

UNIVERSIDAD NACIONAL DE ROSARIO
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, INGENIERÍA Y AGRIMENSURA



TESIS DOCTORAL

Dinámica de adsorbatos sobre superficies metálicas

por

Federico J. Gonzalez

Tesis presentada en la Facultad de Ciencias Exactas, Ingeniería y Agrimensura,
en cumplimiento parcial de los requisitos para optar al título de

Doctor en Física

2026

Director de Tesis:

Dr. H. Fabio Busnengo

Federico J. Gonzalez
fgonzalez@ifir-conicet.gov.ar
ORCID iD: 0000-0003-2026-4129
© Federico J. Gonzalez 2026

DEDICACIÓN

A mi familia, cuyo apoyo fue esencial durante este camino, y a la búsqueda del conocimiento científico.

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, me gustaría expresar mi más profundo agradecimiento a mi director de tesis, H. Fabio Busnengo, por su constante guía, aliento y apoyo a lo largo de estos años. Tu mentoría ha sido invaluable para moldear mi trayectoria académica y mi pensamiento científico. Agradezco especialmente tu enorme generosidad con tu tiempo y esas largas discusiones sobre física, que a menudo se extendían mucho más allá de cualquier horario, pero de las cuales siempre me llevaba una valiosa enseñanza.

También estoy sinceramente agradecido a todas las personas que conocí en el Instituto de Física Rosario (IFIR) por brindar un ambiente amistoso y colaborativo. En particular, quiero agradecer especialmente a los integrantes del grupo de Físico-Química por las muchas discusiones interesantes, la experiencia compartida y el generoso apoyo durante mi investigación. Agradezco especialmente a Carmen Tachino, Paula Abufager, Maximiliano Ramos, Érica Schulte, Juan Manuel Lombardi, cuyas conversaciones, consejos e ideas/aportes contribuyeron enormemente tanto a mi aspecto científico como al humano.

También me gustaría reconocer la amistad y la amabilidad de otros en el instituto y la universidad, incluyendo a Bernardo A. Gómez, Quique Repetto, Luis Manuel, Luis Lara, Jorge Lasave, Ignacio Hamad, Rodolfo Id Betán, Leandro Chinellato, Nicolás Esponda, Ignacio Pomponio, Sergio Koval, Camila Strubbia, Román Picó, Omar Fojón, Roberto Rivarola, Martina Ávalos, Sebastián Barolin, María Fernanda Rojas, Sindry Torres, Claudio Gazza, Mariel Galassi, Juan Monti, Marcelo Sepiarski, Adolfo Trumper, César Sobrero. Ustedes, junto a muchos otros, fueron clave en esta etapa y las charlas que hemos tenido fueron sumamente valiosas.

Un agradecimiento muy especial a Maite Alducin e Iñaki Juaristi por la increíble experiencia y la cálida hospitalidad durante mis dos estancias en San Sebastián. Esos períodos no solo fueron científicamente productivos sino también personalmente significativos, y aprecio profundamente el tiempo que compartimos. También estoy agradecido a la gente maravillosa que conocí allí: Oihana Galparsoro, Alberto S. Muzas, Raúl Bombín, Iván Žugec, Auguste Tetenoire, Carolina Iacovone, Vasiliki-Maria Stavropoulou, Francesco Coin, Ion Errea, Thu Phuong Le, Nikolaos Iliopoulos, Samuel Kerschbaumer, Thomas Fredericksen, Paschalis Agapitos, Miguel Lopez Varga, y Paula Angulo Portugal; por las conversaciones, el apoyo y la amistad que hicieron mis estancias inolvidables.

Finalmente, quiero extender mi gratitud a todos (amigos, colegas y familia) que me apoyaron, directa o indirectamente, a lo largo de este arduo camino doctoral.

Este trabajo utilizó recursos computacionales de UNC Supercómputo (CCAD) de la Universidad Nacional de Córdoba (<https://supercomputo.unc.edu.ar>), del Centro de Cómputo CCT-Rosario (<https://cluster.rosario-conicet.gov.ar>), y del Centro de Simulación Computacional (CSC) para Aplicaciones Tecnológicas (CONICET) (<https://www.tupac.gob.ar>), que forman parte del Sistema Nacional de Computación de Alto Desempeño (SNCAD) de la República Argentina. Adicionalmente, se utilizaron recursos computacionales provistos por el centro de supercomputación de física internacional de Donostia (DIPC) (<https://dipc.ehu.eus/es/centro-supercomputacion>).

RESUMEN

Esta tesis presenta un conjunto de estudios computacionales sobre la dinámica de átomos y moléculas en superficies metálicas, un tema fundamental para avanzar en la comprensión de los procesos fisico-químicos a escala atómica, relevantes para catálisis heterogénea y ciencia de superficies. El trabajo se centra principalmente en cálculos de probabilidades de adsorción, procesos de difusión y desorción térmicos, reacciones químicas en superficies, y procesos dinámicos de difusión y desorción impulsados por irradiación láser de femtosegundos.

Para lograr estos estudios, se emplean múltiples metodologías computacionales, integrando técnicas de primeros principios con potenciales interatómicos de aprendizaje automatizado. Éstos últimos permiten acelerar significativamente las evaluaciones de las fuerzas y energías en comparación con los cálculos de primeros principios, posibilitando la realización de simulaciones computacionalmente demandantes de dinámica molecular permitiendo una caracterización precisa de observables comparables con experimentos.

Para los procesos inducidos térmicamente, las simulaciones de dinámica molecular se complementan además con simulaciones de Monte Carlo cinético. A través de comparaciones rigurosas con datos experimentales, esta tesis tiene como objetivo avanzar en la comprensión fundamental de las interacciones gas-superficie en superficies metálicas.

ABSTRACT

This thesis presents a set of computational studies on the dynamics of atoms and molecules on metal surfaces, a fundamental topic for advancing the understanding of physico-chemical processes at the atomic scale, which are relevant to heterogeneous catalysis and surface science. The work focuses primarily on calculations of adsorption probabilities, thermal diffusion and desorption processes, surface chemical reactions, and dynamic diffusion and desorption processes driven by femtosecond laser irradiation.

To carry out these studies, multiple computational methodologies are employed, integrating first-principles techniques with machine learning interatomic potentials. The latter allow for a significant acceleration of force and energy evaluations compared to first-principles calculations, enabling computationally demanding molecular dynamics simulations that allow for a precise characterization of observables comparable to experiments.

For thermally induced processes, molecular dynamics simulations are further complemented by kinetic Monte Carlo simulations. Through rigorous comparisons with experimental data, this thesis aims to advance the fundamental understanding of gas-surface interactions on metal surfaces.

TABLA DE CONTENIDOS

DEDICACIÓN	ii
AGRADECIMIENTOS	iii
RESUMEN	v
ABSTRACT	vi
LISTA DE ACRÓNIMOS	x
CAPÍTULO	
1 Introducción general	1
2 Marco metodológico	5
2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)	5
2.1.1 Ecuación de Euler–Lagrange	6
2.1.2 Descomposición de Kohn–Sham	6
2.1.3 Ecuaciones de Kohn–Sham	6
2.1.4 Estimación inicial y ciclo autoconsistente	7
2.1.5 Funcionales de intercambio-correlación	7
2.1.6 Pseudopotenciales	9
2.1.7 Superceldas y condiciones periódicas de contorno	9
2.1.8 Muestreo de la zona de Brillouin y grillas de puntos k	10
2.1.9 Energía de corte en ondas planas	10
2.1.10 Convergencia	11
2.2 Dinámica Molecular Ab Initio (AIMD)	11
2.2.1 Dinámica Molecular de Born–Oppenheimer(BOMD)	12
2.2.2 Termostatos en BOMD	13
2.3 Más allá de BOMD	17
2.3.1 Dinámica Molecular de Car–Parrinello (CPMD)	17
2.3.2 Dinámica Molecular de Ehrenfest (EMD)	17
2.3.3 Modelo de dos temperaturas (2TM)	18
2.3.4 Aproximación de fricción de densidad local (LDFA)	22
2.4 Potenciales interatómicos basados en machine learning	24
2.4.1 Descriptores	26
2.4.2 Proceso de entrenamiento	28
2.5 Teoría del estado de transición (TST)	28
2.5.1 Camino de energía mínima (MEP)	31
2.5.2 Simulaciones de Monte Carlo cinético (kMC)	34

2.6	Técnicas experimentales de superficies	36
2.6.1	Desorción programada por temperatura (TDS / TPD)	36
2.6.2	Difracción de electrones de baja energía (LEED)	37
2.6.3	Espectroscopía de Electrones Auger (AES)	38
2.6.4	Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)	39
2.6.5	Espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS)	40
2.6.6	Espectroscopía de reflexión-absorción infrarroja (RAIRS / IRRAS)	41
2.6.7	Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de alta resolución (HREELS)	43
2.6.8	Estructura fina de absorción de rayos X próxima al borde (NEXAFS / XANES)	44
2.6.9	Microscopía de iones por campo (FIM)	44
2.6.10	Microscopía de efecto túnel (STM)	45
2.6.11	Microscopía de fuerza atómica (AFM)	47
2.6.12	Haces moleculares supersónicos (SMB)	48
3	Difusión térmica de H en Pt(211)	50
3.1	Resumen	50
3.2	Introducción	51
3.3	Resultados	54
3.3.1	Cálculos DFT	54
3.3.2	Parametrización de la ANN-PES	59
3.3.3	Validación de la ANN-PES	64
3.3.4	Parametrización de las simulaciones MD-ANN-PES	67
3.3.5	Cálculo de coeficientes de difusión	71
3.3.6	Curvas de Arrhenius a partir de MD-ANN-PES	76
3.3.7	Definición del modelo kMC a partir de resultados MD-ANN-PES	79
3.3.8	Curvas de Arrhenius a partir del modelo kMC	87
3.3.9	MD-ANN-PES vs kMC: análisis detallado	88
3.3.10	Coeficientes de difusión MD vs kMC	95
3.3.11	Comparación con otros códigos: LAMMPS y ZACROS	96
3.3.12	Efectos isotópicos y energía de punto cero (ZPE)	101
3.4	Conclusiones	105
4	Adsorción de CO sobre Cu(110)	107
4.1	Resumen	107
4.2	Introducción	108
4.3	Resultados	110
4.3.1	Cálculos DFT	110
4.3.2	La ANN-PES	112
4.3.3	Campo de fuerzas (FF)	122
4.3.4	Cálculos QCT	125
4.3.5	Efectos de la fricción electrónica	136
4.4	Conclusiones	139
5	Dinámica foto-inducida de CO sobre Cu(110) bajo irradiación láser de femtosegundos	141
5.1	Resumen	142
5.2	Introducción	142

5.3	Resultados	144
5.3.1	La ANN-PES	144
5.3.2	Parametrización de los cálculos MD	148
5.3.3	Cálculos MD	157
5.3.4	Difusión fotoinducida	160
5.3.5	Desorción fotoinducida	167
5.3.6	Contribuciones de electrones y fonones	169
5.3.7	Mecanismos de difusión y desorción	172
5.4	Conclusiones	182
6	Adsorción disociativa de CO₂ sobre Cu(110)	184
6.1	Resumen	184
6.2	Introducción	185
6.3	Resultados	186
6.3.1	Parametrización de cálculos DFT	186
6.3.2	Parametrización de ANN-PES	187
6.3.3	Cálculos QCT	190
6.3.4	Validación de la ANN-PES	191
6.3.5	Mínimos locales y energías de activación	192
6.3.6	Descripción de TS2	195
6.3.7	Resultados QCT	195
6.3.8	Efectos vibracionales	204
6.3.9	Análisis de los productos de disociación	207
6.4	Conclusiones	212
7	Conclusiones generales	214
	APÉNDICES	218
	BIBLIOGRAFÍA	222

LISTA DE ACRÓNIMOS

- 1BZ** primera zona de Brillouin (First Brillouin Zone)
- ACSFs** funciones de simetría centradas en átomos (Atom-Centered Symmetry Functions)
- ADF** función de distribución angular (Angular Distribution Function)
- AFM** microscopía de fuerza atómica (Atomic Force Microscopy)
- AIMD** dinámica molecular de primeros principios (Ab Initio Molecular Dynamics)
- APT** tomografía de sensado atómico (Atom Probe Tomography)
- ASE** entorno de simulación atómica (Atomic Simulation Environment)
- BOMD** dinámica molecular de Born–Oppenheimer (Born–Oppenheimer Molecular Dynamics)
- BPNN** redes neuronales de Behler–Parrinello (Behler–Parrinello Neural Networks)
- CI-NEB** NEB de imagen trepadora (Climbing Image Nudged Elastic Band)
- CMD** dinámica molecular clásica (Classical Molecular Dynamics)
- CPMD** dinámica molecular de Car–Parrinello (Car–Parrinello Molecular Dynamics)
- CSVR** reescalado de velocidades de sampleo canónico (Canonical Sampling through Velocity Rescaling)
- DB** base de datos (Database)
- DFT** teoría funcional de la densidad (Density Functional Theory)
- DOS** densidades de estados (Density of States)
- FF** campos de fuerza (Force Field)
- GGA** aproximación de gradiente generalizado (Generalized Gradient Approximation)
- HREELS** espectroscopía de pérdida de energía de electrones de alta resolución (High-Resolution Electron Energy Loss Spectroscopy)
- IRRAS** espectroscopía de reflexión–absorción infrarroja (Infrared Reflection–Absorption Spectroscopy)

kMC Monte Carlo cinético (kinetic Monte Carlo)

LDA aproximación de densidad local (Local Density Approximation)

LDFA aproximación de fricción de densidad local (Local Density Friction Approximation)

LDOS densidad de estados local (Local Density of States)

LEED difracción de electrones de baja energía (Low-Energy Electron Diffraction)

MAE error absoluto medio (Mean Absolute Error)

MD dinámica molecular (Molecular Dynamics)

MEP camino de energía mínima (Minimum Energy Path)

MLIPs potenciales interatómicos basados en aprendizaje automático (Machine Learning Interatomic Potentials)

NEXAFS estructura fina de absorción de rayos X próxima al borde (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure)

NEB banda elástica nudged (Nudged Elastic Band)

PAW ondas aumentadas proyectoras (Projector-Augmented Wave)

PBCs condiciones periódicas de contorno (Periodic Boundary Conditions)

PES superficie de energía potencial (Potential Energy Surface)

QCT trayectorias cuasi-clásicas (Quasi-Classical Trajectories)

RAIRS espectroscopía de reflexión-absorción infrarroja (Reflection-Absorption Infrared Spectroscopy)

RDF función de distribución radial (Radial Distribution Function)

RMSE error cuadrático medio de la raíz (Root Mean Square Error)

SCF campo autoconsistente (Self-Consistent Field)

SMB haces moleculares supersónicos (Supersonic Molecular Beam)

SOAP superposición suave de posiciones atómicas (Smooth Overlap of Atomic Positions)

SPM microscopía de escaneo con sonda (Scanning Probe Microscopy)

STM microscopía de efecto túnel (Scanning Tunneling Microscopy)

STS espectroscopía de efecto túnel (Scanning Tunneling Spectroscopy)

TDS espectroscopía de desorción térmica (Thermal Desorption Spectroscopy)

TEY campo electrónico total (Total Electron Yield)

TOF tiempo de vuelo (Time of Flight)

TPD desorción programada por temperatura (Temperature Programmed Desorption)

TS estado de transición (Transition State)

TST teoría del estado de transición (Transition State Theory)

TTM modelo de dos temperaturas (Two-Temperature Model)

UPS espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy)

vdW-DF funcional de van der Waals (van der Waals Density Functional)

XANES espectroscopía de absorción de rayos X cerca del borde (X-ray Absorption Near-Edge Structure)

XPS espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

CAPÍTULO 1

Introducción general

En el contexto global actual, existe una necesidad creciente de reducir la emisión de gases de efecto invernadero, como el CO_2 y el CH_4 , principales responsables del cambio climático[1]. Una de las estrategias más viables para mitigar este impacto es la transformación química de estos gases en compuestos inocuos o en materias primas de valor. Estos procesos de transformación a menudo emplean catalizadores heterogéneos (usualmente partículas de átomos metálicos) en cuya superficie ocurren las reacciones. Un ejemplo prominente de estas reacciones es la síntesis de metanol (CH_3OH) a partir de la hidrogenación de CO_2 [2, 3]. El desarrollo de estos procesos sitúa a la catálisis heterogénea en el centro de la búsqueda de soluciones sostenibles.

Comprender cómo interactúan los átomos y moléculas con las superficies sólidas que forman estos catalizadores es, por lo tanto, fundamental. Para poder proponer catalizadores más eficientes, es crucial entender en detalle los mecanismos microscópicos que gobiernan la interacción de estas moléculas (y sus posibles derivados, como H y CO) con las superficies. En consecuencia, el estudio de la adsorción, difusión, reacción y transferencia de energía de estas especies fundamentales en superficies metálicas es un pilar central en la ciencia de superficies y la catálisis moderna.

Dentro de esta área amplia, el comportamiento de los adsorbatos es altamente sensible a la estructura atómica de la superficie. Las superficies metálicas de interés catalítico rara vez son homogéneas; a menudo presentan una compleja topografía de sitios con diferente reactividad. Un ejemplo prominente de esto son las superficies escalonadas [p. ej., la cara con índices de Miller (211)], caracterizadas por escalones atómicos y terrazas, donde los átomos subcoordinados de los bordes de los escalones a menudo actúan como sitios activos. De forma más general, la anisotropía de la superficie [como en el caso de las caras (110) y (211)] y la presencia de sitios de baja coordinación pueden modificar significativamente las propiedades catalíticas, en particular, las probabilidades de adsorción, y los caminos de reacción y difusión de las especies adsorbidas. Obtener una comprensión detallada de cómo interactúan las moléculas con estas superficies constituye aún un desafío central.

Para abordar este desafío, la presente tesis tiene como objetivo avanzar en la

comprensión a nivel atómico de la dinámica de átomos y moléculas en superficies metálicas. En particular, se han investigado procesos clave incluyendo dinámicas de adsorción, reacciones disociativas (como la de CO_2), difusión térmica (mediante el cálculo de coeficientes de difusión) y procesos de desorción y difusión inducidos por láseres de femtosegundos. En todos los casos, los resultados teóricos se interpretan y validan a través de comparaciones con datos experimentales disponibles.

En primer lugar, se investiga la difusión de H en Pt(211). Este sistema es de gran relevancia ya que el Pt es un catalizador modelo para la disociación de CH_4 , y es fundamental comprender la movilidad de los átomos de H producidos en la superficie para describir la cinética global del proceso [4, 5]. El estudio también está motivado por experimentos realizados en superficies similares, como H/Pt(111) [6].

Una parte significativa de este trabajo se centra en el CO sobre Cu(110), comenzando por el estudio de sus probabilidades de adsorción[7]. Este sistema actúa como un referente fundamental, ya que existen mediciones experimentales detalladas de probabilidades de adsorción[8]. Además, para el mismo sistema se estudia la respuesta dinámica de CO frente a la excitación por láseres de femtosegundos[9]. Este último estudio busca dilucidar el papel de la excitación electrónica y de las vibraciones de la red (fonones) durante los procesos ultrarrápidos de desorción y difusión. La motivación surge de resultados experimentales que, utilizando microscopía de efecto túnel (STM), investigaron la fotodesorción y fotodifusión de CO en esta superficie[10].

Finalmente, se presenta la investigación sobre la adsorción disociativa de CO_2 sobre Cu(110). Este es un sistema de gran complejidad y relevancia para la conversión de gases de efecto invernadero, motivado tanto por experimentos recientes [11, 12] como por resultados teóricos [13].

Para alcanzar este nivel de comprensión detallada, se ha empleado un conjunto robusto de metodologías computacionales:

- i. El uso de métodos de primeros principios (ab initio), en particular la teoría del funcional de la densidad (density functional theory, DFT)[14] constituye el núcleo de todos los estudios. Se utiliza para armar las bases de datos para entrenar los potenciales atomísticos de aprendizaje automatizado (machine learning interatomic potentials, MLIPs), para obtener geometrías y energías de adsorción, frecuencias vibracionales y caminos de reacción [p. ej., mediante el método de la banda elástica (nudged elastic band, NEB) y el método del dímero (dimer)].
- ii. A partir de un conjunto de configuraciones calculadas con DFT, se entrenan MLIPs capaces de reproducir la superficie de energía potencial (potential energy surface, PES) con alta fidelidad. Los MLIPs permiten[15, 16, 17]: (a) realizar simulaciones de dinámica molecular (molecular dynamics, MD) a gran escala, extendiendo los tiempos de simulación que se permiten con dinámicas moleculares

de primeros principios (ab initio molecular dynamics, AIMD), es decir usando, p. ej., únicamente DFT; (b) realizar cálculos de minimización, caminos de mínima energía y estados de transición con un costo computacional significativamente menor comparado con los cálculos de primeros principios hechos con DFT.

