\phi_{H_3O_2C}$	108,93	108,58
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	-4,97	-4,51
Energía/meV	-219,9	-219,7

Tabla 9.9: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría TS5.

	Ab initio	PES (v1)*	PES (v2)	PES (v3)
d_{CO_1}	1,18	1,18	1,18	1,18
d_{CH_1}	1,12	1,12	1,11	1,12
$\phi_{H_1CO_1}$	125,10	125,31	125,27	126,17
d_{CH_2}	4,09	4,11	2,69	2,65
$\phi_{H_2CO_1}$	125,12	121,67	101,19	163,66
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	179,88	-180,00	90,75	0,00
d_{CO_2}	3,37	3,41	2,93	2,95
$\phi_{O_2CO_1}$	134,81	131,75	110,00	177,47
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	179,69	-180,00	108,25	180,00
$d_{H_3O_2}$	0,96	0,96	0,96	0,97
$\phi_{H_3O_2C}$	121,27	124,44	170,60	168,05
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	1,31	0,02	142,44	0,00
Energía/meV	-1420,0	-1455,0	-1428,6	-1464,3

Tabla 9.10: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría PC1.

* Evaluado sobre V^{diab} .

	Ab initio	PES (v3)
d_{CO_1}	1,20	1,20
d_{CH_1}	1,09	1,09
$\phi_{H_1CO_1}$	125,09	126,14
d_{CH_2}	3,40	3,98
$\phi_{H_2CO_1}$	70,02	77,12
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	-169,37	0,00
d_{CO_2}	1,34	1,35
$\phi_{O_2CO_1}$	124,90	124,32
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	0,11	0,00
$d_{H_3O_2}$	0,97	0,97
$\phi_{H_3O_2C}$	106,67	105,82
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	179,99	180,00
Energía/meV	-857,2	-884,6

Tabla 9.11: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría PC2.

	Ab initio	PES (v3)
d_{CO_1}	1,19	1,19
d_{CH_1}	1,10	1,10
$\phi_{H_1CO_1}$	123,96	124,40
d_{CH_2}	3,35	3,23
$\phi_{H_2CO_1}$	69,61	65,16
$\tau_{H_2CO_1H_1}$	-177,64	-0,01
d_{CO_2}	1,35	1,36
$\phi_{O_2CO_1}$	122,33	122,55
$\tau_{O_2CO_1H_1}$	-0,01	0,00
$d_{H_3O_2}$	0,96	0,97
$\phi_{H_3O_2C}$	109,02	107,02
$\tau_{H_3O_2CO_1}$	0,04	0,00
Energía/meV	-675,3	-708,8

Tabla 9.12: Parámetros de la matriz Z 9.1 de la geometría PC3.

camino hacia la formación de $HCO+H_2O$, ya que no están incluidos los caminos hacia el ácido fórmico. En todos los casos encontramos un muy buen acuerdo tanto en las geometrías como en las energías. La diferencia más grande entre las geometrías se encuentra en el complejo de productos PC1.

En el caso de la superficie v1, el mínimo de la geometría $HCO \cdots H_2O$ se ha buscado empleando únicamente el término V_{diab} , ya que V_{6C} introduce alguna inestabilidad en esa región. En cualquier caso, esto no supone mayores problemas durante la dinámica de la reacción, ya que, debido a la exotermicidad de la reacción, la energía cinética entre los productos es tan alta que rápidamente se alejan.

9.2. Cortes de las PES

En este apartado se muestran cortes de las distintas superficies de energía potencial que se presentan en este trabajo. Para facilitar la discusión de las geometrías del sistema, se utilizará la referencia de la figura 9.1.

Para el proceso reactivo hacia la formación de HCO y H_2O todos los puntos estacionarios se encuentran en el plano para $\phi = 0^\circ$, según 9.1, por lo que centraremos la atención en este para el canal de reactivos en las distintas superficies. En primer lugar, se compara la energía *ab initio* con las distintas superficies para $\phi = 0^\circ$ al variar R y θ . En todos los casos, el formaldehído y OH se encuentran en su geometría de equilibrio y este último es colineal a \vec{R} tomando las dos posibles orientaciones del OH . Los resultados se muestran en la figura 9.2.

Se puede repetir el proceso para conseguir una mayor información de la interacción entre los reactivos para $\phi = 90^\circ$, como se muestra en la figura 9.3.

Cualitativamente encontramos que todas las superficies reproducen las características

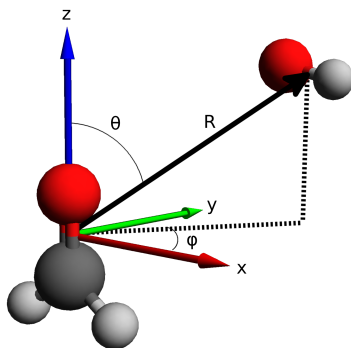


Figura 9.1: Representación esquemática del sistema de referencia empleado para caracterizar los cortes de la superficie de energía potencial.

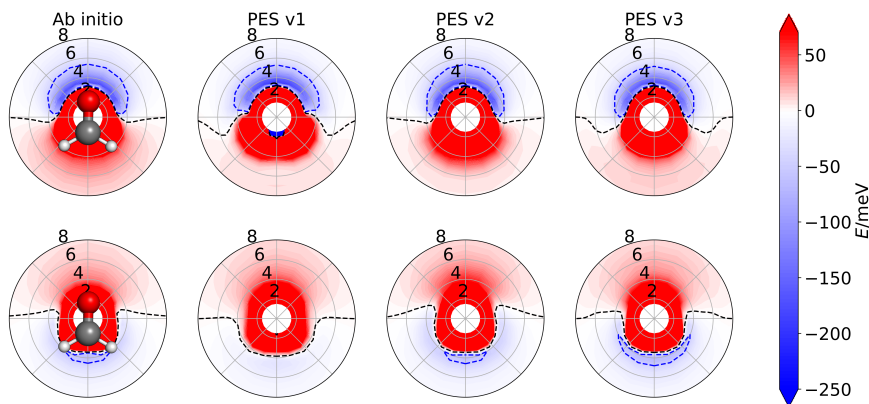


Figura 9.2: Representación de la energía del sistema $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$ para un barrido de $R/\text{Å}$ y $\theta/^\circ$ a $\phi = 0^\circ$. En el panel superior el hidrógeno del OH está siempre enfrentado al H_2CO , mientras que en panel inferior es el oxígeno el que lo hace. Tanto el H_2CO como OH se encuentran en su geometría de equilibrio. La isolínea negra está a una energía de 0,0 meV y la azul a $-50,0$ meV.

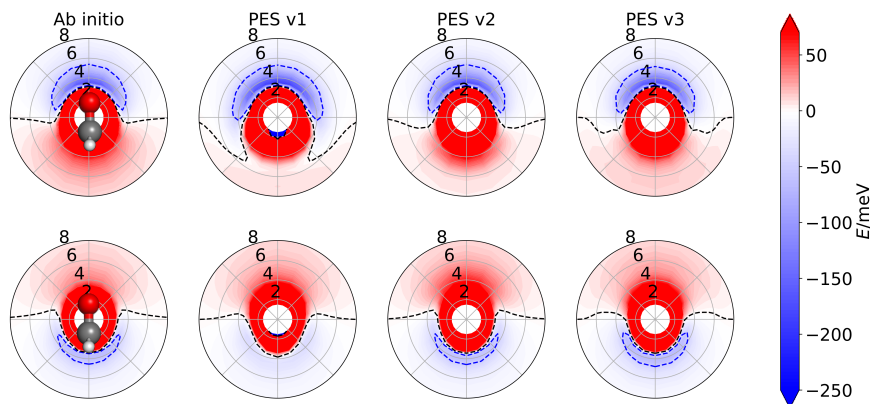


Figura 9.3: Representación de la energía del sistema $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$ para un barrido de $R/\text{\AA}$ y $\theta/^\circ$ a $\phi = 90^\circ$. En el panel superior el hidrógeno del OH está siempre enfrentado al H_2CO , mientras que en panel inferior es el oxígeno el que lo hace. Tanto el H_2CO como OH se encuentran en su geometría de equilibrio. La isolínea negra está a una energía de $0,0$ meV y la azul a $-50,0$ meV.

más importantes encontradas *ab initio*, como las estructuras de pozos y regiones repulsivas. En todos los casos la mayor disparidad se encuentra para la isolínea de $0,0$ meV, una región crítica en la que la superficie cambia su comportamiento entre repulsivo y atractivo. Estas diferencias se explican por el cambio del término de interacción entre los reactivos que pasa de una interacción puramente dipolar a largas distancias, cuya contribución es nula cuando los vectores \vec{CO} del H_2CO y \vec{OH} son perpendiculares, a un término de interacción de cortas distancias algo más complejo y no nulo en estas configuraciones. Por otro lado, en el caso de la PES v3 hay que considerar también el hecho de que el término de seis cuerpos cuenta a su vez con una función de cambio que restringe el rango de aplicación de la corrección.

Es interesante también estudiar el plano de mínima energía alrededor del H_2CO , para lo cual se emplean representaciones equivalentes a las de 9.2, 9.3 sin fijar la orientación del OH. En este caso, para cada punto R, θ del plano $\phi = \alpha$, se toma la orientación del OH que da lugar a una energía menor en el punto.

En la figura 9.4 se identifican estructuras próximas a los puntos estacionarios encontrados en el canal de reactivos para cada superficie. Para la superficie v1 encontramos la región de mínima energía próxima al oxígeno del H_2CO , mientras que en las superficies v2 y v3 los pozos más profundos se encuentran en los laterales, lo que supone una mejora en la descripción energética de estas superficies frente a la v1, ya que estas regiones coinciden con el pozo más profundo encontrado *ab initio*, el RC1. De igual forma, aunque las tres superficies presentan el mínimo RC3, en la primera versión de las superficies, este no es

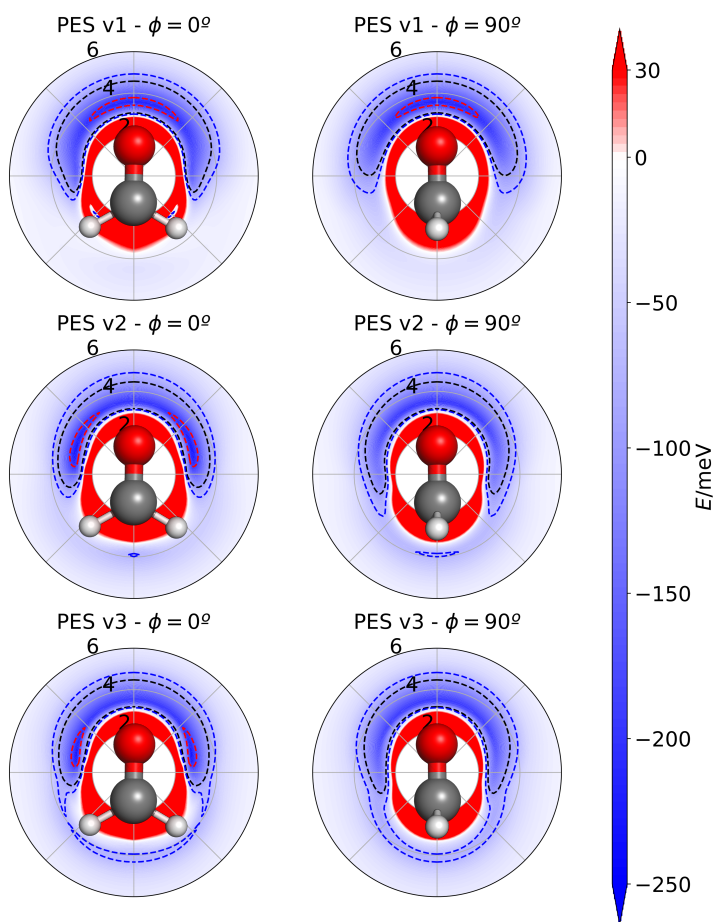


Figura 9.4: Representación de los planos de mínima energía $\phi = 0, 90^\circ$ para cada una de las tres superficies, con barridos de R, θ y tomando la orientación del OH que da lugar a una energía menor en el punto. La isolíneas roja, negra y azul se encuentran a energías de $-200,0, -100,0$ y $-70,0$ meV respectivamente.

suficientemente profundo.

Esta situación se ve mejorada de nuevo en las dos últimas versiones de la superficie. Sí encontramos una diferencia cualitativa en las versiones v2 y v3, en el sentido de que sobre la superficie v3 el camino que tiene que recorrer el OH para pasar del mínimo RC1 al RC3 es mucho más favorable energéticamente que para la superficie v2, lo que desde luego tiene implicaciones dinámicas, previsiblemente a bajas temperaturas. En la superficie v3 el OH tiene mayor libertad para desplazarse en torno al H_2CO , mientras que en la superficie v2 el movimiento está más restringido en torno al enlace CO del H_2CO .

De igual forma se puede comprobar la bondad de las interacciones a largas distancias en la figura 9.5, donde se representa la interacción entre los reactivos a medida que el OH se aproxima al formaldehído, enfrentando el hidrógeno del OH en los paneles superiores y el oxígeno en los inferiores. En este caso no encontramos diferencias entre las superficies ya que tanto el H_2CO como el OH se encuentran en sus geometría de equilibrio.

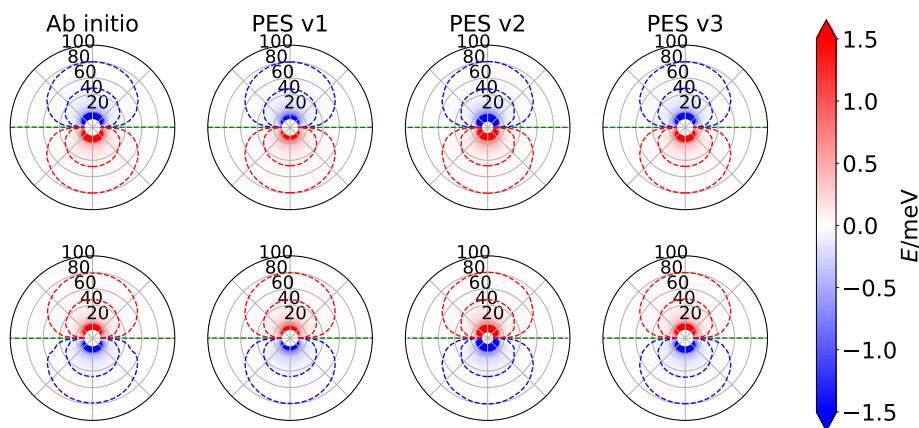


Figura 9.5: Representación de la interacción de largas distancias entre el H_2CO y el OH en sus geometrías de equilibrio para los potenciales con los resultados obtenidos *ab initio*. En ambos casos el acercamiento del OH se produce en el plano del formaldehído, siendo en los paneles superiores el hidrógeno del OH el que se enfrenta siempre al H_2CO en en los inferiores el oxígeno. La línea verde representa el cero de energía, las líneas rojas, valores positivos de la energía de interacción, en particular 5×10^{-2} y 1×10^{-2} meV y en azul los valores negativos, en particular -5×10^{-2} y -1×10^{-2} meV. Las distancias R se presentan en Å.

9.3. Caminos de mínima energía

A continuación se presentan los caminos de mínima energía encontrados para cada una de las superficies presentadas en este trabajo comparados con los caminos calculados *ab initio*.

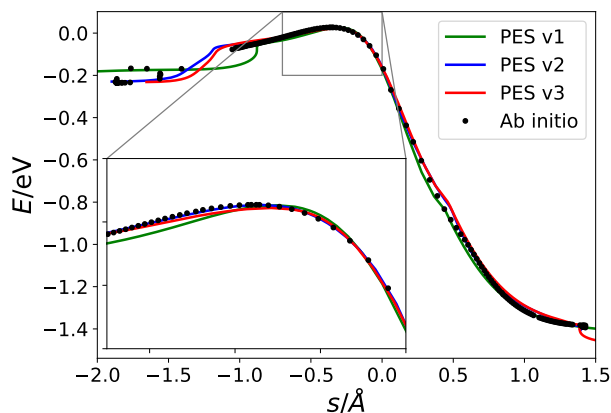


Figura 9.6: Representación del camino de mínima energía encontrado *ab initio* desde el mínimo RC1 al PC1 pasando por el estado de transición TS1, comparado con los caminos encontrados para las superficies. La coordenada de reacción se define a través de la expresión (9.1).

En la figura 9.6 se muestra el camino de mínima energía desde el mínimo de reactivos RC1 al mínimo de productos PC1 pasando por el estado de transición TS1, y se compara con los caminos de mínima energía encontrados en cada una de las superficies. La coordenada de reacción (s) para el proceso reactivo hacia la formación de $\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$ empleada en esta figura se define

$$s = \min(d_{CH\{a\}} - d_{OH\{a\}}, d_{CH\{b\}} - d_{OH\{b\}}), \quad (9.1)$$

empleando como única información las distancias de los enlaces que se forman y se rompen a lo largo del proceso reactivo.

En todos los casos encontramos una buena comparación de los caminos con los resultados *ab initio*. La diferencia más evidente aparece para la superficie v1, donde el sistema se dirige al mínimo RC2, puesto que el mínimo RC1 no existe, lo que se evidencia en las diferencias con el resto de caminos. Salvada esa diferencia, todos los caminos para el proceso reactivo hacia la formación de $\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$ son comparativamente idénticos.

En las figuras 9.7, 9.8, 9.9 se muestran los caminos de mínima energía entre los distintos mínimos locales de la superficie que conducen a la formación de $\text{HCOOH}+\text{H}$. Para facilitar la representación, la coordenada de reacción se define en este caso

$$s^j = \sqrt{\sum_i^{3N} (x_i^j - x_i^{j-1})^2}, \quad (9.2)$$

donde N es el número de átomos, x_i es cada una de las coordenadas x,y,z de cada uno de los átomos. De esta forma, la coordenada s mide la distancia en coordenadas cartesianas entre dos puntos consecutivos.

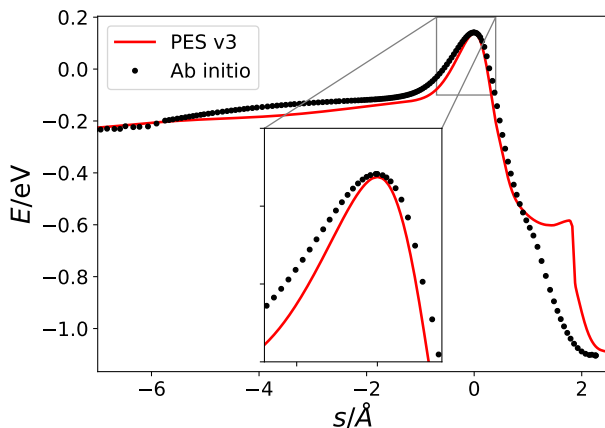


Figura 9.7: Representación del camino de mínima energía encontrado *ab initio* desde el mínimo RC1 al RC4 pasando por el estado de transición TS2, comparado con los caminos encontrados para las superficies. La coordenada de reacción se define a través de la expresión (9.2).

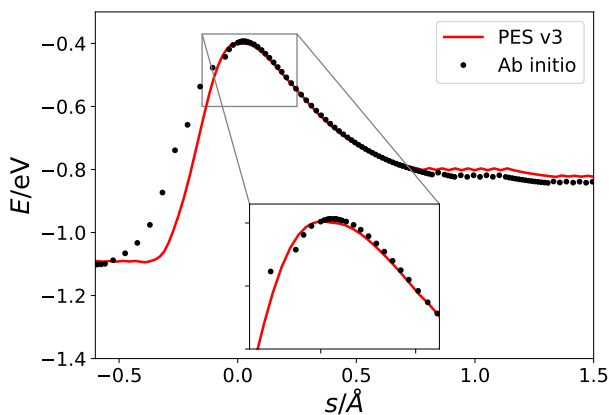


Figura 9.8: Representación del camino de mínima energía encontrado *ab initio* desde el mínimo RC4 al PC2 pasando por el estado de transición TS3, comparado con los caminos encontrados para las superficies. La coordenada de reacción se define a través de la expresión (9.2).

La diferencia más grande se encuentra en el camino entre los mínimos RC1 y RC4 9.7, donde aparece un segundo estado de transición que no aparece en el camino *ab initio*. El resto de caminos presentan una similitud muy alta con los caminos calculados a nivel *ab initio*.

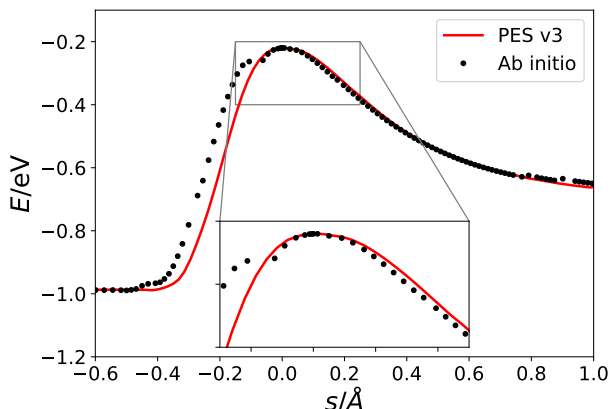


Figura 9.9: Representación del camino de mínima energía encontrado *ab initio* desde el mínimo RC5 al PC3 pasando por el estado de transición TS5, comparado con los caminos encontrados para las superficies. La coordenada de reacción se define a través de la expresión (9.2).

9.4. Modos normales en el estado de transición

Una forma de comprobar la bondad de las zonas más próximas al estado de transición es utilizar los modos normales en este punto. A continuación, se presentan las energías del sistema para los movimientos a lo largo de los modos normales de cada estado de transición para cada una de las superficies.

Se observa que el movimiento asociado a la frecuencia más baja en el TS1 tiene una amplitud muy grande en la superficie PES v1 en comparación a la obtenida en la superficie PES v3. Este movimiento está asociado a la transición del mínimo RC1 hacia el TS1, que a su vez es un paso muy importante en el proceso reactivo hacia la formación de $\text{HCO}+\text{H}_2\text{O}$. Esto implicaría, *a priori*, una mayor reactividad para este canal en la primera superficie.

Se observa que la superficie v3 describe mejor los movimientos de alta frecuencia, mientras que la v1 es mejor describiendo los movimientos de baja frecuencia. Los modos normales de alta frecuencia se pueden asociar directamente a movimientos de los fragmentos individuales, mientras que los de baja frecuencia se asocian a movimientos conjuntos del H_2CO y el OH. Esto se puede explicar por la mejora de las superficies de los fragmentos individuales en la versión v3. Sin embargo, puede que sean precisamente los movimientos asociados a modos normales de baja frecuencia los que desempeñen un papel fundamental a la hora de describir correctamente la dinámica del sistema, y por tanto en los que más énfasis debería ponerse para dar una descripción adecuada.

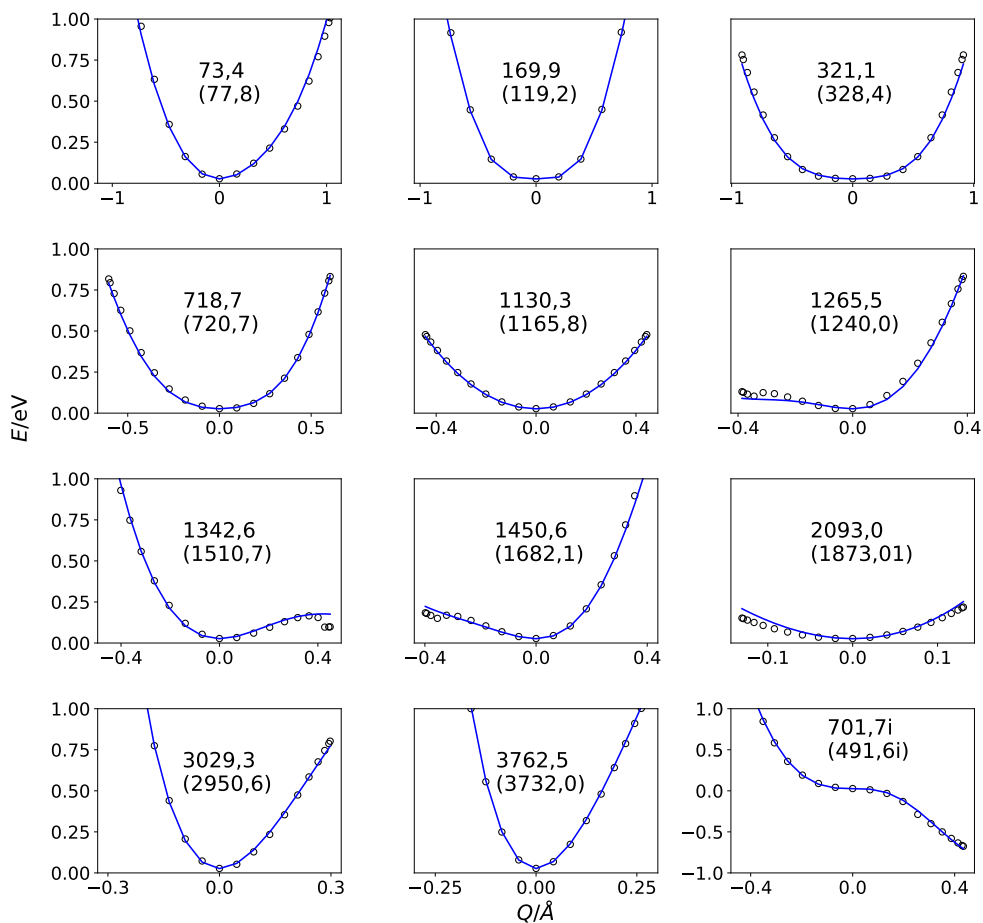


Figura 9.10: Modos normales en el estado de transición TS1 sobre la superficie v_1 , en función de cada coordenada normal Q . En cada panel se encuentra la frecuencia armónica del modo normal que se representa y entre paréntesis la frecuencia correspondiente encontrada en el estado de transición *ab initio* en cm^{-1} . Los puntos son las energías *ab initio* y la línea continua azul la energía evaluada sobre la superficie.