- iii. Los MLIPs permiten hacer simulaciones de MD para miles de trayectorias y/o tiempos de simulación largos (del orden de nanosegundos), las cuales son necesarias para obtener observables físico-químicos estadísticamente convergentes. Dichas simulaciones se han empleado para calcular magnitudes medidas experimentalmente como probabilidades de adsorción y coeficientes de difusión tanto por efecto térmico como inducidos por láseres de femtosegundo.
- iv. Para alcanzar escalas de tiempo aún más largas, en particular en el contexto de la difusión de H/Pt(211), además de las MD usando MLIPs, se parametrizan modelos de Monte Carlo cinético (kinetic Monte Carlo, kMC). Dichos modelos permiten extender aún más las simulaciones en regímenes de tiempos más largos (del orden de milisegundos) y así obtener resultados para temperaturas más bajas donde se realizan los experimentos.
- v. En el caso de dinámicas inducidas por láseres, se incorporan efectos fuera del equilibrio mediante el modelo de dos temperaturas (two temperature model, 2TM), que considera la evolución transitoria de las temperaturas electrónicas y fonónicas[18]. Los resultados del 2TM se emplean para realizar las MD incorporando los efectos de pares electrón-hueco mediante la aproximación de fricción de densidad local (local density friction approximation, LDFA), lo que habilita un modelado más realista de los procesos ultrarrápidos de difusión y desorción inducidos por pulsos láseres de femtosegundos[19, 20].

Un aspecto crítico de esta tesis es la comparación sistemática entre teoría y experimento. Las magnitudes calculadas (como probabilidades de adsorción, barreras de difusión, frecuencias vibracionales, coeficientes de difusión o probabilidades de desorción, entre otras) se comparan directamente con resultados experimentales de la literatura. Éstas comparaciones permiten tanto validar las metodologías computacionales como proporcionar una interpretación microscópica de los datos experimentales.

El trabajo presentado en esta tesis enfatiza la importancia de combinar cálculos de primeros principios y técnicas de aprendizaje automatizado con el fin de simular y capturar observables físico-químicos que tienen lugar sobre las superficies metálicas. Las metodologías empleadas y trasfondo teórico se describen en el Capítulo 2 de manera concisa y autocontenida, haciendo especial énfasis en la comprensión física que aportan y en su papel para abordar las cuestiones científicas planteadas.

El resto de la tesis se organiza en diferentes capítulos, cada uno dedicado al estudio de un sistema específico.

En el Capítulo 3, se estudia la movilidad del H sobre Pt(211). Se presentan los cálculos de primeros principios (DFT), la construcción y validación de la superficie de energía potencial basada en redes neuronales artificiales (ANN-PES) y la aplicación de los MLIPs obtenidos para las simulaciones de MD. A partir de estos resultados, se obtienen coeficientes de difusión, y barreras de activación y factores preexponenciales mediante curvas de Arrhenius. Los resultados de MD permiten además parametrizar modelos kMC, utilizado para obtener valores más precisos de coeficientes de difusión en el rango de temperaturas donde se realizan los experimentos. Finalmente, se comparan y validan los resultados con otros códigos de referencia, como LAMMPS y ZACROS, y se analizan los efectos isotópicos y de energía de punto cero (zero point energy, ZPE).

El Capítulo 4, se centra en el estudio de la adsorción del CO sobre Cu(110). Se describen los cálculos DFT, la construcción de la ANN-PES y de un campo de fuerzas (force field, FF), así como los resultados obtenidos mediante trayectorias cuasi-clásicas (quasi-classical trajectories, QCT). Además, se analiza la influencia de la fricción electrónica en los procesos de adsorción, aportando una comprensión detallada del intercambio de energía con los electrones y con los fonones de la superficie metálica.

En el Capítulo 5 se investiga la respuesta del sistema CO/Cu(110) bajo irradiación láser de femtosegundos. Se presentan las simulaciones de MD basadas en MLIPs considerando la excitación de pares electrón-hueco mediante el modelo LDFA, y se estudian los procesos de difusión y desorción fotoinducidos. Se identifican los mecanismos predominantes y las contribuciones relativas de los electrones calientes y los fonones en el proceso de difusión y desorción fotoinducido.

El Capítulo 6, aborda el estudio de la descomposición del CO₂ sobre Cu(110). Se detallan los cálculos DFT y QCT utilizados para parametrizar y validar la ANN-PES, junto con el análisis de los estados de transición, los mínimos locales y las energías de activación. Finalmente, se evalúan las curvas de probabilidad de disociación y se discuten los productos de la disociación, proporcionando una descripción microscópica de la reactividad del CO₂. En particular, se describen y caracterizan los procesos post-disociación como generación de adátomos de Cu, los cuales no han sido tenidos en cuenta en estudios anteriores.

Por último, el Capítulo 7 presenta las conclusiones generales, donde se resumen los principales hallazgos durante la tesis, se discuten sus implicancias en el campo de la catálisis heterogénea y se proponen posibles líneas de investigación futura.

CAPÍTULO 2

Marco metodológico

“The ability to simplify means to eliminate the unnecessary so that the necessary may speak.” - Hans Hofmann

2.1 Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)

La Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, por sus siglas en inglés) se fundamenta en los teoremas de Hohenberg y Kohn, los cuales establecen que la energía del estado fundamental de un sistema de muchos electrones en interacción puede expresarse como un funcional único de la densidad electrónica $\rho(\mathbf{r})$, en lugar de la función de onda de muchos cuerpos $\Psi(\mathbf{r})$ [21]. Posteriormente, Kohn y Sham introdujeron un esquema práctico en el que se resuelven ecuaciones de una sola partícula de manera autoconsistente para un sistema ficticio de electrones no interactuantes que se mueven en un potencial efectivo, reproduciendo así la densidad real del estado fundamental [14].

Específicamente, el primer teorema de Hohenberg–Kohn establece que la densidad electrónica del estado fundamental $\rho(\mathbf{r})$ de un sistema de muchos electrones define de manera única el potencial externo $v_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ (salvo por una constante), y por lo tanto, todos los observables dependen funcionalmente solo de $\rho(\mathbf{r})$ [21]. El segundo teorema introduce el funcional:

$$F[\rho] = \min_{\Psi \rightarrow \rho} \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V}_{ee} | \Psi \rangle, \quad (2.1)$$

tal que la energía total

$$E[\rho] = F[\rho] + \int v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} \quad (2.2)$$

es variacional, alcanzando su mínimo en la densidad real del estado fundamental del sistema interactuante [21].

2.1.1 Ecuación de Euler–Lagrange

Imponiendo la restricción del número de partículas $\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N$ mediante un multiplicador de Lagrange μ , se obtiene:

$$\frac{\delta F[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} + v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) = \mu, \quad (2.3)$$

lo cual debe satisfacer la densidad exacta $\rho(\mathbf{r})$ [22].

2.1.2 Descomposición de Kohn–Sham

Kohn y Sham reescribieron $F[\rho]$ en términos tratables mediante la introducción de un sistema ficticio de electrones no interactuantes con la misma densidad:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho], \quad (2.4)$$

donde

$$T_s[\rho] = \sum_{i=1}^N \int \varphi_i^*(\mathbf{r}) \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \right) \varphi_i(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.5)$$

$$E_H[\rho] = \frac{e^2}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r} d\mathbf{r}', \quad (2.6)$$

$$E_{\text{xc}}[\rho] = F[\rho] - T_s[\rho] - E_H[\rho]. \quad (2.7)$$

Aquí, $T_s[\rho]$ y $E_H[\rho]$ representan la energía cinética y la energía de Hartree del sistema no interactuante, respectivamente, y $E_{\text{xc}}[\rho]$ es el término de energía de correlación-intercambio, la cual contiene los efectos restantes de muchos cuerpos[14].

2.1.3 Ecuaciones de Kohn–Sham

Realizando la variación de la energía total

$$E[\{\varphi_i\}] = T_s[\rho] + \int v_{\text{ext}} \rho d\mathbf{r} + E_H[\rho] + E_{\text{xc}}[\rho] \quad (2.8)$$

con respecto a cada orbital φ_i^* (sujeto a ortonormalidad) se obtienen las ecuaciones de un solo electrón:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right) \varphi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}), \quad (2.9)$$

donde

$$v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}(\mathbf{r}), \quad v_{\text{xc}}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{\text{xc}}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}, \quad (2.10)$$

y la densidad se reconstruye como:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (2.11)$$

Este conjunto de ecuaciones se resuelve de forma autoconsistente (SCF) hasta que $\rho(\mathbf{r})$ converge[14].

2.1.4 Estimación inicial y ciclo autoconsistente

Antes de resolver las ecuaciones de Kohn–Sham es necesario proporcionar un conjunto inicial de orbitales $\{\varphi_i^{(0)}\}$ o, de forma equivalente, una densidad inicial $\rho^{(0)}$, que comúnmente se genera mediante superposición de densidades atómicas o moleculares, el método de Hückel extendido o la diagonalización de Hamiltonianos atómicos o moleculares [23, 24]. El procedimiento autoconsistente continúa construyendo el potencial efectivo, indicado para la iteración n como

$$v_{\text{eff}}^{(n)}(\mathbf{r}) = v_{\text{ext}}(\mathbf{r}) + \int \frac{e^2 \rho^{(n)}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + v_{\text{xc}}[\rho^{(n)}](\mathbf{r}), \quad (2.12)$$

se remplacea en la ecuación K-S

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + v_{\text{eff}}^{(n)}(\mathbf{r})\right) \varphi_i^{(n)}(\mathbf{r}) = \varepsilon_i^{(n)} \varphi_i^{(n)}(\mathbf{r}), \quad (2.13)$$

que al diagonalizarla obteniendo autovalores $\varepsilon_i^{(n)}$ y autovectores $\varphi_i^{(n)}(\mathbf{r})$, permite luego reconstruir la nueva densidad electrónica para el paso SCF siguiente mediante:

$$\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i^{(n)}(\mathbf{r})|^2. \quad (2.14)$$

El ciclo SCF continúa hasta que la densidad converge, por ejemplo cuando se alcanza el criterio: $\|\rho^{(n+1)} - \rho^{(n)}\| < \delta$ [25, 26].

2.1.5 Funcionales de intercambio-correlación

El funcional exacto de energía de intercambio–correlación $E_{\text{xc}}[\rho]$ es desconocido y debe aproximarse. En la aproximación de densidad local (LDA) se asume:

$$E_{\text{xc}}^{\text{LDA}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) \varepsilon_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.15)$$

expresión que se obtiene empleando la energía por partícula de un gas de electrones homogéneo $\varepsilon_{\text{xc}}[\rho]$ [14, 27].

La aproximación de gradiente generalizado (GGA) añade dependencia en $\nabla\rho$:

$$E_{\text{xc}}^{\text{GGA}}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho) \, \text{d}\mathbf{r}, \quad (2.16)$$

con formas populares como PBE o BLYP[28, 29]. Los funcionales meta-GGA incluyen además la densidad de energía cinética $\tau(\mathbf{r})$ [30]. Los funcionales híbridos mezclan una fracción α del intercambio exacto (Hartree-Fock):

$$E_{\text{xc}}^{\text{hybrid}} = \alpha E_{\text{x}}^{\text{HF}} + (1 - \alpha) E_{\text{x}}^{\text{GGA}} + E_{\text{c}}^{\text{GGA}}, \quad (2.17)$$

como se utiliza por ejemplo en B3LYP[31, 32, 33] o PBE0 [34]. Los funcionales estándar LDA y GGA no tienen en cuenta los efectos de correlación no locales responsables de las interacciones de dispersión (van der Waals) [35, 36]. Para incorporarlos, se han desarrollado funcionales de correlación no local:

(i) El funcional original que incluye dispersión de van der Waals se conoce como vdW-DF[37], e introduce un término no local de la forma:

$$E_{\text{c}}^{\text{nl}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \rho(\mathbf{r}) \phi(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \rho(\mathbf{r}') \, \text{d}\mathbf{r} \, \text{d}\mathbf{r}', \quad (2.18)$$

donde la función de correlación (kernel ϕ) depende de las densidades locales y sus gradientes[37].

(ii) Variantes posteriores optimizan la parte de intercambio para mejorar la precisión:

(a) vdW-DF2 utiliza un kernel no local modificado y el intercambio PW86r [38], existiendo además otras variantes con modificaciones adicionales como rev-vdW-DF2 [39, 40] y vdW-DF3 [41].

(b) optPBE-vdW y optB88-vdW emplean formas de intercambio PBE y B88 ajustadas a energías de ligadura (binding energies)[35].

(c) rVV10, SCAN+rVV10 y otras variantes introducen un kernel más simple con parámetros empíricos κ y b [42, 43, 44, 45].

(iii) Muchas implementaciones combinan un método GGA convencional con una corrección de dispersión empírica (DFT-D), por ejemplo de la forma:

$$E_{\text{disp}} = -s_6 \sum_{i < j} \frac{C_{6,ij}}{R_{ij}^6} f_{\text{damp}}(R_{ij}), \quad (2.19)$$

donde $C_{6,ij}$ son coeficientes de dispersión y f_{damp} es una función de amortiguamiento[46, 47].

2.1.6 Pseudopotenciales

Para evitar tratar explícitamente a los electrones internos (electrones core) que son químicamente inertes, es común reemplazar el potencial de Coulomb de todos los electrones por un pseudo-potencial suavizado V_{PS} :

$$\hat{V}_{\text{PS}} = \sum_{\alpha}^{\text{atoms}} \sum_i v_{\text{PS}}^{\alpha}(\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_{\alpha}), \quad (2.20)$$

construido para reproducir los autovalores de valencia y propiedades de dispersión más allá de un radio r_c [48, 49, 50, 51]. Los esquemas comunes incluyen pseudopotenciales que conservan la norma [48], pseudopotenciales ultrasuaves (ultrasoft) [52], y el método de ondas aumentadas proyectoras (projector-augmented wave, PAW) [53].

2.1.7 Superceldas y condiciones periódicas de contorno

Para modelar superficies, es común definir una supercelda de simulación e imponer condiciones periódicas de contorno (PBCs) en las tres direcciones cartesianas. Esto implica que cualquier traslación de red $\mathbf{R}$ deja invariantes tanto el potencial como la densidad electrónica:

$$V(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = V(\mathbf{r}), \quad \rho(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = \rho(\mathbf{r}), \quad (2.21)$$

El teorema de Bloch asegura que cada orbital de Kohn–Sham puede escribirse como:

$$\Psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r} + \mathbf{R}) = u_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r}), \quad (2.22)$$

donde n es el índice de banda y $\mathbf{k}$ pertenece a la primera zona de Brillouin (1BZ) [54]. Por lo tanto, basta con muestrear puntos- $\mathbf{k}$ únicamente dentro de la 1BZ.

En una supercelda de longitud L_{SC} a lo largo de una dirección dada, el muestreo únicamente en el punto Γ es formalmente equivalente a una grilla uniforme de puntos- k de la celda primitiva con espaciamiento $\Delta k \sim 2\pi/L_{\text{SC}}$ en la dirección correspondiente. Para superceldas grandes (por ej., $L_{\text{SC}} \gtrsim 20 \text{ \AA}$), el Δk se vuelve lo suficientemente pequeño como para que el muestreo en solo el punto Γ sea, en muchos casos, suficiente como para obtener energías y fuerzas convergidas.

Para estudios de superficies es necesario converger las energías totales y las fuerzas con respecto al tamaño de la supercelda y la cantidad de capas atómicas de la superficie, tratando además de minimizar las interacciones espurias entre imágenes periódicas; en la práctica, esto último suele requerir superceldas con más de 15-20 $\text{\AA}$ de espacio vacío, y/o la aplicación de esquemas de corrección de tamaño finito o dipolares (por ej., Makov–Payne, FNV) [55, 56, 57].

2.1.8 Muestreo de la zona de Brillouin y grillas de puntos k

Muchos observables en un sistema periódico se calculan mediante integración sobre la primera zona de Brillouin (1BZ),

$$\langle O \rangle = \frac{1}{\Omega_{\text{BZ}}} \int_{\text{BZ}} O(\mathbf{k}) d^3k,$$

lo cual en la práctica se reemplaza por una suma discreta sobre una grilla definida por un conjunto finito de N_k puntos- $\mathbf{k}$ ($\mathbf{k}$ -points) ponderados la forma:

$$\langle O \rangle \approx \frac{1}{N_k} \sum_{\mathbf{k}}^{\text{grid}} w_{\mathbf{k}} O(\mathbf{k}).$$

Un esquema ampliamente utilizado para muestrear los puntos- $\mathbf{k}$ en la 1BZ es la grilla uniforme propuesta por Monkhorst y Pack (Monkhorst-Pack $\mathbf{k}$ -mesh), que genera grillas adaptadas a la simetría y acelera significativamente la convergencia de las energías totales y de las densidades electrónicas [58, 59].

Existen también esquemas alternativos de sampleo de puntos $\mathbf{k}$, como el enfoque de grilla regular generalizada [60, 61], que optimiza la eficiencia del muestreo en zonas de Brillouin de geometrías arbitrarias.

Además, otras técnicas de integración incluyen el método del tetraedro lineal, que particiona la zona de Brillouin en tetraedros y realiza una interpolación analítica de las energías de banda, reduciendo así el número de puntos- $\mathbf{k}$ requeridos para alcanzar una determinada precisión [53, 62].

2.1.9 Energía de corte en ondas planas

En códigos DFT de ondas planas se define la energía cinética de corte (E_{cut} o cutoff-energy), que es el parámetro que indica el tamaño del conjunto de funciones base de ondas planas que se usan en la función de onda y/o densidad electrónica. Solo se incluyen en el cálculo aquellas ondas planas cuyo vector de onda en el espacio recíproco $\mathbf{G}$ cumplen con la condición:

$$\frac{\hbar^2 |\mathbf{G}|^2}{2m} \leq E_{\text{cut}}. \quad (2.23)$$

Mayor valor de E_{cut} implica un mayor número de ondas planas, lo que resulta en una descripción más precisa de las funciones de onda y la densidad electrónica, pero a costa de un mayor costo computacional.

Los valores típicos de E_{cut} en códigos con pseudopotenciales varían entre 300–600 eV, aunque pueden ser sustancialmente mayores en códigos de potenciales hard o all-electron [63, 64].

2.1.10 Convergencia

La convergencia se refiere al proceso de verificar que las propiedades físicas calculadas (como la energía total, las fuerzas atómicas, y/o el tensor de tensiones) han alcanzado un valor constante (dentro de una tolerancia predefinida) a medida que se aumentan los parámetros del cálculo (E_{cut} , $\mathbf{k}$ -points, tamaño de supercelda, cantidad de capas de átomos de la superficie, etc.)

En la práctica, se suelen incrementar los parámetros del cálculo de manera que el cambio, por ej., en la energía total del sistema, sea inferior a un umbral (por ej., 10^{-5} eV), y se monitorea la convergencia de las fuerzas en cada átomo y tensor de tensiones, el último relevante en estudios que involucran presiones, optimizaciones de celda variable o propiedades elásticas. Véase Ref. [65] para una discusión reciente sobre criterios de convergencia en cálculos de DFT.

2.2 Dinámica Molecular Ab Initio (AIMD)

La simulación precisa de materiales y sistemas moleculares a menudo requiere comprender su comportamiento dinámico a temperaturas y presiones finitas, donde los átomos están en movimiento constante. Las simulaciones de dinámica molecular clásica (classical molecular dynamics, CMD), que propagan las trayectorias atómicas por ejemplo en base a campos de fuerza (force field, FF), ofrecen un medio eficiente para explorar sistemas grandes y escalas de tiempo largas. Sin embargo, la confiabilidad de CMD está fundamentalmente limitada por la precisión y transferibilidad de los campos de fuerza empleados, los cuales suelen ajustarse a datos experimentales o a cálculos mecánico-cuánticos obtenidos en algunas configuraciones específicas, y pueden fallar al describir procesos que implican cambios significativos en la estructura electrónica, tales como reacciones químicas, transiciones de fase o ruptura de enlaces.