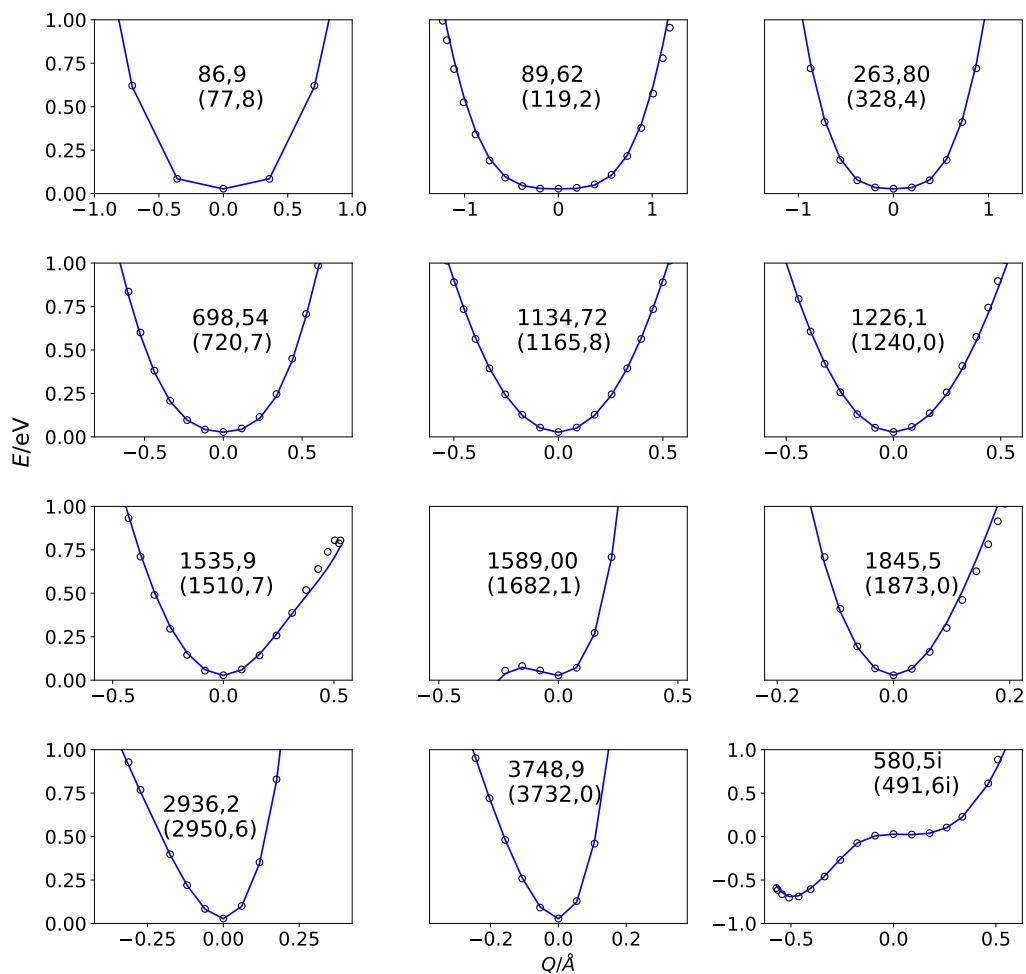


Figura 9.11: Modos normales en el estado de transición TS1 sobre la superficie v_2 , en función de cada coordenada normal Q . En cada panel se encuentra la frecuencia armónica del modo normal que se representa y entre paréntesis la frecuencia correspondiente encontrada en el estado de transición *ab initio* en cm^{-1} . Los puntos son las energías *ab initio* y la línea continua azul la energía evaluada sobre la superficie.

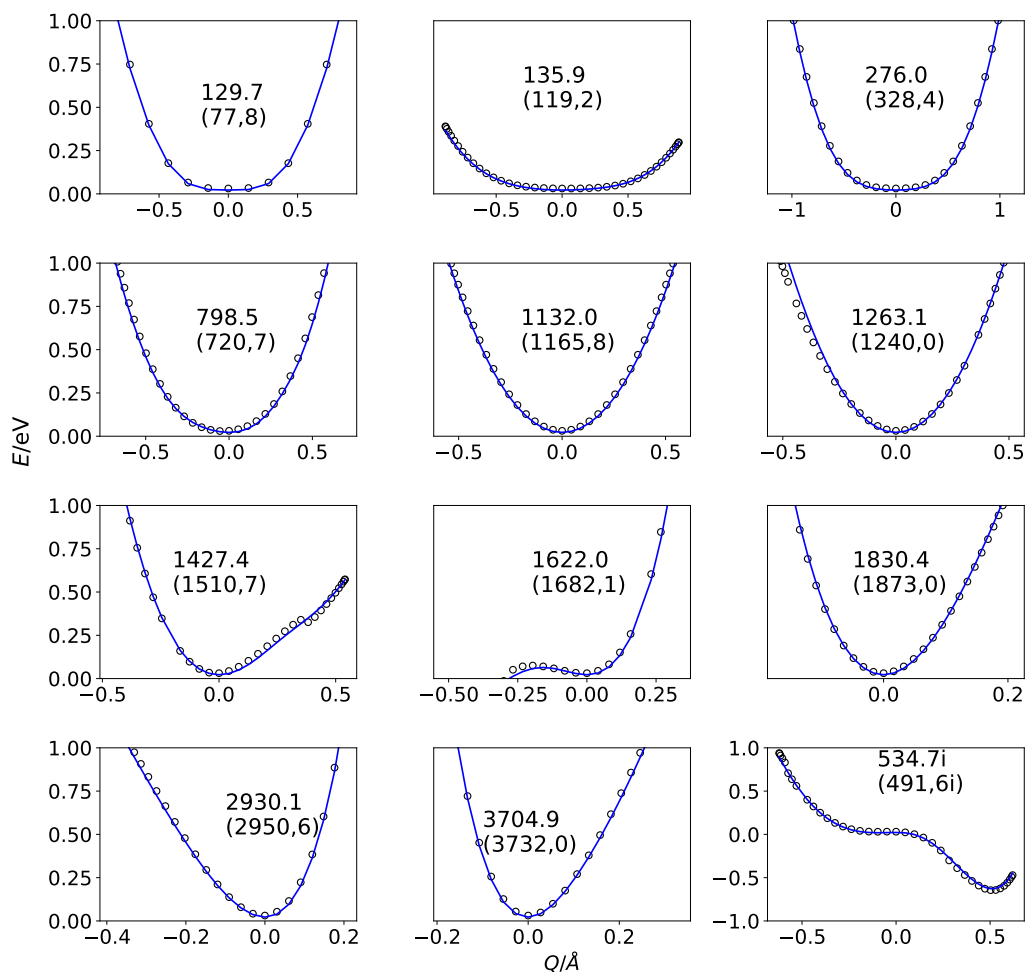


Figura 9.12: Modos normales en el estado de transición TS1 sobre la superficie v_3 , en función de cada coordenada normal Q . En cada panel se encuentra la frecuencia armónica del modo normal que se representa y entre paréntesis la frecuencia correspondiente encontrada en el estado de transición *ab initio* en cm^{-1} . Los puntos son las energías *ab initio* y la línea continua azul la energía evaluada sobre la superficie.

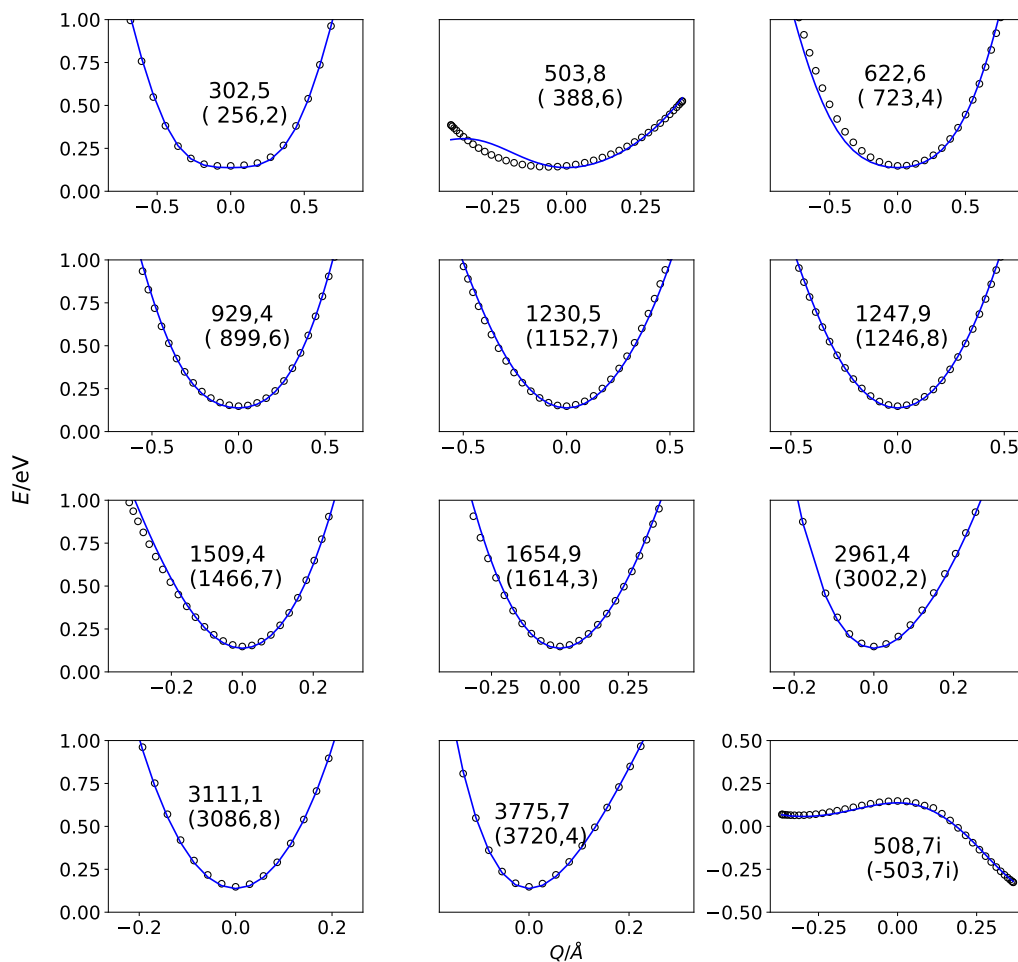


Figura 9.13: Modos normales en el estado de transición TS2 sobre la superficie v_3 , en función de cada coordenada normal Q . En cada panel se encuentra la frecuencia armónica del modo normal que se representa y entre paréntesis la frecuencia correspondiente encontrada en el estado de transición *ab initio* en cm^{-1} . Los puntos son las energías *ab initio* y la línea continua azul la energía evaluada sobre la superficie.

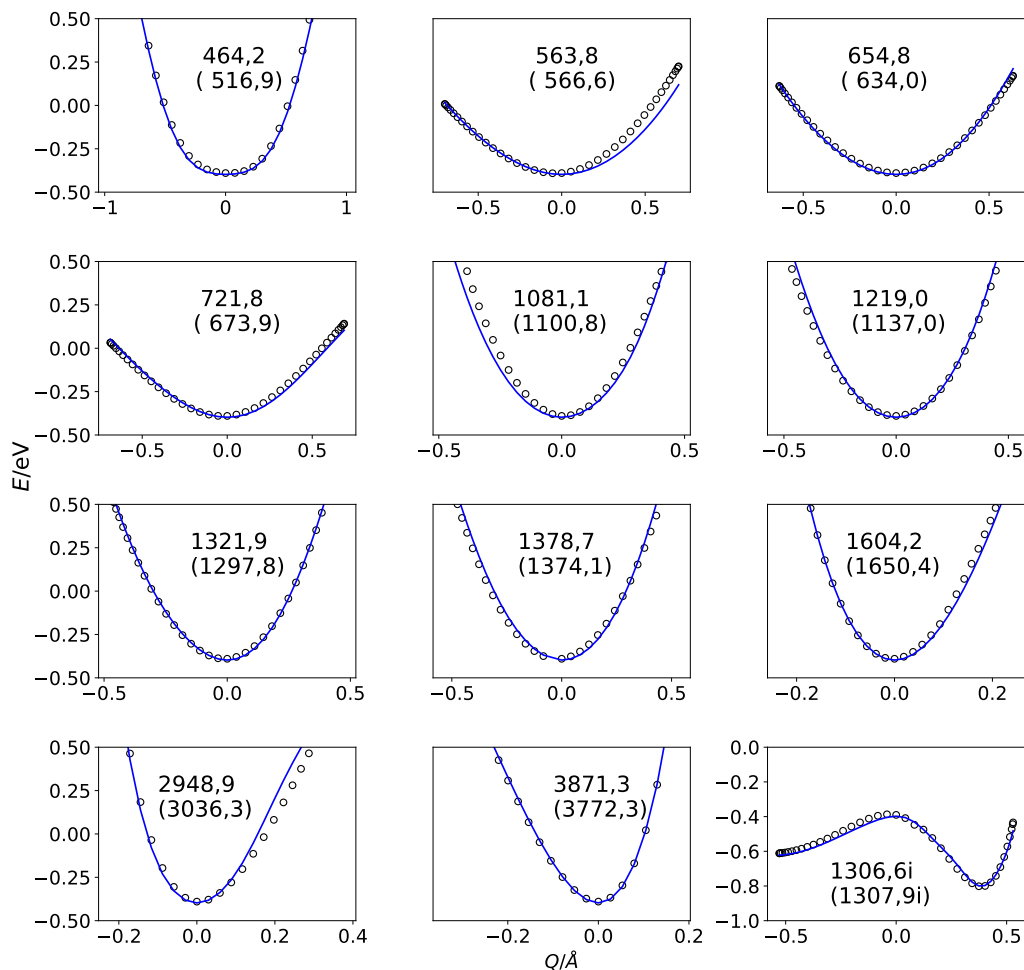


Figura 9.14: Modos normales en el estado de transición TS3 sobre la superficie v3, en función de cada coordenada normal Q . En cada panel se encuentra la frecuencia armónica del modo normal que se representa y entre paréntesis la frecuencia correspondiente encontrada en el estado de transición *ab initio* en cm^{-1} . Los puntos son las energías *ab initio* y la línea continua azul la energía evaluada sobre la superficie.

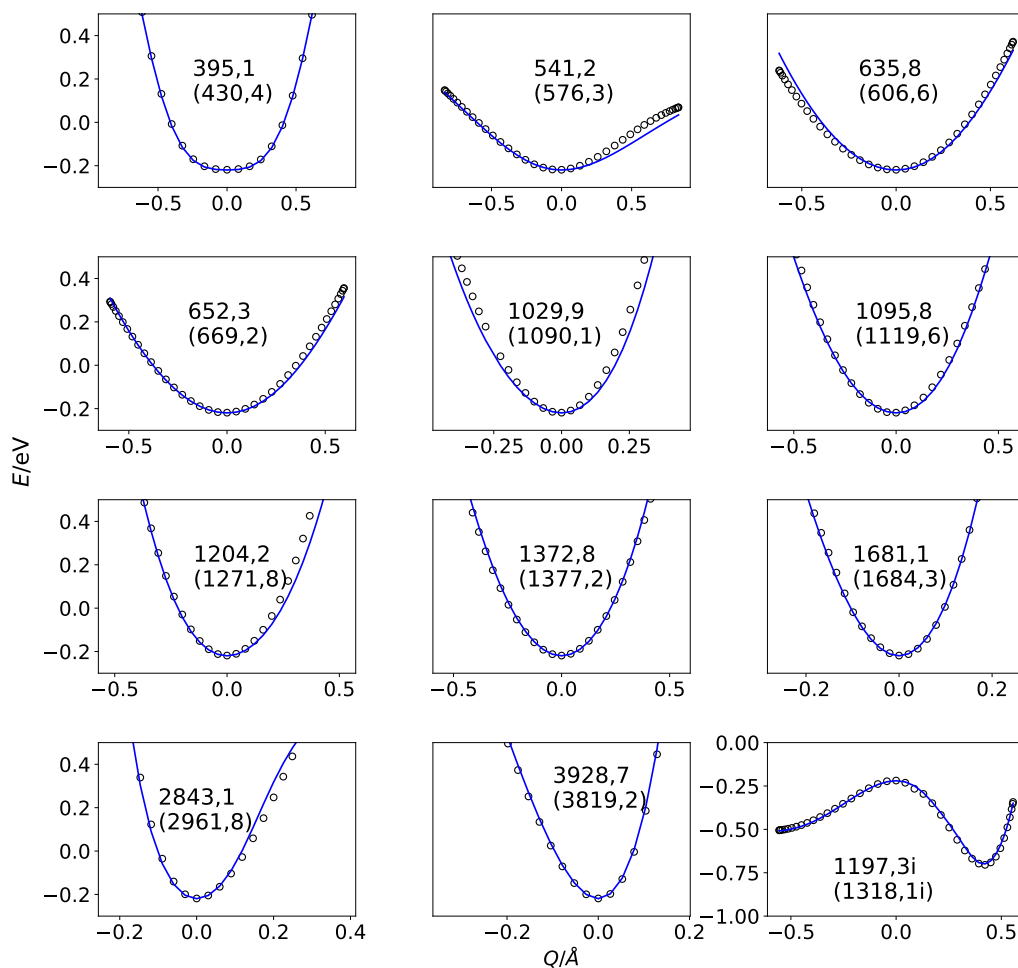


Figura 9.15: Modos normales en el estado de transición TS5 sobre la superficie v_3 , en función de cada coordenada normal Q . En cada panel se encuentra la frecuencia armónica del modo normal que se representa y entre paréntesis la frecuencia correspondiente encontrada en el estado de transición *ab initio* en cm^{-1} . Los puntos son las energías *ab initio* y la línea continua azul la energía evaluada sobre la superficie.

9.5. Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones más importantes de este capítulo.

1. Para determinar la bondad de las distintas superficies se emplea una comparación de sus puntos estacionarios, diversos cortes de la superficie, caminos de mínima energía de reacción y los modos normales en los estados de transición.
2. Las geometrías de los puntos estacionarios son, en general, muy próximas a las encontradas *ab initio*, con dos salvedades. Por un lado, el mínimo RC1 no se encuentra presente en la superficie v1, lo que supone una deficiencia de esta. Por otro lado, las superficies v2 y v3 no son capaces de reproducir correctamente la geometría del mínimo PC1, que en este caso está mejor descrita por la superficie v1.
3. Los cortes de las superficies de energía potencial muestran que las tres superficies reproducen correctamente algunos de los pozos y barreras más característicos. Se encuentra una mayor diferencia en los planos de mínima energía, donde se observa una estructura distinta entre las superficies v1 y las v2 y v3. Estos resultados se relacionan directamente con el hecho de que la superficie v1 no incluye el mínimo RC1. La forma de los pozos afectará previsiblemente a los resultados dinámicos. Puede esperarse que en las superficies v1 y v2 el OH pasará más tiempo en torno al enlace CO, mientras que en la v3 el movimiento del OH en torno a todo el formaldehído estará más permitido.
4. Las interacciones de largo alcance están suficientemente bien descritas a través de un término de interacción dipolo-dipolo.
5. Se comprueba que existe un acuerdo muy bueno en todos los caminos de reacción mostrados, a excepción del camino $RC1 \rightarrow TS2 \rightarrow RC4$, que presenta un estado de transición extra no encontrado *ab initio*. En cualquier caso, puesto que se encuentra a una energía de unos -500 meV con respecto a la asíntota de reactivos, no se espera que suponga un problema en la dinámica del proceso.
6. Con respecto a los modos normales en los estados de transición, se comprueba que, mientras que en las superficies v2 y v3 los modos normales de alta frecuencia están mejor descritos (en comparación con las frecuencias *ab initio*), por una mejor descripción de los fragmentos, la carencia en los de baja frecuencia es mayor, que son precisamente los que podrían jugar un papel más importante en la correcta descripción de la dinámica del proceso.

Capítulo 10

Resultados de la dinámica molecular

La reacción entre el H_2CO y OH , presenta una constante cinética de reacción en función de la temperatura en forma de V , con un comportamiento tipo Arrhenius a temperaturas mayores de 300 K [143], de forma que a medida que aumenta la temperatura aumenta la constante cinética de reacción, y no-Arrhenius por debajo de esa temperatura [144], donde se encuentra que a temperaturas de 10 K la constante cinética de reacción es mayor que a 1200 K.

Este hecho evidencia la existencia de dos mecanismos distintos para esta reacción, a bajas y altas temperaturas.

Para un sistema como es el $\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}$, que comparte algunas peculiaridades, entre ellas la dependencia en V de la constante cinética de reacción con la temperatura, el comportamiento a bajas temperaturas se explica dentro de la teoría del estado de transición (TST), asumiendo que se ha alcanzado el límite de altas presiones (HPL, por sus siglas en inglés) [145, 146]:

A bajas energías, se forman complejos entre los reactivos y de estos con el gas portador. Debido a la alta vida media de los complejos puede haber colisiones de estos con el gas portador o los reactivos. En esta colisión entre tres cuerpos, los dos reactivos y el gas portador, se puede producir una transferencia de energía que ensancha la distribución inicialmente considerada en el experimento. Este ensanchamiento aumenta la probabilidad de reacción, ya sea por efecto túnel, para la parte de la distribución que queda por debajo de la energía de redisociación, o por estar por encima de la barrera.

Las colisiones de tres cuerpos son altamente improbables en entornos astroquímicos, por lo que se vuelve fundamental la comprensión de estos procesos en un límite de presión cero (ZPL, por sus siglas en inglés) para la determinación de constantes cinéticas de

reacción que puedan ser empleadas en los modelos astroquímicos.

En este capítulo se realiza un estudio dinámico del sistema con el fin de dilucidar los distintos mecanismos de reacción que encontramos en este sistema. En particular, centraremos la atención en el proceso reactivo hacia la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, por ser este el canal prioritario de reacción a temperaturas bajas y moderadas. A continuación se presentan los resultados dinámicos relacionados con el proceso reactivo hacia la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$.

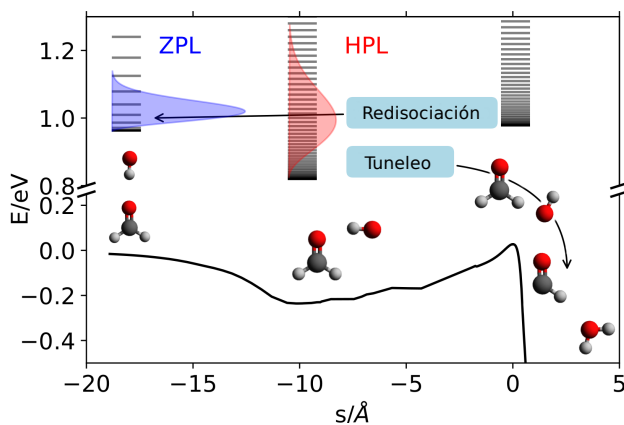


Figura 10.1: Ejemplificación del ensanchamiento de la distribución de energía debido a colisiones con terceros cuerpos para la reacción $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$.

Se han empleado dos metodologías. Por un lado, el método de trayectorias cuasiclásicas (QCT, por sus siglas en inglés) que permite estudiar la evolución clásica de un sistema químico. Con este tipo de aproximación se incluye de una forma *ad hoc* la energía de punto cero de los reactivos, pero no se incluye la reactividad por efecto túnel. Es importante recordar que, aunque se incluye la energía de punto cero al comienzo de la trayectoria, esta no tiene por qué conservarse a lo largo de ella. Por otro lado, es muy interesante estudiar la influencia de efectos cuánticos tales como efecto túnel o energía de punto cero en el sistema, pero el empleo de métodos cuánticos tradicionales no es viable debido a la alta dimensionalidad del sistema. Como alternativa, se ha empleado el método *ring polymer molecular dynamics* (RPMD), que sí permite dar cuenta de los dos efectos cuánticos anteriormente descritos, no así de efectos de interferencias.