Para superar estas limitaciones se desarrollaron los métodos de dinámica molecular ab initio (ab initio molecular dynamics, AIMD). AIMD combina el tratamiento clásico del movimiento nuclear con una descripción cuántica de los electrones. El movimiento de los núcleos está gobernado por la segunda ley de Newton:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \mathbf{F}_I \quad (2.24)$$

donde M_I y $\mathbf{R}_I$ son la masa y el vector de posición del núcleo I , respectivamente, y $\mathbf{F}_I$ es la fuerza que actúa sobre él. La distinción crucial entre AIMD y CMD radica en cómo se determinan estas fuerzas $\mathbf{F}_I$. En lugar de depender de funciones analíticas predefinidas, en AIMD las fuerzas se calculan directamente a partir de la estructura electrónica, garantizando que las interacciones interatómicas estén descritas desde primeros principios [66, 67, 68].

Los distintos enfoques dentro de AIMD difieren principalmente en la forma en que tratan el acoplamiento entre el movimiento clásico de los núcleos y el estado cuántico de los electrones. El método más común es la dinámica molecular de Born–Oppenheimer (BOMD), que, de acuerdo con la aproximación de Born–Oppenheimer, asume que los electrones se ajustan instantáneamente a las posiciones de los núcleos, los cuales son mucho más pesados y por lo tanto se mueven más lento. Esto permite desacoplar los grados de libertad electrónicos y nucleares, permitiendo resolver el problema de estructura electrónica para una configuración nuclear fija. Otros enfoques incluyen Ehrenfest (EMD) y la dinámica molecular de Car–Parrinello (CPMD).

2.2.1 Dinámica Molecular de Born–Oppenheimer(BOMD)

En la Dinámica Molecular de Born–Oppenheimer (BOMD) [69, 70, 71], la estructura electrónica se resuelve de manera autoconsistente en cada paso de la dinámica molecular para las coordenadas nucleares dadas $\{\mathbf{R}_J\}$ utilizando:

$$\begin{cases} \hat{H}_{\text{KS}}[\rho(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}_J\})] \varphi_i(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}_J\}) &= \varepsilon_i \varphi_i(\mathbf{r}; \{\mathbf{R}_J\}) \\ M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) &= -\nabla_I E_{\text{el}}(\{\mathbf{R}_J\}), \end{cases} \quad (2.25)$$

donde la primera ecuación, la ecuación de Kohn–Sham independiente del tiempo, se resuelve autoconsistentemente obteniendo las funciones de onda electrónicas φ_i correspondientes a un conjunto fijo de posiciones nucleares $\mathbf{R}_J$.

La solución de la primera ecuación proporciona la energía electrónica total $E_{\text{el}}(\{\mathbf{R}_J\})$ como función de las coordenadas atómicas $\{\mathbf{R}_J\}$ (a menudo abreviada como $E(\{\mathbf{R}_J\})$). La magnitud $E(\{\mathbf{R}_J\})$ calculada para todas las posiciones relevantes del sistema se conoce comúnmente como la superficie de energía potencial (potential energy surface, PES), y físicamente corresponde a la energía potencial electrónica en el estado fundamental (obtenida, en este caso, a partir de las ecuaciones de Kohn–Sham) para una disposición nuclear específica de los átomos en la supercelda. Además, $\{\mathbf{R}_J\}$ recibe comúnmente el nombre de una ‘configuración’.

Las fuerzas sobre los núcleos se calculan a partir de la función de onda o densidad electrónica del estado fundamental resultante, típicamente utilizando el teorema de Hellmann–Feynman. Posteriormente, los núcleos se mueven de acuerdo con estas fuerzas usando la segunda ecuación, generando una nueva configuración. El cálculo de la estructura electrónica se repite para la nueva configuración repitiendo el proceso hasta el máximo tiempo de simulación deseado.

Las simulaciones realizadas con BOMD (cuando la convergencia electrónica se alcanza en cada paso) aseguran que los núcleos evolucionen sobre la superficie adiabática de Born–Oppenheimer. Su precisión está directamente ligada al método de estructura

electrónica subyacente (por ej., DFT con un esquema dado de funciones base y funcional de intercambio–correlación) y puede ser computacionalmente muy exigente debido a la necesidad de alcanzar la autoconsistencia electrónica en cada paso de la dinámica molecular.

2.2.2 Termostatos en BOMD

En simulaciones BOMD, los grados de libertad nucleares evolucionan en la superficie de energía potencial del estado fundamental $E_{\text{el}}\{\mathbf{R}_J\}$. Si bien BOMD muestrea inherentemente el ensamble microcanónico (NVE), muchas aplicaciones requieren simulaciones en el ensamble canónico (NVT), lo que hace necesario incorporar termostatos para controlar la temperatura del sistema.

En equilibrio térmico, las velocidades de las partículas en un sistema clásico siguen la distribución de Maxwell–Boltzmann. Esta distribución describe la densidad de probabilidad $f(v)$ de que una partícula tenga velocidad v :

$$f(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp \left(-\frac{m v^2}{2 k_B T} \right), \quad (2.26)$$

donde m es la masa de la partícula, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta de los átomos que están acoplados con el baño térmico. Esta distribución sirve como referencia para los métodos de dinámica con termostatos, cuyo objetivo es reproducir tales distribuciones de velocidad en las simulaciones.

La distribución de Maxwell–Boltzmann garantiza que el valor medio de la energía cinética de las partículas satisfaga

$$\left\langle \sum_i^N \frac{1}{2} m |\mathbf{v}_i|^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T, \quad (2.27)$$

lo que implica que cada grado de libertad contribuye igualmente con $k_B T/2$ a la energía cinética media en equilibrio térmico. Este resultado se conoce como el teorema de equipartición. La distribución de Maxwell–Boltzmann también asegura que las fluctuaciones (descritas por la varianza de la energía cinética) satisfacen

$$\langle (\Delta KE)^2 \rangle = \frac{3}{2} N (k_B T)^2, \quad (2.28)$$

donde $\Delta KE = KE - \langle KE \rangle$ y $KE = \sum_i \frac{1}{2} m |\mathbf{v}_i|^2$. La Ec. 2.28 define el comportamiento estadísticamente esperado para las fluctuaciones en un sistema en equilibrio térmico.

Diversas técnicas de termostatación han sido adaptadas para BOMD; algunas de ellas se discuten brevemente en las siguientes subsecciones.

2.2.2.1 Reescalado de velocidades

El reescalado de velocidades consiste en ajustar la energía cinética instantánea para que coincida con la temperatura objetivo T

En cada paso del termostato, las velocidades de las partículas $\{\mathbf{v}_i\}$ se escalan por un factor común $\lambda = \sqrt{T/T_{\text{inst}}}$ de modo que la temperatura cinética instantánea T_{inst} sea igual a T . Específicamente:

$$T_{\text{inst}} = \frac{2}{3Nk_B} \sum_i^N \frac{1}{2} m_i |\mathbf{v}_i|^2, \quad \mathbf{v}_i \rightarrow \lambda \mathbf{v}_i. \quad (2.29)$$

Este procedimiento impone que $\sum_i \frac{1}{2} m_i |\lambda \mathbf{v}_i|^2 = \frac{3}{2} N k_B T$, pero no reproduce las fluctuaciones correctas de la energía cinética requeridas para un verdadero ensamble canónico.

2.2.2.2 Termostato de Berendsen

El termostato de Berendsen es un esquema de acoplamiento débil en el que la temperatura del sistema $T(t)$ se relaja exponencialmente hacia la temperatura objetivo T_0 . Las velocidades se reescalan continuamente de acuerdo con [72]

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{T_0 - T(t)}{\tau}, \quad (2.30)$$

donde τ es la constante de tiempo del termostato. En la práctica, después de cada paso de MD de duración Δt , el reescalado de velocidades se realiza mediante

$$\lambda = \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T_0}{T_{\text{inst}}} - 1 \right) \right)^{1/2}, \quad \mathbf{v}_i \rightarrow \lambda \mathbf{v}_i. \quad (2.31)$$

2.2.2.3 Termostato de Andersen

El termostato de Andersen consiste en un método estocástico de colisiones, en el cual cada partícula sufre ‘colisiones’ aleatorias con un baño térmico ficticio a una frecuencia ν . Para cada partícula i y en cada paso de MD de duración Δt , se genera un número aleatorio $r \in [0, 1]$. Si $r < \nu \Delta t$, la velocidad $\mathbf{v}_i$ se reasigna a partir de la distribución de Maxwell–Boltzmann a la temperatura objetivo T :

$$P(\mathbf{v}_i) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{m_i |\mathbf{v}_i|^2}{2 k_B T} \right). \quad (2.32)$$

De lo contrario, $\mathbf{v}_i$ permanece sin cambios. Este procedimiento muestrea exactamente el ensamble canónico, pero puede tener problemas para representar las correlaciones dinámicas cuando ν es grande [73].

2.2.2.4 Termostato de Nosé-Hoover

El termostato de Nosé-Hoover es un termostato determinista y reversible en el tiempo que extiende el espacio de fases del sistema introduciendo un grado de libertad ficticio de ‘termostato’ ξ . Las ecuaciones extendidas que incluye el movimiento para el átomo i de masa m_i y la variable ficticia son:

$$\begin{aligned} \mathbf{v}_i &= \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \xi \mathbf{v}_i \\ \dot{\xi} &= \frac{1}{Q} \left(\sum_j^N m_j |\mathbf{v}_j|^2 - 3 N k_B T \right), \end{aligned} \quad (2.33)$$

donde $\mathbf{F}_i$ es la fuerza sobre el átomo i , Q es un parámetro de ‘masa’ del termostato (inercia térmica), y T es la temperatura deseada. El término de fricción $-\xi \mathbf{v}_i$ modula las velocidades de las partículas de manera que la estadística converge hacia el ensemble canónico [74, 75]. Para valores suficientemente grandes de Q , las trayectorias de Nosé-Hoover permanecen ergódicas; para valores pequeños de Q , el muestreo puede volverse no ergódico.

2.2.2.5 Termostato de Langevin

El termostato de Langevin es un termostato estocástico que añade tanto fricción como fuerzas aleatorias a la dinámica de cada partícula. La ecuación de Langevin para el átomo i es:

$$m_i \dot{\mathbf{v}}_i = \mathbf{F}_i - \gamma m_i \mathbf{v}_i + \mathbf{R}_i(t), \quad (2.34)$$

donde γ es el coeficiente de fricción y $\mathbf{R}_i(t)$ es una fuerza aleatoria gaussiana de media nula ($\langle \mathbf{R}_i(t) \rangle = 0$) y delta-correlacionada. Esto se expresa matemáticamente como:

$$\langle \mathbf{R}_i(t) \cdot \mathbf{R}_j(t') \rangle = 2 \gamma_i k_B T m_i \delta_{ij} \delta(t - t'), \quad (2.35)$$

donde δ_{ij} es el delta de Kronecker y $\delta(t - t')$ es la función de distribución delta de Dirac.

En la implementación numérica, la simulación avanza con un paso de tiempo finito Δt . La fuerza aleatoria continua $\mathbf{R}_i(t)$ se discretiza como un vector $\mathbf{R}_i^n$ que se recalcula en cada paso n . Cada componente cartesiano de este vector se muestrea independientemente de una distribución Gaussiana con media cero y una varianza σ^2 que asegura la correcta correlación en el límite continuo:

$$\sigma^2 = \frac{2 \gamma_i k_B T m_i}{\Delta t} \quad (2.36)$$

Así, la fuerza aleatoria aplicada en un paso de tiempo tiene una magnitud proporcional a $(\Delta t)^{-1/2}$.

Los teoremas de fluctuación–disipación aseguran que el ensamble canónico se muestrea correctamente.

2.2.2.6 Termostato de sampleo canónico mediante reescalado de velocidades (CSVR)

El termostato CSVR, también conocido como termostato de Bussi–Donadio–Parrinello, es un termostato estocástico diseñado para generar un ensamble canónico (NVT) correcto, manteniendo al mismo tiempo una perturbación mínima en la dinámica del sistema. Refina el enfoque tradicional de reescalado de velocidades introduciendo un factor de reescalado estocástico que asegura las fluctuaciones correctas de la energía cinética, preservando así la distribución de Maxwell–Boltzmann de las velocidades a una temperatura objetivo.

Este método fue introducido por Bussi, Donadio y Parrinello en 2007[76], y es particularmente adecuado tanto para dinámica molecular clásica como para dinámica molecular ab initio (BOMD), ofreciendo una excelente estabilidad y fidelidad del ensamble incluso con pasos de integración relativamente grandes.

En CSVR, el factor de reescalado λ se elige de manera tal que la distribución de energía cinética siga la distribución canónica exacta. Así, λ se calcula a partir de la integración de la ecuación diferencial estocástica que gobierna la dinámica de la energía cinética:

$$d E_{kin} = -\frac{1}{\tau}(E_{kin} - \langle E_{kin} \rangle) dt + \sqrt{\frac{2 k_B T \langle E_{kin} \rangle}{\tau}} dW(t), \quad (2.37)$$

donde $\langle E_{kin} \rangle = \frac{1}{2} N k_B T$, τ es el tiempo característico de relajación, y $dW(t)$ es un incremento de ruido de Wiener. Con un paso de tiempo Δt , se muestrea una variable aleatoria z de una distribución Gamma generalizada, la cual se usa para calcular λ mediante:

$$\lambda^2 = \left(1 - \frac{\Delta t}{\tau}\right) + \frac{\Delta t}{\tau} \frac{k_B T}{E_{kin}^{old}} z. \quad (2.38)$$

Esto asegura que las velocidades reescaladas obedezcan la Ec. 2.27 mientras se mantiene la amplitud correcta de fluctuaciones de energía cinética de la Ec. 2.28. Este enfoque se considera permite clasificar a csvr como un método de acoplamiento global, ya que un único factor de reescalado de velocidades se aplica uniformemente a todos los grados de libertad de los átomos que están sometidos al baño térmico. En contraste, los métodos locales como Langevin aplican fuerzas estocásticas independientes a cada átomo o grado de libertad, permitiendo un intercambio de energía localizado.

2.3 Más allá de BOMD

Si bien la Dinámica Molecular Born-Oppenheimer (BOMD) es una herramienta poderosa, su suposición fundamental —que los núcleos se mueven en una única superficie de energía potencial (PES) correspondiente al estado fundamental electrónico instantáneo— se rompe en escenarios donde los *efectos no adiabáticos* son significativos.

Esto ocurre comúnmente en sistemas metálicos, donde existe un continuo de excitaciones electrónicas de baja energía cerca del nivel de Fermi, o en procesos que involucran estados electrónicos excitados (p. ej., fotoquímica o irradiación láser). En estos casos, el acoplamiento entre los grados de libertad electrónicos y nucleares (iónicos) no puede despreciarse, dando lugar a fenómenos como la transferencia de energía entre electrones y fonones, la disipación de energía en forma de calor y la disipación de energía nuclear en forma de fricción electrónica, la última a través de los electrones circundantes.

Para modelar estos fenómenos, es necesario ir más allá de la BOMD estándar. Esta sección presenta varios enfoques que permiten incluir dichos fenómenos.

2.3.1 Dinámica Molecular de Car–Parrinello (CPMD)

El método de Car–Parrinello (CP) [77, 66] es un enfoque alternativo a BOMD que evita la necesidad de convergencia iterativa del campo autoconsistente en cada paso de la dinámica molecular. CPMD introduce una masa ficticia electrónica μ y un Lagrangiano extendido:

$$\mathcal{L} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu \int |\dot{\varphi}_i(\mathbf{r}, t)|^2 d\mathbf{r} - E_{\text{KS}}[\{\varphi_i\}, \{\mathbf{R}_I\}] + \sum_{ij} \Lambda_{ij} (\langle \varphi_i | \varphi_j \rangle - \delta_{ij}), \quad (2.39)$$

que conduce a ecuaciones de movimiento acopladas:

$$\begin{cases} \mu \ddot{\varphi}_i &= -\frac{\delta E_{\text{KS}}}{\delta \varphi_i^*} + \sum_j \Lambda_{ij} \varphi_j \\ M_I \ddot{\mathbf{R}}_I &= -\nabla_I E_{\text{KS}}, \end{cases} \quad (2.40)$$

donde los grados de libertad nucleares y electrónicos se propagan simultáneamente mediante una dinámica lagrangiana extendida. Si la masa ficticia se elige suficientemente pequeña y el paso de integración es lo bastante corto, las funciones de onda electrónicas permanecen cercanas a la superficie de Born–Oppenheimer instantánea durante toda la simulación.

2.3.2 Dinámica Molecular de Ehrenfest (EMD)

Para tratar explícitamente los efectos no adiabáticos, donde existe transferencia de energía entre los subsistemas electrónicos y nucleares, la dinámica molecular de Ehrenfest (EMD)

proporciona un marco más fundamental [78, 79, 80, 81, 82]. En EMD, los núcleos se tratan de manera clásica, pero los electrones se describen mediante una única función de onda dependiente del tiempo (o matriz de densidad) que evoluciona de acuerdo con la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo (o DFT dependiente del tiempo, TDDFT).

Las fuerzas sobre los núcleos se calculan a partir de este estado electrónico dependiente del tiempo $\Psi_e(t)$ mediante:

$$\begin{cases} i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi_e(t) &= \hat{H}_{\text{el}}[\{\mathbf{R}_I(t)\}] \Psi_e(t), \\ M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) &= -\langle \Psi_e(t) | \nabla_I \hat{H}_{\text{el}} | \Psi_e(t) \rangle. \end{cases} \quad (2.41)$$

Este enfoque permite la simulación de procesos como el acoplamiento electrón-fonón, la dinámica de estados excitados y la relajación de energía, los cuales no son capturados por los métodos estándar BOMD o CPMD (que típicamente se formulan para el estado electrónico fundamental). Sin embargo, resolver las ecuaciones electrónicas dependientes del tiempo es en general más costoso computacionalmente que realizar cálculos en el estado fundamental y además requiere pasos de integración suficientemente pequeños para resolver el movimiento electrónico.

2.3.3 Modelo de dos temperaturas (2TM)

Si bien la EMD es rigurosa, su costo computacional es prohibitivo para muchos sistemas. Un enfoque alternativo y más fenomenológico, ampliamente usado para describir la dinámica térmica fuera de equilibrio en metales sometidos a irradiación láser ultrarrápida, es el modelo de dos temperaturas (2TM) [18].

Cuando un pulso láser de femtosegundo interactúa con una superficie metálica, excita principalmente a los electrones de conducción. Estos se equilibran rápidamente entre sí (10-100 fs), aumentando la temperatura electrónica (T_e) a miles de K, mientras la red (lattice) permanece inicialmente fría y se calienta más lentamente por acoplamiento electrón-fonón, dando como resultado un baño de fonones de temperatura T_{ph} . Ambas temperaturas se equilibran típicamente en el orden de 5-100 ps, dependiendo principalmente de la constante de acoplamiento electrón-fonón.

El 2TM captura este comportamiento tratando a los electrones y a los fonones como dos reservorios térmicos acoplados (ver ref. [83] para una discusión más detallada de las aproximaciones que conducen a estas ecuaciones):

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left[\kappa(T_{\text{ph}}, T_e) \frac{\partial T_e}{\partial Z} \right] - g(T_e - T_{\text{ph}}) + S(Z, t) \quad (2.42)$$

$$C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}}) \frac{\partial T_{\text{ph}}}{\partial t} = g(T_e - T_{\text{ph}}), \quad (2.43)$$

donde $C_e(T_e)$ y $C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}})$ son las capacidades caloríficas (heat capacities) electrónicas

y fonónicas, $\kappa(T_{\text{ph}}, T_e)$ es la conductividad térmica electrónica, g es la constante de acoplamiento electrón–fonón, y $S(Z, t)$ es la potencia láser absorbida por unidad de volumen. Cabe notar que, al resolver el 2TM, tanto las temperaturas electrónicas como fonónicas dependen de t y Z , es decir, $T_e = T_e(Z, t)$ y $T_{\text{ph}} = T_{\text{ph}}(Z, t)$. Sin embargo, dado que los valores de $T_e(Z, t)$ y $T_{\text{ph}}(Z, t)$ no varían significativamente en Z en el rango 0–10 Å [intervalo típico del espesor superficial considerado en las celdas de simulación, siendo 5.2 Å el espesor de las cinco capas de Cu consideradas para el estudio de CO/Cu(110)], adoptamos la convención habitual de simplificar la notación usando $T_e(t)$ y $T_{\text{ph}}(t)$ en lugar de $T_e(Z = 0, t)$ y $T_{\text{ph}}(Z = 0, t)$, respectivamente.

A continuación abordaremos algunos detalles de implementación del modelo de dos temperaturas (2TM), empleado para modelar la influencia de los pulsos láseres utilizados en la dinámica molecular fotoinducida del sistema CO/Cu(110).

La capacidad calorífica electrónica $C_e(T_e)$ se considera lineal en T_e , es decir $C_e(T_e) = \gamma_e T_e$, donde γ_e es el coeficiente de capacidad calorífica electrónica para cobre[84] ($\gamma_e = 98 \text{ J K}^{-2} \text{ m}^{-3}$), según la expansión de Sommerfeld para la energía libre electrónica. La conductividad térmica electrónica se define como $\kappa(T_{\text{ph}}, T_e) = \kappa_{\text{Cu}} T_e / T_{\text{ph}}$ [85], siendo κ_{Cu} la conductividad térmica electrónica a temperatura ambiente ($\kappa_{\text{Cu}} = 401 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$).

La capacidad calorífica (heat capacity) de los fonones $C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}})$ se calcula a partir del modelo de Debye como[86, 87]:

$$C_{\text{ph}}(T_{\text{ph}}) = 9 \frac{\rho_{\text{Cu}} N_A}{M_{\text{Cu}}} k_B \left(\frac{T_{\text{ph}}}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T_{\text{ph}}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (2.44)$$

donde ρ_{Cu} , M_{Cu} y T_D son la densidad[88], masa atómica[89] y temperatura de Debye[87] del cobre, respectivamente ($\rho_{\text{Cu}} = 8.96 \text{ g cm}^{-3}$, $M_{\text{Cu}} = 63.546 \text{ g mol}^{-1}$ y $T_D = 343 \text{ K}$), k_B la constante de Boltzmann y N_A la constante de Avogadro. La constante de acoplamiento electrón–fonón se tomó del valor experimental a temperatura ambiente[90], $g = 1 \times 10^{17} \text{ W m}^{-3} \text{ K}^{-1}$.

El término potencia láser adsorbida $S(Z, t)$ se calcula para una película metálica de espesor (thickness) d como:

$$S(Z, t) = \frac{I(t) e^{-\alpha|Z|}}{1 - e^{-\alpha d}}, \quad (2.45)$$

donde $I(t)$ es la fracción absorbida de la intensidad del pulso láser y $\xi = \alpha^{-1}$ es la profundidad de penetración óptica. Esta última se calcula a partir de la parte imaginaria del índice de refracción de la superficie (k_i) y la longitud de onda del láser (λ) como $\xi = \lambda / (4\pi k_i)$. En particular, para $\lambda = 400 \text{ nm}$, la parte imaginaria del índice de refracción para cobre es $k_i = 2.13$ y $\xi = 14.94 \text{ nm}$. Típicamente, el espesor de la superficie es mucho mayor que la profundidad de penetración ($d \gg \xi$), en este caso el denominador en la Ec. (5.7) se aproxima por la unidad. Asumiendo un pulso gaussiano centrado en t_0 , la

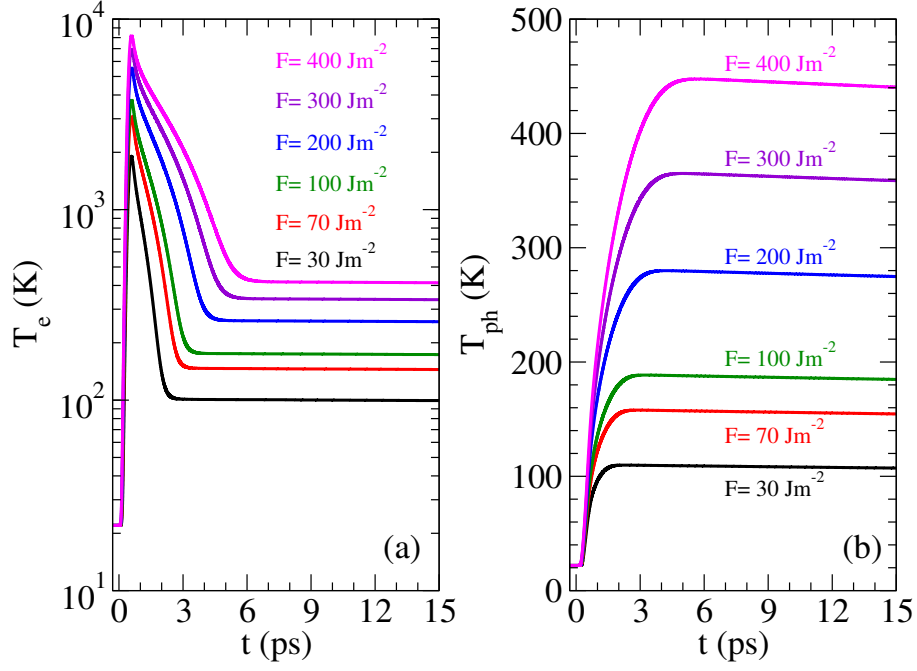


Figure 2.1: $T_e(t)$ y $T_{ph}(t)$ obtenidas del 2TM para una superficie de cobre irradiada con un pulso gaussiano centrado en 0.5 ps, longitud de onda 400 nm y FWHM = 200 fs. Diferentes curvas corresponden a distintas fluencias absorbidas F .

fracción absorbida de intensidad viene dada por:

$$I(t) = \frac{F}{\xi\tau\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau^2}}, \quad (2.46)$$

donde F es la fluencia láser absorbida y τ está relacionado con el ‘full width at half maximum’ (FWHM) por $\tau = \text{FWHM}/\sqrt{8\ln(2)}$. En nuestras simulaciones $t_0 = 0.5$ ps y FWHM = 0.2 ps.

Finalmente, las Ecs. (2.42) y (2.43) se resuelven con las condiciones iniciales $T_e(Z, t = 0) = T_{ph}(Z, t = 0) = 22$ K y usando condiciones de contorno de Neumann para extremos aislados (isolated endings)[91]:

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial Z} \right|_{(Z=0,t)} = \left. \frac{\partial T_{ph}}{\partial Z} \right|_{(Z=0,t)} = \left. \frac{\partial T_e}{\partial Z} \right|_{(Z=Z_M,t)} = \left. \frac{\partial T_{ph}}{\partial Z} \right|_{(Z=Z_M,t)} = 0, \quad (2.47)$$

donde $Z_M = -1$ μm es la profundidad máxima que usamos para resolver las ecuaciones del 2TM.

La Fig. 2.1 muestra las temperaturas electrónicas y fonónicas calculadas con el 2TM usando los parámetros mencionados para fluencias absorbidas $F = 30, 70, 100, 200, 300$ y 400 Jm^{-2} .

Como información complementaria, la Fig. 2.2 muestra la capacidad calorífica de los fonones obtenida a partir del modelo de Debye, junto con la interpolación spline usada

durante la integración del 2TM. Además, la Fig. 2.3 presenta una representación 3D de la temperatura electrónica $T_e(z, t)$ en función de la profundidad z y el tiempo t , obtenida del 2TM para $F = 200 \text{ J m}^{-2}$. Con la profundidad máxima elegida de $1 \mu\text{m}$ observamos que la temperatura electrónica se vuelve despreciable a esa profundidad.

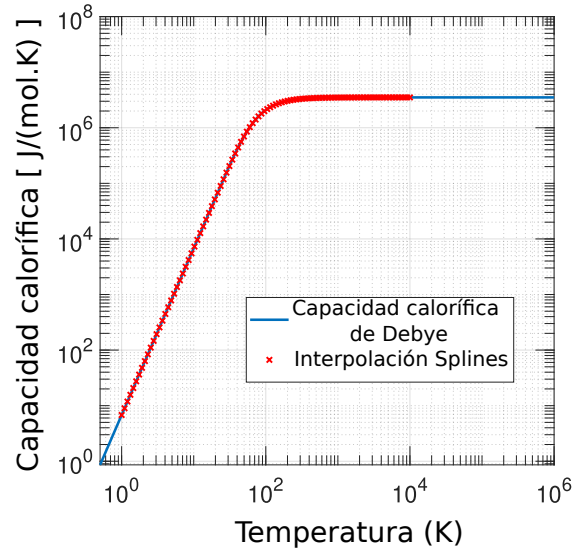


Figure 2.2: Capacidad calorífica (heat capacity) de fonones C_{ph} obtenida del modelo de Debye e interpolación usada durante la solución del 2TM.

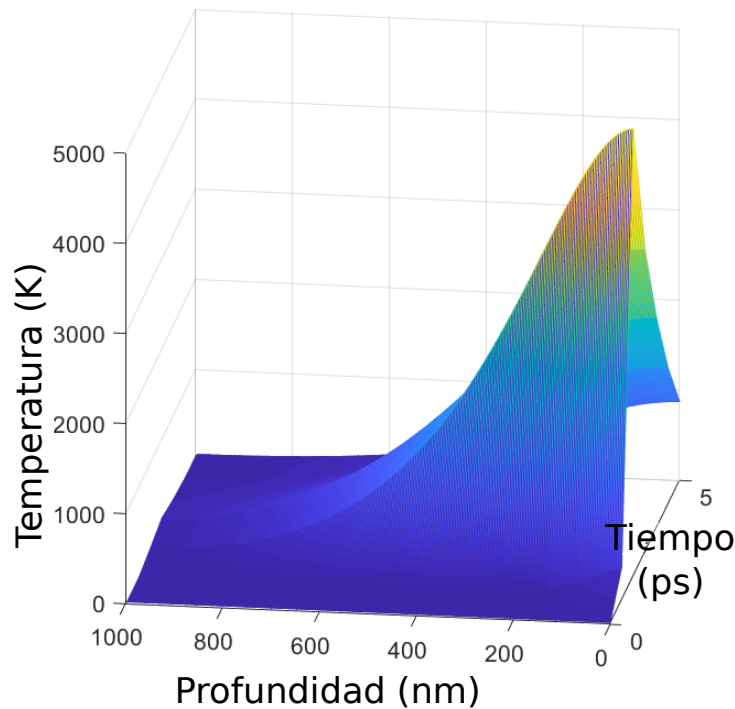


Figure 2.3: Perfiles de temperatura electrónica $T_e(z, t)$ como función de la profundidad z y el tiempo t , obtenidos del 2TM. Fluencia: $F = 200 \text{ J m}^{-2}$.

Las curvas de temperaturas electrónicas y fonónicas sirven como entradas para las simulaciones MD-ANN-PES, donde se incorporan en una dinámica con termostato de

Nosé-Hoover para los fonones, y una dinámica de Langevin para los átomos del adsorbato. La última se describe con:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} V(\{\mathbf{R}_j\}) - \eta_{e,i}(\mathbf{R}_i) \frac{d\mathbf{R}_i}{dt} + \mathbf{G}_e[\mathbf{T}_e(t), \eta_{e,i}(\mathbf{R}_i)] , \quad (2.48)$$

donde $\eta_{e,i}$ es el coeficiente de fricción electrónica asociada al átomo i del adsorbato y que depende de las coordenadas del átomo en cuestión respecto de los átomos de la superficie, y que en esta tesis se calcula mediante la aproximación de fricción de densidad local (LDFA).

2.3.4 Aproximación de fricción de densidad local (LDFA)

La aproximación de fricción de densidad local (local density friction approximation, LDFA) es un método computacionalmente eficiente para estimar el coeficiente de fricción electrónica $\eta_{e,i}$ introducido en la Ec. 2.48. Se basa en la idea de tratar la verdadera densidad electrónica no homogénea $\rho(\mathbf{r})$ como si, en la posición $\mathbf{R}_i$ de cada uno de los átomos del adsorbato, fuera un gas de electrones homogéneo (jellium) [19, 92].

Este gas de electrones homogéneo (jellium) se modela por un fondo positivo constante y una densidad de carga electrónica negativa resultando en un sistema globalmente neutro. Ambas densidades (n_0) se caracterizan por el radio de Wigner–Seitz r_s , que es el radio de la esfera del volumen medio de un electrón en esa densidad local $n_0 = \rho(\mathbf{R}_i)$, y se define por:

$$r_s^{-3} = \frac{4}{3} \pi n_0 , \quad (2.49)$$

y el estado ocupado más alto está dado por el momento de Fermi k_F , expresado como función de r_s por:

$$k_F = (3\pi^2 n_0)^{1/3} = \left(\frac{9}{4\pi} \right)^{1/3} \frac{1}{r_s} . \quad (2.50)$$

Esto permite calcular el coeficiente de fricción electrónica η a partir de los corrimientos de fase (phase shifts) $\delta_l(k_F^\sigma)$ del scattering de los electrones de Fermi con el átomo (tratado como una impureza) sumergido en ese jellium:[93]

$$\eta_{e,i} = \sum_{\sigma, l} \frac{(k_F^\sigma)^2}{3\pi} (l+1) \sin^2[\delta_{l+1}^\sigma(k_F^\sigma) - \delta_l^\sigma(k_F^\sigma)] , \quad (2.51)$$

donde los corrimientos de fase (phase shifts) $\delta_l(k_F^\sigma)$ se obtienen a partir de cálculos DFT de estados de scattering en la energía de Fermi.

Si el sistema no está polarizado en spin y la impureza atómica no induce polarización de spin, la suma sobre σ simplemente aporta un factor dos (porque los desplazamientos

de fase para spin up y spin down son idénticos), de forma que:

$$\eta_{e,i} = \sum_l \frac{2 k_F^2}{3\pi} (l+1) \sin^2[\delta_{l+1}(k_F) - \delta_l(k_F)] . \quad (2.52)$$

La Fig. 2.4 muestra los coeficientes de fricción electrónica para átomos de C y O en función de r_s , con datos extraídos de Ref. [93]. Presentamos únicamente los resultados obtenidos usando el funcional de intercambio-correlación LDA, ya que los cálculos con LDA y GGA dan resultados similares. Los cálculos con y sin polarización de spin muestran ligeras diferencias para átomos de C para $r_s \geq 4$, aunque estas diferencias no influyen prácticamente nada a las probabilidades de sticking en la quimisorción disociativa de metano sobre Ni(111)[94].

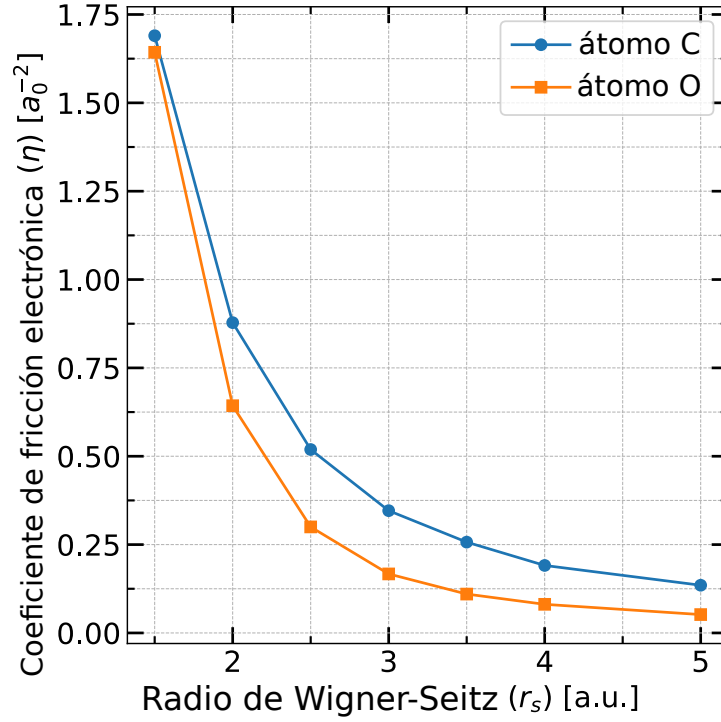


Figure 2.4: Coeficientes de fricción electrónica para átomos de C y O extraídos de Ref. [93].

Estas curvas se ajustaron a la siguiente expresión analítica[95, 85] para su implementación en las simulaciones MD:

$$\eta_{e,i}(\mathbf{R}_i) = \sum_{j=1}^2 A_j [r_s(\mathbf{R}_i)]^{B_j} \exp[C_j r_s(\mathbf{R}_i)] , \quad (2.53)$$

donde $r_s(\mathbf{R}_i)$ es el radio medio electrónico en la posición $\mathbf{R}_i$ del átomo $i \in \{C, O\}$, obtenido

a partir de la densidad electrónica generada por la superficie ρ_{surf} (bare surface) mediante:

$$r_s(\mathbf{R}_i) = [3/(4\pi\rho_{\text{surf}}(\mathbf{R}_i))]^{1/3}. \quad (2.54)$$

Los parámetros ajustados en la Ec. 2.53 son: $A_1 = 22.654$, $A_2 = 2.497$, $B_1 = 2.004$, $B_2 = -2.061$, $C_1 = -3.134$, $C_2 = 0.0793$ para carbono[94] y $A_1 = 1.36513$, $A_2 = 50.342$, $B_1 = -1.8284$, $B_2 = 0.490785$, $C_1 = -0.0820301$, $C_2 = -2.70429$ para oxígeno[96] (todos expresados en unidades atómicas).

Esta expresión requiere calcular la densidad electrónica generada por la superficie desnuda, que en este trabajo se calculó usando la aproximación de átomo independiente (independent atom approximation, IAA); en particular, empleamos una superposición de densidades atómicas (superposition of atomic densities, SAD):

$$\rho_{\text{surf}}^{\text{SAD}}(\mathbf{R}_i) = \sum_{j=1}^{N_{\text{Cu}}} \rho_{\text{Cu}}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|), \quad (2.55)$$

donde $\rho_{\text{Cu}}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$ es la contribución a la densidad electrónica en la posición $\mathbf{R}_i$ debida al j -ésimo átomo de Cu localizado en $\mathbf{R}_j$. En el Capítulo 5 (Ref. [9]), la densidad electrónica de Cu $\rho_{\text{Cu}}(r)$ usada en la Ec. 2.55 se calculó analíticamente mediante la siguiente función de ajuste utilizando la densidad DFT generada por un átomo aislado de Cu:

$$\rho_{\text{Cu}}(r) = 2.0153 \exp(-1.2181r^2) + 0.2878 \exp(-1.3917r). \quad (2.56)$$

2.4 Potenciales interatómicos basados en machine learning

Las simulaciones de dinámica molecular Born-Oppenheimer (BOMD) requieren el cálculo de las fuerzas que actúan sobre cada núcleo atómico, obtenidas a partir del gradiente de la energía electrónica del estado fundamental respecto de las posiciones nucleares. Para simplificar consideramos una dinámica adiabática, la cual se describe como:

$$\mathbf{F}_I = -\nabla_{\mathbf{R}_I} E_{\text{el}}(\{\mathbf{R}_J\}). \quad (2.57)$$

En el enfoque convencional de BOMD ab initio, esta energía se evalúa en cada paso de la simulación utilizando métodos como DFT, que si bien son precisos, resultan intensivos en términos de recursos computacionales.

Durante las últimas dos décadas, los potenciales interatómicos basados en aprendizaje automático (MLIPs, por sus siglas en inglés) han surgido como una alternativa eficiente, ofreciendo una precisión cercana al nivel ab initio con costos computacionales

significativamente reducidos.

Los MLIPs se entrenan con datos cuánticos de alta fidelidad (como los obtenidos mediante DFT) de muchas configuraciones relevantes, lo que permite aproximar la PES del sistema. Esto se formaliza en el mapeo entre las configuraciones atómicas y la energía total:

$$\{\mathbf{R}_I\} \mapsto E_{\text{el}}(\{\mathbf{R}_I\}) . \quad (2.58)$$

Al predecir energías y fuerzas entre $10^3 - 10^4$ veces más rápido que los métodos cuánticos ab initio, este enfoque permite realizar simulaciones de MD a gran escala (que serían computacionalmente prohibitivas con AIMD) con una fidelidad cercana a los métodos ab initio.