En esta sección se comparan los resultados obtenidos sobre las superficies $v1$ y $v3$. No se ha empleado la superficie $v2$, ya que se ha mostrado que presenta una deficiente descripción de las regiones asintóticas, por lo que los resultados obtenidos sobre esta no podrían considerarse concluyentes.

10.1. Proceso reactivo $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$

10.1.1. Estudio de trayectorias cuasiclásicas

Para el estudio de trayectorias cuasiclásicas se ha empleado una extensión del programa miQCT [147] a sistemas de N cuerpos.

Se comienza dando una descripción de cómo se obtienen las condiciones iniciales para incluir la energía de punto cero y energía rotacional en cada uno de los fragmentos, haciendo uso de la teoría explicada en la sección 5.3.

Condiciones iniciales

En la sección 5.3 se indicó el procedimiento seguido para el cálculo de las condiciones iniciales con las que propagar una trayectoria QCT. En particular, recordemos que se emplea el método de *adiabatic switching* para conseguir unas condiciones iniciales de cada fragmento que den buena cuenta de la energía de punto cero de los mismos. En este estudio únicamente se han empleado las condiciones iniciales asociadas al estado vibracional fundamental de cada fragmento, por lo que no se tiene en cuenta el efecto de estados vibracionales excitados en la reactividad. Esta será una buena aproximación a bajas temperaturas, donde las poblaciones en los niveles vibracionales excitados son despreciables (a una temperatura de 500 K la población del nivel vibracional fundamental del H_2CO es del 92%, evaluada en una aproximación armónica).

Idealmente, al finalizar el proceso de *adiabatic switching* todas las trayectorias deberían tener una misma energía, la del sistema en el estado vibracional requerido. En la práctica, se llega a una distribución de energías que será más o menos ancha en función del tiempo de cambio que se haya especificado, de forma que, a mayor tiempo de cambio, más estrecha será la distribución de energía final. Este efecto se muestra en la figura 10.2, donde se representa la distribución de energía al finalizar el proceso de *adiabatic switching*, para la molécula de H_2CO . De igual forma, durante la propagación del sistema se introduce un momento lineal y angular espurio. Así, de este conjunto de trayectorias se selecciona aquella con una energía más próxima a la energía de punto cero del sistema, que a la vez tenga un momento lineal y angular menor. La energía de punto cero se calcula por métodos cuánticos exactos para el OH y a través de un cálculo PIMD a 1 K para el H_2CO .

Por otro lado, para el estudio a temperatura fija, se incluye un momento angular para cada uno de los fragmentos, de acuerdo a su distribución de niveles rotacionales a esa temperatura.

Parámetro de impacto

A bajas temperaturas, el parámetro de impacto de reacción está dominado por las fuerzas de largo alcance entre los reactivos; en este caso la interacción dipolo-dipolo. Sabiendo esto, se puede desarrollar un modelo de captura que permita estimar el parámetro

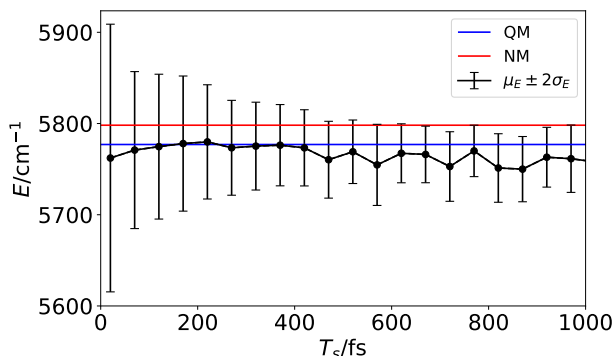


Figura 10.2: Representación de la distribución de energía final obtenida en el proceso de *adiabatic switching* sobre la molécula de H_2CO , en el estado vibracional fundamental. Se comprueba cómo, a medida que aumenta el tiempo de cambio (T_s), la distribución de energía se estrecha. En rojo, se indica la energía de punto cero del H_2CO en una aproximación armónica y, en azul, la energía cuántica [148]. Se representa la media de la distribución de energía final (μ_E), con unas barras de error de dos veces la desviación estándar (σ_E).

de impacto máximo de colisión, como se muestra en el apéndice E, lo que lleva a la expresión

$$b_{max} = \sqrt{3} \left(\frac{4d_1 d_2}{2E_{col}} \right)^{1/3}, \quad (10.1)$$

donde d_1 y d_2 son los módulos de los momentos dipolares de H_2CO y OH , y E_{col} la energía de colisión. Este modelo supone una cota superior al parámetro de impacto esperado ya que en todo momento se considera que los fragmentos están orientados de forma que la interacción dipolar es máxima, lo que no ocurre a lo largo de la trayectoria. A energías de colisión muy pequeñas la interacción dipolar es comparativamente grande, lo que explica los valores tan grandes predichos por la ecuación (10.1) en estas situaciones.

En la figura 10.3 se representan los parámetros de impacto máximos calculados a través de la dinámica QCT, comparados con los calculados a través del modelo de captura (10.1) donde se observa un buen acuerdo entre ambos. Una trayectoria típica, a baja energía de colisión, comienza con una reorientación de los reactivos, promovida por la interacción de largo alcance dipolo-dipolo, que permite una captura de la trayectoria a estos parámetros de impacto tan grandes.

Este hecho refleja una primera diferencia entre los mecanismos de reacción a bajas y altas energías de colisión. Cuando el parámetro de impacto es alto, las colisiones son efectivas solo a bajas energías de colisión. En esta situación, la energía de interacción dipolo-dipolo domina sobre la energía cinética, de forma que la primera desvía la trayectoria, reorientando los reactivos, hacia el pozo. Este no es el caso con parámetros de impacto más bajos o con energías de colisión más altas, ya que debido a la dominancia

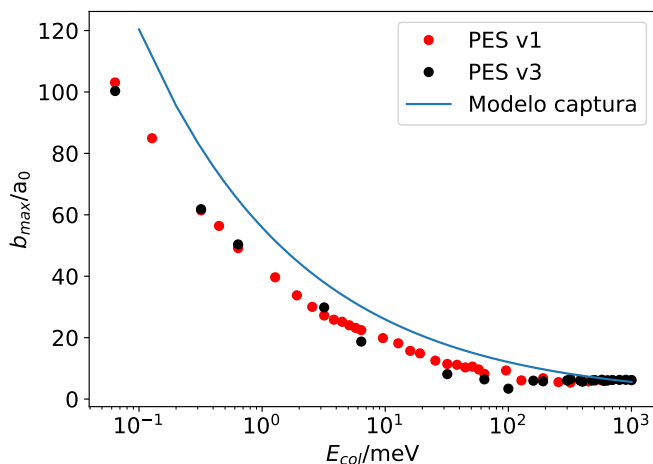


Figura 10.3: Parámetro de impacto máximo con respecto a la energía de colisión comparado con los valores del modelo de captura (10.1).

de la energía cinética, la interacción dipolo-dipolo no es capaz de desviar la trayectoria. De esta forma, las colisiones con un alto parámetro de impacto ocurren en una orientación similar, dominada por la interacción dipolo-dipolo, mientras que las colisiones a bajo parámetro de impacto son mucho más anisótropas.

En las trayectorias con alta energía de colisión encontramos un proceso de colisión directo. Sin embargo, para las colisiones con un parámetro de impacto inicial muy grande —dominadas por interacciones a larga distancia— y con baja energía, se encuentra que el OH sigue una órbita circular alrededor del H_2CO hasta que finalmente colisiona con este. En este momento, los reactivos empiezan a rotar uno con respecto al otro, colisionan y puede haber rebotes de una gran amplitud. Este tipo de comportamientos se muestran en la figura 10.4. Con línea negra se representa el proceso de colisión para un parámetro de impacto pequeño. Se observa una colisión directa y el sistema se separa. Por otro lado, en rojo, se muestra el acercamiento entre el H_2CO y el OH para un parámetro de impacto alto. En este caso se observa la órbita que describe el OH hasta colisionar, y en el panel derecho se observan claramente algunos rebotes de una amplitud muy grande. Esta es la situación típica de las trayectorias no IRC [149], que exploran una región muy grande del espacio de configuraciones, lejos del camino de mínima energía [150, 151], donde la anarmonicidad es mayor.

La reorientación de los reactivos a medida que se aproximan, para trayectorias con un parámetro de impacto inicial muy alto, se evidencia en la figura 10.5. Según se acercan los reactivos, la interacción de largo alcance, de tipo dipolar, orienta los fragmentos, como muestra la amortiguación en las oscilaciones de los ángulos formados por el vector \widehat{CO} del H_2CO y \widehat{HO} del OH con \widehat{R} , que conecta ambos centros de masas.

Una vez que los reactivos empiezan a rotar uno con respecto a otro es muy difícil

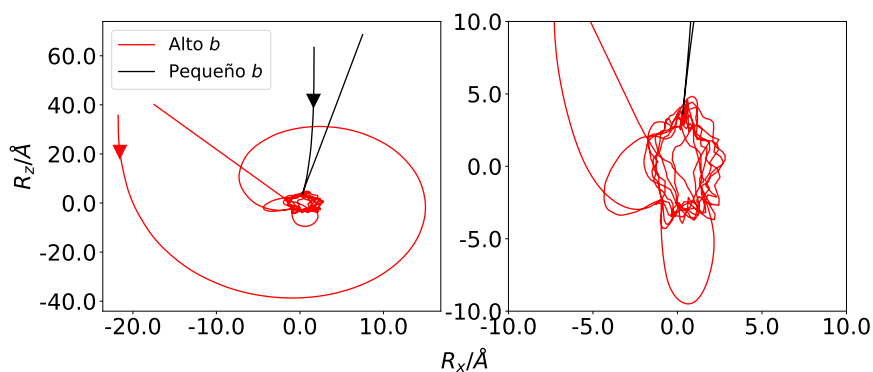


Figura 10.4: Representación de una trayectoria a energía de colisión fija de 0,1 meV para un parámetro de impacto inicial pequeño (negro) y grande (rojo) en función de R_x y R_z en el sistema de coordenadas esquematizado en 9.1. En el panel de la izquierda se muestra la trayectoria completa y a la derecha la ampliación a distancias cortas de R .

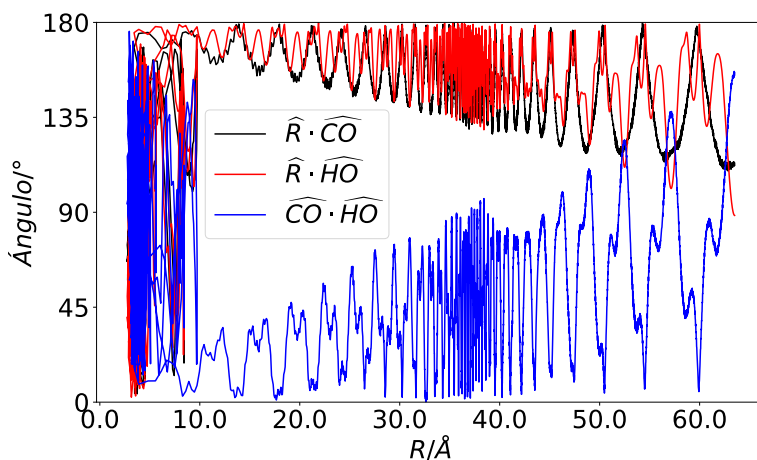


Figura 10.5: Ángulos entre los vectores \widehat{CO} del H_2CO , \widehat{HO} del OH y \widehat{R} que conecta ambos centros de masas a lo largo de la trayectoria de alto parámetro de impacto de la figura 10.4.

parar la rotación por colisión entre ellos, y la energía en los modos traslacionales no es suficientemente alta como para separarlos. Por este motivo, las trayectorias quedan atrapadas por tiempos largos, del orden de 10 ps. Este comportamiento, mostrado en las figuras 10.4 y 10.5 se encuentra indistintamente en ambas superficies.

Probabilidad de reacción

La probabilidad de reacción hacia la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ se muestra en la figura 10.6. Quizá el punto más relevante es que esta no tiende a cero para energías de colisión por debajo de la barrera. Esto se debe a que, dada la energía de punto cero de los reactivos, el sistema tiene energía suficiente para superar la barrera de potencial. Por otro lado, si la energía se mantuviese en los grados de libertad ortogonales a la coordenada de reacción, la energía no sería suficiente para superarla, por lo que debería haber acoplamientos entre la coordenada de reacción y el resto de grados de libertad. Este acoplamiento se ve efectivamente favorecido por el amplio espacio de configuraciones que explora el sistema, como se ha mostrado en la figura 10.4. De hecho, se puede establecer una correlación entre el comportamiento de la probabilidad de reacción a bajas energías de colisión con el tiempo de vida media del complejo prerreactivo, como se observa en la figura 10.7.

A este hecho hay que añadir el efecto que tenga la reducción de la energía de punto cero en el estado de transición debido a la anarmonicidad, ya que, recordemos, se ha calculado en una aproximación armónica.

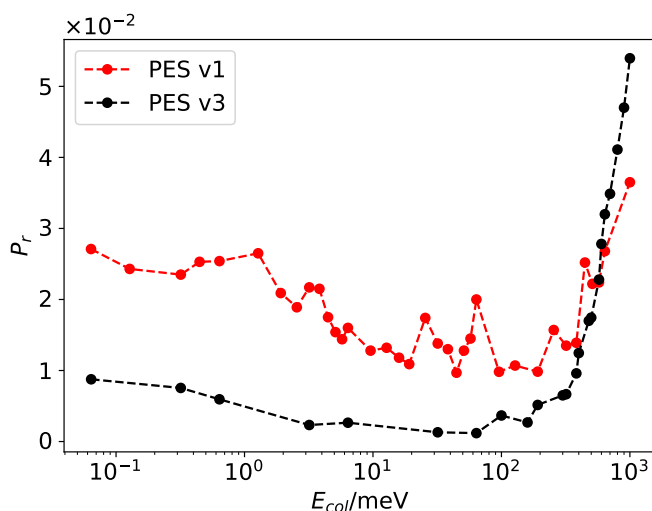


Figura 10.6: Probabilidad de reacción frente a la energía de colisión.

En la figura 10.8 se muestra la sección eficaz de reacción, calculada a través del parámetro de impacto máximo y la probabilidad de reacción,

$$\sigma_{\text{reac}}(E_{\text{col}}) = \pi P_r(E_{\text{col}}) b_{\text{max}}^2(E_{\text{col}}), \quad (10.2)$$

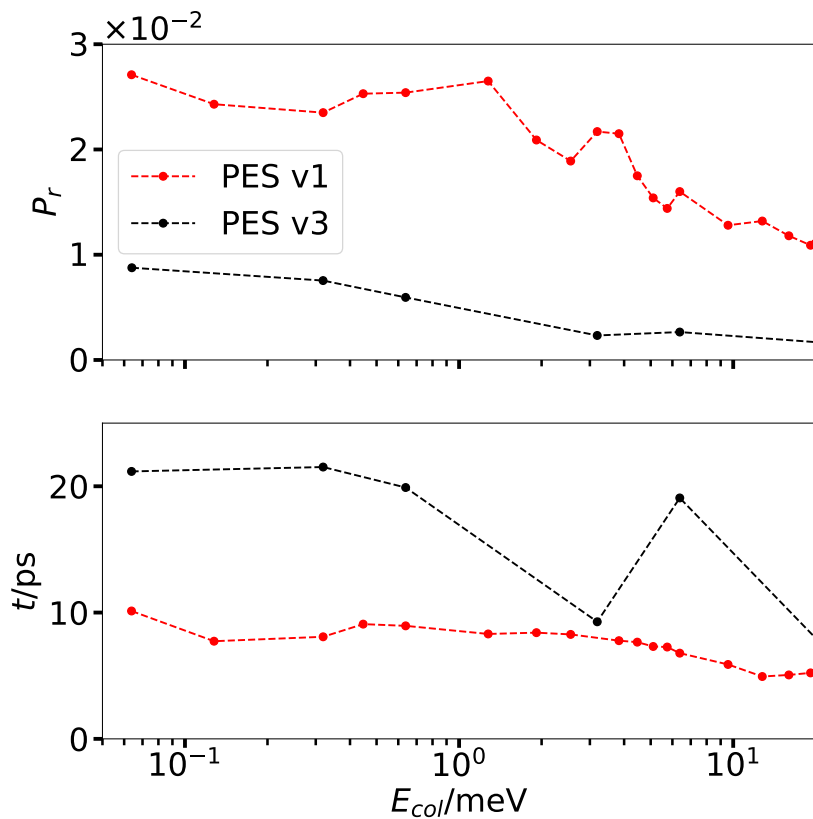


Figura 10.7: En el panel superior se muestra la probabilidad de reacción para distintas energía de colisión. En el panel inferior las medidas de los tiempos de vida media de los complejos para trayectorias reactivas.

donde observamos que a medida que disminuye la energía de colisión, la sección eficaz de reacción aumenta en varios órdenes de magnitud, efecto combinado del gran aumento del parámetro de impacto máximo y la probabilidad de reacción.

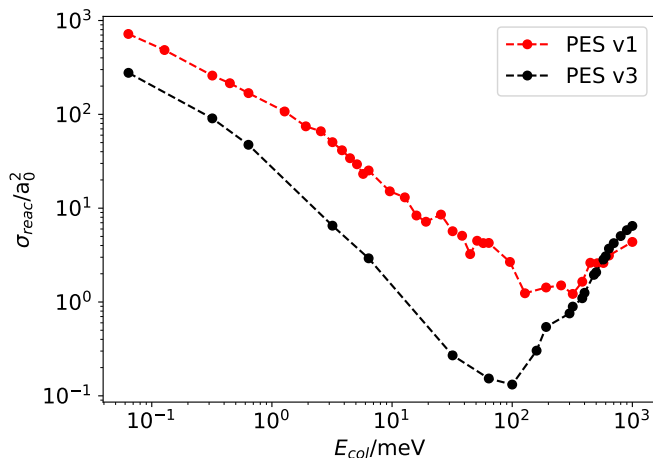


Figura 10.8: Representación de la sección eficaz de reacción en función de la energía de colisión.

Constantes cinéticas de reacción

Con el fin de comparar los resultados de las simulaciones QCT con los resultados experimentales, se calculan las constantes cinéticas de reacción a temperatura fija.

Recordemos que en nuestro caso las simulaciones se realizan con el OH y el H_2CO en sus niveles vibracionales fundamentales. Por otro lado, solo los dos estados que correlacionan con el $\text{OH}(^2\Pi_{3/2})$ reaccionan y no los otros dos que correlacionan con el $\text{OH}(^2\Pi_{1/2})$, por lo que la constante cinética de reacción ha de ser multiplicada por la función de partición $q_e(T)$:

$$q_e(T) = \frac{1}{1 + \exp(-200,3/T)}, \quad (10.3)$$

donde 200,3 K es la energía de separación entre los estados espín-órbita. La constante cinética de reacción a temperatura fija se evalúa:

$$k(T) = q_e(T) \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \pi b_{\text{max}}^2(T) P_r(T), \quad (10.4)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, $\mu = m_{\text{OH}} m_{\text{H}_2\text{CO}} / (m_{\text{OH}} + m_{\text{H}_2\text{CO}})$ y, $b_{\text{max}}(T)$ y $P_r(T)$ son, respectivamente, el parámetro de impacto y probabilidad de reacción promediados a temperatura fija.

El error estándar en la aproximación Monte-Carlo empleada para el cálculo de la

sección eficaz de reacción es [107]:

$$s = \sigma_r \sqrt{\frac{N - N_r}{N \cdot N_r}}, \quad (10.5)$$

donde N y N_r son el número total de trayectorias y el número de trayectorias reactivas, respectivamente.

En la figura 10.9 se presentan las constantes cinéticas de reacción calculadas sobre las superficies v1 y v3, comparadas con los ajustes a los resultados experimentales.

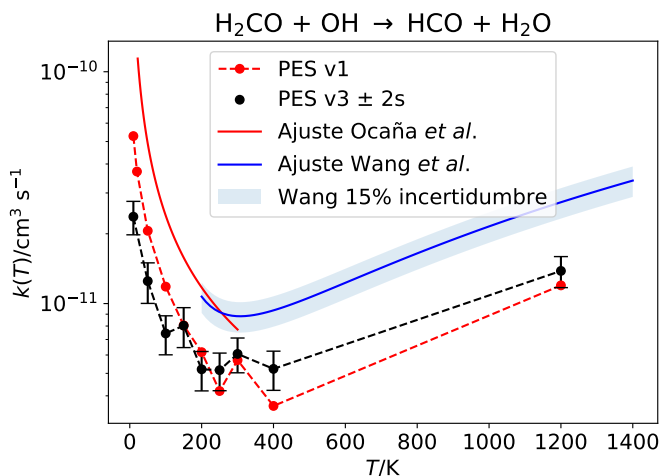


Figura 10.9: Constante cinética de reacción en función de la temperatura. Se muestran los resultados obtenidos en las superficies presentadas en este trabajo, en particular las versiones v1 y v3. Como referencia de los resultados experimentales, se presentan los ajustes dados por Ocaña *et al.* [144] para la región de bajas temperaturas, $k(T)/\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1} = 7,73 \times 10^{-12}(T/300)^{-1,03}$ y el ajuste a sus resultados experimentales por Wang *et al.* [143], $k(T)/\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1} = 3,97 \times 10^{-17}T^{1,83} \exp(562/T)$.

En ambas superficies se ha confirmado una dinámica idéntica. En particular, uno de los puntos más relevantes es la formación de un complejo prerreactivo con un tiempo de vida medio comprendido entre 10 ps y 20 ps. En esta fase, el sistema explora regiones del espacio de configuraciones lejos del camino de mínima energía altamente anarmónicas, produciendo una transferencia de energía entre los distintos grados de libertad. De esta forma, el sistema puede adquirir energía suficiente a lo largo de la coordenada de reacción como para que esta se dé, incluso a energías de colisión relativas muy pequeñas. Este efecto, combinado con el gran aumento del parámetro de impacto máximo de reacción, debido a las fuerzas de interacción dipolo-dipolo, dan lugar al comportamiento no-Arrhenius encontrado experimentalmente.

Es importante recordar en este momento que la dinámica se lleva a cabo con los

reactivos en sus niveles vibracionales fundamentales, por lo que a alta temperatura los resultados experimentales y teóricos no se encuentran en las mismas condiciones.

Se procede ahora a explicar el estudio a través de la metodología RPMD que se ha llevado a cabo sobre estas mismas superficies.

10.1.2. *Ring Polymer Molecular Dynamics*

Debido a la alta dimensionalidad de la reacción, el empleo de métodos cuánticos rigurosos no es posible para el estudio de la dinámica de reacción de este sistema. Por ese motivo se ha decidido emplear el método RPMD, que es un formalismo semiclásico basado en *path integral molecular dynamics* que incluye los efectos cuánticos de tuneo y energía de punto cero. En este trabajo se emplea el programa dRPMD [27].

La trayectoria RPMD implica dos pasos, como se explicó en la sección 5.4: termalización y dinámica en tiempo real [152].

En el paso de termalización se realiza una simulación *path integral molecular dynamics* (PIMD) con un termostato de Andersen [121] y con una distancia entre los centros de masas de los reactivos de $120 a_0$, que se mantiene fija. En esta fase, el sistema adquiere la energía de punto cero. Finalizada la termalización —entre 2 ps y 5 ps— se elimina el termostato, se selecciona un parámetro de impacto y se rota el sistema de forma que el vector velocidad relativa sea paralelo al eje z . A continuación, se elimina la restricción de la distancia relativa entre los fragmentos y, ya sin termostato, se deja evolucionar el sistema, hasta que se produzca reacción, atrapamiento o colisión inelástica.

Convergencia de los cálculos RPMD

Uno de los primeros pasos en un estudio RPMD es la determinación del número de réplicas necesarias para alcanzar la convergencia de las magnitudes calculadas. A continuación se presenta el estudio de convergencia a las temperaturas de 100 K y 300 K realizadas sobre las superficies v1 y v3. En particular, se ha evaluado la energía del sistema durante la fase de termalización, empleando para ello el estimador de la energía cinética cuántico [153] y el estimador de la energía potencial (5.65).

Para ello, se llevan a cabo 10^6 iteraciones del proceso de termalización y se evalúa la energía promedio del sistema a partir de la iteración 10^4 . En la figura 10.10 se muestran los resultados de estos estudios para las temperaturas de 100 K y 300 K sobre las superficies v1 y v3.

De este tipo de análisis se determina el número de réplicas a emplear en la dinámica RPMD a las distintas temperaturas. En particular, para la superficie v1 podemos esperar una convergencia en los resultados empleando 256 y 64 réplicas a 100 K y 300 K, respectivamente y, para la superficie v3, empleando 192 y 120 réplicas para las mismas

temperaturas.