Además de proporcionar la energía total $E(\{\mathbf{R}_I\})$ para las simulaciones de MD (mediante, por ejemplo, el enfoque BOMD de la Ec. 2.25), los MLIPs permiten calcular eficientemente las fuerzas atómicas (Eq. 2.57) mediante el uso de la diferenciación automática dentro del marco del aprendizaje automatizado. Esto ayuda a obtener una PES precisa capaz de realizar también cálculos de optimización, caminos de mínima energía y estados de transición, entre otros.

Un enfoque fundacional que permitió el uso de MLIPs fue la suposición de que un sistema con átomos ubicados en $\{\mathbf{R}_I\}$ puede descomponerse como una suma de contribuciones atómicas[15]:

$$E(\{\mathbf{R}_I\}) = \sum_i^N E_i(\mathbf{G}_i(\{\mathbf{R}_I\})), \quad (2.59)$$

donde E_i es la contribución energética del átomo i , y $\mathbf{G}_i$ es un vector de valores que codifica el entorno atómico local alrededor del átomo i mediante funciones de simetría (usando descriptores o ‘fingerprints’).

La diversidad entre los distintos modelos de MLIPs radica principalmente en los métodos utilizados para definir estos descriptores. El concepto central consiste en transformar las coordenadas cartesianas $\mathbf{R}_I$ en descriptores atómicos $\mathbf{G}_I$. Esta elección es crucial, ya que el descriptor debe ser una representación única que capture de manera efectiva las invariancias frente a traslaciones, rotaciones y permutaciones de átomos de la misma especie, asegurando que la técnica de ML respete las simetrías fundamentales del sistema físico.

Cuando el sistema incluye múltiples especies atómicas, es beneficioso utilizar una red neuronal separada para cada especie. En este caso, la energía total E puede expresarse como:

$$E(\{\mathbf{R}_I\}) = \sum_{\alpha} \sum_i^{N_{\alpha}} E_i^{(\alpha)}(\mathbf{G}_i^{(\alpha)}(\{\mathbf{R}_I\})), \quad (2.60)$$

donde α denota el índice de especie, N_{α} es el número de átomos de la especie α ,

$E_i^{(\alpha)}$ representa la contribución energética del átomo i de la especie α , y $G_i^{(\alpha)}$ es el vector de funciones de simetría que codifica el entorno local de dicho átomo. Aunque existen múltiples enfoques en la literatura para definir estas funciones de simetría, el concepto central consiste en transformar las coordenadas cartesianas $\mathbf{R}_I$ en descriptores atómicos (fingerprints) $\mathbf{G}_I$, que capturan de manera efectiva las traslaciones, rotaciones y permutaciones de átomos de la misma especie, asegurando que la técnica de ML respete las simetrías fundamentales del sistema físico.

Los descriptores más comunes incluyen las funciones de simetría centradas en átomos (atom-centered symmetry functions, ACSFs) [97, 98], superposición suave de posiciones atómicas (smooth overlap of atomic positions, SOAP) [99], y las representaciones tensoriales de muchos cuerpos (many-body tensor representations, MBTR) [100, 101].

Los primeros MLIPs emplearon redes neuronales poco profundas con, por ejemplo, dos capas ocultas (BPNN) [15]. Arquitecturas más recientes incluyen redes neuronales tensoriales profundas (por ej., SchNet) [102], redes neuronales message-passing (por ej., PhysNet[103], REANN[104]) y redes neuronales de grafos equivariantes (equivariant graph NNs, por ej., NequIP[105]). Una revisión reciente de los distintos códigos y descriptores puede encontrarse en Ref. [106].

Algunos de los descriptores relevantes que fueron utilizados en esta tesis se presentan en las siguientes subsecciones.

2.4.1 Descriptores

2.4.1.1 Descriptores de Behler-Parinello (BP)

En el marco original de las redes neuronales de Behler–Parrinello (BPNN)[15, 97], el entorno local de cada átomo i se codifica mediante un conjunto de funciones de simetría centradas en átomos $\mathbf{G}_i$, que incluyen funciones radiales y angulares. Estos descriptores garantizan que la PES resultante sea invariante bajo traslación, rotación y permutación de átomos de la misma especie.

Las funciones de simetría radiales (G_i^1, G_i^2, G_i^3) capturan interacciones de pares. Una forma ampliamente utilizada es:

$$G_i^2 = \sum_{j \neq i} e^{-\eta(r_{ij}-R_s)^2} f_c(r_{ij}), \quad (2.61)$$

donde $r_{ij} = |\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|$ es la distancia entre los átomos i y j , η y R_s son parámetros ajustables que controlan el ancho y el centro de la gaussiana, y $f_c(r_{ij})$ es una función de corte suave que se anula más allá de un radio de corte R_c :

$$f_c(r) = \begin{cases} 0.5 \left[\cos \left(\frac{\pi r}{R_c} \right) + 1 \right], & r \leq R_c \\ 0, & r > R_c \end{cases} \quad (2.62)$$

Las funciones de simetría angulares (G_i^4, G_i^5) tienen en cuenta interacciones de tres cuerpos. El término angular más común es:

$$G_i^4 = 2^{1-\zeta} \sum_{j,k \neq i}^{j < k} (1 + \lambda \cos \theta_{ijk})^\zeta e^{-\eta(r_{ij}^2 + r_{ik}^2 + r_{jk}^2)} f_c(r_{ij}) f_c(r_{ik}) f_c(r_{jk}), \quad (2.63)$$

donde θ_{ijk} es el ángulo formado por los átomos $\{i, j, k\}$, y λ, ζ, η son parámetros ajustables que dependen del sistema y que normalmente se eligen a partir de un conjunto inicial de cálculos DFT analizando histogramas de distancias y ángulos. Para sistemas multicomponentes, se pueden asignar conjuntos de parámetros distintos para cada especie atómica. Como arquitectura de la red neuronal, se utiliza normalmente una red para cada especie, y como capa de entradas de las redes se utilizan los descriptores G_i de la especie correspondiente.

2.4.1.2 Descriptores de Chebyshev

Los descriptores de Chebyshev proporcionan una representación invariante a la simetría y computacionalmente eficiente de los entornos atómicos locales, expandiendo la función de distribución radial (RDF) y la función de distribución angular (ADF) en una base ortonormal de polinomios de Chebyshev. Para un átomo i , el coeficiente radial de orden n se define como:

$$c_n^{\text{RDF}} = \sum_{j \neq i} w_{s_j} T_n \left(\frac{2r_{ij}}{R_c} - 1 \right) f_c(r_{ij}), \quad n = 0, \dots, N_{\text{max}}^{\text{RDF}}, \quad (2.64)$$

y el coeficiente angular de orden n como:

$$c_n^{\text{ADF}} = \sum_{j,k \neq i}^{j < k} w_{s_j} w_{s_k} T_n(\cos \theta_{ijk}) f_c(r_{ij}) f_c(r_{ik}) f_c(r_{jk}), \quad n = 0, \dots, N_{\text{max}}^{\text{ADF}}. \quad (2.65)$$

Aquí, r_{ij} es la distancia entre los átomos i y j , θ_{ijk} es el ángulo con vértice en i formado por los vecinos j y k , R_c es el radio de corte, y $f_c(r)$ es una función de corte suave que asegura la continuidad en $r = R_c$. Además, $T_n(x)$ son los polinomios de Chebyshev de primer tipo, definidos en el intervalo $[-1, 1]$, y los pesos w_{s_j} son parámetros dependientes de la especie que incorporan la identidad química al descriptor, lo cual permite modelar sistemas multicomponentes[107, 108].

Para cada átomo en la supercelda, el conjunto de coeficientes $\{c_n^{\text{RDF}}\}$ y $\{c_n^{\text{ADF}}\}$ se calcula y se suministra como entrada a la red neuronal correspondiente a su especie

química. La ortonormalidad de los polinomios de Chebyshev asegura una mínima redundancia entre los componentes del descriptor, lo que facilita un entrenamiento eficiente de los potenciales neuronales. Además, la flexibilidad del descriptor permite una mejora sistemática de la precisión al incrementar el orden del polinomio, sin requerir el ajuste manual de numerosos hiperparámetros.

2.4.2 Proceso de entrenamiento

Las redes se entrenan comúnmente minimizando una función de costo (loss) que combina errores en energías y fuerzas:

$$\mathcal{L} = \frac{1}{N_{\text{data}}} \sum_n \left[(E_{\text{ML}}^n - E_{\text{DFT}}^n)^2 + \lambda \sum_I \|\mathbf{F}_I^{n,\text{ML}} - \mathbf{F}_I^{n,\text{DFT}}\|^2 \right],$$

donde λ es un hiperparámetro que equilibra las contribuciones de los errores en energía y en fuerza[98].

Los MLIPs debidamente entrenados pueden alcanzar precisiones comparables a DFT ab initio, con errores típicos de energía por debajo de 1 – 5 meV/átomo y errores en fuerzas menores a 0.01 – 0.05 eV/Å. Estos niveles de precisión se consideran generalmente suficientes para alcanzar precisión química (‘chemical accuracy’), aunque los umbrales exactos pueden variar dependiendo de la complejidad química del sistema y del número de especies atómicas involucradas.

Si bien los errores bajos en energías y fuerzas son condiciones necesarias para lograr precisión química, no son suficientes por sí solos para garantizar la fiabilidad de los MLIPs en simulaciones predictivas. Se requieren típicamente pasos adicionales de validación, especialmente cuando los MLIPs se emplean en resultados de nivel de producción. Estos incluyen verificar la representación correcta de mínimos locales, estados de transición, caminos de mínima energía (MEPs), y otras propiedades específicas del sistema relevantes para la aplicación considerada (como la reproducción precisa de probabilidades de adsorción convergidas en dinámicas de adsorción gas-superficie).

2.5 Teoría del estado de transición (TST)

La teoría del estado de transición (transition state theory, TST), también conocida como teoría del complejo activado, es un marco fundamental en cinética química que proporciona una descripción cuantitativa de los ratios de reacción basada en el concepto de un estado intermedio que posee energía más alta, el último llamado estado de transición. Formulada originalmente por Eyring, Evans y Polanyi en la década de 1930[109, 110, 111], la TST es particularmente importante en ciencia de superficies y catálisis, donde se aplica con frecuencia para analizar procesos elementales como adsorción, desorción, difusión y

reacciones químicas en superficies.

En el corazón de la TST está la suposición de que una reacción química evoluciona mediante la formación de una configuración transitoria (estado de transición o complejo activado), que yace en el máximo del camino de mínima energía (minimum energy path, MEP) a lo largo del coordenada de reacción (siendo el MEP el camino óptimo para transformar de reactivos a productos y viceversa sobre superficie de energía potencial, PES). La velocidad de reacción (reaction rate) viene determinada por el número de reactivos que cruzan con éxito esta barrera energética por unidad de tiempo.

En la forma canónica de la TST, el ratio de reacción k viene dado por:

$$k(T) = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_r} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.66)$$

donde $\kappa(T)$ es el coeficiente de transmisión (a menudo aproximado como la unidad), k_B la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, T la temperatura, Q_r la función de partición del estado reactivo [incluyendo grados de libertad traslacionales, rotacionales, vibracionales (y electrónicos)], $Q^\ddagger$ la función de partición del estado de transición [calculada de forma análoga a Q_r pero excluyendo el grado de libertad a lo largo de la coordenada de reacción (típicamente un modo vibracional que resulta inestable con frecuencia imaginaria en el punto de ensilladura)], y E_a es la energía de activación (altura de la barrera energética).

Esta expresión encapsula la idea central de la TST: la velocidad de reacción está gobernada por la población estadística del estado de transición y la frecuencia con la que dicho estado conduce a los productos de reacción.

La TST se apoya en varias suposiciones importantes: (i) cuasi-equilibrio: se asume que el estado de transición está en equilibrio térmico con los reactivos, de modo que se pueden aplicar estadísticas de Boltzmann para estimar su población; (ii) ausencia de recrossing: una vez que el sistema alcanza el estado de transición y cruza la barrera, se asume que progresa irreversiblemente hacia los productos, sin retrocesos; (iii) coordenada de reacción única: la reacción se describe en términos del movimiento a lo largo de un único camino de mínima energía (coordenada de reacción) que conecta reactivos y productos.

Estas aproximaciones permiten generar un modelo simplificado pero notablemente exitoso de la cinética de reacciones, especialmente cuando se combina con cálculos cuánticos o de DFT utilizando además las frecuencias vibracionales.

El factor pre-exponencial ν suele aproximarse mediante análisis vibracional y puede variar significativamente según la dimensionalidad del estado de transición y las contribuciones entrópicas.

A partir de la Eq. 2.66, el factor ν se define como:

$$\nu = \kappa(T) \frac{k_B T}{h} \frac{Q^\ddagger}{Q_r} \quad (2.67)$$

Bajo la aproximación armónica, tanto Q_r como $Q^\ddagger$ se construyen a partir de las frecuencias normales $\{\nu_i\}$ obtenidas de un análisis vibracional (por ej., a partir de una matriz Hessiana en un cálculo de frecuencias en DFT):

$$Q_{\text{vib}} = \prod_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu_i}{k_B T})} \right). \quad (2.68)$$

Para el estado de transición, la frecuencia imaginaria correspondiente a la coordenada de reacción se elimina de la productoria. Esto conduce a:

$$\nu \approx \frac{k_B T}{h} \frac{\prod_{i=1}^{3N-7} \left(\frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu_i^\ddagger}{k_B T})} \right)}{\prod_{i=1}^{3N-6} \left(\frac{1}{1 - \exp(-\frac{h\nu_i^r}{k_B T})} \right)}. \quad (2.69)$$

A altas temperaturas o para modos de baja frecuencia (por ej., adsorbatos en superficies), los términos vibracionales se simplifican (llamado límite clásico), y el factor pre-exponencial frecuentemente se reduce a:

$$\nu \approx \frac{k_B T}{h} \frac{\prod \nu_i^r}{\prod' \nu_i^\ddagger}, \quad (2.70)$$

donde $\prod \nu_i^r$ son las frecuencias normales del reactivo y $\prod' \nu_i^\ddagger$ son las del estado de transición (excluyendo el modo imaginario).

La dependencia restante con la temperatura del factor pre-exponencial proviene del prefactor $k_B T/h$, que varía linealmente con la temperatura. Sin embargo, en las gráficas de Arrhenius dicha dependencia lineal suele ser débil frente al término exponencial, por lo que comúnmente se la trata como una constante si el intervalo de temperaturas estudiado no es demasiado amplio.

Típicamente, el prefactor $k_B T/h$ es $\sim 6.2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ at 300 K. Así, si los modos vibracionales no cambian drásticamente entre reactivo y TS, el ratio de productos suele ser cercano a 1–10, por lo que $\nu \approx 10^{12} - 10^{14} \text{ s}^{-1}$. Muchas veces cuando los cálculos vibracionales no están disponibles, se utiliza $\nu \approx 10^{13}$ como una primera aproximación.

Asimismo, en muchos análisis experimentales (como TPD o mediciones cinéticas), la

constante de velocidad se extrae ajustando una ecuación de tipo Arrhenius:

$$k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right), \quad (2.71)$$

donde A es un parámetro de ajuste, y salvo que los datos cubran un amplio rango de temperatura, A suele reportarse como constante.

En ciencia de superficies, la TST se aplica ampliamente para modelar: (i) cinética de desorción (por ej., en TPD); (ii) ratios de difusión de adsorbatos entre sitios de la superficie; (iii) reacciones en superficies, tales como adsorción disociativa o desorción recombinativa.

El ratio de desorción de un adsorbato, por ejemplo, puede escribirse usando una expresión derivada de TST:

$$R_{\text{des}}(T) = \nu \theta \exp\left(-\frac{E_{\text{des}}}{k_B T}\right), \quad (2.72)$$

donde ν es el factor pre-exponencial (que represente una frecuencia de intentos), θ el recubrimiento de la superficie (coverage), y E_{des} la energía de activación para la desorción.

Valores típicos en ciencia de superficies son: (i) para reacciones unimoleculares en fase gaseosa, ν suele estar en el rango 10^{12} - 10^{14} s^{-1} ; (ii) para reacciones en superficies, como desorción o difusión, los grados de libertad efectivos y efectos entrópicos pueden producir factores pre-exponenciales distintos (por ej., 10^{12} s^{-1} para la desorción; 10^{13} - 10^{15} s^{-1} para la difusión); (iii) si la entropía del TS es significativamente menor que la de los reactivos (por ej., por pérdida de libertad traslacional o rotacional), esto conduce a un factor preexponencial menor, reduciendo la constante de velocidad.

2.5.1 Camino de energía mínima (MEP)

En el estudio de procesos activados, como normalmente son las reacciones químicas, difusión y adsorción en superficies, es esencial caracterizar la trayectoria que sigue el sistema al evolucionar desde el estado inicial al final. El camino de energía mínima (MEP) se define mediante una coordenada de reacción en el espacio de configuraciones que conecta reactivos y productos y sigue el perfil de energía potencial más bajo posible. Representa la trayectoria más probable que un sistema toma al sufrir una transición térmicamente activada, asumiendo que no hay efectos significativos de túnel cuántico ni recrossing dinámico.

El MEP normalmente atraviesa un punto silla de primer orden en la superficie de energía potencial (PES), conocido como estado de transición (TS). En la aproximación armónica de la TST (hTST), la diferencia de energía entre el estado reactivo y este punto silla corresponde a la energía de activación E_a .

Computacionalmente, el MEP puede obtenerse mediante métodos que optimizan el camino entre dos mínimos locales de la PES. Los enfoques más utilizados incluyen: (i) el método de la banda elástica ‘empujada’ (nudged elastic band, NEB)[112], donde una cadena de ‘imágenes’ del sistema se optimiza de modo que quede restringida al MEP manteniendo la continuidad del camino mediante fuerzas elásticas; (ii) climbing image NEB (CI-NEB)[113], una extensión de NEB en la que la imagen de mayor energía asciende hacia el verdadero punto silla, refinando la geometría del TS; (iii) string methods[114], que discretizan la coordenada de reacción como una curva en el espacio de configuraciones y la hacen evolucionar iterativamente hacia el MEP.

El MEP proporciona un marco tanto geométrico como energético para interpretar mecanismos atomísticos. Por ejemplo, en ciencia de superficies, la difusión de un adsorbato a través de una superficie se media por saltos entre sitios de adsorción a lo largo de un MEP que típicamente atraviesa una configuración de transición. De forma similar, la desorción procede mediante la superación de la barrera a lo largo del camino de menor resistencia.

El conocimiento cuantitativo del MEP permite también estimar prefactores, contribuciones entrópicas a la tasa y anisotropía de la difusión. Por ello, la determinación precisa de MEPs es fundamental para comprender fenómenos cinéticos a escala atómica.

2.5.1.1 Método de la banda elástica (NEB)

Para determinar el MEP de transiciones atómicas o moleculares en superficies de energía potencial (PES) se requieren métodos numéricos robustos que vayan más allá de la interpolación simple o la optimización local. Entre ellos, el método NEB y su mejora CI-NEB son ampliamente utilizados en física y química computacional para localizar con precisión caminos de reacción y estados de transición.

El método NEB[112] es un enfoque de chain-of-states usado para calcular el MEP que conecta dos mínimos locales conocidos en la PES (típicamente una configuración llamada reactiva y otra producto). El camino se discretiza en una serie de imágenes intermedias (o réplicas) del sistema, denotadas $\{\mathbf{R}_i\}$, donde $i = 0, 1, \dots, N + 1$, y las imágenes de los extremos $\mathbf{R}_0$ y $\mathbf{R}_{N+1}$ se mantienen fijas en las configuraciones de reactivos y productos (estado inicial y final).

Estas imágenes se conectan mediante resortes virtuales, formando una ‘banda elástica’, y se optimizan las coordenadas de las imágenes intermedias para minimizar simultáneamente la energía a lo largo del camino y mantener la continuidad. La clave del NEB es la descomposición de las fuerzas que actúan sobre cada imagen en dos componentes ortogonales: (i) la fuerza de resorte paralela $\mathbf{F}_i^{\parallel}$, que actúa a lo largo de la tangente de la senda y mantiene el espaciado entre imágenes; (ii) la fuerza verdadera de la PES ($\nabla V(\mathbf{R}_i)$), proyectada perpendicularmente en el camino de reacción

($\mathbf{F}_i^\perp = -\nabla V(\mathbf{R}_i)^\perp$), asegurando que las imágenes se relajen sobre el MEP.

Matemáticamente, la fuerza total sobre la imagen i es:

$$\mathbf{F}_i = \mathbf{F}_i^\perp + \mathbf{F}_i^\parallel = -\nabla V(\mathbf{R}_i)^\perp + \mathbf{F}_i^{\text{spring},\parallel} . \quad (2.73)$$

Este empuje ‘nudging’ de la banda evita que las imágenes deslicen hacia los mínimos y permite que la optimización converja hacia la senda de menor energía.

Aunque el NEB proporciona una buena aproximación del MEP, típicamente no localiza el punto silla de manera precisa a menos que el número de imágenes sea muy grande o alguna imagen esté lo bastante cerca del estado de transición. Para resolver esto se desarrolló CI-NEB[113]. En CI-NEB, tras una optimización preliminar con NEB, se identifica la imagen de mayor energía y se convierte en una imagen que ‘sube’ (climbing image). Para esta imagen, la fuerza de resorte se elimina completamente y la fuerza del PES se modifica para empujar la imagen cuesta arriba a lo largo de la tangente y cuesta abajo perpendicularmente al camino de reacción:

$$\mathbf{F}_{\text{CI}} = -\nabla V(\mathbf{R}_{\text{max}}) + 2[\nabla V(\mathbf{R}_{\text{max}}) \cdot \hat{\tau}] \hat{\tau} , \quad (2.74)$$

donde $\hat{\tau}$ es el vector tangente a lo largo de la senda. Esta modificación asegura que la imagen en ascenso converja precisamente al punto silla de primer orden, proporcionando una geometría y energía de TS más precisa.

2.5.1.2 Método del dímero (Dimer method)

El Método del Dímero es un algoritmo de búsqueda de puntos silla diseñado para localizar estados de transición en una superficie de energía potencial (PES) empleando únicamente evaluaciones de fuerzas, sin requerir conocimiento previo de estados iniciales y finales, ni de un camino preliminar de mínima energía[115]. Esta característica lo hace particularmente útil en situaciones donde el estado producto es desconocido o existen múltiples caminos de reacción posibles, como en reacciones superficiales complejas, donde hay formación de defectos o mecanismos de difusión involucrados.

El método se basa en construir un dímero, que consiste en dos imágenes muy cercanas del sistema separadas por una pequeña distancia ΔR a lo largo de una dirección elegida $\hat{n}$. Este dímero se centra en un único punto de la PES y se rota y traslada iterativamente para converger a un punto de silla de primer orden (un máximo local a lo largo de la coordenada de reacción y mínimo a lo largo de todas las demás direcciones).

Pasos operativos:

- 1) Inicialización: Se elige una configuración cercana al punto silla sospechado y se aplica un pequeño desplazamiento para formar el dímero en la dirección de un vector unidad $\hat{n}$.

- 2) Rotación: El dímero se rota para alinearse con la dirección de curvatura más baja minimizando la energía efectiva asociada con la diferencia de fuerzas que actúan sobre cada imagen:

$$\mathbf{F}_{\text{diff}} = \frac{\mathbf{F}_+ - \mathbf{F}_-}{2 \Delta R}, \quad (2.75)$$

donde $\mathbf{F}_{\pm}$ son las fuerzas sobre las dos imágenes.

- 3) Traslación: El centro del dímero se desplaza cuesta arriba a lo largo del modo de curvatura más baja (es decir, la dirección de eigenvalor negativo) y cuesta abajo en todas las direcciones perpendiculares:

$$\mathbf{F}_{\text{trans}} = -\nabla V + 2(\nabla V \cdot \hat{n}) \hat{n}. \quad (2.76)$$

Esto empuja al sistema hacia el punto silla.

- 4) Convergencia: El proceso se repite iterativamente hasta que el dímero converge a un punto de silla, es decir, hasta que la fuerza neta sobre el centro del dímero se anula y la dirección $\hat{n}$ se alinea con el modo de curvatura negativa.

El método del dímero es particularmente eficiente cuando la evaluación de la matriz Hessiana (segundas derivadas de la PES) es computacionalmente cara o impráctica, ya que sólo requiere información de gradientes (fuerzas). Se utiliza ampliamente en combinación con los métodos NEB y CI-NEB para localizar estados de transición en procesos de difusión, reacciones químicas y formación de defectos en sistemas de estado sólido.

2.5.2 Simulaciones de Monte Carlo cinético (kMC)

El Monte Carlo cinético (kMC) es un método de simulación estocástico ampliamente utilizado para modelar la evolución temporal de sistemas gobernados por procesos activados térmicamente, en particular en ciencia de superficies y catálisis. A diferencia de la dinámica molecular (MD) tradicional, que integra las ecuaciones de Newton, kMC simula la dinámica de un sistema siguiendo una secuencia de eventos discretos (por ej., un conjunto de sitios de adsorción, y caminos propuestos para las reacciones, difusiones y desorciones de las especies adsorbidas), cada uno ocurriendo con una velocidad de reacción (rate-constant) conocida [116, 117, 118, 119].

La hipótesis clave en kMC es que el sistema reside en un mínimo local de la PES entre eventos. Las transiciones entre estos estados se tratan como saltos markovianos, donde la probabilidad de un evento particular depende únicamente de sus constantes de reacción partiendo del sitio en cuestión y no de la dinámica del historial previo.

A cada evento i se le asocia una constante de reacción k_i , que usualmente se calcula

mediante la teoría del estado de transición (TST):

$$k_i = \nu_i \exp \left(-\frac{E_i}{k_B T} \right), \quad (2.77)$$

donde E_i es la energía de activación del evento en cuestión, ν_i el factor de intentos (pre-exponencial), k_B la constante de Boltzmann, y T la temperatura.

Una simulación kMC típica utilizando el algoritmo llamado kMC libre de rechazos (rejection-free-kMC), procede de la siguiente manera:

- 1) Identificar eventos posibles: enumerar todos los eventos que pueden ocurrir partiendo desde el estado actual, cada uno con su velocidad de reacción (rate-constant) correspondiente k_i .

- 2) Calcular el rate total:

$$R = \sum_i k_i. \quad (2.78)$$

- 3) Elegir un evento: generar un número aleatorio $r_1 \in [0, 1]$ y seleccionar el siguiente evento j , el cual debe verificar:

$$\sum_{i=1}^{j-1} k_i < r_1 R \leq \sum_{i=1}^j k_i \quad (2.79)$$

- 4) Avanzar el tiempo: generar un segundo número aleatorio $r_2 \in [0, 1]$ y actualizar el tiempo de simulación mediante:

$$\Delta t = -\frac{\ln(r_2)}{R} \quad (2.80)$$

- 5) Actualizar el estado: aplicar el evento seleccionado y repetir el procedimiento desde el paso 1.

Este enfoque permite simular de forma eficiente eventos poco frecuentes (rare events) a escalas temporales relevantes experimentalmente, lo que habilita simulaciones mucho más largas que las accesibles mediante MD.

kMC es particularmente potente en sistemas donde: (i) los eventos ocurren con baja frecuencia pero están bien caracterizados por rates conocidas; (ii) se requieren escalas temporales largas (milisegundos a segundos); (iii) son importantes las correlaciones espaciales y temporales entre eventos (por ej., difusión, especies intermedias, nucleación, crecimiento).

Las aplicaciones incluyen procesos activados térmicamente: difusión, catálisis heterogénea, cinética de oxidación/reducción y deposición de películas delgadas.

Si bien kMC captura eficientemente la dinámica a largo plazo, requiere: (i) un catálogo preciso de todos los procesos relevantes y sus tasas correspondientes; (ii) barreras energéticas estáticas, asumiendo estados de transición independientes de la temperatura; (iii) sitios predefinidos, es decir, es necesario definir previamente en red (lattice-based kMC), aunque existen variantes off-lattice para geometrías más complejas.

2.6 Técnicas experimentales de superficies

2.6.1 Desorción programada por temperatura (TDS / TPD)

La desorción programada por temperatura (TPD), también denominada espectroscopía de desorción térmica (TDS) cuando se quiere hacer énfasis en la medición espectroscópica, es una técnica experimental poderosa en ciencia de superficies utilizada para investigar las interacciones entre adsorbatos y superficies sólidas. Desde su desarrollo en las décadas de 1960 y 1970, la TPD se ha convertido en una herramienta esencial para cuantificar energías de adsorción, cinética de desorción y fracción de superficie cubierta por especies adsorbidas (surface coverage, Θ), así como para dilucidar la naturaleza de los sitios de ligadura (sitios donde los adsorbatos quedan unidos a la superficie, binding sites) [120, 121].

En un experimento típico de TPD, una superficie sólida limpia y bien caracterizada se expone primero a un adsorbato en fase gaseosa a baja temperatura, permitiendo una adsorción controlada. A continuación, la temperatura del sustrato se incrementa linealmente a una velocidad (o ratio) conocida (típicamente 1 K/seg). A medida que aumenta la temperatura, las especies adsorbidas comienzan a desorberse de la superficie. Las moléculas que desorben son detectadas y cuantificadas (normalmente mediante un espectrómetro de masas cuadrupolar) obteniéndose así una tasa de desorción en función de la temperatura, conocida como espectro TDS.

La tasa de desorción $r(T)$ de un adsorbato se describe generalmente mediante la ecuación de Polanyi–Wigner:

$$r(T) = -\frac{d\theta}{dt} = \nu \theta^n \exp\left(-\frac{E_{des}}{k_B T}\right) \quad (2.81)$$

donde θ es el recubrimiento de la superficie, ν el factor pre-exponencial, n el orden de la desorción, E_{des} la energía de activación de desorción, k_B la constante de Boltzmann, y T la temperatura de la superficie. El orden de la desorción n depende del mecanismo: (i) una cinética de primer orden suele describir la desorción molecular desde sitios de adsorción aislados [por ej., desorción directa de CO, proceso $\text{CO}^* \rightarrow \text{CO(g)}$]; (ii) mientras que en una cinética de segundo orden la desorción ocurre con un proceso asociativo previo [por ej., oxidación de CO : $\text{CO}^* + \text{O}^* \rightarrow \text{CO}_2(\text{g})$].

La TPD proporciona información crítica sobre procesos superficiales al permitir la determinación de energías de activación, la identificación de sitios de adsorción y la distinción entre adsorciones moleculares o disociativas. La técnica ha sido instrumental en estudios que van desde la catálisis fundamental y la química de superficies hasta la ciencia de materiales aplicada y la catálisis heterogénea.

Además, la interpretación de espectros TPD puede afinarse mediante análisis isostéricos o mediante el método de Redhead para estimar energías de desorción sin conocer detalladamente el factor pre-exponencial [122]. Los datos de TPD, combinados con técnicas complementarias como difracción de electrones de baja energía (LEED) o espectroscopía de fotoelectrones de rayos X(XPS), permiten una comprensión integral de sistemas superficie-adsorbato.

2.6.2 Difracción de electrones de baja energía (LEED)

La Difracción de Electrones de Baja Energía (LEED) es una de las técnicas fundamentales y ampliamente utilizadas en ciencia de superficies para la determinación de la cristalografía superficial. LEED proporciona información directa sobre la periodicidad, simetría y orden a largo alcance de los átomos en una superficie cristalina, trabajando en el espacio recíproco [123].

LEED es especialmente útil para identificar reconstrucciones superficiales, transiciones de fase, superestructuras, y orden/disorden inducido por adsorción. Por ejemplo, la adsorción de moléculas como CO sobre superficies metálicas puede inducir ordenamientos a coberturas específicas, observables directamente mediante cambios en el patrón de LEED; esto se utiliza con frecuencia para calibrar coverages junto con TPD y XPS.

En un experimento de LEED, un haz de electrones de baja energía (típicamente 20–200 eV) se dirige a la superficie en condiciones de ultra-alto vacío (UHV). Los electrones interactúan primordialmente con los átomos superficiales debido a su corta profundidad de penetración (del orden de unas pocas capas atómicas) lo que hace a LEED intrínsecamente sensible a la superficie. Los electrones retrodispersados (backscattered) elásticamente interfieren constructivamente formando un patrón de difracción que se observa en una pantalla fluorescente o detector CCD. El patrón resultante proporciona una imagen del espacio recíproco de la red superficial.

La base teórica de LEED radica en la naturaleza ondulatoria de los electrones y la ley de Bragg para la difracción. Para una red superficial bidimensional, la interferencia constructiva ocurre cuando:

$$\mathbf{k}'_{\parallel} - \mathbf{k}_{\parallel} = \mathbf{G}_{hk} , \quad (2.82)$$

donde $\mathbf{k}_{\parallel}$ y $\mathbf{k}'_{\parallel}$ son las componentes paralelas de los vectores de onda incidente y difractado, respectivamente, y $\mathbf{G}_{hk}$ es un vector de la red recíproca correspondiente a la celda unidad superficial. Debido a la baja energía de los electrones, los efectos de dispersión múltiple

son significativos, por lo que la determinación estructural cuantitativa suele requerir cálculos dinámicos de LEED que incluyan dichos efectos.

Además, el análisis de las curvas intensidad-voltaje (I-V) de LEED, en el que la intensidad de los picos de difracción se mide como función de la energía electrónica, proporciona información detallada sobre las posiciones verticales de los átomos en la celda unidad. Este método se ha utilizado para medir distanciamiento entre las primeras capas superficiales, y para resolver sutiles modificaciones estructurales debidas a adsorbatos, bordes de escalones o defectos.

2.6.3 Espectroscopía de Electrones Auger (AES)

La Espectroscopía de Electrones Auger (Auger electron spectroscopy, AES) es una de las técnicas de análisis de superficies más fundamentales y utilizadas, diseñada para determinar la composición elemental de las capas atómicas más externas de un material. A diferencia de las técnicas vibracionales, AES es una espectroscopía electrónica que identifica los átomos presentes midiendo la energía de los electrones emitidos a través de un proceso no radiativo de tres electrones. Es altamente sensible a la superficie, proporcionando información elemental cuantitativa de los primeros 1-10 nm de profundidad.

El proceso físico se inicia cuando un haz de electrones de alta energía (típicamente 2-10 keV) incide sobre la muestra, ionizando un átomo al expulsar un electrón de un nivel de núcleo (core level), por ejemplo, la capa K. El átomo queda en un estado excitado e inestable. La relajación ocurre cuando un electrón de un nivel superior (por ejemplo, L_1) cae para llenar la vacante del núcleo. La energía liberada por esta transición ($E_K - E_{L_1}$) se transfiere de forma no radiativa a un tercer electrón (por ejemplo, $L_{2,3}$), conocido como el electrón Auger, que es entonces eyectado del átomo.

La energía cinética (KE) del electrón Auger emitido es característica del átomo emisor y es independiente de la energía del haz primario. Esta energía viene dada aproximadamente por la diferencia de las energías de enlace de los niveles involucrados: $KE \approx E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}}$ (para una transición KLL). Al medir la distribución de energía de estos electrones, se obtiene un espectro con picos a energías específicas que actúan como ‘huellas dactilares’ elementales. Esto permite la identificación de todos los elementos excepto H y He, que carecen de los tres electrones necesarios para el proceso.

La extrema sensibilidad superficial de AES es una consecuencia directa del corto camino libre medio inelástico (inelastic mean free path, IMFP) de los electrones Auger emitidos. Estos electrones tienen energías cinéticas en el rango de 50-2500 eV, lo que significa que solo aquellos originados en las primeras capas atómicas (típicamente < 5 nm) pueden escapar al vacío sin perder energía y contribuir a los picos característicos.

El efecto fue descubierto por Pierre Auger en la década de 1920 [124], pero no se

estableció como técnica de análisis de superficies hasta el desarrollo de la tecnología de ultra-alto vacío (UHV) a partir de la década de 1960. AES no solo proporciona identificación elemental, sino que los pequeños desplazamientos ('shifts') y cambios en la forma de los picos Auger (analizando la estructura fina) pueden ofrecer información sobre el estado químico del elemento (por ejemplo, si el Carbono está como grafito, carburo o diamante).

Técnicamente, AES requiere UHV para evitar la atenuación de los electrones emitidos y la contaminación de la superficie. Los espectros se presentan comúnmente en modo diferencial ($dN(E)/dE$ vs. E) en lugar de la cuenta directa ($N(E)$). Esta práctica histórica, originada con el uso de amplificadores 'lock-in', permite que los picos Auger, que son agudos pero pequeños, se distingan claramente del alto fondo de electrones secundarios inelásticamente dispersados. Cuando el haz de electrones primario se barre (rasteriza) sobre la muestra, la técnica se denomina microscopía de escaneo de electrones Auger (scanning Auger microscopy, SAM), permitiendo obtener mapas de distribución elemental en la superficie.

2.6.4 Espectroscopía Fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS), a veces también llamada ESCA (electron spectroscopy for chemical analysis), es una técnica poderosa y ampliamente empleada en ciencia de superficies para el análisis cualitativo y cuantitativo de la composición elemental, estados químicos y estructura electrónica de materiales. XPS es intrínsecamente sensible a la superficie, muestreando las primeras $\approx 1-10$ nm de la muestra, y se usa frecuentemente junto con TPD y LEED para ofrecer una imagen comprensiva de estructura, composición y reactividad superficial.

El principio físico subyacente a XPS es el efecto fotoeléctrico (Einstein, 1905) [125]. Cuando una muestra es irradiada con rayos X monocromáticos (típicamente Al $K\alpha$ (1486.6 eV) o Mg $K\alpha$ (1253.6 eV)), se eyectan electrones de niveles del núcleo (core) a energías características. Se mide la energía cinética E_k de estos electrones emitidos y la energía de ligadura (binding) E_b se calcula mediante[126]:

$$E_b = h \nu - E_k - \phi \quad (2.83)$$

donde $h \nu$ es la energía del fotón, y ϕ es la función trabajo del espectrómetro (en la práctica incluye la función trabajo de la superficie y correcciones debido a los instrumentos). Cada elemento produce un conjunto de picos característicos correspondientes a sus niveles electrónicos de core (por ej., C 1s, O 1s, Cu 2p), por lo que la técnica de XPS es muy utilizada para identificación de composición elemental.

La sensibilidad superficial de XPS proviene del corto camino libre medio inelástico (inelastica mean free path, IMFP) de los electrones en sólidos, lo que limita la señal

detectable a electrones procedentes de la vecindad de la superficie [126]. Esto hace a XPS particularmente adecuada para estudiar fenómenos de adsorción, formación de óxidos e interfaces en películas finas.

Además, los picos se pueden desplazar (shift) de acuerdo al ambiente local, esto permite interpretar en qué sitio quedan adsorbidos los átomos y moléculas. Por ejemplo, en la adsorción de CO en metales, XPS puede monitorizar el estado químico del CO adsorbido, distinguir configuraciones de ligadura (top vs. bridge) y detectar oxidación del sustrato.

Los picos que están solapados habitualmente se deconvolucionan mediante funciones Voigt o Gauss–Lorentz para identificar y cuantificar especies. El análisis cuantitativo se realiza integrando y obteniendo las áreas de los picos y corrigiendo por secciones eficaces de fotoionización e IMFP; las concentraciones relativas se calculan como:

$$C_i = \frac{I_i/S_i}{\sum_j (I_j/S_j)} \quad (2.84)$$

donde I_i es la intensidad medida del pico y S_i el factor de sensibilidad relativo del elemento i .

En estudios que combinan TPD y LEED, la técnica de XPS es crucial para verificar la naturaleza química y la limpieza de la superficie antes y después de experimentos de adsorción/desorción. También se utiliza para confirmar la presencia o ausencia de especies subsuperficiales y para monitorizar reducción u oxidación superficial que puedan influir en actividad catalítica o comportamiento de adsorción.

XPS puede extenderse con medidas resueltas en ángulo (ARXPS o ARPES) para perfilado en profundidad (depth profiling), o combinarse con sputtering de iones para análisis composicional por capas en sistemas multicapa. En la ciencia de superficies moderna, XPS sigue siendo indispensable para la caracterización precisa de la química y la estructura electrónica superficial.