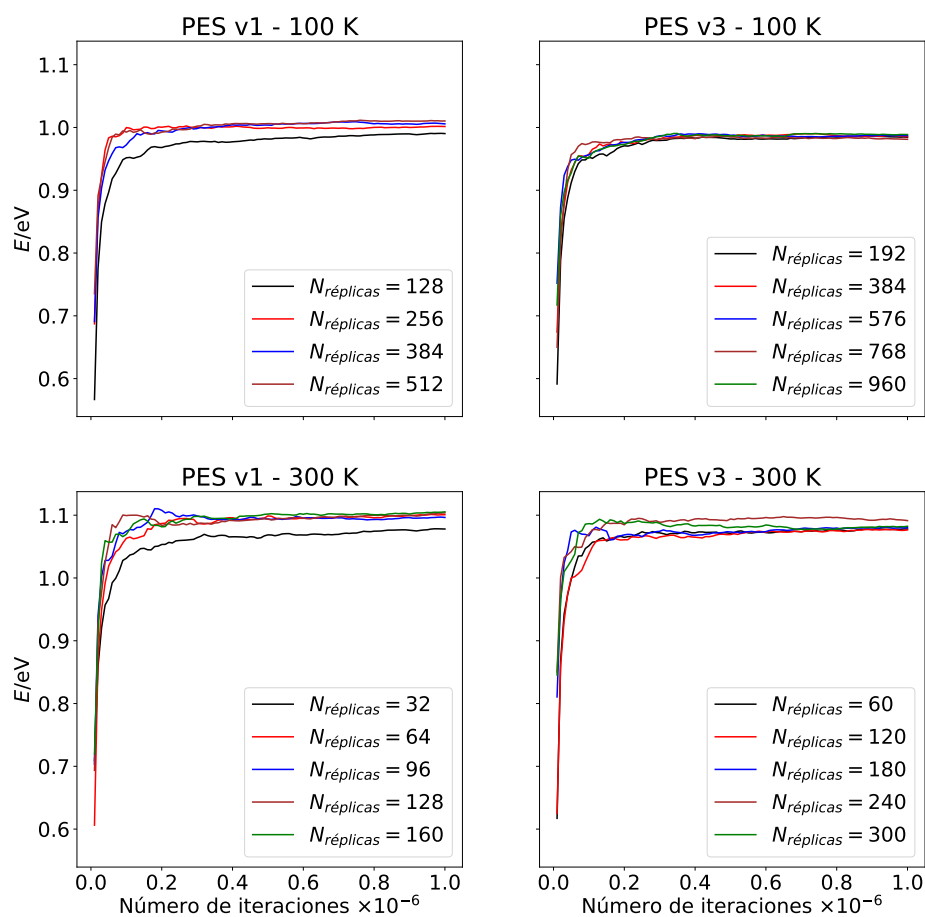


Figura 10.10: Energía promedio del sistema durante el proceso de termalización, variando el número de réplicas para las temperaturas de 100 K y 300 K en las superficies v1 y v3.

Este tipo de representación sirve, a su vez, para ejemplificar cómo el sistema adquiere la energía de punto cero durante el proceso de termalización.

Procesos de reacción directa y atrapamiento

La fase de dinámica en tiempo real implica la propagación de un sistema de $N_{átomos} \times N_{réplicas}$, donde $N_{átomos}$ es el número de átomos del sistema y $N_{réplicas}$ el número de réplicas por átomo. Al finalizar la trayectoria se analizan los centroides para determinar si el sistema ha reaccionado o no. De forma equivalente a la dinámica QCT, la constante

cinética de reacción se evalúa:

$$k_\beta(T) = q_e(T) \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \pi b_{max,\beta}^2(T) P_\beta(T), \quad (10.6)$$

donde en este caso se ha añadido un subíndice β que hace referencia a dos posibles procesos: la reacción directa (k_{dir}) o el atrapamiento (k_{trap}). $b_{max,\beta}(T)$ es el parámetro de impacto máximo para el proceso β y $P_\beta = N_\beta/N_{total}$. Se consideran trayectorias atrapadas todas aquellas que, pasado un tiempo máximo de propagación t_{max} , no van a los canales asintóticos de reactivos o productos. La función de partición electrónica, $q_e(T)$ se define a través de la ecuación (10.3).

T/K	$N_{réplicas}$	N_{tot}	t_{max}/ns	b_{max}^{dir}/a_0	b_{max}^{trap}/a_0	P_{dir}	P_{trap}	$k_{dir} / \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{trap} / \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
1400	48	10000	20	8,08	0,00	0,043	0,00	$2,20 \times 10^{-11}$	0,00
1200	48	10000	20	7,27	0,00	0,047	0,00	$1,80 \times 10^{-11}$	0,00
1000	64	12000	20	7,49	0,00	0,033	0,00	$1,27 \times 10^{-11}$	0,00
800	64	10000	20	7,60	0,00	0,003	0,00	$1,06 \times 10^{-11}$	0,00
600	64	10000	20	10,78	0,00	0,009	0,00	$6,00 \times 10^{-12}$	0,00
500	96	10000	20	10,43	0,00	0,009	0,00	$5,09 \times 10^{-12}$	0,00
400	96	10000	20	10,05	0,00	0,008	0,00	$3,68 \times 10^{-12}$	0,00
300	128	10000	20	10,59	0,00	0,007	0,00	$3,72 \times 10^{-12}$	0,00
200	256	10000	20	13,15	0,00	0,007	0,00	$5,05 \times 10^{-12}$	0,00
100	384	5000	20	13,40	16,00	0,008	0,20	$5,10 \times 10^{-12}$	$1,77 \times 10^{-10}$
50	768	3000	1	8,63	22,07	0,017	0,55	$3,51 \times 10^{-12}$	$7,22 \times 10^{-10}$
20	1920	3000	1	12,30	26,85	0,003	0,48	$8,90 \times 10^{-13}$	$6,01 \times 10^{-10}$

Tabla 10.1: Parámetros empleados en las distintas simulaciones RPMD sobre la superficie v1, así como los parámetros máximos, probabilidad y constante cinética para los procesos considerados de reacción directa y atrapamiento.

T/K	$N_{réplicas}$	N_{total}	t_{max}/ns	b_{max}^{dir}/a_0	b_{max}^{trap}/a_0	P_{dir}	P_{trap}	$k_{dir} / \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$	$k_{trap} / \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$
1200	144	10000	1,0	8,44	0,00	0,025	0,00	$1,31 \times 10^{-11}$	0,00
1000	48	2454	0,1	5,82	0,00	0,048	0,00	$1,10 \times 10^{-11}$	0,00
800	144	2081	0,1	7,93	0,00	0,018	0,00	$7,09 \times 10^{-12}$	0,00
600	144	604	0,1	5,02	0,00	0,032	0,00	$4,42 \times 10^{-12}$	0,00
400	96	6695	0,1	6,93	0,00	0,016	0,00	$3,82 \times 10^{-12}$	0,00
300	240	30000	1,0	11,93	7,86	0,003	$2,59 \times 10^{-4}$	$2,18 \times 10^{-12}$	$7,11 \times 10^{-14}$
200	384	20000	1,0	11,78	13,82	0,005	$2,01 \times 10^{-3}$	$2,58 \times 10^{-12}$	$1,54 \times 10^{-12}$
100	768	1000	1,0	12,95	16,60	0,003	$1,94 \times 10^{-1}$	$1,92 \times 10^{-12}$	$1,83 \times 10^{-10}$
50	1536	400	1,0	13,39	18,96	0,015	$5,89 \times 10^{-1}$	$7,15 \times 10^{-12}$	$5,72 \times 10^{-10}$
20	3072	143	1,0	14,53	21,43	0,048	$6,40 \times 10^{-1}$	$1,75 \times 10^{-11}$	$5,11 \times 10^{-10}$

Tabla 10.2: Parámetros empleados en las distintas simulaciones RPMD sobre la superficie v3, así como los parámetros máximos, probabilidad y constante cinética para los procesos considerados de reacción directa y atrapamiento.

En las tablas 10.1 y 10.2 se presentan las constantes cinéticas para el proceso de reacción directa y de atrapamiento calculadas para las superficies v1 y v3, respectivamente. En ambos casos tiene lugar una disminución de la constante cinética del proceso directo a medida que disminuye la temperatura desde 1200 K hasta unos 200 K, donde se ob-

serva un cambio de comportamiento en ambas superficies. Mientras que en la superficie v1 la constante cinética del proceso directo continúa disminuyendo, en la superficie v3 se encuentra una subida de esta, de forma similar a lo ocurrido en la dinámica QCT. Con respecto a la constante cinética de atrapamiento, se encuentra un comportamiento prácticamente idéntico en ambas superficies, con la diferencia de que, mientras que en la superficie v1 se encuentra que el proceso de atrapamiento empieza a ser importante a temperaturas inferiores a 100 K, en la superficie v3 este proceso comienza a temperaturas inferiores a 300 K. En la figura 10.11 se muestran las constantes cinéticas de reacción para ambos procesos en sendas superficies.

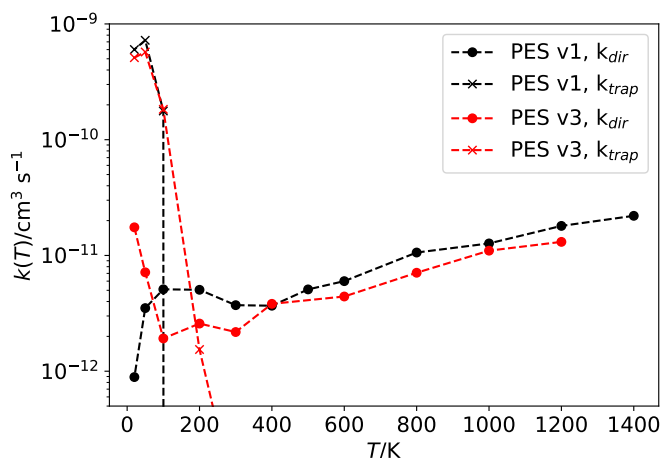


Figura 10.11: Representación de las constantes cinéticas de reacción directa (puntos) y atrapamiento (cruces) para las superficies v1 y v3, en negro y rojo respectivamente.

En la figura 10.12 se muestran dos trayectorias típicas RPMD para las temperaturas 100 K y 20 K. En este caso, volvemos a encontrar un comportamiento que recuerda al encontrado en el estudio QCT, y que se muestra en la figura 10.4. Las trayectorias comienzan con una reorientación de los reactivos debido a las fuerzas de interacción dipolo-dipolo. Una vez los reactivos se aproximan, empiezan a rotar a la vez que colisionan entre sí, lo que produce varios rebotes. A través del ángulo θ_{R-OH} se observa que el OH se encuentra mayoritariamente en el pozo de reactivos, con unas oscilaciones que disminuyen al disminuir la temperatura, mientras que la rotación total del sistema, medida a través de $\phi_R = \arctan(R_x/R_z)$, es muy rápida. Esto indica que los complejos de larga vida media se corresponden con estados rotacionalmente excitados, debido a la reorientación de los reactivos a lo largo de la órbita.

Tiempo de vida de los complejos prerreactivos

Desde el punto de vista cualitativo, el comportamiento encontrado en el estudio RPMD es muy similar al descubierto en el estudio QCT. En ambos casos se ha identificado la

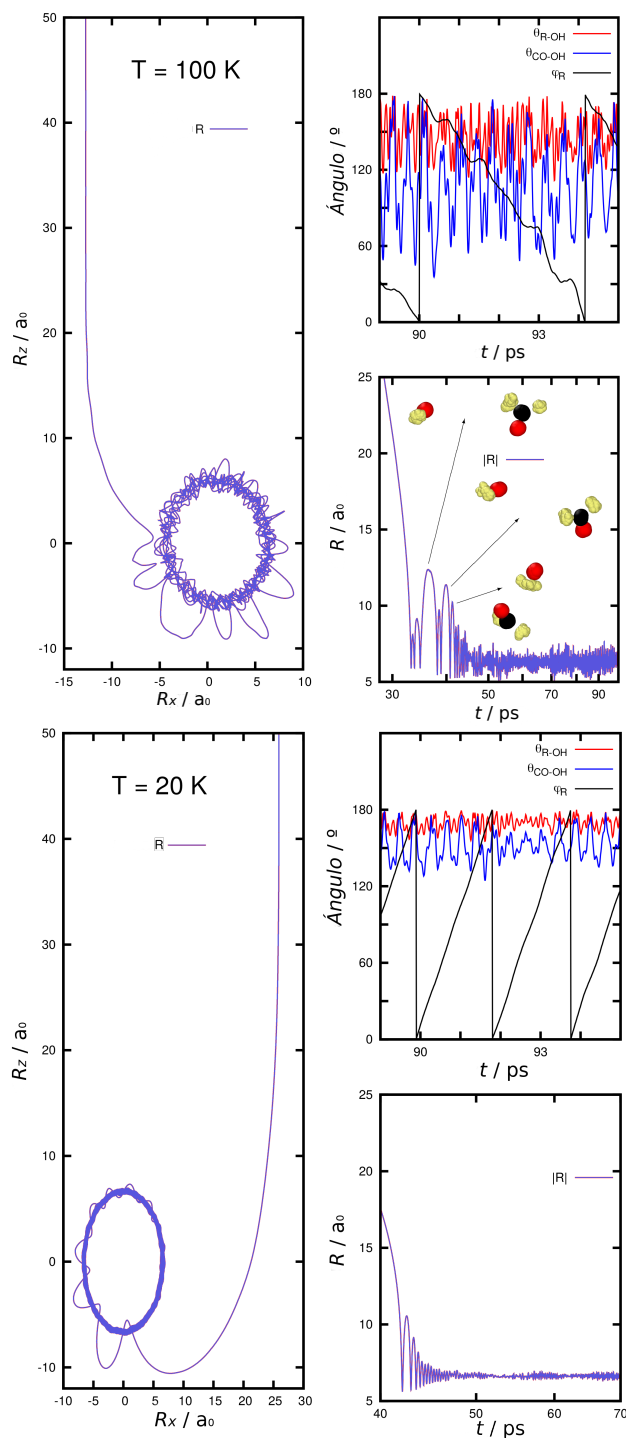


Figura 10.12: Representación de dos trayectorias típicas RPMD a las temperaturas de 100 K y 20 K. Se representan las coordenadas R_x y R_z del vector \hat{R} según el sistema de coordenadas representado en 9.1, los ángulos θ_{R-OH} , θ_{CO-OH} y ϕ_R que representan el ángulo que forma el vector \hat{R} con el \widehat{HO} , el ángulo formado por los vectores \widehat{CO} y \widehat{HO} , y el ángulo de rotación de \hat{R} evaluado $\phi_R = \arctan(R_x/R_z)$, respectivamente.

formación de un complejo de larga vida media. Sin embargo, sí encontramos una diferencia clara en las escalas de tiempo de estos complejos en ambas aproximaciones, que se debe a la inclusión de efectos cuánticos en la descripción RPMD. Mientras que en la aproximación QCT los tiempos de vida media del complejo no excedían los 50 ps, en el estudio RPMD se encuentran complejos con unas vidas medias superiores a los 100 ns a 100 K. Estas vidas medias, en el estudio RPMD, se han establecido como un límite inferior, al propagar las trayectorias atrapadas durante otros 80 ns y comprobar que el complejo pervivía. El coste computacional de estos cálculos hace inviable la propagación de estas trayectorias a tiempos mayores.

Una interpretación al aumento de las vidas medias de los complejos en los cálculos RPMD se puede dar a través de la teoría RRKM en la que la vida de estos complejos se expresa:

$$\tau = 2\pi\hbar \frac{\rho(E)}{N_0(E)}, \quad (10.7)$$

donde $N_0(E)$ es el número de canales abiertos en reactivos a una energía E y $\rho(E)$ la densidad de estados del complejo. En el caso de la dinámica RPMD, el número de canales abiertos en reactivos es mucho menor que en la dinámica puramente clásica, lo que explica la mayor vida de los complejos en este tipo de simulación.

Los estados ligados del complejo están rotacionalmente excitados, y la única manera de redisolociarse es que la energía se transfiera a modos traslacionales, parando la rotación. Este evento es muy improbable, lo que hace que los tiempos de vida de estos complejos sean tan altos.

Esta es una situación muy parecida a la planteada en el límite HPL. Recordemos que, en este límite, a través de colisiones del complejo con el gas portador, la distribución de energía se ensancha. Una parte de esta distribución queda por debajo de la energía de redisolociación, lo que impide la ruptura del complejo y aumenta su tiempo medio de vida. Esto, a su vez, aumenta la probabilidad de reacción por efecto túnel. En este caso, no se necesita de la colisión con un tercer cuerpo para explicar unos tiempos de vida largos, sino que en lo que denominamos ZPL, es la existencia de complejos rotacionalmente excitados lo que explica los largos tiempos de vida.

Constante cinética de reacción

Se define la constante cinética de reacción $k(T)$:

$$k(T) = k_{dir}(T) + k_{CF}(T), \quad (10.8)$$

donde $k_{dir}(T)$ es la constante cinética de reacción por el proceso directo y k_{CF} por la formación de complejo, que a su vez se define:

$$k_{CF}(T) = k_{trap}(T) \frac{k_{tunnel}(T)}{k_{tunnel}(T) + k_{redis}(T)}, \quad (10.9)$$

donde $k_{tunnel}(T)$ es la constante cinética para el proceso de tuneleo y $k_{redis}(T)$ la constante cinética para el proceso de disociación. Ahora, el problema es la obtención de buenas estimaciones de las constantes cinéticas de ambos procesos para calcular la ratio de trayectorias atrapadas que serán finalmente reactivas.

En el caso de la reacción hacia el radical formilo, en el que la barrera en el estado de transición es tan pequeña, e incluso puede verse reducida por efectos anarmónicos, se puede considerar que la ratio $k_{tunnel}(T)/(k_{tunnel}(T) + k_{redis}(T))$ se puede aproximar por la probabilidad de reacción clásica obtenida a través de las simulaciones QCT.

En la figura 10.9 se presentan las constantes cinéticas de reacción calculadas con simulaciones RPMD para el proceso reactivo hacia la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, comparadas con los ajustes a los datos experimentales [143, 144].

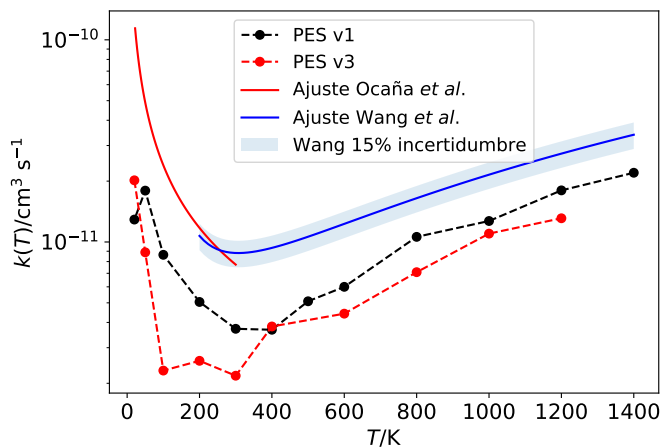


Figura 10.13: Constante cinética de reacción en función de la temperatura calculada con simulaciones RPMD. Se muestran los resultados obtenidos en las superficies presentadas en este trabajo, en particular las versiones v1 y v3. Como referencia de los resultados experimentales se presentan los ajustes dados por Ocaña *et al.* [144] para la región de bajas temperaturas, $k(T)/\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1} = 7,73 \times 10^{-12} (T/300)^{-1,03}$ y el ajuste a sus resultados experimentales por Wang *et al.* [143], $k(T)/\text{cm}^{-3}\text{s}^{-1} = 3,97 \times 10^{-17} T^{1,83} \exp(562/T)$.

En este caso, las mayores discrepancias las encontramos precisamente para el intervalo de temperaturas comprendido entre 100 K y 300 K, mientras que en los límites de altas y bajas temperaturas el acuerdo es mucho mayor. Aparte de la superficie, los resultados

se diferencian en dos aspectos: el número de réplicas para una misma temperatura y el paso de tiempo en la propagación del sistema. Dado que sobre la superficie PES v1 se encontraron complejos de una vida media tan larga, se pretendía estudiar hasta qué punto podría ser un artificio debido a una mala convergencia del método. De esta forma, para el estudio sobre la superficie v3 se incrementó considerablemente el número de réplicas empleadas, como se puede comprobar en las tablas 10.1 y 10.2, y se disminuyó el paso de tiempo en la propagación, para asegurar así una conservación de la energía mucho más estricta. Sin embargo, como se ha mostrado con las constantes cinéticas de atrapamiento, este efecto se ha mantenido prácticamente idéntico en ambos casos. Esto se ha podido hacer gracias a que la evaluación de la superficie v3 es considerablemente más rápida que la de la superficie v1.

Por otro lado, como se ha expresado anteriormente, es necesario establecer correctamente la ratio $k_{tunnel}(T)/(k_{tunnel}(T) + k_{redis}(T))$. Por las razones que se han indicado previamente, esta ratio se ha aproximado por la probabilidad de reacción encontrada con el método QCT, considerando así que los procesos de atrapamiento y reacción son estadísticamente independientes. Sin embargo, a nivel QCT hemos encontrado que existe una relación de proporcionalidad directa entre ambas, de forma que esta probabilidad de reacción seguramente suponga una cota inferior a esta ratio.

Los tiempos de vida media de los complejos tan largos son de suma importancia a la hora de interpretar los resultados experimentales a baja temperatura. En esta situación, el complejo formado entre el formaldehído y el OH vive lo suficiente como para que las colisiones con el gas portador sean probables. Dadas estas colisiones, el sistema podría adquirir energía suficiente como para facilitar la reacción por encima de la barrera o bien perder energía, quedando el sistema por debajo de la barrera y con la única posibilidad de reaccionar por efecto túnel, a tiempos incluso mayores que los encontrados en ZPL. De ser así, puesto que en el experimento se mide la velocidad de reacción a través de la desaparición del radical OH, habría que considerar que esta pérdida puede no ser únicamente por reacción, sino también por la formación de complejos.

Desde el punto de vista cuantitativo, se han encontrado diferencias entre los resultados para temperaturas inferiores a 100 K en QCT y entre 100 K y 300 K en RPMD. Es precisamente a bajas temperaturas donde el sistema es mucho más sensible a las diferencias que se pueden encontrar entre las superficies de energía potencial. En particular, debido a la energía tan baja del estado de transición, pequeños errores de ajuste suponen un error relativo muy alto. Esta problemática en el sistema ha sido identificada previamente por otros autores como M. A. Ali y J. R. Barker [130], donde una reducción de 13 meV en la altura de la barrera implica un aumento de la reactividad de prácticamente el 50 % a una temperatura de 300 K o, más recientemente G. de Souza Machado *et al.* [131], que empleando teoría de estado de transición variacional canónica (CVTST), encuentran

una diferencia en la constante cinética de reacción de casi dos órdenes de magnitud al comparar los cálculos a nivel de teoría CCSD/aug-cc-VDZ y CCSD(T)/CBS a 300 K.

10.2. Proceso reactivo $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCOOH} + \text{H}$

Como se ha indicado previamente en este trabajo, el proceso reactivo hacia la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$ es secundario frente al proceso de formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ anteriormente descrito, y solo tendrá una importancia real a altas temperaturas. En particular, R. A. Yetter *et. ál* [154] midieron experimentalmente las constantes cinéticas de reacción para ambos procesos a 298 K obteniendo $(7,75 \pm 1,24) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ y $(0,2^{+0,8}_{-0,2}) \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molécula}^{-1} \text{ s}^{-1}$ para la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$.

En este trabajo se ha llevado a cabo un estudio del canal de reacción hacia la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$ empleando la superficie v3. A continuación se presentan los resultados obtenidos a través de un estudio QCT¹. En el estudio de colisiones a energía fija, las condiciones iniciales de los reactivos se preparan en sus niveles vibracionales y rotacionales fundamentales. En el estudio a temperatura fija sí se tiene en cuenta la distribución rotacional de los reactivos.

En la figura 10.14 se muestran los resultados obtenidos en el estudio QCT a energía de colisión fija. En todos los casos el número de trayectorias propagadas ha sido superior a 10^5 , con el fin de obtener unos resultados estadísticamente representativos, teniendo en cuenta la baja probabilidad de reacción de este canal. La primera energía a la que se ha obtenido reactividad en este canal es 300 meV. Esto coincide con la energía del estado de transición TS2, de 276,0 meV, incluyendo la energía de punto cero. A pesar de que el camino de mínima energía contiene el punto estacionario RC1, punto común a la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, lo cierto es que, en las trayectorias reactivas en este canal, el OH se aproxima perpendicular al plano del H_2CO . De esta forma, la reacción hacia la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$ es un proceso directo, en el que el OH colisiona con una geometría muy próxima a la del estado de transición TS2.

Efectivamente, en la figura 10.14 se comprueba que el parámetro máximo de impacto en este proceso es muy pequeño; prácticamente la mitad del encontrado a las mismas energías de colisión para la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$. Por otro lado, la probabilidad de reacción aumenta al aumentar la energía de colisión, por disponer el sistema de más energía en la coordenada de reacción.