2.6.5 Espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS)

La espectroscopía fotoelectrónica ultravioleta (UPS) es una técnica altamente sensible a la superficie empleada para sondear la estructura electrónica de niveles de valencia de sólidos, moléculas y adsorbatos. Complementaria a XPS, que examina principalmente niveles núcleo, UPS se centra en los electrones de valencia, proporcionando información clave más precisa que XPS sobre el enlace químico, la densidad de estados cercana al nivel de Fermi y la función trabajo de materiales.

UPS opera con el mismo principio físico que XPS (efecto fotoeléctrico), pero emplea una fuente de fotones ultravioleta monocromatizada, habitualmente una lámpara de descarga He I (21.2 eV) y He II (40.8 eV). Estos fotones de baja energía restringen la fotoemisión a la región de niveles de valencia, permitiendo un alto detalle en los últimos

niveles ocupados. La ecuación de fotoemisión es la misma que la Ec. 2.83, pero las bajas energías cinéticas típicas en UPS (generalmente <10 eV) implican una profundidad de escape efectiva de electrones por debajo de 1 nm, haciendo la técnica particularmente sensible a la superficie.

UPS es preferida sobre XPS para obtener: (i) estructura de la banda de valencia (las características espectrales reflejan la densidad de estados ocupados y los corrimientos debido a los adsorbatos pueden revelar hibridación entre los orbitales del adsorbato y del sustrato); (ii) determinación de la función trabajo (el cutoff de electrones secundarios junto con la superficie de Fermi permiten medir directamente la función trabajo de la muestra ϕ_s mediante $\phi_s = h\nu - (E_{\text{Fermi}} - E_{\text{cutoff}})$); (iii) información sobre dipolos superficiales y formación de interfaces (desplazamientos del nivel de vacío o realineamientos de bandas por adsorción molecular se pueden observar de manera directa).

En estudios de superficies y catálisis, UPS es particularmente útil para examinar modificaciones inducidas por adsorbatos en la estructura electrónica de valencia. Por ejemplo, la adsorción de CO en metales de transición produce picos y corrimientos específicos debido a interacciones entre las bandas d del metal y los orbitales frontera del CO (5σ , 1π , y $2\pi^*$), útiles para evaluar geometría de enlace y fuerza de retro-donación (back-donation)[127].

Además, UPS es sensible a contaminación superficial, estados químicos y ratios de cobertura (coverage) de adsorbatos. Se utiliza muchas veces junto con TPD y XPS para seguir cambios en la química superficial a lo largo de ciclos de adsorción/desorción. Aunque la resolución energética típica de UPS (50–100 meV) está limitada por la fuente de fotones y el analizador de electrones, en la mayoría de los sistemas es suficiente para resolver rasgos clave de la banda de valencia. Avances recientes, como espectroscopía fotoelectrónica basada en láser y UPS resuelto en tiempo, han extendido su aplicabilidad a dinámicas ultrarrápidas y fenómenos fuera de equilibrio.

En resumen, UPS es una herramienta esencial para comprender propiedades electrónicas superficiales y de adsorbatos, especialmente donde la estructura de valencia y la función trabajo son determinantes en actividad catalítica, donde hay transferencia de carga o adsorbatos quimisorbidos.

2.6.6 Espectroscopía de reflexión-absorción infrarroja (RAIRS / IRRAS)

La espectroscopía de reflexión-absorción infrarroja (RAIRS), también conocida como IRRAS, es una técnica vibracional ampliamente usada en ciencia de superficies para la caracterización de especies moleculares adsorbidas sobre superficies metálicas. Al sensor modos vibracionales moleculares, RAIRS aporta información detallada sobre la

identidad, orientación y configuración de enlace de los adsorbatos, brindando información complementaria a las técnicas electrónicas (XPS, UPS) y estructurales (LEED, STM).

El método se basa en la absorción infrarroja por transiciones vibracionales de especies adsorbidas. En RAIRS, un haz IR incide sobre la superficie en ángulo rasante (grazing incidence angle), típicamente $> 80^\circ$, y se detecta la luz reflejada. Dado que los metales presentan alta reflectividad en el infrarrojo, el haz reflejado contiene información vibracional de las especies superficiales, moduladas por la regla de selección superficial: sólo los modos vibracionales que inducen una componente del momento dipolar dinámico perpendicular a la superficie metálica son detectables [128, 129]. En consecuencia, RAIRS es intrínsecamente sensible a la orientación molecular y a la simetría de los adsorbatos.

Cuando la luz IR se refleja en un metal con incidencia rasante (por ej., $80\text{--}88^\circ$ respecto a la normal), la componente s-polarizada (campo eléctrico paralelo a la superficie) se cancela debido a un corrimiento de fase (phase shift) luego de la reflexión, mientras que la componente p-polarizada (campo con componente perpendicular a la superficie) se ve amplificada en la vecindad de la superficie. Esto significa que sólo los modos vibracionales de las moléculas adsorbidas que poseen momento dipolar dinámico perpendicular son detectables; las vibraciones paralelas son esencialmente ‘invisibles’. Esta regla, en particular, filtra señales del volumen (bulk) y hace que la técnica sea extremadamente sensible a los adsorbatos.

RAIRS evolucionó a partir de estudios de transmisión en películas finas y fue aplicada sistemáticamente a monocapas quimisorbidas sobre monocristales metálicos por Chabal y Christman a principios de los años 80 [129]. Desde entonces se ha consolidado como herramienta para investigar mecanismos de adsorción y reacción en superficies catalíticas, procesos de corrosión y monocapas autoensambladas (SAMs). Una ventaja central de RAIRS es su sensibilidad a monocapas, especialmente sobre sustratos metálicos con índices de Miller pequeños [por ej., Pt(111), Ni(111), Cu(100), Au(111)]. La alta sensibilidad de RAIRS radica en la interacción del dipolo del adsorbato con la imagen dipolar inducida en la superficie, lo que conduce a intensidades de señal de varios órdenes de magnitud mayores que en espectroscopía de transmisión.

Los espectros RAIRS permiten identificar modos vibracionales como estiramientos (stretching), flexiones (bending) o ‘wagging’ de especies adsorbidas en la superficie. Por ejemplo, para CO adsorbido en metales de transición, el modo stretching C-O aparece en la región de $1800\text{--}2100\text{ cm}^{-1}$, cuya frecuencia e intensidad aportan información sobre el sitio de adsorción (top, bridge, hollow), la fuerza de enlace y el grado de π -backdonation con la banda-d del metal. De forma análoga, detección de hidroxilos, carboxilatos o hidrocarburos superficiales se logra analizando las frecuencias vibracionales características de O-H, C=O y C-H.

Además de mediciones estáticas, RAIRS puede combinarse con experimentos programados por temperatura (TP-RAIRS), permitiendo estudiar desorción térmica y

caminos de reacción y desorción. La técnica también se ha extendido a mediciones resueltas en polarización y en tiempo tanto en UHV como en condiciones de presión ambiente.

En resumen, RAIRS es un método crucial en ciencia de superficies, permitiendo sensado in situ y no destructivo de propiedades vibracionales de adsorbatos, esenciales para comprender reactividad química y comportamiento funcional en superficies.

2.6.7 Espectroscopía de pérdida de energía de electrones de alta resolución (HREELS)

La espectroscopía de pérdidas de energía de electrones de alta resolución (HREELS) es una técnica vibracional ampliamente empleada en ciencia de superficies para investigar propiedades vibracionales y electrónicas de superficies y especies adsorbidas. HREELS utiliza electrones de baja energía (típicamente 1–10 eV) como sondeo (probe), lo que la hace altamente sensible a la superficie y capaz de detectar modos vibracionales tanto dipolares-activos como excitados por impacto.

En un experimento típico de HREELS, un haz monocromático de electrones se dirige hacia la superficie y se mide la distribución de energía de los electrones dispersados (scattered). Las pérdidas de energía observadas en el espectro corresponden a excitaciones cuantizadas de modos vibracionales de especies superficiales o de las capas superficiales del sustrato. Gracias a su alta resolución energética (a menudo menor a 5 meV), HREELS es especialmente efectiva para identificar características vibracionales finas asociadas a configuraciones de enlace específicas, orientaciones del adsorbato y estados químicos[130].

Una ventaja clave de HREELS es su capacidad para detectar tanto vibraciones activas en IR como en Raman, dependiendo del mecanismo de dispersión. La contribución más prominente proviene del mecanismo de dispersión por dipolo, que obedece la regla de selección superficial (sólo modos con dipolo dinámico perpendicular son detectables). A esto se suma la dispersión por impacto, que permite acceder a vibraciones inactivas en técnicas de reflexión infrarroja, proveyendo información complementaria a RAIRS [131].

HREELS se ha usado extensamente para estudiar sistemas con adsorbatos (por ej., CO, NO, H₂O, CH₃), hidroxilos superficiales, fonones de óxidos metálicos y plasmones superficiales [132, 133]. Además, HREELS es sensible a la dispersión de fonones e interacciones electrón–fonón, por lo que resulta valiosa para estudiar dinámica de la red superficial (surface lattice dynamics), excitaciones de baja dimensión (por ej., en grafeno o aislantes topológicos), y transferencia de carga en interfaces. HREELS dependiente de la temperatura permite investigar transiciones de fase, cinética de desorción y mecanismos de reacción.

Técnicamente, la implementación de HREELS requiere UHV debido al corto camino libre medio de los electrones de baja energía. El uso de analizadores electrostáticos

y fuentes de electrones monocromáticas es esencial para lograr la resolución energética requerida. Avances instrumentales han permitido incorporar HREELS con resolución en ángulo y en momento, aumentando la información extraíble de los espectros [134].

2.6.8 Estructura fina de absorción de rayos X próxima al borde (NEXAFS / XANES)

La estructura fina de absorción de rayos X próxima al borde (Near-Edge X-ray Absorption Fine Structure, NEXAFS), también conocida como XANES, es una técnica que se utiliza en sincrotrones para sensar los estados electrónicos no ocupados y el entorno químico local de átomos superficiales con especificidad elemental y química. Midiendo la absorción de rayos X en distintos rangos de energías a través del borde de absorción de un elemento (típicamente en rango de rayos X blandos (soft) para elementos livianos), NEXAFS aporta información sobre estados de oxidación, hibridación orbital y orientación molecular.

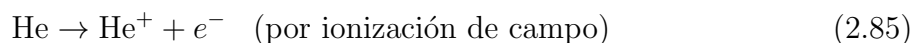
La técnica es altamente sensible a la superficie cuando se implementa en modo de campo electrónico total (Total Electron Yield, TEY) y se beneficia del fuerte dicroísmo lineal, lo que permite determinar la orientación molecular respecto a la superficie [135]. NEXAFS es especialmente útil para estudiar moléculas orgánicas adsorbidas, polímeros y películas finas sobre superficies, revelando resonancias π^* y σ^* asociadas a configuraciones de enlace específicas.

NEXAFS complementa a las técnicas XPS y UPS, ofreciendo acceso a estados no ocupados y detalles sobre estructura molecular y orientación con alta resolución espectral.

2.6.9 Microscopía de iones por campo (FIM)

La microscopía de iones por campo (Field Ion Microscopy, FIM) es una de las primeras técnicas desarrolladas para visualización a escala atómica, ofreciendo imágenes en espacio real de átomos individuales en superficies. Introducida por Erwin Müller en 1951 [136], FIM emplea campos eléctricos intensos para ionizar átomos de gas inerte cerca de una punta metálica afilada, proporcionando una imagen directa de las posiciones atómicas con resolución espacial de 2–5 Å.

En FIM, una punta metálica afilada (comúnmente tungsteno o níquel) se enfría a temperaturas criogénicas (típicamente 20–80 K) y se coloca en una cámara con baja presión de gas inerte (He o Ne). Se aplica a la punta un alto voltaje positivo (5–20 kV), generando un campo eléctrico intenso ($\approx 10^9$ V/m) en su ápice (apex). Este campo polariza y facilita la ionización de los átomos de gas en su cercanía, por ejemplo obteniendo:



Los iones positivos resultantes son repelidos y acelerados hacia una pantalla de fósforo

o detector, formando una imagen magnificada de la estructura atómica de la punta. La probabilidad de ionización es máxima cerca de protuberancias superficiales, de modo que los puntos brillantes en la imagen corresponden a átomos individuales que reflejan la geometría de la punta.

FIM puede alcanzar resoluciones espaciales laterales por debajo de 10 Å, siendo una técnica de mucha resolución espacial. No obstante, a diferencia de STM o AFM, FIM está limitada a puntas muy afiladas, conductoras y tolerantes a campos altos.

La magnificación geométrica M en FIM viene dada por $M = L/R$, donde L es la distancia entre la punta y la pantalla (≈ 10 cm), R es el radio de la punta (típicamente ≈ 10 nm). Se alcanzan magnificaciones hasta 10^6 , permitiendo resolver átomos individuales.

Las aplicaciones de FIM incluyen: (i) imagen a escala atómica: fue el primer método para resolver átomos individuales, usado para estudiar la estructura de la superficie y reconstrucciones de puntas; (ii) caracterización de puntas para STM/AFM (FIM provee información de la forma y limpieza de las puntas); (iii) evaporación de campo y APT: FIM sentó las bases para la tomografía de sensado atómico (atom probe tomography, APT), donde los átomos son evaporados por el campo y luego identificados con espectroscopía de masas; (iv) estudios cristalográficos: arreglos atómicos, bordes de escalones y visualización de dislocaciones en superficies metálicas.

Limitaciones de FIM: (i) requiere temperaturas criogénicas y UHV; (ii) limitado a materiales conductores; (iii) sólo se visualizan regiones del ápice de la punta; (iv) no es un microscopio de propósito general como STM o AFM.

2.6.10 Microscopía de efecto túnel (STM)

La Microscopía de Efecto Túnel (STM) es una técnica de alta resolución y sensibilidad superficial capaz de sensar átomos y moléculas individuales en superficies conductoras o semiconductoras. Desde su invención por Binnig y Rohrer en 1981 [137], STM se ha convertido en una herramienta fundamental en ciencia de superficies, nanotecnología y física de la materia condensada, aportando resolución espacial sin precedentes e información sobre la estructura electrónica superficial.

STM se basa en el fenómeno cuántico de efecto túnel electrónico. Cuando una punta metálica afilada se aproxima a pocos Å de una superficie y se aplica una tensión de polarización, puede fluir una corriente de túnel entre punta y muestra (o viceversa) aun sin contacto directo. La magnitud de esta corriente depende exponencialmente de la distancia punta-muestra, lo que hace a STM extremadamente sensible a cambios de altura a escala atómica. La corriente de túnel I puede aproximarse como:

$$I \propto V \rho_s(E_F) \rho_t(E_F) e^{-2\kappa z}, \quad (2.86)$$

donde V es la polarización aplicada (bias voltage), $\rho_s(E_F)$ y $\rho_t(E_F)$ son las densidades de

estados (DOS) en el nivel de Fermi de muestra y punta, respectivamente, z la separación punta-muestra, $\kappa = \sqrt{2m\phi}/\hbar$ la constante de decaimiento y ϕ la función trabajo efectiva (promedio) de la barrera túnel.

Esta relación exponencial indica que variaciones sub-Å en z producen cambios medibles en la corriente, permitiendo resoluciones verticales menores 0.01 Å, y resoluciones laterales ~ 0.1 -0.2 Å.

Una descripción más rigurosa la proporciona el formalismo de Bardeen [138], que trata punta y muestra como sistemas débilmente acoplados. En este enfoque, la corriente de túnel se expresa como:

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \sum_{\mu,\nu} [f(E_\mu) - f(E_\mu + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_\mu - E_\nu), \quad (2.87)$$

donde $M_{\mu\nu}$ es el elemento de matriz de túnel y $f(E)$ la función de distribución de Fermi-Dirac. El elemento de matriz $M_{\mu\nu}$ depende del solapamiento de funciones de onda de punta y muestra a través de la barrera túnel.

Para simplificar la interpretación de imágenes STM se usa frecuentemente la aproximación de Tersoff-Hamann [139], que asume una punta con onda s (s-wave), lo que conduce a:

$$I \propto \int_{E_F}^{E_F + eV} \rho_s(\mathbf{r}_0, E) dE, \quad (2.88)$$

donde $\rho_s(\mathbf{r}_0, E)$ es la densidad de estados local (LDOS) de la muestra en la posición de la punta $\mathbf{r}_0$. Este resultado es la base teórica de STM como medidor de la LDOS.

STM opera típicamente en dos modos: (i) modo de corriente constante: el lazo de realimentación ajusta la altura de la punta para mantener corriente constante, la trayectoria de la punta representa una isosuperficie de LDOS y la imagen refleja la topografía y la estructura electrónica; (ii) modo de altura constante: la altura se fija y se registra la variación de corriente al realizar el barrido, ofrece mayor velocidad pero es más propenso a choques de punta y por eso se utiliza específicamente en superficies planas.

Además de la imagen, la técnica STM permite espectroscopía electrónica local mediante STS. Midiendo la conductancia diferencial dI/dV como función del voltage de bias V se obtiene una medida directa de la LDOS de la muestra cerca del nivel de Fermi:

$$\frac{dI}{dV}(V) \propto \rho_s(E_F + eV). \quad (2.89)$$

STS proporciona información resuelta en el espacio sobre estados electrónicos y permite identificar bordes de banda (band edges) de valencia y conducción, estados superficiales, estados inducidos por adsorbatos y efectos de transferencia de carga.

STM es indispensable en múltiples campos: (i) química superficial (visualización y

manipulación de adsorbatos, intermediarios y procesos catalíticos); (ii) fabricación de nanoestructuras (construcción átomo a átomo y litografía); (iii) materiales cuánticos (visualización de modulaciones electrónicas en materiales 2D, estados topológicos y gaps en superconductores).

Limitaciones: (i) requiere muestras conductoras o semiconductoras; (ii) operación en UHV o ambientes controlados; (iii) y las características de la punta (sharpness, identidad química) influye en la resolución y el contraste de la imagen.

2.6.11 Microscopía de fuerza atómica (AFM)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica versátil dentro de las técnicas de microscopías de escaneo/barrido con sondas (scanning probe microscopy, SPM) capaz de representar visualmente, medir y manipular materia a escala nanométrica. Introducida por Binnig, Quate y Gerber en 1986 [140], la AFM complementa al STM porque, a diferencia de este último que requiere superficies conductoras o semiconductoras, el AFM permite además la caracterización de superficies aislantes y no conductoras. Esto la convierte en una técnica indispensable en campos como la ciencia de materiales, biología y polímeros.

AFM mide las fuerzas de interacción entre una punta afilada y la superficie. La punta está montada en un cantilever flexible que se dobla en respuesta a la interacción punta-muestra. Una de las implementaciones consiste en medir el desplazamiento del cantilever mediante un haz láser reflejado sobre un fotodetector (fotodiodo) sensible a la posición, detectando así el movimiento vertical con resolución <1 nm

La fuerza de interacción $F(z)$ en función de la distancia z incluye contribuciones como fuerzas de van der Waals, fuerzas electrostáticas, capilares, fuerzas de enlace químico y repulsión de Pauli a distancias cortas. Dependiendo del régimen de fuerza y el modo de imagen, la AFM permite mapear la topografía de la superficie, la rigidez (stiffness), adhesión, y otras propiedades de la superficie.

La medida fundamental es la curva fuerza-distancia ($F-z$), que caracteriza la fuerza al acercar y retraer la punta. La deflexión del cantilever Δz en el rango lineal se relaciona con la fuerza por la ley de Hooke:

$$F = -k_c \Delta z , \quad (2.90)$$

donde k_c la constante de resorte del cantilever (típicamente 0.01-100 N/m).

AFM opera en distintos modos: (i) modo de contacto: la punta permanece en contacto físico con la muestra; ofrece alta resolución topográfica pero puede dañar muestras blandas; (ii) modo no-contacto: la punta oscila cerca de su frecuencia resonante sin contacto, detectando fuerzas atractivas; (iii) modo tapping (contacto intermitente): el cantilever oscila y la punta contacta intermitentemente, reduciendo fuerzas laterales y

manteniendo buena resolución (muy usado en condiciones ambiente).

En modos dinámicos se monitorizan amplitud, fase o frecuencia de oscilación: (i) AM-AFM; (ii) FM-AFM. En FM-AFM, adecuado para UHV y baja temperatura, el desfase (shift) de frecuencia Δf está relacionado con el gradiente de la fuerza por:

$$\Delta f = -\frac{f_0}{2k_c} \left\langle \frac{\partial F(z)}{\partial z} \right\rangle, \quad (2.91)$$

donde f_0 es la frecuencia de resonancia natural del cantilever.