Además, se ha estudiado la ratio entre la formación de los rotámeros *cis*- y *trans*- HCOOH . En la tabla 10.3 se presentan los resultados obtenidos. En todos los casos se

¹En los cálculos RPMD, realizados hasta una temperatura de 1200 K no se obtuvo ninguna trayectoria reactiva en este canal. Este hecho se explica por la menor probabilidad de reacción con respecto al canal del radical formilo y al hecho de que, siendo cálculos mucho más costosos computacionalmente, no se puede hacer un número tan elevado de trayectorias como se ha hecho con el método QCT.

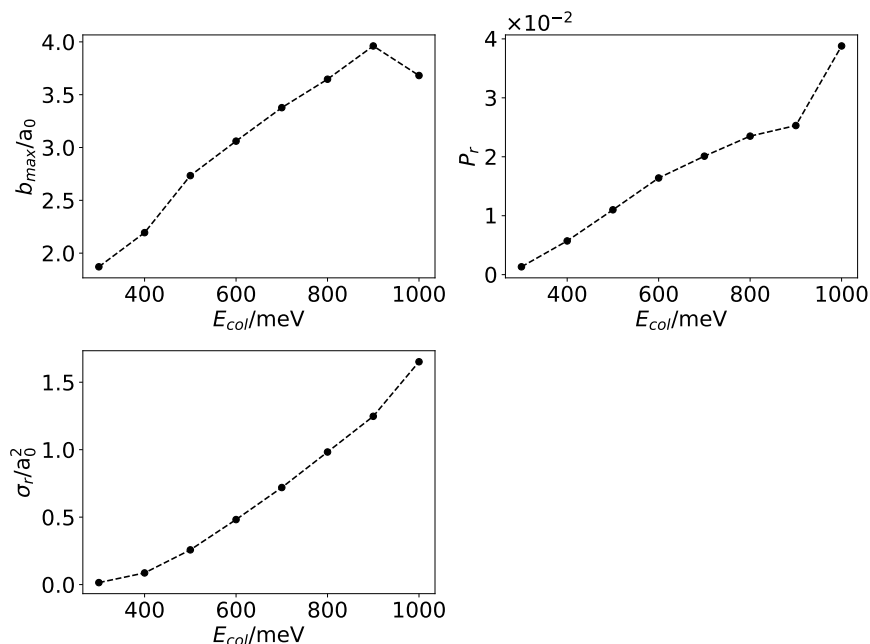


Figura 10.14: Parámetro máximo de impacto, probabilidad de reacción y sección eficaz de reacción para el proceso reactivo de formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$ a energía de colisión fija.

encuentra una relación de rotámero *trans* frente al *cis* de en torno a 2,5 independientemente de la energía de colisión. Esta independencia de la ratio *trans/cis* con la energía se debe a que los estados de transición hacia ambos productos se encuentran por debajo de la asíntota de reactivos, por lo que, superada la barrera del estado de transición TS2, ambos caminos son energéticamente permitidos. La predominancia del rotámero *trans* frente al *cis* se debe a que, en el segundo, pasado el punto TS2, el OH debe rotar, mientras que la formación del rotámero *trans* implica únicamente la ruptura del enlace C-H.

E_{col}/meV	N_{cis}	N_{trans}	N_{trans}/N_{cis}
300	4	6	1,5
400	14	20	1,4
500	33	93	2,8
600	59	131	2,2
700	78	205	2,6
800	121	267	2,2
900	123	368	3,0
1000	60	144	2,4

Tabla 10.3: Número de trayectorias reactivas a energía fija que reaccionan hacia la formación de los rotámeros *c-* y *t*-HCOOH.

Bien es cierto que el HCOOH que se forma tiene suficiente energía interna como para cambiar de rotámero con el paso del tiempo, por lo que las ratios presentadas en la tabla 10.3 variarán. Es cierto también que, a pesar de que se producen estos cambios, las proporciones *cis* y *trans* son muy estables con el paso del tiempo, como se muestra en la figura 10.15, donde se pueden comprobar unas ratios muy estables.

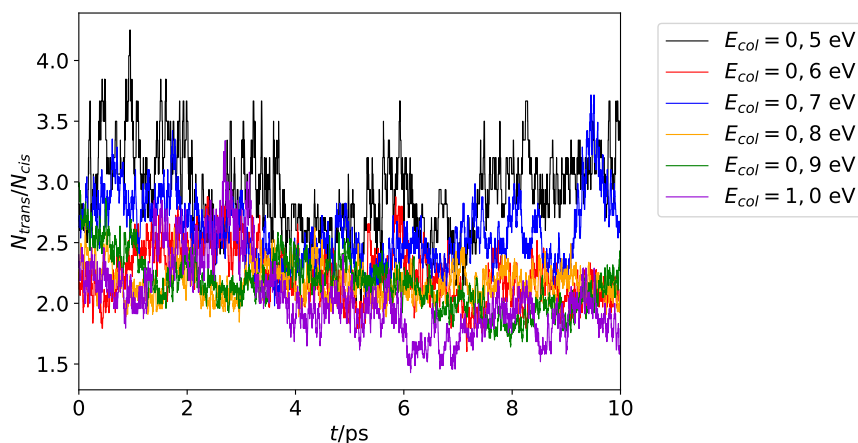


Figura 10.15: Evolución de la ratio *trans/cis*-HCOOH con el paso del tiempo.

Finalmente, se ha llevado a cabo el estudio QCT de esta reacción a temperatura fija, para los reactivos en el nivel vibracional fundamental. Sí se incluye la distribución rotacional a cada temperatura. En este caso, el número de trayectorias propagadas es superior a 10^6 . En el intervalo de temperaturas estudiado solo se ha encontrado reactividad en este canal para las temperaturas de 1000 K y 1200 K con unas constantes cinéticas de reacción de $1,59 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ y $7,65 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Estos resultados confirman que, incluso a altas energías de colisión, el canal de formación de HCOOH + H es secundario frente a la formación de HCO + H₂O.

10.3. Efectos de presión

En el experimento CRESU, donde se estudia la reactividad del sistema H₂CO+OH, los gases de reactivos van acompañados de un gas portador, en la mayoría de los casos He. Este gas portador es unas 3 veces más abundante que cualquiera de los reactivos. Además, la densidad de COM (en este caso H₂CO) es mayor que la de OH. Así, a bajas temperaturas, considerando únicamente las densidades relativas de cada especie, los complejos más importantes serán He–H₂CO, He–OH, H₂CO–H₂CO y OH–H₂CO. Por este motivo, es fundamental estudiar las posibles influencias del gas portador sobre la reactividad o, en definitiva, los efectos de presión sobre la reacción.

En esta línea, se ha llevado a cabo un estudio preliminar para entender la influencia del He sobre la formación de complejos [155] empleando la superficie v1. Para dar cuenta de la interacción del He con cada una de las especies, se han incluido en el canal de reactivos términos de interacción $\text{H}_2\text{CO} - \text{He}$, $\text{OH} - \text{He}$, $\text{H}_2\text{O} - \text{He}$ y $\text{HCO} - \text{He}$. Para ello, se han calculado líneas de aproximación del He a cada especie, a un nivel de teoría RCCSD(T)-F12/cc-pVQZ-F12. El aumento de la base de funciones es necesario para describir correctamente la débil interacción de van der Waals. La superficie final se obtiene por interpolación de esplines para la parte radial y con polinomios de Legendre para la parte angular. Puesto que cada uno de los constituyentes guarda sus propiedades y, en particular, una baja energía vibracional, se ha considerado la molécula rígida, en su posición de equilibrio

En este trabajo se ha estudiado la estabilidad del complejo entre el He y el H_2CO , para lo que se han llevado a cabo simulaciones PIMD a distintas temperaturas tanto del complejo como del H_2CO aislado. El complejo formado entre el He y el H_2CO se debe a fuerzas de van der Waals, muy débiles, por lo que este se rompe rápidamente a medida que aumenta la temperatura.

En la figura 10.16 se muestra la energía promedio del complejo y del H_2CO aislado. Se comprueba que, a temperaturas superiores a los 50 K, la estabilización debida a las fuerzas de van der Waals se pierde por la agitación térmica. En base a estos resultados se concluye que este complejo se disociará a temperaturas superiores a los 50 K.

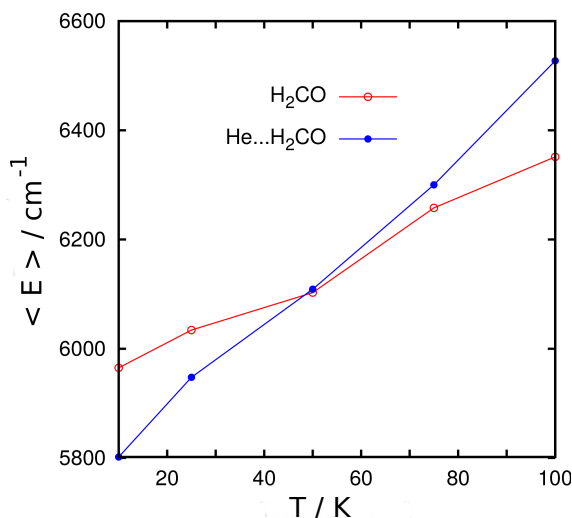
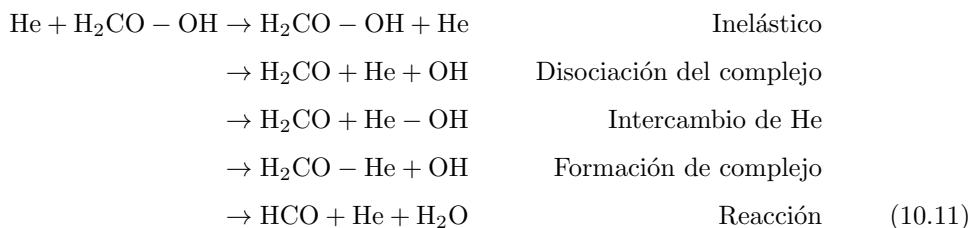
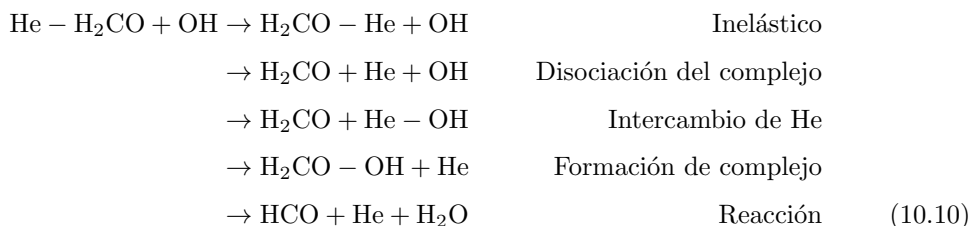


Figura 10.16: Energía promedio del H_2CO y el complejo $\text{H}_2\text{CO} - \text{He}$ en función de la temperatura.

Con respecto a los complejos formados entre el OH y el H_2CO , se ha comprobado

anteriormente que son estables hasta temperaturas comprendidas entre 100 K a 200 K, ya que incluso a esas temperaturas el proceso de atrapamiento no es despreciable.

Con el fin de estudiar las trasferencias de energía entre las especies en el experimento CRESU, se ha llevado a cabo un estudio QCT de las colisiones $\text{He-H}_2\text{CO} + \text{OH}$ y $\text{OH-H}_2\text{CO} + \text{He}$, con el fin de determinar cuál es el canal dominante de fragmentación en cada caso. Los canales considerados en cada caso son:



En la figura 10.17 se muestran las secciones eficaces de los canales más importantes de las reacciones (10.10) y (10.11). En primer lugar, se comprueba una diferencia muy grande entre las magnitudes de las secciones eficaces de cada proceso. En este punto, cabe recordar que las interacciones de largo alcance entre el OH y el H_2CO son mucho más fuertes que en el caso del He y cualquiera de los reactivos. De esta forma, el parámetro de impacto máximo en el primero será considerablemente más grande que para el segundo.

En el proceso $\text{He} - \text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$, el canal dominante para energías de colisión inferiores a 0,1 eV es el de formación de complejo, lo que evidencia una transferencia de energía muy eficiente entre el He y el OH. Por otro lado, el canal de reacción se ve desfavorecido frente a la situación en la que no hay He.

En el caso del proceso $\text{He} + \text{H}_2\text{CO} - \text{OH}$ encontramos de nuevo una transferencia muy eficiente entre el He y el OH, siendo el canal de intercambio el que presenta una sección eficaz mayor. La probabilidad de reacción es muy parecida a la del caso anterior, pero debido a la gran diferencia en los parámetros de impacto máximos en cada caso, la sección eficaz de reacción es inferior a la obtenida previamente.

En resumen, se ha encontrado que los complejos formados entre el He y H_2CO son

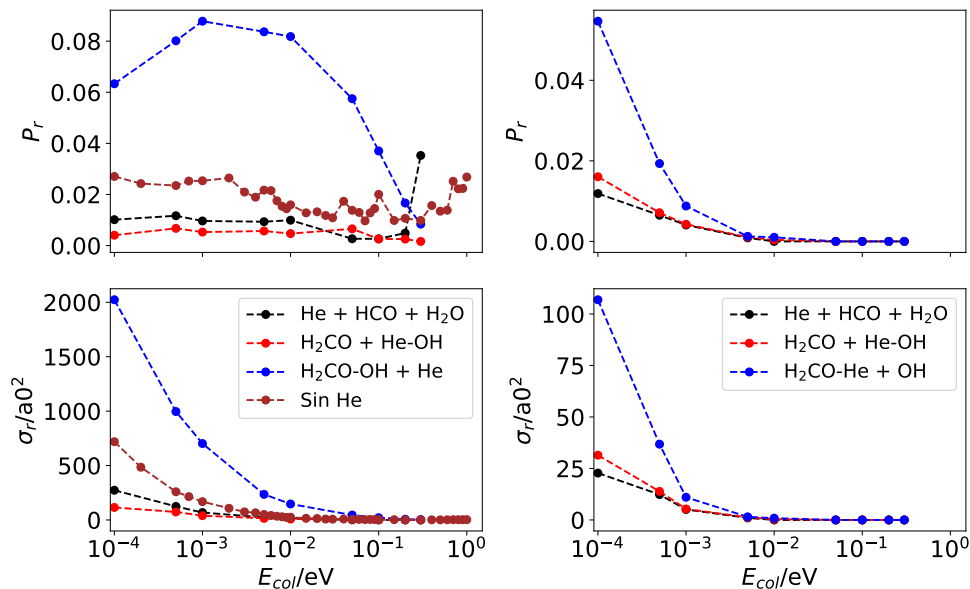


Figura 10.17: En los paneles izquierdos, probabilidad (superior) y sección eficaz (inferior) de los procesos (10.10) en colisiones He – H₂CO + OH. En los paneles derechos, probabilidad (superior) y sección eficaz (inferior) de los procesos (10.11) en colisiones He + H₂CO – OH.

estables a temperaturas inferiores a 50 K y los formados entre el H₂CO y el OH llegan a ser estables hasta temperaturas de unos 200 K. Este hecho muestra que la importancia de los distintos complejos en la dinámica varía en función de la temperatura. La sección eficaz de reacción desde He – H₂CO + OH es más de diez veces superior al del caso He + H₂CO – OH, lo que se explica por el gran aumento del parámetro de impacto máximo debido a las fuerzas de largo alcance dipolo-dipolo en el primer caso. Por otro lado, la formación del complejo H₂CO – OH desde He – H₂CO + OH se ve facilitada, probablemente por la estabilización del sistema debido al exceso de energía cinética que lleva el He en su salida. Sin embargo, el proceso de reacción hacia la formación de HCO + H₂O se ve reducido.

Esto supone una primera aproximación al estudio de los efectos de los complejos en la reactividad, lo que en el fondo se relaciona con los efectos de presión sobre esta reacción. Se hace necesario un estudio dinámico más detallado en el que se tengan en cuenta, entre otras cosas, el resto de complejos o las densidades relativas de cada especie.

10.4. Conclusiones

A continuación se presentan las conclusiones más relevantes de este capítulo:

HCO+H₂O

1. Las simulaciones QCT y RPMD convergen en una misma conclusión: la existencia de dos mecanismos de reacción a bajas y altas temperaturas. Mientras que el proceso a bajas temperaturas transcurre a través de la formación de un complejo prerreactivo de larga vida media, el proceso a altas temperaturas es directo. El aumento de la sección eficaz de reacción a baja energía se debe al aumento del parámetro de impacto por la existencia de interacciones de largo alcance, que dominan sobre la baja energía cinética. Dicha interacción es capaz de desviar las trayectorias, produciendo órbitas en espiral, que convergen a la formación de complejos, y que explican la transferencia gradual de la energía rotacional entre los complejos. Este aumento a baja energía introduce una forma de V en la constante cinética de reacción, como el que se ha observado en experimentos realizados en este sistema y muchos otros análogos. Sin embargo, la magnitud de esta subida en los cálculos es algo menor a la observada.
2. Debido a la inclusión de efectos cuánticos en el estudio RPMD, se ha encontrado una diferencia cuantitativa con respecto al estudio QCT en el tiempo de vida media de los complejos. A causa de la cuantización de los niveles energéticos, el número de canales disociativos disminuye, lo que deriva en un aumento considerable del tiempo de vida media de los complejos.
3. El límite de presión cero (ZPL) es una alternativa a los límites HPL y LPL empleados para la explicación de reacciones que transcurren con un mecanismo similar, como es CH₃OH+OH, en el que no se requiere de la colisión con un tercer cuerpo para la estabilización del complejo prerreactivo. Este límite es mucho más apropiado para entender reacciones de interés astroquímico en regiones con una muy baja densidad de gases, donde el límite HPL no se alcanza.
4. Los resultados de la constante cinética de reacción presentan una diferencia de prácticamente un factor dos con respecto a los resultados experimentales en el rango de temperaturas estudiado. Mientras que a altas temperaturas no se esperaba un acuerdo en los resultados QCT con los resultados experimentales (ya que no se tiene en cuenta la reactividad de estados vibracionales excitados), sí se debería haber obtenido en el estudio RPMD. No ha sido posible identificar el origen de estas diferencias a alta temperatura. A bajas temperaturas existen más factores que podrían explicar las discrepancias encontradas. En particular, la sensibilidad a pequeñas modificaciones tanto de la altura del estado de transición como variaciones

en su entorno, que para este sistema resultan críticas, como ya han apuntado otros autores.

HCOOH + H

1. Se ha confirmado que el proceso hacia la formación de HCOOH + H es secundario frente a la formación de HCO + H₂O. Este canal se abre a una energía de colisión de unos 300 meV, energía que coincide con la barrera de potencial del estado de transición. A temperatura fija, solo se ha encontrado reactividad a partir de 1000 K. En cualquiera de los casos, en el intervalo de energía y temperatura estudiado, la formación de HCO + H₂O domina frente a la formación de ácido fórmico.
2. El proceso de reacción sigue un mecanismo directo, en el cual el OH debe colisionar con el H₂CO en una orientación próxima a la del estado de transición OH para que la reacción sea efectiva. Esto explica los bajos parámetros máximos de impacto encontrados para este proceso, y que la probabilidad de reacción aumente con el aumento de la energía de colisión.
3. En el intervalo de energías de colisión estudiado, se encuentra que la ratio entre la formación de rotámeros *cis*- y *trans*-HCOOH es prácticamente constante. Esto se debe a que, superado el estado de transición TS2, el sistema siempre tiene energía suficiente para llegar a cualquiera de los rotámeros. Sin embargo, la formación del rotámero *cis*, implica una rotación del OH que no se tiene que dar en la formación del *trans*, lo que explica la predominancia del segundo.

Efectos de presión

1. Se ha llevado a cabo un estudio preliminar del efecto de la presión en la reactividad. Se ha estudiado la estabilidad de algunos de los complejos que se pueden formar en esta reacción, lo que muestra que la estabilidad varía en función del intervalo de temperatura. En particular, el complejo He–H₂CO es estable hasta temperaturas de unos 50 K y el complejo H₂CO–OH llega a ser estable hasta temperaturas de unos 200 K.
2. La transferencia de energía entre el He y el OH en los complejos que forman con el H₂CO es muy eficiente, como muestran las altas secciones eficaces para los procesos de intercambio. Además, se encuentra que la reacción hacia la formación de HCO + H₂O se ve desfavorecida cuando el H₂CO se encuentra formando un complejo con el He.
3. A nivel experimental sería muy interesante la detección de los productos de reacción y no solamente la medición de la desaparición de radical OH, de forma que se pudiese comprobar la existencia de estos complejos y su influencia en la dinámica a bajas temperaturas.

Capítulo 11

Conclusiones

A lo largo de este trabajo se han ido resumiendo las conclusiones de cada uno de los capítulos de resultados. En este capítulo se reúnen las más importantes de este trabajo.

NeuralPES

A lo largo de este trabajo se ha desarrollado el paquete NeuralPES, dedicado al ajuste de superficies de energía potencial con funciones de tipo red neuronal artificial.

A través de NeuralPES se pueden realizar todas las operaciones que implica el ajuste de una superficie de energía potencial empleando funciones de tipo red neuronal artificial: el preprocesamiento, optimización de hiperparámetros y entrenamiento.

Gracias al empleo de la librería PyTorch, el programa presenta una gran versatilidad en el tipo de estructuras a optimizar, ya sean las redes implementadas en el código por defecto, como otras definidas por el propio usuario.

Este código permite a su vez una gran aceleración del proceso de ajuste gracias a la posibilidad de emplear GPU.

Metodología de ajuste de superficies de energía potencial

1. Se ha identificado un problema formal en el empleo de redes neuronales artificiales, en las metodologías PIP-NN y FI-NN, para el ajuste de regiones asintóticas. Se ha demostrado la existencia de términos cruzados debido a los cuales los fragmentos siempre interaccionan, incluso separados a una distancia infinita. En este trabajo se han planteado soluciones a ese problema, tanto en la forma de particionar la energía electrónica como en la forma de emplear redes neuronales artificiales. Este hecho anula la posibilidad de emplear una única red neuronal artificial en los casos en los

que las interacciones de largo alcance juegan un papel importante en la dinámica, como son colisiones a baja energía o temperatura.

2. La descripción de las superficies de energía potencial a través de una matriz diabática con un término corrector se ha mostrado como la alternativa más eficiente en sistemas de alta dimensionalidad en los que las interacciones de largo alcance juegan un papel fundamental.
 - Mientras que la aplicación directa de una aproximación multicuerpo se vuelve muy costosa y complicada, debido al gran número de términos que se han de incluir, el empleo de la matriz diabática reduce enormemente la complejidad, ya que el problema se traslada a obtener un buen ajuste de cada uno de los posibles canales de reorganización.
 - El empleo de una matriz diabática permite localizar automáticamente interacciones de largo alcance en los canales de reorganización a los que afectan, de forma que no existen interacciones espurias entre términos definidos en distintos canales.
3. El empleo de una red neuronal artificial para ajustar el término corrector ha supuesto una gran ventaja frente al ajuste de un término de N cuerpos a través de polinomios de funciones de Rydberg. Con el fin de aumentar la flexibilidad del ajuste con estos últimos, se debe llegar a un grado de los polinomios relativamente grande, que aumenta considerablemente el número de funciones a ajustar e impone una limitación computacional a este método. Este problema no se da con el empleo de redes neuronales artificiales a pesar de utilizar un número de parámetros mucho mayor —lo que les confiere una gran flexibilidad— gracias a la estructura en capas que reduce considerablemente la complejidad computacional del problema.
4. Las redes neuronales artificiales con invariantes fundamentales o polinomios invariantes ante permutación suponen una excelente alternativa para el ajuste de superficies de energía potencial con una alta precisión. La limitación a este método la encontramos a medida que aumenta el número de átomos invariantes ante permutación, ya que la dimensión de la representación molecular se incrementa considerablemente.
5. Se ha comprobado el aumento de la precisión que resulta de introducir la simetría permutacional del sistema, que se ve reflejado en una disminución del error de ajuste. Se han explorado dos alternativas de simetrización: polinomios invariantes ante permutación e invariantes fundamentales. Gracias a la disminución de la representación de la geometría molecular con los invariantes fundamentales se pueden obtener implementaciones más rápidas de los potenciales, sin perder flexibilidad frente a la metodología PIP-NN, a pesar de emplear un número de parámetros inferior.

Ajustes de superficies de energía potencial

1. Se han realizado tres ajustes de la superficie de energía potencial para la descripción del proceso reactivo entre el H_2CO y el OH , lo que ha permitido la comparación de distintas metodologías de ajuste.
 - La superficie v1 se expresa como una matriz diabática más un término corrector, construido a través de una extensión para seis cuerpos del método desarrollado por A. Aguado *et ál.*. Esta superficie incluye únicamente el camino reactivo hacia la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$. El error de ajuste obtenido para puntos con una energía de hasta 3 eV es de 156,60 meV.
 - La superficie v2 es un intento de ajuste de la superficie de energía potencial empleando una única red neuronal artificial. De nuevo, esta superficie solo incluye el camino hacia la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$. Sin embargo, se ha mostrado que empleando una única red neuronal artificial, PIP-NN o FI-NN, siempre persisten términos que conectan los fragmentos en el largo rango. Por este motivo, esta superficie ha sido descartada para llevar a cabo un estudio dinámico en ella. El error de ajuste obtenido para puntos con una energía de hasta 3 eV es de 21,8 meV.
 - La superficie v3 retoma la metodología seguida en la superficie v1, empleando de nuevo una matriz diabática más un término corrector. En este caso, se han ajustado los potenciales de cada uno de los fragmentos, empleando redes neuronales artificiales. De igual forma, se ha empleado una red neuronal artificial para el ajuste del término corrector, haciendo uso de las soluciones presentadas en este trabajo para evitar que la región asintótica se vea afectada por el mismo. Este ajuste, incluye, además del proceso de formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, el canal de formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$. El error de ajuste obtenido para puntos con una energía de hasta 3 eV es de 86,45 meV.

Dos de ellos incluyen únicamente la descripción del proceso reactivo hacia la formación de HCO y H_2O , y el tercero incluye además la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$. Todos ellos incluyen el cálculo de las derivadas analíticas de la energía potencial con respecto a cada una de las coordenadas cartesianas de los átomos.

2. Los sistemas reactivos con una barrera de potencial tan próxima a cero suponen un reto a nivel teórico, como han evidenciado otros autores en referencia tanto a estudios empleando teoría de estado de transición como métodos dinámicos. A esta misma conclusión se llega en este trabajo, donde se han encontrado diferencias cuantitativas en los resultados dinámicos para las superficies v1 y v3, principalmente a bajas energías de colisión, o bajas temperaturas, a pesar de que las conclusiones sobre los mecanismos de reacción son idénticas en ambas. Encontramos principalmente dos elementos que explican la dificultad teórica de estos sistemas:

- En primer lugar, pequeñas variaciones en la energía del estado de transición suponen unos errores relativos grandes.
- En segundo lugar, y quizás más importante, es la correcta descripción de la región próxima al estado de transición cuando esta es altamente anarmónica. Precisamente, la anarmonicidad está relacionada con los modos vibracionales de menor frecuencia que son también en los que más error de ajuste se suele encontrar. En reacciones donde los efectos de la anarmonicidad son tan importantes, estos errores de ajuste podrían explicar las diferencias encontradas entre las superficies.

Dinámica de reacción $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$

1. Se ha confirmado que el proceso reactivo prioritario en el rango de temperaturas de estudio, entre 10 K y 1200 K, es el de formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$, siendo la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$ un canal de reacción secundario, a considerar únicamente a altas temperaturas.
2. Tanto el estudio QCT como RPMD muestran la existencia de dos mecanismos de reacción distintos en el intervalo de temperaturas considerado, para la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$.
 - A altas temperaturas nos encontramos con un proceso de reacción directo. En esta situación, solo si la colisión entre los fragmentos tiene lugar en la orientación correcta, es reactiva.
 - A bajas temperaturas, la reacción transcurre previa formación de un complejo prerreactivo con una vida media alta. La formación de estos complejos se explica por la transferencia de energía a modos rotacionales y vibracionales de forma que el sistema dispone de menos energía en los modos traslacionales que permitirían la rediseñación. Por otro lado, las interacciones de largo alcance juegan un papel fundamental en el proceso de atrapamiento de trayectorias a parámetros de impacto muy grandes.
 - Se ha demostrado que se puede explicar la formación de complejos prerreactivos estables sin la necesidad de colisiones con un tercer cuerpo, en lo que se ha denominado aproximación ZPL. Estas condiciones son mucho más próximas a las encontradas en entornos interestelares.
3. La inclusión de efectos cuánticos es crucial para la correcta descripción a bajas temperaturas de este tipo de sistemas, donde uno de los pasos clave del mecanismo de reacción es la formación de un complejo entre los reactivos.
4. Es fundamental una buena comprensión de los efectos de presión en esta reacción para una completa interpretación de los resultados experimentales, así como la po-

sible explicación de las diferencias cuantitativas encontradas a bajas temperaturas entre teoría y experimento. En este estudio preliminar de los efectos de presión se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Los distintos complejos encontrados en este sistema aparecen en distintos intervalos de temperatura. Mientras que los complejos formados por los reactivos con He son estables hasta una temperatura de unos 50 K, los complejos que se forman entre los reactivos llegan a vivir hasta temperaturas mucho más altas, de unos 200 K. Estas diferencias se explican por las distintas naturalezas de las fuerzas interatómicas encontradas en cada caso.
 - Se ha encontrado una transferencia de energía muy eficiente entre He y OH, que favorece los procesos de intercambio entre estas dos especies.
 - El proceso reactivo hacia la formación de $\text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ se ve desfavorecido cuando existen complejos entre H_2CO y He, frente al caso en el que no hay He.
 - Es necesario profundizar en el estudio de los efectos de presión, teniendo en cuenta todos los complejos que se forman, así como las densidades relativas de cada especie.
5. A nivel experimental es fundamental el análisis de los productos en el experimento CRESU, para así determinar otras posibles fuentes de pérdida de radicales hidroxilo, que es la molécula registrada por fluorescencia inducida por láser (LIF, por sus siglas en inglés) para seguir la dinámica de reacción. Sería muy interesante determinar si parte de la pérdida de este radical se debe precisamente a la formación de complejos con las moléculas orgánicas en cuestión.
6. El proceso reactivo hacia la formación de $\text{HCOOH} + \text{H}$ implica un mecanismo directo de reacción, en el que el OH debe colisionar con el H_2CO en una orientación próxima al estado de transición TS2. La ratio entre los rotámeros *cis* y *trans* se mantiene prácticamente constante con la variación de la energía de colisión en el rango de energía de colisión estudiado.

Trabajo futuro

1. La conexión entre el término corrector y la matriz diabática se realiza a través de una función de cambio. Esta función de cambio depende de unas cuantas coordenadas del sistema, por lo que no recoge la complejidad completa de este. Por este motivo, en su empleo, se pueden generar estructuras espurias en las superficies de energía potencial, que pueden afectar a los resultados dinámicos, especialmente a bajas energías. En este trabajo se ha reducido este efecto haciendo tender el término corrector a cero durante el ajuste, de forma que la función de cambio se limita a eliminar pequeñas oscilaciones residuales. En cualquier caso, no se puede descartar

que aún se vean afectadas ciertas regiones. En esta línea, es crucial el desarrollo metodológico, tanto en la definición de funciones de cambio como en los métodos de análisis que permitan identificar irregularidades en las superficies de energía potencial.

2. Es fundamental establecer criterios para determinar la bondad de una superficie de energía potencial en sistemas de tan alta dimensionalidad. Este aspecto es especialmente relevante al emplear funciones de tipo red neuronal artificial debido a su forma funcional no física y su gran flexibilidad. Este criterio no puede basarse únicamente en el empleo del error de ajuste, ya que, como hemos comprobado en el caso de la superficie PES v2, este valor puede enmascarar cuestiones formales en los métodos y no permite identificar los problemas en regiones críticas para la buena descripción de la dinámica molecular.
3. Es necesario el progreso en métodos de cálculo *ab initio* que permitan un aumento de precisión sin aumentar considerablemente el tiempo de cálculo. Esta línea es fundamental para el empleo de metodologías de aprendizaje automático que se basan en la disponibilidad de altos volúmenes de datos.
4. Es crucial determinar la importancia de los efectos de presión y formación de complejos sobre la reacción para tener una interpretación completa del experimento, además de la repercusión que tendrán estos resultados sobre los modelos astroquímicos. En esta línea, además del esfuerzo teórico, se está realizando un importante esfuerzo experimental en las técnicas CRESUSOL y CRESUCHIRP, que pretenden detectar los productos de reacción.

Parte III

Apéndices

Apéndice A

Backpropagation

La derivación matemática del método de *backpropagation* que aparece en este anexo sigue las ideas de Michael. A. Nielse [156].

La notación que se emplea en esta derivación es:

$w_{jk}^{(l)}$: Peso que conecta la k -ésima neurona de la capa $l - 1$ con la j -ésima neurona de la capa l .

$b_j^{(l)}$: *Bias* de la j -ésima neurona de la capa l .

$H_j^{(l)}$: Valor de la j -ésima neurona de la capa l .

$\sigma^{(l)}$: Función de transferencia en la capa l .

Recordemos que para cada capa l , los valores de sus neuronas se calculan:

$$H_j^{(l)} = \sigma^{(l)} \left(\sum_{k=1}^n w_{jk}^{(l)} H_k^{(l-1)} + b_j^{(l)} \right) = \sigma^{(l)}(z_j^{(l)}), \quad (\text{A.1})$$

donde

$$z_j^{(l)} = \sum_{k=1}^n w_{jk}^{(l)} H_k^{(l-1)} + b_j^{(l)}. \quad (\text{A.2})$$

Definimos como función de error el error cuadrático medio de la siguiente forma:

$$\varepsilon_{MSE} = \frac{1}{N} \sum_i^N (y_i - H_i^L)^2. \quad (\text{A.3})$$

El superíndice L hace referencia a la última capa, es decir, la capa de salida, e y_i es el valor óptimo de salida.

Se define el error de la j -ésima neurona de la capa l como:

$$\delta_j^l = \frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial z_j^{(l)}}. \quad (\text{A.4})$$

El error de la capa de salida se evalúa empleando la regla de la cadena:

$$\delta_j^L = \sum_k \frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial H_k^{(L)}} \frac{\partial H_k^{(L)}}{\partial z_j^{(L)}} = \frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial H_j^{(L)}} \frac{\partial H_j^{(L)}}{\partial z_j^{(L)}} \Rightarrow \boxed{\delta_j^L = \frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial H_j^{(L)}} \cdot \sigma^{(L)'}(z_j^{(L)})}. \quad (\text{A.5})$$

El error en la capa l , conocido el error de la capa $l + 1$, se calcula:

$$\delta_j^l = \sum_k \frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial z_k^{(l+1)}} \frac{\partial z_k^{(l+1)}}{\partial z_j^{(l)}} = \sum_k \frac{\partial z_k^{(l+1)}}{\partial z_j^{(l)}} \delta_k^{(l+1)} \quad (\text{A.6})$$

Puesto que

$$z_k^{(l+1)} = \sum_j w_{kj}^{(l+1)} \sigma^{(l)}(z_j^{(l)}) + b_k^{(l+1)} \quad (\text{A.7})$$

$$\frac{\partial z_k^{(l+1)}}{\partial z_j^{(l)}} = w_{kj}^{(l+1)} \sigma^{(l)'}(z_j^{(l)}) \quad (\text{A.8})$$

podemos expresar el error de la capa l como:

$$\boxed{\delta_j^l = w_{kj}^{(l+1)} \sigma^{(l)'}(z_j^{(l)}) \delta_k^{(l+1)}} \quad (\text{A.9})$$

Conocidos los errores de cada neurona en cada capa, se puede calcular la derivada del error con respecto a cada uno de los parámetros de ajuste como:

$$\frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial w_{jk}^{(l)}} = \frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial z_j^{(l)}} \frac{\partial z_j^{(l)}}{\partial w_{jk}^{(l)}} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial w_{jk}^{(l)}} = \sigma^{(l-1)}(z_k^{(l-1)}) \delta_j^l} \quad (\text{A.10})$$

$$\frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial b_j^{(l)}} = \frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial z_j^{(l)}} \frac{\partial z_j^{(l)}}{\partial b_j^{(l)}} \Rightarrow \boxed{\frac{\partial \varepsilon_{MSE}}{\partial b_j^{(l)}} = \delta_j^l} \quad (\text{A.11})$$

Expresiones con las que se pueden calcular las derivadas del error con respecto a todos los parámetros del ajuste. Estas derivadas serán posteriormente empleadas en el algoritmo de minimización que se esté empleando.

Apéndice B

Teoría de invariantes

En 1985 A. Schmelzer y J. N. Murrell presentan un trabajo [96] en el cual se obtiene una representación de polinomios invariantes para el grupo de permutación S_4 . En él dan a conocer varios teoremas fundamentales de teoría de invariantes que se pasan a desarrollar a continuación.

Dado un conjunto de variables $\mathbf{x} = (x_1, x_2, \dots, x_m)^T$ y un grupo finito \mathcal{G} que actúa como transformaciones lineales en \mathbf{x} se cumple:

1. Un invariante de \mathcal{G} es un polinomio $f(\mathbf{x})$ que no se ve modificado por transformaciones de \mathcal{G} , $f(\mathbf{A}\mathbf{x}) = f(\mathbf{x}), \forall \mathbf{A} \in \mathcal{G}$.
2. Los polinomios $f_1(\mathbf{x}), \dots, f_r(\mathbf{x})$ son algebraicamente dependientes si existe un polinomio P tal que $P(f_1(\mathbf{x}), \dots, f_r(\mathbf{x})) = 0$. En caso contrario son algebraicamente independientes.
3. Cualquier conjunto de más de m polinomios en m variables es algebraicamente dependiente.
4. Siempre existe un conjunto de m invariantes algebraicamente independientes, I_1, \dots, I_m de \mathcal{G} . Cualquier invariante de \mathcal{G} puede ser expresado en términos de estos.
5. Siempre se puede encontrar un conjunto de polinomios de los invariantes I_1, \dots, I_l con $l \geq m$ de forma que todo invariante es un polinomio de I_1, \dots, I_l . En caso de que $l > m$ existen polinomios relacionando I_1, \dots, I_l entre sí. Esto evidencia que en ocasiones se necesitan más de m invariantes.
6. Siempre se puede encontrar una base de polinomios $I_1, \dots, I_m, I_{m+1}, \dots, I_l$ con un *kernel* de invariantes algebraicamente independientes I_1, \dots, I_m , conocidos como invariantes primarios y un conjunto auxiliar I_{m+1}, \dots, I_l , conocidos como invariantes

secundarios, de forma que cualquier invariante de \mathcal{G} se puede expresar como:

$$I(\mathbf{x}) = f_0(I_1, \dots, I_m) + I_{m+1}f_1(I_1, \dots, I_m) + \dots + I_l f_{l-m}(I_1, \dots, I_m) \quad (\text{B.1})$$

7. Teorema de Molien. Este teorema determina el número de invariantes homogéneos linealmente independientes del grupo \mathcal{G} a través de la función generadora $\Phi_{\mathcal{G}}(\lambda)$, conocida como serie de Molien de \mathcal{G} :

$$\Phi_{\mathcal{G}}(\lambda) = \frac{1}{g} \sum_{\mathbf{A} \in \mathcal{G}} \frac{1}{\det(\mathbf{I} - \lambda \mathbf{A})} \quad (\text{B.2})$$

donde la suma se realiza sobre todos los miembros \mathbf{A} del grupo \mathcal{G} de orden g . \mathbf{I} es la matriz identidad.

La dimensión a_d del espacio invariante, lineal y homogéneo de grado $d = 0, 1, 2, \dots$, se expresa a través del coeficiente λ^d de la serie de potencias:

$$\Phi_{\mathcal{G}}(\lambda) = \sum_{d=0}^{\infty} a_d \lambda^d \quad (\text{B.3})$$

8. La serie de Molien siempre puede ser expresada como:

$$\Phi_{\mathcal{G}}(\lambda) = \frac{1 + \lambda^{d_{m+1}} + \dots + \lambda^{d_l}}{(1 - \lambda^{d_1})(1 - \lambda^{d_2}) \dots (1 - \lambda^{d_m})} \quad (\text{B.4})$$

Si la serie no toma esta forma directamente, se puede obtener utilizando un polinomio adecuado en λ .

9. En caso de que $l = m$ la serie de Molien se puede expresar como:

$$\Phi_{\mathcal{G}}(\lambda) = [(1 - \lambda^{d_1})(1 - \lambda^{d_2}) \dots (1 - \lambda^{d_m})]^{-1} \quad (\text{B.5})$$

y los grados de los polinomios invariante son d_1, d_2, \dots, d_m .

En caso de que $l > m$, los valores de d_1, d_2, \dots, d_m son los grados de los invariantes primarios I_1, \dots, I_m . Los invariantes secundarios, I_{m+1}, \dots, I_l , tienen grados d_{m+1}, \dots, d_l , que se encuentran en el numerador.

Veamos cómo obtener el número de invariantes primarios y secundarios para los sistemas A_2B y A_2BC .

■ Caso 1: A_2B

Queremos obtener la base de polinomios invariantes para un sistema con simetría A_2B , para lo que vamos a calcular la serie de Molien (B.2). Puesto que solo hay dos átomos equivalentes, la molécula pertenece al grupo de permutación S_2 , con las operaciones E y (12).

Como conjunto de coordenadas vamos a utilizar las distancias interatómicas, en este caso $\{d_{A^1A^2}, d_{A^1B}, d_{A^2B}\}$.

Las representaciones matriciales de las operaciones E y (12) en esta base son:

$$E = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

$$(12) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{B.7})$$

En la serie de Molien aparece en el denominador el determinante de la matrix $\mathbf{I} - \lambda\mathbf{A}$:

$$\det(\mathbf{I} - \lambda\mathbf{E}) = \begin{vmatrix} 1 - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1 - \lambda & 0 \\ 0 & 0 & 1 - \lambda \end{vmatrix} = (1 - \lambda)^3 \quad (\text{B.8})$$

$$\det(\mathbf{I} - \lambda(\mathbf{12})) = \begin{vmatrix} 1 - \lambda & 0 & 0 \\ 0 & 1 & -\lambda \\ 0 & -\lambda & 1 \end{vmatrix} = (1 - \lambda)(1 - \lambda^2) \quad (\text{B.9})$$

Con esto, la serie de Molien se expresa:

$$\Phi_{S_2}(\lambda) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(1 - \lambda)^3} + \frac{1}{(1 - \lambda)(1 - \lambda^2)} \right] = \frac{1}{(1 - \lambda)^2(1 - \lambda^2)} \quad (\text{B.10})$$

Este resultado indica que el conjunto completo de polinomios invariantes se construye a través de tres polinomios, dos de ellos de grado uno y otro de grado dos. En este caso no son necesarios polinomios auxiliares.

■ Caso 2: A_2BC

El desarrollo de este caso es muy similar al del Caso 1. Nos encontramos, de nuevo, en el grupo de simetría permutacional S_2 y las distancias interatómicas para este sistema son $\{d_{A^1A^2}, d_{A^1B}, d_{A^1C}, d_{A^2B}, d_{A^2C}, d_{BC}\}$.

La representación matricial de la operación identidad es la matriz identidad de dimensión seis. La matriz de la operación de permutación de los átomos A es:

$$(12) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (\text{B.11})$$

El determinante de la matriz $\mathbf{I} - \lambda\mathbf{E}$ será $(1 - \lambda)^6$ y

$$\det(\mathbf{I} - \lambda(\mathbf{12})) = \begin{vmatrix} 1 - \lambda & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & -\lambda & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & -\lambda & 0 \\ 0 & -\lambda & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -\lambda & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 - \lambda \end{vmatrix} = (1 - \lambda)^4(1 + \lambda)^2 \quad (\text{B.12})$$

De esta forma, la serie de Molien se expresa:

$$\Phi_{S_2}(\lambda) = \frac{1}{2} \left[\frac{1}{(1 - \lambda)^6} + \frac{1}{(1 - \lambda)^4(1 + \lambda)^2} \right] = \frac{1 + \lambda^2}{(1 - \lambda)^4(1 - \lambda^2)^2} \quad (\text{B.13})$$

En este caso, el conjunto completo de invariantes se construye a través de siete polinomios. Seis de ellos son primarios, y de acuerdo al denominador de la serie de Molien, cuatro de ellos son de grado uno y dos de grado dos. En cuanto a los polinomios secundarios, el único necesario para construir el conjunto completo es de grado dos ¹.

¹Nótese que, estrictamente, siempre hay un polinomio secundario de grado cero que se está omitiendo en la discusión de los resultados.

Apéndice C

Puntos estacionarios del sistema $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH}$

En este apéndice se presentan las matrices Z de todos los puntos estacionarios encontrados en el sistema en estudio. Además se presenta una tabla con las energías electrónicas y energías de punto cero de todos los puntos estacionarios en todas la superficies presentadas en este trabajo, para permitir la comparación con los valores *ab initio*.

RC1

C

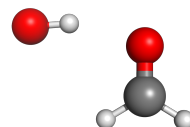
O, 1, 1.21171

H, 1, 1.09924, 2, 121.13814

H, 1, 1.10002, 2, 121.33166, 3, 179.97438

O, 2, 2.87996, 1, 99.825510, 3, 180.02562

H, 5, 0.97769, 2, 13.829730, 1, 179.97438



RC2

C

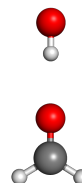
O, 1, 1.20850

H, 1, 1.10029, 2, 121.45366

H, 1, 1.10029, 2, 121.45366, 3, 180.02562

O, 3, 4.84986, 1, 47.387170, 2, 359.97438

H, 3, 3.89962, 1, 44.618800, 2, 359.97438



RC3

C

O, 1, 1.20792

H, 1, 1.10147, 2, 121.99883

H, 1, 1.10147, 2, 121.99883, 3, 179.97438

O, 3, 2.71621, 1, 101.88398, 2, 179.97438

H, 5, 0.97072, 3, 159.88514, 1, 179.97438



RC4

C

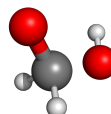
O, 1, 1.34515

H, 1, 1.09821, 2, 110.10453

H, 1, 1.10937, 2, 104.57626, 3, 114.50812

O, 1, 1.40101, 2, 116.47534, 3, 238.38034

H, 5, 0.96129, 1, 107.86451, 2, 311.12862



RC5

C

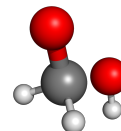
O, 1, 1.33573

H, 1, 1.10782, 2, 106.01215

H, 1, 1.10442, 2, 108.33883, 3, 114.40668

O, 1, 1.40882, 2, 112.79765, 3, 238.32400

H, 5, 0.95988, 1, 108.76808, 2, 204.14652



TS1

C

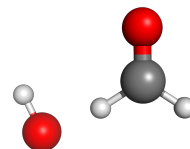
O, 1, 1.19737

H, 1, 1.10434, 2, 123.31828

H, 1, 1.15326, 2, 122.07618, 3, 180.02562

O, 4, 1.50894, 1, 169.58932, 2, 3.28770

H, 5, 0.97142, 4, 94.43560, 1, 357.59158



TS2

C

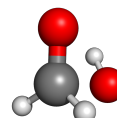
O, 1, 1.21128

H, 1, 1.10294, 2, 120.85542

H, 1, 1.09549, 2, 123.69475, 3, 181.32064

O, 1, 2.57372, 2, 80.88665, 3, 266.90341

H, 5, 0.97318, 1, 82.20560, 2, 319.76496



TS3

C

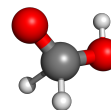
O, 1, 1.22633

H, 1, 1.09694, 2, 123.79653

H, 1, 1.58558, 2, 96.88588, 3, 92.19342

O, 1, 1.35942, 2, 123.47000, 3, 201.51331

H, 5, 0.96646, 1, 106.43999, 2, 350.16252



TS4

C

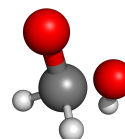
O, 1, 1.33580

H, 1, 1.10780, 2, 105.98792

H, 1, 1.10436, 2, 108.35431, 3, 114.40041

O, 1, 1.40880, 2, 112.83168, 3, 238.35759

H, 5, 0.95978, 1, 108.79170, 2, 204.97044



TS5

C

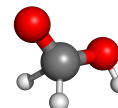
O, 1, 1.21952

H, 1, 1.10229, 2, 122.64206

H, 1, 1.59466, 2, 96.67572, 3, 92.27301

O, 1, 1.36562, 2, 120.65264, 3, 200.78598

H, 5, 0.96263, 1, 108.92572, 2, 175.03224



PC1

C

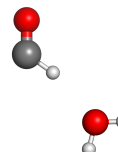
H, 1, 1.11582

O, 1, 1.18147, 2, 125.09593

O, 2, 2.27429, 1, 165.53466, 3, 181.30180

H, 4, 0.95907, 2, 129.32613, 1, 179.45250

H, 4, 0.95913, 2, 126.01492, 1, 359.80219



PC2

C

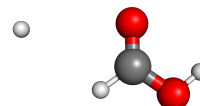
O, 1, 1.20037

H, 1, 1.09424, 2, 125.08526

H, 3, 2.93253, 1, 105.99977, 2, 12.07419

O, 1, 1.34422, 2, 124.90206, 3, 180.10568

H, 5, 0.96767, 1, 106.66692, 2, 359.97438



PC3

C

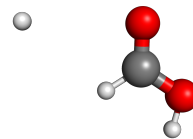
O, 1, 1.19368

H, 1, 1.10063, 2, 123.96412

H, 3, 2.85751, 1, 107.35017, 2, 2.72353

O, 1, 1.35164, 2, 122.32813, 3, 179.97438

H, 5, 0.96262, 1, 109.02248, 2, 180.02562



A continuación se presentan las energías de todos los puntos estacionarios encontrados *ab initio* y la comparación con los encontrados en las distintas superficies de energía potencial presentadas en este trabajo. Además se indica la energía de punto cero de cada punto.

Punto	Cálculo	E/meV	ZPE/meV	$E + ZPE/\text{meV}$
H ₂ CO+OH	Ab initio	0.0	953.9	953.9 (0.0)
	PES(v1)	0.0	973.7	973.7 (0,0)
	PES(v2)	0.0	954.1	954.1 (0,0)
	PES(v3)	0.0	954.1	954.1 (0,0)
RC1	Ab initio	-235.8	1045.8	810.0 (-143,9)
	PES(v1)	-	-	-
	PES(v2)	-229.4	1107.6	878.2 (-75,9)
	PES(v3)	-231.4	1046.5	815.1 (-139,1)
RC2	Ab initio	-193.3	1015.1	821.8 (-132,0)
	PES(v1)	-225.3	1007.0	781.7 (-192,0)
	PES(v2)	-196.1	1024.4	828.3 (-125,8)
	PES(v3)	-191.0	1001.1	810.1 (-144,0)
RC3	Ab initio	-74.1	984.3	910.2 (-43,6)
	PES(v1)	-32.2	992.3	960.2 (-13,5)
	PES(v2)	-71.8	979.7	907.9 (-46,3)
	PES(v3)	-75.2	984.8	909.6 (-44,6)
RC4	Ab initio	-1103.8	1156.6	52.8 (-901,1)
	PES(v3)	-1103.7	1170.1	66.4 (-887,8)
RC5	Ab initio	-991.0	1146.6	155.5 (-798,3)
	PES(v3)	-991.6	1160.3	168.7 (-785,4)

Tabla C.1: Continúa...

Punto	Cálculo	E/meV	ZPE/meV	$E + ZPE/\text{meV}$
TS1	Ab initio	27.1	951.9	979.1 (25,2)
	PES(v1)	26.3	951.9	978.2 (4,5)
	PES(v2)	26.9	939.5	966.4 (12,3)
	PES(v3)	22.0	942.5	964.5 (10,4)
TS2	Ab initio	141.4	1088.4	1229.8 (276,0)
	PES(v3)	137.5	1103.0	1240.5 (286,4)
TS3	Ab initio	-393.4	977.0	583.5 (-370,3)
	PES(v3)	-397.7	978.5	580.8 (-373,3)
TS4	Ab initio	-989.6	1136.6	146.9 (-806,9)
	PES(v3)	-989.6	1150.4	160.8 (-793,3)
TS5	Ab initio	-219.9	967.4	747.5 (-206,3)
	PES(v3)	-219.7	950.7	731.0 (-223,1)
PC1	Ab initio	-1420.0	984.0	-436.0 (-1389,9)
	PES(v1)	-1468.7	1016.4	-452.3 (-1426,0)
	PES(v2)	-1403.5	1020.0	-383.5 (-1337,6)
	PES(v3)	-1464.3	1008.4	-455.9 (-1410,0)
PC2	Ab initio	-857.2	933.1	75.9 (-878,0)
	PES(v3)	-884.6	961.6	77.0 (-877,1)
PC3	Ab initio	-675.3	924.2	248.9 (-704,9)
	PES(v3)	-708.8	953.4	244.6 (-709,6)
HCO+H ₂ O	Ab initio	-1301.1	943.1	-358.0 (-1311,8)
	PES(v1)	-1300.0	983.0	-317.0 (-1290,7)
	PES(v2)	-1299.2	932.0	-367.2 (-1321,4)
	PES(v3)	-1305.6	941.2	-364.4 (-1318,5)
t-HCOOH+H	Ab initio	-848.8	924.0	75.2 (-878,7)
	PES(v3)	-850.8	955.0	104.2 (-849,9)
c-HCOOH+H	Ab initio	-665.7	911.3	245.6 (-708,2)
	PES(v3)	-654.2	948.6	294.4 (-659,8)

Tabla C.2: Energía de los distintos puntos estacionarios del sistema en estudio, tanto *ab initio* como en las superficies de energía potencial. Se presentan las energías de punto cero en cada punto y entre paréntesis la energía del punto incluyendo la energía de punto cero y tomando como referencia la energía de reactivos más su energía de punto cero.

Apéndice D

Superficie de momento dipolar del H₂CO

Las superficies de momento dipolar (DMS, por sus siglas en inglés) son funciones que evalúan el vector momento dipolar de un sistema, dada la geometría del mismo.

Quizá la aproximación más extendida para el ajuste de DMS es la definición de cargas puntuales sobre los distintos átomos, que toman un valor en función de las distancias entre los átomos o coordenadas internas del sistema [157, 158, 159]. En caso de que exista simetría permutacional en el sistema, se impondrá simetrizando los polinomios. El número de parámetros que suele requerir este tipo de ajustes es relativamente grande, por ejemplo en [159] se emplean 35 parámetros para ajustar el DMS del agua.

Este tipo de ajustes ofrece una gran flexibilidad y precisión, y pueden ser empleados en geometrías muy diversas.

En ocasiones, la naturaleza del problema no requiere tratar con geometrías muy alejadas del equilibrio y solo se consideran pequeñas elongaciones, donde la variación del momento dipolar se puede considerar que tiene un comportamiento lineal. Este es el caso en el que se ha trabajado en esta tesis, donde, debido a las bajas temperaturas de interés, no se pueblan niveles vibracionales altos.

Supongamos que podemos expresar el momento dipolar total de un sistema como suma de las contribuciones individuales de cada par de átomos:

$$\mathbf{d} = \sum_{\alpha > \beta} \boldsymbol{\mu}_{\alpha, \beta}, \quad (\text{D.1})$$

donde el dipolo del par α, β se define:

$$\boldsymbol{\mu}_{\alpha,\beta} = q_{\alpha}\mathbf{r}'_{\alpha} + q_{\beta}\mathbf{r}'_{\beta}, \quad (\text{D.2})$$

con $\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{CM}$, donde \mathbf{r}_i es la posición del átomo i y \mathbf{r}_{CM} la posición del centro de masas del diátomo.

Puesto que el intervalo de distancias a considerar es pequeño, vamos a suponer que q_i es constante, por lo que no hay que ajustarlo para cada distancia.

Encontramos en el caso del H₂CO que algunos enlaces tienen más influencia en el momento dipolar que otros, por ejemplo, el momento dipolar se encuentra en general alineado con el enlace CO, mientras que los enlaces CH solo producen pequeñas modificaciones en este. Esto nos hace pensar que no todos los términos de la suma D.1 son igualmente importantes. Algunos de los enlaces tendrán más importancia que otros, por lo que podemos pensar en esta expresión como una serie perturbativa donde añadiremos más o menos términos en la descripción.

En cada uno de los términos de esta expansión tenemos:

$$\mathbf{d}^{\{n\}} = \boldsymbol{\mu}_{\alpha,\beta} = q_{\alpha}\mathbf{r}'_{\alpha} + q_{\beta}\mathbf{r}'_{\beta}. \quad (\text{D.3})$$

En este caso, la molécula es neutra, por lo que $q_{\alpha,\beta} = q_{\alpha} = -q_{\beta}$, de forma que el momento dipolar asociado a un enlace se expresa:

$$\boldsymbol{\mu}_{\alpha,\beta} = q_{\alpha,\beta}(\mathbf{r}_{\alpha} - \mathbf{r}_{\beta}) = q_{\alpha,\beta}\mathbf{r}_{\alpha,\beta}. \quad (\text{D.4})$$

Finalmente, para añadir una mayor flexibilidad a la función, se incluye un parámetro que escala el valor del dipolo, $a_{\alpha,\beta}$, de forma que el momento dipolar asociado a un enlace queda expresado:

$$\boldsymbol{\mu}_{\alpha,\beta} = \left(q_{\alpha,\beta} + \frac{a_{\alpha,\beta}}{|\mathbf{r}_{\alpha,\beta}|} \right) \mathbf{r}_{\alpha,\beta}. \quad (\text{D.5})$$

Podemos considerar que la descripción de orden cero del momento dipolar del formaldehído proviene del enlace CO y los términos de primer orden de los enlaces CH:

$$\mathbf{d} = \mathbf{d}^{\{0\}} + \mathbf{d}^{\{1\}} = \boldsymbol{\mu}_{C,O} + \boldsymbol{\mu}_{C,H^1} + \boldsymbol{\mu}_{C,H^2}. \quad (\text{D.6})$$

Para mantener la simetría permutacional de los hidrógenos se cumple $q_{C,H^1} = q_{C,H^2}$ y $a_{C,H^1} = a_{C,H^2}$.

Apéndice E

Modelo de captura para una interacción dipolo-dipolo

En este apartado se desarrolla el modelo de captura para un sistema que presenta una interacción dipolo-dipolo (10.1):

$$b_{max} = \sqrt{3} \left(\frac{A}{2E} \right)^{1/3}. \quad (\text{E.1})$$

La pregunta a resolver por tanto es: dada una energía de colisión, ¿cuál es el parámetro de impacto máximo para el cual los fragmentos colisionan?

La energía de un sistema a lo largo de una trayectoria viene dada por la expresión.

$$E = \frac{1}{2} \mu \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2\mu r^2} + V(r), \quad (\text{E.2})$$

donde μ es la masa reducida del sistema, r la distancia entre los centros de masas de ambos sistemas, L el momento angular de uno de los sistemas con respecto al otro, y $V(r)$ el potencial de interacción entre los sistemas. Puesto que en este apartado consideramos dos sistemas interaccionando por momento dipolar, el potencial de interacción ($V(r)$) se define:

$$V(r) = \frac{4d_1 d_2}{r^3} = \frac{A}{r^3}, \quad (\text{E.3})$$

donde d_1 y d_2 son los respectivos momentos dipolares de los sistemas.

Los términos $L^2/(2\mu r^2) + V(r)$ se suelen incluir en un potencial efectivo $V_L(r)$, donde el primer término es el encargado de describir la barrera centrífuga, que aumentará a medida que aumenta L . Por este motivo, al aumentar el parámetro de impacto, y por tanto el momento angular del sistema, los fragmentos no son capaces de acercarse y colisionar.

Podemos determinar el valor de r para el que aparece la barrera buscando el máximo del potencial efectivo $V_L(r)$:

$$\frac{\partial V_L(r)}{\partial r} = \frac{1}{r^3} \left(-\frac{L^2}{\mu} + \frac{3A}{r} \right) \quad (\text{E.4})$$

$$\frac{\partial V_L(r)}{\partial r} = 0 \Rightarrow r_{max} = \frac{3\mu A}{L^2} \quad (\text{E.5})$$

El valor del potencial efectivo en este punto se evalúa:

$$V_L(r_{max}) = \frac{L^6}{2 \cdot 3^3 \mu^3 A^2} \quad (\text{E.6})$$

Clásicamente, el sistema deberá tener una energía superior a $V_L(r_{max})$ para ser capaz de superar la barrera centrífuga. Teniendo ahora un sistema con una energía total $E = 1/2\mu v^2$, donde v es la velocidad relativa inicial, ¿qué momento angular máximo puede tener el sistema para que haya colisión? O lo que es lo mismo, ¿cuál es el parámetro de impacto máximo para el que $E = V_L(r_{max})$?

Recordando que $L = \mu \cdot v \cdot b$, el parámetro de impacto máximo se expresa:

$$\frac{1}{2}\mu v^2 = \frac{(\mu \cdot v \cdot b)^6}{2 \cdot 3^3 \mu^3 A^2} \Rightarrow b_{max} = \sqrt{3} \left(\frac{A}{2E} \right)^{1/3} \quad (\text{E.7})$$

Parte IV

Bibliografía

Bibliografía

- [1] Gisbert Winnewisser and Eric Herbst. Organic molecules in space. In *Organic Geo- and Cosmochemistry*, volume 139, pages 119–172. Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg, 1987.
- [2] Walter S. Adams. Some Results with the COUDÉ Spectrograph of the Mount Wilson Observatory. *ApJ*, 93:11, 1941.
- [3] A. E. Douglas and G. Herzberg. Note on CH^+ in Interstellar Space and in the Laboratory. *ApJ*, 94:381, 1941.
- [4] M. Guelin, J. Cernicharo, G. Paubert, and B. E. Turner. Free CP in IRC + 10216. *A&A*, 230:L9–L11, 1990.
- [5] A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, and W. J. Welch. Detection of NH_3 Molecules in the Interstellar Medium by Their Microwave Emission. *Phys. Rev. Lett.*, 21:1701–1705, 1968.
- [6] Lewis E. Snyder, David Buhl, B. Zuckerman, and Patrick Palmer. Microwave detection of interstellar formaldehyde. *Physical Review Letters*, 22(13):679–681, 1969.
- [7] Theodore P. Snow and Benjamin J. McCall. Diffuse Atomic and Molecular Clouds. *Annual Review of Astronomy and Astrophysics*, 44(1):367–414, 2006.
- [8] W. W. Duley and Anming Hu. FULLERENES AND PROTO-FULLERENES IN INTERSTELLAR CARBON DUST. *The Astrophysical Journal*, 745(1):L11, 2012.
- [9] H. Kaneda, T. Onaka, and I. Sakon. Detection of PAH Emission Features from Nearby Elliptical Galaxies with the Spitzer Infrared Spectrograph. *The Astrophysical Journal*, 632(2):L83–L86, 2005.
- [10] Garrod, R. T. and Herbst, E. Formation of methyl formate and other organic species in the warm-up phase of hot molecular cores. *A&A*, 457(3):927–936, 2006.
- [11] Cruz-Díaz, G. A., Martín-Doménech, R., Muñoz Caro, G. M., and Chen, Y.-J. Negligible photodesorption of methanol ice and active photon-induced desorption of its irradiation products. *A&A*, 592:A68, 2016.

- [12] Robin J. Shannon, Mark A. Blitz, Andrew Goddard, and Dwayne E. Heard. Accelerated chemistry in the reaction between the hydroxyl radical and methanol at interstellar temperatures facilitated by tunnelling. *Nature Chemistry*, 5(9):745–749, 2013.
- [13] E. Jiménez, M. Antiñolo, B. Ballesteros, A. Canosa, and J. Albaladejo. First evidence of the dramatic enhancement of the reactivity of methyl formate ($\text{HC}(\text{O})\text{OCH}_3$) with OH at temperatures of the interstellar medium: a gas-phase kinetic study between 22 K and 64 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:2183–2191, 2016.
- [14] Robin J. Shannon, Sally Taylor, Andrew Goddard, Mark A. Blitz, and Dwayne E. Heard. Observation of a large negative temperature dependence for rate coefficients of reactions of OH with oxygenated volatile organic compounds studied at 86–112 K. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:13511–13514, 2010.
- [15] Chastaing, D., Le Picard, S. D., Sims, I. R., and Smith, I. W. M. Rate coefficients for the reactions of $\text{C}(^3\text{P}_J)$ atoms with C_2H_2 , C_2H_4 , $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$ and $\text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$ at temperatures down to 15 K. *A&A*, 365(2):241–247, 2001.
- [16] Antonio Jesús Ocaña Fernández. *Reactividad en fase gaseosa del radical OH con moléculas orgánicas oxigenadas estudiada en condiciones del medio interestelar ($T = 21 - 107$ K) con una nueva técnica CRESU pulsada*. PhD thesis, Universidad de Castilla-La Mancha, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Departamento de Química Física, 2020. Capítulo VII.
- [17] Ewine F. van Dishoeck. Astrochemistry: overview and challenges. *Proceedings of the International Astronomical Union*, 13(S332):3–22, 2017.
- [18] Ewine F. Van Dishoeck. Astrochemistry of dust, ice and gas: Introduction and overview. *Faraday Discussions*, 168:9–47, 2014.
- [19] L.S. Rothman, I.E. Gordon, A. Barbe, D.Chris Benner, P.F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L.R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, K. Chance, L.H. Coudert, V. Dana, V.M. Devi, S. Fally, J.-M. Flaud, R.R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W.J. Lafferty, J.-Y. Mandin, S.T. Massie, S.N. Mikhailenko, C.E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O.V. Naumenko, A.V. Nikitin, J. Orphal, V.I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C.P. Rinsland, M. Rotger, M. Šimečková, M.A.H. Smith, K. Sung, S.A. Tashkun, J. Tennyson, R.A. Toth, A.C. Vandaele, and J. [Vander Auwera]. The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(9):533 – 572, 2009. HITRAN.

- [20] Jonathan Tennyson and Sergei N. Yurchenko. ExoMol: molecular line lists for exoplanet and other atmospheres. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 425(1):21–33, 2012.
- [21] V. Hermann, Bruce D. Kay, and A.W. Castleman. Evidence for the existence of structures in gas-phase homomolecular clusters of water. *Chemical Physics*, 72(1):185 – 200, 1982.
- [22] L. Schnieder, K. Seekamp-Rahn, F. Liedeker, H. Steuwe, and K. H. Welge. Hydrogen exchange reaction $H + D_2$ in crossed beams. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 91:259–269, 1991.
- [23] Y. T. LEE. Molecular Beam Studies of Elementary Chemical Processes. *Science*, 236(4803):793–798, 1987.
- [24] Coralie Berteloite, Manuel Lara, Astrid Bergeat, Sébastien D. Le Picard, Fabrice Dayou, Kevin M. Hickson, André Canosa, Christian Naulin, Jean-Michel Launay, Ian R. Sims, and Michel Costes. Kinetics and Dynamics of the $S(^1D_2) + H_2 \rightarrow SH + H$ Reaction at Very Low Temperatures and Collision Energies. *Phys. Rev. Lett.*, 105:203201, 2010.
- [25] Alexandre Zanchet, B. Godard, Niyazi Bulut, Octavio Roncero, Philippe Halvick, and José Cernicharo. $H_2(v = 0, 1) + C(^2P) \rightarrow H + CH^+$ STATE-TO-STATE RATE CONSTANTS FOR CHEMICAL PUMPING MODELS IN ASTROPHYSICAL MEDIA. *The Astrophysical Journal*, 766(2):80, 2013.
- [26] Alexandre Zanchet, Octavio Roncero, and Niyazi Bulut. Quantum and quasi-classical calculations for the $S^+ + H_2(v, j) \rightarrow SH^+(v', j') + H$ reactive collisions. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 18:11391–11400, 2016.
- [27] Yury V. Suleimanov, Alfredo Aguado, Susana Gómez-Carrasco, and Octavio Roncero. A Ring Polymer Molecular Dynamics Approach to Study the Transition between Statistical and Direct Mechanisms in the $H_2 + H_3^+ \rightarrow H_3^+ + H_2$ Reaction. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 9(9):2133–2137, 2018. PMID: 29633841.
- [28] Antonio Fernandez-Ramos, Benjamin A. Ellingson, Bruce C. Garrett, and Donald G. Truhlar. *Variational Transition State Theory with Multidimensional Tunneling*, chapter 3, pages 125–232. John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [29] R. D. Levine and R. B. Bernstein. *Molecular Reaction Dynamics and Chemical Reactivity*. Oxford University Press, 1987.
- [30] John C. Light. Phase-Space Theory of Chemical Kinetics. *The Journal of Chemical Physics*, 40(11):3221–3229, 1964.

- [31] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [32] Traducción al inglés del artículo: M. Born, R. Oppenheimer. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927. <http://elib.bsu.by/handle/123456789/154381>. Visto: 4/03/2020.
- [33] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications, INC., London, 1989.
- [34] C. C J Roothaan. Self-Consistent field theory for open shells of electronic systems. *Reviews of Modern Physics*, 32(2):179–185, 1960.
- [35] F. Jensen. Electron correlation methods. In *Introduction to Computational Chemistry*. John Wiley & Sons Ltd, 2007.
- [36] Peter J Knowles, Claudia Hampel, and Hans-Joachim Werner. Coupled cluster theory for high spin, open shell reference wave functions. *The Journal of Chemical Physics*, 99(7):5219–5227, 1993.
- [37] T. Helgaker, P. Jørgensen, and J. Olsen. Coupled-cluster theory. In *Molecular Electronic Structure Theory*. John Wiley & Sons Ltd, 2000.
- [38] J Lee and R Taylor. A Diagnostic for Determining the Quality of Single-Reference Electron Correlation Methods. *International Journal of Quantum Chemistry*, 36(S23):199–207, 1989.
- [39] Liguo Kong, Florian A. Bischoff, and Edward F. Valeev. Explicitly correlated R12/F12 methods for electronic structure. *Chemical Reviews*, 112(1):75–107, 2012.
- [40] Thomas B. Adler, Gerald Knizia, and Hans Joachim Werner. A simple and efficient CCSD(T)-F12 approximation. *Journal of Chemical Physics*, 127(22), 2007.
- [41] E. Fues. Das Eigenschwingungsspektrum zweiatomiger Moleküle in der Undulationsmechanik. *Annalen der Physik*, 385(12):367–396, 1926.
- [42] Philip M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. ii. vibrational levels. *Phys. Rev.*, 34:57–64, 1929.
- [43] Shin Sato. Potential energy surface of the system of three atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 23(12):2465–2466, 1955.
- [44] K.S. Sorbie and J.N. Murrell. Analytical potentials for triatomic molecules from spectroscopic data. *Molecular Physics*, 29(5):1387–1407, 1975.
- [45] J.N. Murrell, K.S. Sorbie, and A.J.C. Varandas. Analytical potentials for triatomic molecules from spectroscopic data. *Molecular Physics*, 32(5):1359–1372, 1976.

- [46] J. N. Murrell and S. Farantos. An analytical function for the potential energy surface of ozone. *Molecular Physics*, 34(4):1185–1188, 1977.
- [47] S. Farantos, E.C. Leisegang, J.N. Murrell, K. Sorbie, J.J.C. Teixeira-Dias, and A.J.C. Varandas. Analytical potentials for triatomic molecules from spectroscopic data. *Molecular Physics*, 34(4):947–962, 1977.
- [48] R. L. Vance and G. A. Gallup. Representation of ab initio energy surfaces by analytic functions. *The Journal of Chemical Physics*, 69(2):736–741, 1978.
- [49] J. N. Murrell. Analytical Functions for the Potential Energy Surfaces of Small Polyatomic Molecules. *Israel Journal of Chemistry*, 19(1-4):283–289, 1980.
- [50] Autores: A. Aguado, C. Tablero, M. Paniagua. Editores: J. Fernández Rico, and J. M. García de la Vega. *Temas actuales de Química Cuántica*, chapter Ajuste de Superficies de Energía Potencial “ab initio”. UAM Ediciones, 1998.
- [51] Alfredo Aguado and Miguel Paniagua. A new functional form to obtain analytical potentials of triatomic molecules. *The Journal of Chemical Physics*, 96(2):1265–1275, 1992.
- [52] Alfredo Aguado, Cristina Suárez, and Miguel Paniagua. Accurate global fit of the H_4 potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics*, 101(5):4004–4010, 1994.
- [53] A. Aguado, C. Tablero, and M. Paniagua. Global nine-dimensional potential energy surface for the H_5 system. I. Ab initio multiple reference single and double excitation configuration interaction computations. *Journal of Chemical Physics*, 110(16), 1999.
- [54] G. C. Lynch, R. Steckler, D. W. Schwenke, A. J. C. Varandas, D. G. Truhlar, and B. C. Garrett. Use of scaled external correlation, a double many-body expansion, and variational transition state theory to calibrate a potential energy surface for FH_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 94:7136, 1991.
- [55] L. P. Viegas, A. Alijah, and A. J. C. Varandas. Accurate ab initio based multisheeted double many-body expansion potential energy surface for the three lowest electronic singlet states of H_3^+ . *The Journal of Chemical Physics*, 126:074309, 2007.
- [56] A. J. C. VARANDAS and H. G. YU. Double many-body expansion potential energy surface for ground-state HO_3 . *Molecular Physics*, 91(2):301–318, 1997.
- [57] Susana Gómez-Carrasco, Octavio Roncero, Lola González-Sánchez, M. Luz Hernández, José M. Alvarino, Miguel Paniagua, and Alfredo Aguado. F+OH reactive collisions on new excited $^3A''$ and $^3A'$ potential-energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 123(11):114310, 2005.

- [58] Kun Yao, John E. Herr, and John Parkhill. The many-body expansion combined with neural networks. *The Journal of Chemical Physics*, 146(1):014106, 2017.
- [59] N.T. Wilson and R.L. Johnston. Modelling gold clusters with an empirical many-body potential. *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, 12(1):161–169, 2000.
- [60] Frank Jensen and Per Ola Norrby. Transition states from empirical force fields. *Theoretical Chemistry Accounts*, 109(1):1–7, 2003.
- [61] Frank O. Ellison. A method of diatomics in molecules. i. general theory and application to h₂o. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22):3540–3544, 1963.
- [62] Frank O. Ellison, Norman T. Huff, and Jashbhai C. Patel. A method of diatomics in molecules. ii. h and h₃+1. *Journal of the American Chemical Society*, 85(22):3544–3547, 1963.
- [63] Cristina Sanz-Sanz, Octavio Roncero, Miguel Paniagua, and Alfredo Aguado. Full dimensional potential energy surface for the ground state of h₄+ system based on triatomic-in-molecules formalism. *The Journal of Chemical Physics*, 139(18):184302, 2013.
- [64] A. Aguado, P. Barragán, R. Prosimi, G. Delgado-Barrio, P. Villarreal, and O. Roncero. A new accurate and full dimensional potential energy surface of h₅+ based on a triatomics-in-molecules analytic functional form. *The Journal of Chemical Physics*, 133(2):024306, 2010.
- [65] Karim Farah, Florian Müller-Plathe, and Michael C. Böhm. Classical reactive molecular dynamics implementations: State of the art. *ChemPhysChem*, 13(5):1127–1151, 2012.
- [66] N. Sathyamurthy and L. M. Raff. Quasiclassical trajectory studies using 3d spline interpolation of ab initio surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 63(1):464–473, 1975.
- [67] Stephen K. Gray and James S. Wright. Classical trajectories for the h+h₂ reaction on a spline-generated potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics*, 66(7):2867–2873, 1977.
- [68] James S. Wright and Stephen K. Gray. Rotated Morse curve–spline potential function for A+BC reaction dynamics: Application to (Cl, HBr), (F, H₂), and (H⁺, H₂). *The Journal of Chemical Physics*, 69(1):67–81, 1978.
- [69] J.N.L. Connor. Reactive molecular collision calculations. *Computer Physics Communications*, 17(1):117 – 143, 1979.

- [70] R. Rydberg. Graphical representation of some bound spectroscopic results. *Zeitschrift für Physik*, 73:376–385, 1932.
- [71] Dan C Cires, Ueli Meier, Jonathan Masci, and Luca M Gambardella. Flexible, High Performance Convolutional Neural Networks for Image Classification. *Proceedings of the Twenty-Second International Joint Conference on Artificial Intelligence Flexible*, pages 1237–1242, 2003.
- [72] David Duvenaud, Dougal Maclaurin, Jorge Aguilera-Iparraguirre, Rafael Gómez-Bombarelli, Timothy Hirzel, Alán Aspuru-Guzik, and Ryan P. Adams. Convolutional Networks on Graphs for Learning Molecular Fingerprints. *arXiv e-prints*, page arXiv:1509.09292, 2015.
- [73] Benjamin Sanchez-Lengeling, Jennifer N. Wei, Brian K. Lee, Richard C. Gerkin, Alán Aspuru-Guzik, and Alexander B. Wiltschko. Machine Learning for Scent: Learning Generalizable Perceptual Representations of Small Molecules. *arXiv e-prints*, page arXiv:1910.10685, 2019.
- [74] Connor W. Coley, Wengong Jin, Luke Rogers, Timothy F. Jamison, Tommi S. Jaakkola, William H. Green, Regina Barzilay, and Klavs F. Jensen. A graph-convolutional neural network model for the prediction of chemical reactivity. *Chemical Science*, 10(2):370–377, 2019.
- [75] Kurt Hornik, Maxwell Stinchcombe, and Halbert White. Multilayer feedforward networks are universal approximators. *Neural Networks*, 2(5):359–366, 1989.
- [76] Kurt Hornik. Approximation capabilities of multilayer feedforward networks. *Neural Networks*, 4(2):251–257, 1991.
- [77] R. R. Hinton, G. E. and Salakhutdinov. Reducing the Dimensionality of Data with Neural Networks. *Science*, 313(5786):504–507, 2006.
- [78] Volodymyr Mnih, Koray Kavukcuoglu, David Silver, Alex Graves, Ioannis Antonoglou, Daan Wierstra, and Martin Riedmiller. Playing Atari with Deep Reinforcement Learning. *arXiv e-prints*, page arXiv:1312.5602, 2013.
- [79] Zhenpeng Zhou, Xiaocheng Li, and Richard N. Zare. Optimizing Chemical Reactions with Deep Reinforcement Learning. *ACS Central Science*, 3(12):1337–1344, 2017.
- [80] David Silver, Aja Huang, Chris J. Maddison, Arthur Guez, Laurent Sifre, George van den Driessche, Julian Schrittwieser, Ioannis Antonoglou, Veda Panneershelvam, Marc Lanctot, Sander Dieleman, Dominik Grewe, John Nham, Nal Kalchbrenner, Ilya Sutskever, Timothy Lillicrap, Madeleine Leach, Koray Kavukcuoglu, Thore

- Graepel, and Demis Hassabis. Mastering the game of Go with deep neural networks and tree search. *Nature*, 529(7587):484–489, 2016.
- [81] David E. Rumelhart, Geoffrey E. Hinton, and Ronald J. Williams. Learning representations by back-propagating errors. *Nature*, 323(6088):533–536, 1986.
- [82] Warren S. Sarle. comp.ai.neural-nets FAQ, Part 2 of 7: Learning. <http://www.faqs.org/faqs/ai-faq/neural-nets/part2/>, 2002. Visto: 30/08/2019.
- [83] Ian Goodfellow, Yoshua Bengio, and Aaron Courville. *Deep Learning*. MIT Press, 2016. <http://www.deeplearningbook.org>.
- [84] James Bergstra and Yoshua Bengio. Random Search for Hyper-Parameter Optimization. *Journal of Machine Learning Research*, 13:281–305, 2012.
- [85] Sergei Manzhos, Xiaogang Wang, Richard Dawes, and Tucker Carrington. A Nested Molecule-Independent Neural Network Approach for High-Quality Potential Fits. *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(16):5295–5304, 2006.
- [86] Sergei Manzhos and Koichi Yamashita. A model for the dissociative adsorption of N₂O on Cu(100) using a continuous potential energy surface. *Surface Science*, 604(5-6):555–561, 2010.
- [87] Bin Jiang, Jun Li, and Hua Guo. Potential energy surfaces from high fidelity fitting of ab initio points: the permutation invariant polynomial - neural network approach. *International Reviews in Physical Chemistry*, 35(3):479–506, 2016.
- [88] Jörg Behler and Michele Parrinello. Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces. *Physical Review Letters*, 98(14):146401, 2007.
- [89] Bin Jiang and Hua Guo. Permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 054112(5):0–5, 2013.
- [90] H. Derksen and G. Kemper. *Computational Invariant Theory (Encyclopedia of Mathematical Sciences)*, chapter Invariant Theory of Finite Groups. Springer, 2002.
- [91] Jun Li, Bin Jiang, and Hua Guo. Permutation invariant polynomial neural network approach to fitting potential energy surfaces. II. Four-atom systems. *The Journal of Chemical Physics*, 139(20):204103, 2013.
- [92] Jun Li and Hua Guo. Communication: An accurate full 15 dimensionally invariant potential energy surface for the OH + CH₄ → H₂O + CH₃ reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 143(22):221103, 2015.

- [93] Bin Jiang and Hua Guo. Six-dimensional quantum dynamics for dissociative chemisorption of H_2 and D_2 on $\text{Ag}(111)$ on a permutation invariant potential energy surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16(45):24704–24715, 2014.
- [94] Jun Li, Jun Chen, Dong H. Zhang, and Hua Guo. Quantum and quasi-classical dynamics of the $\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{H} + \text{CO}_2$ reaction on a new permutationally invariant neural network potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics*, 140(4):044327, 2014.
- [95] Kejie Shao, Jun Chen, Zhiqiang Zhao, and Dong H. Zhang. Communication: Fitting potential energy surfaces with fundamental invariant neural network. *The Journal of Chemical Physics*, 145(7):071101, 2016.
- [96] A. Schmelzer and J. N. Murrell. The general analytic expression for S_4 -symmetry-invariant potential functions of tetra-atomic homonuclear molecules. *International Journal of Quantum Chemistry*, 28(2):287–295, 1985.
- [97] Wolfram Decker, Gert-Martin Greuel, Gerhard Pfister, and Hans Schönemann. SINGULAR 4-1-1 — A computer algebra system for polynomial computations. <http://www.singular.uni-kl.de>, 2018.
- [98] Simon A. King. Minimal generating sets of non-modular invariant rings of finite groups. *Journal of Symbolic Computation*, 48:101–109, 2013.
- [99] Jörg Behler. Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials. *The Journal of Chemical Physics*, 134(7):074106, 2011.
- [100] Jörg Behler. Constructing high-dimensional neural network potentials: A tutorial review. *International Journal of Quantum Chemistry*, 115(16):1032–1050, 2015.
- [101] Martin Karplus and Gregory A. Petsko. Molecular dynamics simulations in biology. *Nature*, 347(6294):631–639, 1990.
- [102] Ron O. Dror, Robert M. Dirks, J.P. Grossman, Huafeng Xu, and David E. Shaw. Biomolecular Simulation: A Computational Microscope for Molecular Biology. *Annual Review of Biophysics*, 41(1):429–452, 2012.
- [103] Aneesur Rahman and Frank H. Stillinger. Molecular Dynamics Study of Liquid Water. *The Journal of Chemical Physics*, 55(7):3336–3359, 1971.
- [104] Alfredo Aguado, Miguel Paniagua, Manuel Lara, and Octavio Roncero. Quantum study of the $\text{Li} + \text{HF} \rightarrow \text{LiF} + \text{H}$ reaction. *The Journal of Chemical Physics*, 107(23):10085–10095, 1997.
- [105] P. G. Jambrina, J. M. Alvariño, F. J. Aoiz, Víctor J. Herrero, and Vicente Sáez-Rábanos. Reaction dynamics of the $\text{D}^+ + \text{H}_2$ system. A comparison of theoretical approaches. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:12591–12603, 2010.

- [106] A. Zanchet, O. Roncero, T. González-Lezana, A. Rodríguez-López, A. Aguado, C. Sanz-Sanz, and S. Gómez-Carrasco. Differential Cross Sections and Product Rotational Polarization in $A + BC$ Reactions Using Wave Packet Methods: $H^+ + D_2$ and $Li + HF$ Examples. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(52):14488–14501, 2009.
- [107] M. Karplus, R. N. Porter, and R. D. Sharma. Exchange Reactions with Activation Energy. I. Simple Barrier Potential for (H, H_2) . *The Journal of Chemical Physics*, 43(9):3259–3287, 1965.
- [108] Ian R. Craig and David E. Manolopoulos. Chemical reaction rates from ring polymer molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 122(8), 2005.
- [109] Raphael D. Levine. *Molecular Reaction Dynamics*. Cambridge University Press, 1 edition, 2005.
- [110] F. J. Aoiz, Luis Bañares, and Victor J. Herrero. Recent results from quasiclassical trajectory computations of elementary chemical reactions. *Journal of the Chemical Society - Faraday Transactions*, 94(17):2483–2500, 1998.
- [111] Tomás González-Lezana, Octavio Roncero, Pascal Honvault, Jean Michel Launay, Nlyazl Bulut, F. Javler Aoiz, and Luis Bañares. A detailed quantum mechanical and quasiclassical trajectory study on the dynamics of the $H^+ + H_2 \rightarrow H_2 + H^+$ exchange reaction. *Journal of Chemical Physics*, 125(9), 2006.
- [112] Tibor Nagy and György Lendvay. Adiabatic Switching Extended to Prepare Semi-classically Quantized Rotational-Vibrational Initial States for Quasiclassical Trajectory Calculations. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 8(18):4621–4626, 2017.
- [113] Tibor Nagy, Anna Vikár, and György Lendvay. Oscillatory reaction cross sections caused by normal mode sampling in quasiclassical trajectory calculations. *The Journal of Chemical Physics*, 144(1):014104, 2016.
- [114] P. Ehrenfest. XLVIII. Adiabatic invariants and the theory of quanta. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, 33(198):500–513, 1917.
- [115] Gunnar Nyman, Sture Nordholm, and Harold W. Schranz. Efficient microcanonical sampling for a preselected total angular momentum. *The Journal of Chemical Physics*, 93(9):6767–6773, 1990.
- [116] Ian R. Craig and David E. Manolopoulos. Quantum statistics and classical mechanics: Real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 121(8):3368–3373, 2004.

- [117] Ian R. Craig and David E. Manolopoulos. Chemical reaction rates from ring polymer molecular dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 122(8), 2005.
- [118] M. E. Tuckerman and A. Hughes. Path integral molecular dynamics: a computational approach to quantum statistical mechanics. In B. J. Berne, G Ciccotti, and D. F. Coker, editors, *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations*. World Scientific, 1997.
- [119] R. P Feynman and A. R. Hibbs. *Quantum Mechanics and Path Integrals*. Dover Publications, INC, 2005.
- [120] Yu.V. Suleimanov, J.W. Allen, and W.H. Green. Rpmbrate: Bimolecular chemical reaction rates from ring polymer molecular dynamics. *Computer Physics Communications*, 184(3):833 – 840, 2013.
- [121] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [122] Ricardo Pérez de Tudela, F. J. Aoiz, Yury V. Suleimanov, and David E. Manolopoulos. Chemical Reaction Rates from Ring Polymer Molecular Dynamics: Zero Point Energy Conservation in $\text{Mu} + \text{H}_2 \rightarrow \text{MuH} + \text{H}$. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 3(4):493–497, 2012.
- [123] Jeremy O. Richardson and Stuart C. Althorpe. Ring-polymer molecular dynamics rate-theory in the deep-tunneling regime: Connection with semiclassical instanton theory. *The Journal of Chemical Physics*, 131(21):214106, 2009.
- [124] Martín Abadi, Ashish Agarwal, Paul Barham, Eugene Brevdo, Zhifeng Chen, Craig Citro, Greg S. Corrado, Andy Davis, Jeffrey Dean, Matthieu Devin, Sanjay Ghemawat, Ian Goodfellow, Andrew Harp, Geoffrey Irving, Michael Isard, Yangqing Jia, Rafal Jozefowicz, Lukasz Kaiser, Manjunath Kudlur, Josh Levenberg, Dandelion Mané, Rajat Monga, Sherry Moore, Derek Murray, Chris Olah, Mike Schuster, Jonathon Shlens, Benoit Steiner, Ilya Sutskever, Kunal Talwar, Paul Tucker, Vincent Vanhoucke, Vijay Vasudevan, Fernanda Viégas, Oriol Vinyals, Pete Warden, Martin Wattenberg, Martin Wicke, Yuan Yu, and Xiaoqiang Zheng. TensorFlow: Large-scale machine learning on heterogeneous systems, 2015. Software available from tensorflow.org.
- [125] Adam Paszke, Sam Gross, Soumith Chintala, Gregory Chanan, Edward Yang, Zachary DeVito, Zeming Lin, Alban Desmaison, Luca Antiga, and Adam Lerer. Automatic differentiation in PyTorch. In *NIPS-W*, 2017.
- [126] Yuchao Zhao, Bingxing Wang, Haiyang Li, and Li Wang. Theoretical studies on the reactions of formaldehyde with OH and OH^- . *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 818(1-3):155–161, 2007.

- [127] J. R. Alvarez-Idaboy, N. Mora-Diez, R. J. Boyd, and A. Vivier-Bunge. On the importance of prereactive complexes in molecule-radical reactions: Hydrogen abstraction from aldehydes by OH. *Journal of the American Chemical Society*, 123(9):2018–2024, 2001.
- [128] J. S. Francisco. An examination of substituent effects on the reaction of OH radicals with HXCO (where X=H, F, and Cl). *The Journal of Chemical Physics*, 96(10):7597–7602, 1992.
- [129] Barbara D’Anna, Vebjørn Bakken, Jon Are Beukes, Claus J. Nielsen, Katarzyna Brudnik, and Jerzy T. Jodkowski. Experimental and theoretical studies of gas phase no_3 and oh radical reactions with formaldehyde, acetaldehyde and their isotopomers. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5:1790–1805, 2003.
- [130] Mohamad Akbar Ali and John R. Barker. Comparison of Three Isoelectronic Multiple-Well Reaction Systems: OH + CH₂O, OH + CH₂CH₂, and OH + CH₂NH. *The Journal of Physical Chemistry A*, 119(28):7578–7592, 2015.
- [131] Gladson de Souza Machado, Eduardo Monteiro Martins, Leonardo Baptista, and Glauco F. Bauerfeldt. Prediction of Rate Coefficients for the H₂CO + OH → HCO + H₂O Reaction at Combustion, Atmospheric and Interstellar Medium Conditions. *The journal of physical chemistry. A*, 124(11):2309–2317, 2020.
- [132] H.-J. Werner, P. J. Knowles, G. Knizia, F. R. Manby, M. Schütz, P. Celani, W. Györffy, D. Kats, T. Korona, R. Lindh, A. Mitrushenkov, G. Rauhut, K. R. Shamasundar, T. B. Adler, R. D. Amos, A. Bernhardsson, A. Berning, D. L. Cooper, M. J. O. Deegan, A. J. Dobbyn, F. Eckert, E. Goll, C. Hampel, A. Hesselmann, G. Hetzer, T. Hrenar, G. Jansen, C. Köppl, Y. Liu, A. W. Lloyd, R. A. Mata, A. J. May, S. J. McNicholas, W. Meyer, M. E. Mura, A. Nicklass, D. P. O’Neill, P. Palmieri, D. Peng, K. Pflüger, R. Pitzer, M. Reiher, T. Shiozaki, H. Stoll, A. J. Stone, R. Tarroni, T. Thorsteinsson, and M. Wang. Molpro, version 2015.1, a package of ab initio programs, 2015. see <http://www.molpro.net>.
- [133] Yosra Ajili, Kamel Hammami, Nejm Eddine Jaidane, Mathieu Lanza, Yulia N. Kalugina, François Lique, and Majdi Hochlaf. On the accuracy of explicitly correlated methods to generate potential energy surfaces for scattering calculations and clustering: application to the HCl–He complex. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15:10062–10070, 2013.
- [134] Gerald Knizia, Thomas B. Adler, and Hans-Joachim Werner. Simplified CCSD(T)-F12 methods: Theory and benchmarks. *The Journal of Chemical Physics*, 130(5):054104, 2009.

- [135] Kirk A. Peterson, Thomas B. Adler, and Hans-Joachim Werner. Systematically convergent basis sets for explicitly correlated wavefunctions: The atoms H, He, B–Ne, and Al–Ar. *The Journal of Chemical Physics*, 128(8):084102, 2008.
- [136] Alfredo Aguado, César Tablero, and Miguel Paniagua. Global fit of ab initio potential energy surfaces I. Triatomic systems. *Computer Physics Communications*, 108(2):259 – 266, 1998.
- [137] Diederik P. Kingma and Jimmy Ba. Adam: A Method for Stochastic Optimization. *arXiv e-prints*, pages 1–15, 2014.
- [138] Jorge Nocedal. Updating quasi-Newton matrices with limited storage. *Mathematics of Computation*, 35(151):773–773, 1980.
- [139] Luis Velilla, Bruno Lepetit, Alfredo Aguado, J. Alberto Beswick, and Miguel Paniagua. The H_3^+ rovibrational spectrum revisited with a global electronic potential energy surface. *The Journal of Chemical Physics*, 129(8):084307, 2008.
- [140] Riccardo Conte, Chen Qu, and Joel M. Bowman. Permutationally Invariant Fitting of Many-Body, Non-covalent Interactions with Application to Three-Body Methane–Water–Water. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 11(4):1631–1638, 2015.
- [141] Anyang Li and Hua Guo. A full-dimensional global potential energy surface of $\text{H}_3\text{O}^+(\tilde{a}^3\text{A})$ for the $\text{OH}^+(\tilde{\text{X}}^3\Sigma^-) + \text{H}_2(\tilde{\text{X}}^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{H}(^2\text{S}) + \text{H}_2\text{O}+(\tilde{\text{X}}^2\text{B}_1)$ reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, 118(47):11168–11176, 2014.
- [142] Alexandre Zanchet, Pablo del Mazo, Alfredo Aguado, Octavio Roncero, Elena Jiménez, André Canosa, Marcelino Agúndez, and José Cernicharo. Full dimensional potential energy surface and low temperature dynamics of the $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ reaction. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 20(8):5415–5426, 2018.
- [143] Shengkai Wang, David F. Davidson, and Ronald K. Hanson. High temperature measurements for the rate constants of C1-C4 aldehydes with OH in a shock tube. *Proceedings of the Combustion Institute*, 35(1):473–480, 2015.
- [144] A. J. Ocaña, E. Jiménez, B. Ballesteros, A. Canosa, M. Antiñolo, J. Albaladejo, M. Agúndez, J. Cernicharo, A. Zanchet, P. del Mazo, O. Roncero, and A. Aguado. Is the Gas-phase $\text{OH}+\text{H}_2\text{CO}$ Reaction a Source of HCO in Interstellar Cold Dark Clouds? A Kinetic, Dynamic, and Modeling Study. *The Astrophysical Journal*, 850(1):28, 2017.

- [145] Lu Gem Gao, Jingjing Zheng, Antonio Fernández-Ramos, Donald G. Truhlar, and Xuefei Xu. Kinetics of the methanol reaction with OH at interstellar, atmospheric, and combustion temperatures. *Journal of the American Chemical Society*, 140(8):2906–2918, 2018. PMID: 29299932.
- [146] Antonio J. Ocaña, Sergio Blázquez, Alexey Potapov, Bernabé Ballesteros, André Canosa, María Antiñolo, Luc Vereecken, José Albaladejo, and Elena Jiménez. Gas-phase reactivity of CH₃OH toward OH at interstellar temperatures (11.7–177.5 K): experimental and theoretical study. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 21:6942–6957, 2019.
- [147] Anaís Dorta-Urra, Alexandre Zanchet, Octavio Roncero, and Alfredo Aguado. A comparative study of the Au + H₂, Au⁺ + H₂, and Au⁻ + H₂ systems: Potential energy surfaces and dynamics of reactive collisions. *The Journal of Chemical Physics*, 142(15):154301, 2015.
- [148] Hubert Romanowski, Joel M. Bowman, and Lawrence B. Harding. Vibrational energy levels of formaldehyde. *The Journal of Chemical Physics*, 82(9):4155–4165, 1985.
- [149] Upakarasamy Lourderaj, Kyoyeon Park, and William L. Hase. Classical trajectory simulations of post-transition state dynamics. *International Reviews in Physical Chemistry*, 27(3):361–403, 2008.
- [150] D. Townsend, S. A. Lahankar, S. K. Lee, S. D. Chambreau, A. G. Suits, X. Zhang, J. Rheinecker, L. B. Harding, and J. M. Bowman. The roaming atom: Straying from the reaction path in formaldehyde decomposition. *Science*, 306(5699):1158–1161, 2004.
- [151] Joel M. Bowman and Benjamin C. Shepler. Roaming radicals. *Annual Review of Physical Chemistry*, 62(1):531–553, 2011. PMID: 21219149.
- [152] Pablo del Mazo-Sevillano, Alfredo Aguado, Elena Jiménez, Yury V Suleimanov, and Octavio Roncero. Quantum Roaming in the Complex-Forming Mechanism of the Reactions of OH with Formaldehyde and Methanol at Low Temperature and Zero Pressure: A Ring Polymer Molecular Dynamics Approach. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 10(8):1900–1907, 2019.
- [153] Michele Ceriotti and David E. Manolopoulos. Efficient first-principles calculation of the quantum kinetic energy and momentum distribution of nuclei. *Phys. Rev. Lett.*, 109:100604, 2012.
- [154] Richard A. Yetter, Herschel Rabitz, Frederick L. Dryer, Robert G. Maki, and R. Bruce Klemm. Evaluation of the rate constant for the reaction OH+H₂CO: Application of modeling and sensitivity analysis techniques for determination of the product branching ratio. *The Journal of Chemical Physics*, 91(7):4088–4097, 1989.

-
- [155] Fedor Naumkin, Pablo del Mazo-Sevillano, Alfredo Aguado, Yury V. Suleimanov, and Octavio Roncero. Zero- and High-Pressure Mechanisms in the Complex Forming Reactions of OH with Methanol and Formaldehyde at Low Temperatures. *ACS Earth and Space Chemistry*, 3(7):1158–1169, 2019.
- [156] Michael A. Nielsen. *Neural Networks and Deep Learning*, chapter 2. Determination Press, 2015.
- [157] Bastiaan J. Braams and Joel M. Bowman. Permutationally invariant potential energy surfaces in high dimensionality. *International Reviews in Physical Chemistry*, 28(4):577–606, 2009.
- [158] Lorenzo Lodi, Jonathan Tennyson, and Oleg L. Polyansky. A global, high accuracy ab initio dipole moment surface for the electronic ground state of the water molecule. *Journal of Chemical Physics*, 135(3), 2011.
- [159] David W. Schwenke and Harry Partridge. Convergence testing of the analytic representation of an ab initio dipole moment function for water: improved fitting yields improved intensities. *Journal of Chemical Physics*, 113(16):6592–6597, 2000.