La resolución espacial depende del radio de curvatura de la punta (5–50 nm). En condiciones óptimas (UHV, puntas afiladas, ambiente estable) se puede alcanzar resolución atómica. La interpretación de imágenes AFM se complica por efectos de convolución: las características observadas reflejan tanto la geometría de la punta como la topografía de la muestra. Se aplican técnicas de deconvolución o imagen inversa para corregir artefactos de punta.

2.6.12 Haces moleculares supersónicos (SMB)

Los haces moleculares supersónicos (supersonic molecular beam, SMB) son una herramienta esencial en experimentos de superficie, permitiendo estudios de alta resolución de interacciones gas-superficie, dispersión molecular y dinámica de reacciones en superficies. Esta técnica proporciona un flujo colimado de partículas neutras, las cuales poseen distribuciones estrechas de energía cinética (del orden de 1 eV) y de estados internos rotovibracionales definidos, posibilitando el estudio de pasos elementales de adsorción, desorción, transferencia de energía y transformación química bajo condiciones controladas.

La generación de un haz supersónico comienza con la expansión adiabática de un gas a alta presión (o mezcla gaseosa) a través de una boquilla pequeña (nozzle) hacia una cámara de alto vacío. Durante la expansión, el movimiento térmico aleatorio se convierte en flujo dirigido a lo largo del eje del haz, resultando en un haz altamente colimado con baja dispersión en velocidad traslacional. Simultáneamente, los grados internos (rotacionales y vibracionales) se enfrían sustancialmente por colisiones durante la expansión, llevándolos a temperaturas internas efectivas de sólo unos pocos K.

Tras la boquilla (nozzle), el haz pasa a través de un skimmer (cono de apertura) que separa la cámara fuente (donde ocurre la expansión y relajación por colisiones) de la cámara experimental principal. El skimmer elimina la parte divergente de la expansión, transmitiendo sólo la porción más dirigida del haz; esto es crítico para obtener un haz colimado, libre de gas de fondo y turbulencias, y para preservar la estrechez en energía y ángulo necesaria para estudios dinámicos precisos.

Para controlar propiedades del haz, especialmente el contenido rotacional y

vibracional, se emplea la técnica de ‘seeding’: una fracción pequeña de la especie de interés se mezcla con un gas portador ligero (He o Ne). El gas portador ligero facilita el enfriamiento traslacional e interno de la especie sembrada mediante colisiones durante la expansión. Ajustando la temperatura de la boquilla, la presión de respaldo y la composición de la mezcla se controla el grado de enfriamiento y la distribución del estado cuántico resultante del haz.

Adicionalmente, pueden realizarse preparaciones de estados rotovibracionales excitados mediante excitación láser, para generar diferentes condiciones iniciales de la molécula que interaccionará con la superficie. Esto permite estudios ‘mode-specific’ donde se aísla el papel de un modo vibracional/rotacional particular para estudiar su efecto individual en una reacción o dinámica de adsorción.

En la práctica, los SMB se usan junto con espectrometría de tiempo de vuelo (time of flight, TOF), espectrometría de masas o detectores sensibles a la superficie para estudiar dispersión resuelta en energía y ángulo, probabilidades de adsorción (sticking) y canales de adsorción reactiva. La técnica se suele combinar también con otras técnicas superficiales (RAIRS, HREELS, STM) para investigar adsorción, difusión y reacciones bajo condiciones iniciales de energías cinéticas bien definidas.

En resumen, los haces moleculares supersónicos proporcionan un medio versátil y controlado para comprender las interacciones gas-superficie, teniendo control sobre las distribuciones traslacionales e internas iniciales; el uso de skimmers asegura formación de haces limpios y colimados, mientras que excitación láser y técnicas de seeding permiten explorar dinámicas dependientes del estado cuántico de las moléculas.

CAPÍTULO 3

Difusión térmica de H en Pt(211)

3.1 Resumen

La difusión de hidrógeno atómico (H) sobre Pt(211) es un proceso clave en la catálisis superficial, actuando a menudo como un paso intermedio en reacciones más complejas. Sin embargo, la investigación directa de dicha dinámica de difusión mediante dinámica molecular ab initio (AIMD) está limitada por los altos costos computacionales, especialmente para eventos raros que ocurren en escalas temporales largas. En este capítulo, superamos esta limitación construyendo una superficie de energía potencial basada en redes neuronales artificiales (ANN-PES), entrenada con datos de la teoría del funcional de la densidad (DFT), para posibilitar simulaciones extensivas de dinámica molecular (MD) de la difusión de H sobre Pt(211) en un amplio rango de temperaturas.

La ANN-PES se refina iterativamente mediante aprendizaje activo (active learning) para asegurar su precisión en todas las configuraciones atómicas relevantes. Usando este modelo, realizamos simulaciones de MD-ANN-PES de escalas de tiempo largas (del orden de microsegundos) para calcular los coeficientes de difusión, utilizando tanto el método del desplazamiento cuadrático medio (MSD) como métodos basados en saltos (hopping). Estos resultados se emplean luego para parametrizar un modelo de Monte Carlo cinético (kMC), permitiendo realizar simulaciones de milisegundos, para poder evaluar el comportamiento de difusión a temperaturas más bajas, relevantes para los experimentos.

Nuestro análisis revela una fuerte anisotropía en la difusión superficial, así como caminos de difusión no triviales que no son capturados completamente por los esquemas kMC simples de primeros vecinos. En particular, las simulaciones MD-ANN-PES destacan la influencia de la geometría del borde del escalón (step-edge) en la dinámica de difusión. La combinación de los enfoques MD y kMC proporciona una imagen detallada y precisa del transporte de adsorbatos en la superficie, y los coeficientes de difusión extrapolados para H muestran valores similares a los datos experimentales en superficies análogas a bajas temperaturas.

Este estudio demuestra la capacidad de las PES basadas en aprendizaje automático

(ML) para acceder a escalas temporales largas manteniendo una precisión de nivel cuántico, ofreciendo nuevas perspectivas sobre los procesos catalíticos sensibles a la estructura en superficies escalonadas.

Nuestros hallazgos ponen de manifiesto la naturaleza fuertemente anisotrópica de la difusión de H en Pt(211). Es importante resaltar que las simulaciones MD-ANN-PES revelan mecanismos de difusión complejos (como eventos no triviales que cruzan los escalones, zonas en forma de ‘canaleta’ o *gutter-shaped zones*, y saltos que involucran sitios más allá de los primeros vecinos) que son difíciles de modelar o capturar con modelos kMC sencillos (p.ej., aquellos basados únicamente en la teoría del estado de transición armónica, hTST). Además, para la difusión paralela a los escalones, la razón entre la difusión escalón-escalón y terraza-terrazza obtenida de nuestras simulaciones MD-ANN-PES es ~ 6.5 , lo cual, aunque ligeramente inferior, muestra un acuerdo razonable con el valor de ~ 9 obtenido de las simulaciones kMC. Por lo tanto, veremos que, aunque los modelos relativamente sencillos de kMC permiten obtener los coeficientes de difusión en buen acuerdo con los resultados MD-ANN-PES, las simulaciones MD-ANN-PES siguen siendo necesarias para encontrar y entender los caminos de difusión y reacción complejos, como zonas ‘en forma de canaleta’ (*gutter-shaped*) u otras trayectorias que involucran saltos más allá de los sitios de primeros vecinos.

Este estudio demuestra el poder de las PES basadas en ML para acceder a escalas de tiempo largas manteniendo la precisión cuántica, ofreciendo nuevas perspectivas sobre cómo utilizar estos resultados para generar modelos más precisos de kMC.

3.2 Introducción

La difusión de especies quimiadsorbidas sobre superficies metálicas es un proceso crucial en numerosas aplicaciones tecnológicas dentro del campo de la fisicoquímica de superficies. En catálisis heterogénea, los sitios activos para la quimisorción de reactivos generalmente difieren de aquellos involucrados en las reacciones de combinación de tipo Langmuir-Hinshelwood. En consecuencia, la difusión de al menos una especie intermedia quimiadsorbida entre estos sitios se vuelve esencial. Por ejemplo, si los productos de una quimisorción disociativa selectiva de sitio permanecen enlazados a los sitios activos donde se forman, pueden bloquearlos y desactivarlos, inhibiendo el ciclo catalítico.

Los bordes de escalones exponen átomos superficiales de baja coordinación, que a menudo presentan una reactividad más alta (y que se enlazan con especies quimiadsorbidas más fuertemente) que las terrazas planas y compactas[141, 142, 143, 144]. Bajo ciertas condiciones, las reacciones superficiales se inician u ocurren preferentemente en los sitios de escalones. La medida en que los productos de reacción nacientes permanecen fuertemente ligados a estos sitios, se difunden a lo largo del borde del escalón o migran a las terrazas puede influir, por ejemplo, en las propiedades vibracionales y la

estabilidad de los adsorbatos.

Las superficies vicinales (o escalonadas), que consisten en una secuencia periódica de escalones monoatómicos separados por facetas planas (terrazas), son sistemas modelo particularmente adecuados para estudiar la difusión de adsorbatos a lo largo y a través de escalones monoatómicos.

Entre estas superficies, el platino (Pt) ha atraído una atención significativa debido a su relevancia en reacciones de hidrogenación, evolución del hidrógeno (hydrogen evolution reaction, HER) y almacenamiento de hidrógeno [145, 146, 147, 148, 149, 150, 151, 152, 153, 154, 155, 156, 157, 158, 159, 160, 161, 162, 163, 164, 165, 166, 167].

Si bien las superficies planas (de bajos índices de Miller), como Pt(111), han sido caracterizadas extensamente, existe un interés creciente desde las últimas dos décadas en superficies de índices Miller altos (los cuales están muchas veces presentes en aristas de nanopartículas) y a la presencia de defectos. Entre estas, las superficies escalonadas, como Pt(211), representan un caso de estudio importante.

En superficies escalonadas (por ej., Pt(211)) la difusión es más compleja que en superficies planas debido a que la presencia de terrazas y bordes de escalones que introducen anisotropía direccional, conduciendo a múltiples barreras energéticas y diferentes caminos de difusión posibles para el movimiento del adsorbato sobre la superficie. En consecuencia, los adsorbatos encuentran distintas barreras de activación al moverse paralela o perpendicular a los escalones, lo que altera sus ratios globales de difusión e impacta en la reactividad de la superficie.

En este trabajo, revisitamos el sistema H/Pt(211), utilizándolo como un punto de referencia (benchmark) para investigar la difusión anisotrópica de adsorbatos en superficies vicinales. Estudios previos han establecido que el hidrógeno atómico (H) se enlaza más fuertemente en los bordes de escalones que en las terrazas [168, 154, 145]. Experimentalmente, Seebauer et al. [169] y Zheng et al. [6] midieron el coeficiente de difusión de H en Pt(111); en el último caso, también se investigó el efecto de escalones monoatómicos generados por un leve desvío angular (1° miscut). Sin embargo, según el conocimiento de los autores, no se han reportado mediciones experimentales directas de la difusión de H en la superficie Pt(211).

Desde la perspectiva teórica, los cálculos existentes basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) predicen que [168, 154]: i) la energía de activación para la difusión paralela a los escalones (estimada entre 0.15 y 0.20 eV) es menor que para la perpendicular en ≈ 0.20 eV, y ii) mientras la difusión paralela puede describirse como una secuencia de saltos cortos entre sitios de adsorción vecinos, la difusión perpendicular involucra múltiples caminos con varios mínimos locales a lo largo de la terraza que separa los escalones adyacentes. No obstante, estos estudios teóricos no realizaron una determinación sistemática de los caminos de mínima energía (MEPs) para la difusión ni calcularon los coeficientes de difusión correspondientes.

A pesar de este progreso, una descripción completa de los procesos dinámicos permanece incompleta. En particular, no se han realizado los estudios de: (i) la identificación precisa de caminos de mínima energía (MEP) y estados de transición; (ii) estimación de coeficientes de difusión.

El cálculo del coeficiente de difusión (D) de H en Pt(211) es un desafío no trivial, particularmente en la dirección perpendicular a los escalones, debido a la anisotropía del sistema y la existencia de múltiples caminos de difusión. Un enfoque común es la dinámica molecular (MD); sin embargo, la investigación directa de tales dinámicas usando dinámica molecular ab initio (AIMD) está limitada por los altos costos computacionales, especialmente para eventos poco frecuentes o ‘raros’ (rare events) que ocurren en escalas de tiempo largas. Obtener observables estadísticamente significativos para la difusión activada térmicamente requiere simulaciones en escalas de tiempo del orden de nanosegundos (ns) o más, lo cual es prohibitivo para AIMD.

Esta dificultad puede mitigarse parcialmente empleando potenciales interatómicos basados en machine learning (MLIPs), como las superficies de energía potencial (PES) basadas en redes neuronales artificiales (ANN-PES), entrenadas con datos ab initio. Este enfoque permite extender significativamente las escalas temporales accesibles en las simulaciones (del orden de ns) manteniendo una precisión similar a la ab initio [15, 170]. Sin embargo, aunque las simulaciones MD utilizando la ANN-PES (MD-ANN-PES) son más rápidas que AIMD por varios órdenes de magnitud, aún resultan insuficientes para alcanzar las escalas temporales largas (del orden de ms) requeridas para observar eventos de difusión (hopping) en el rango de temperatura experimental (100–200 K). En este rango, los experimentos de TPD (desorción programada por temperatura) muestran que el H se recombina con otro H y se desorbe a partir de ≈ 180 K [145].

Para afrontar esta limitación, en este capítulo empleamos una estrategia multiescala. Primero, construimos una ANN-PES de alta precisión para el sistema H/Pt(211), refinada iterativamente mediante aprendizaje activo (active learning) para asegurar su precisión en todas las configuraciones atómicas relevantes para la difusión de H. Segundo, realizamos simulaciones MD-ANN-PES de larga duración a temperaturas más elevadas que los experimentos (en el rango 300–750 K), donde los eventos de salto son frecuentes. A partir de estas simulaciones, calculamos los coeficientes de difusión paralelos ($D_{\parallel}$) y perpendiculares ($D_{\perp}$) a los escalones, utilizando dos enfoques complementarios: el método basado en el conteo de saltos (hopping) y el método del desplazamiento cuadrático medio (MSD). Tercero, utilizamos los resultados de MD-ANN-PES (mecanismos de salto y barreras energéticas) para definir y parametrizar un modelo de Monte Carlo cinético (kMC). Este enfoque kMC nos permite realizar simulaciones en el rango de 100–200 K, relevante para la comparación con experimentos.

La combinación de los enfoques MD y kMC proporciona una imagen detallada y precisa del movimiento del H sobre la superficie. Los coeficientes de difusión

extrapolados muestran valores similares a los datos experimentales obtenidos en superficies comparables (como Pt(111)) a bajas temperaturas.

En este capítulo presentamos el análisis y los resultados detallados de las simulaciones MD-ANN-PES y kMC, que forman parte de un trabajo en preparación [171].

3.3 Resultados

3.3.1 Cálculos DFT

Los cálculos DFT se realizaron usando un conjunto de bases de ondas planas y el método de ondas aumentadas por proyector (PAW) [53] tal como está implementado en VASP [172, 173, 174, 175, 59], y con una energía de corte de 450 eV. Usamos la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA) propuesta por Perdew, Burke y Ernzerhof (PBE) [28, 176]. Para las integraciones sobre el espacio recíproco, la primera zona de Brillouin se muestreó usando una grilla de puntos k (k -point grid) de $5 \times 5 \times 1$ tipo Monkhorst-Pack centrada en el punto Γ [58].

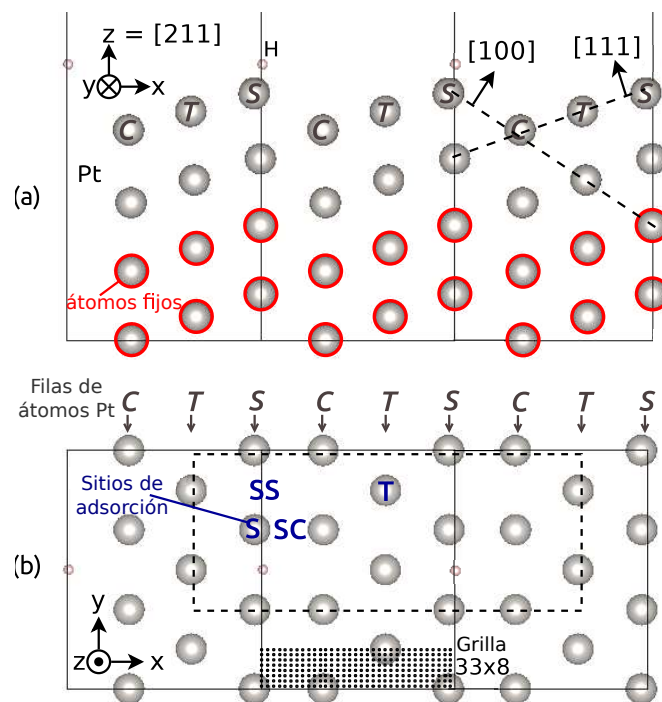


Figure 3.1: Supercelda de simulación definida por una superficie periódica 1×3 de Pt(211) y un adátomo de H (37 átomos en total). Se muestra una imagen periódica a cada lado en la dirección x para facilitar la visualización. (a) Vista frontal que muestra cuatro capas de Pt. Las etiquetas grises en cursiva *S*, *C* y *T* representan átomos de Pt de escalón (step), esquina (corner) y terraza (terrace). (b) Vista superior que muestra solo la capa más externa de átomos de Pt. Las etiquetas azules *SS*, *S*, *SC* y *T* muestran los sitios de adsorción no equivalentes para H (ver detalles en el texto).

La supercelda de simulación se muestra en la Fig. 3.1, donde se utilizó una supercelda

rectangular 1×3 con cuatro capas de Pt a lo largo de la dirección [211] (una capa de la superficie de Pt(211) puede definirse por una secuencia de pequeñas terrazas (111) separadas por escalones monoatómicos perpendiculares a la dirección [001]). Se encontró que esta cantidad de capas es lo suficientemente gruesa para asegurar la convergencia de las energías de adsorción de H[168, 154]. Las dimensiones de la celda son 6.88 Å, 8.42 Å y 20.24 Å a lo largo de las direcciones x , y y z respectivamente, totalizando 37 átomos en la supercelda (36 átomos de Pt y un adátomo de H). Las dos capas más inferiores de átomos de Pt (resaltadas con círculos rojos en la figura) se mantuvieron fijas durante todos los cálculos, mientras que a las dos capas más superiores se les permitió moverse durante la optimización y los cálculos de MD.

La capa más externa contiene tres átomos de Pt no equivalentes que difieren en su número de coordinación y coordenada z (con el eje z paralelo a la dirección [211]). Estos átomos se denominan de escalón (S), terraza (T) y esquina (C) [ver letras grises en cursiva en la Fig. 3.1 (a)]. Así, la distancia entre dos átomos de Pt de tipo S es ~ 2.807 Å. Se puede definir una nomenclatura similar para los sitios superficiales donde se puede colocar un adsorbato. Definimos un sitio X como un sitio cuyas coordenadas (x , y) (paralelas a la superficie) son iguales, o muy cercanas, a las de un átomo superficial de tipo X ($X = \{S, T, C\}$). De manera similar, definimos un sitio XY como un sitio ubicado en el punto medio entre dos átomos superficiales vecinos más cercanos (nearest-neighbor) de tipos X e Y, y un sitio XYZ como un sitio en el centro de gravedad de tres átomos superficiales vecinos más cercanos de tipos X, Y y Z ($X, Y, Z = \{S, T, C\}$).

Para visualizar el paisaje de energía mínima, realizamos optimizaciones de energía DFT en las que hemos fijado la posición lateral del átomo de H en los puntos de la grilla de 33×8 espaciados cada 0.2 Å, que se representa en la Fig. 3.1 (b). En cada coordenada (x, y) de la grilla, se optimizaron la coordenada z del átomo de H y todas las coordenadas de los átomos de Pt en las dos capas más superiores. Esto produce una grilla 2D- (x, y) optimizada usando DFT-PES, denominada (x, y) -opt-DFT-PES, cuyo gráfico de contorno, dentro de la región rectangular rodeada por líneas discontinuas en la Fig. 3.1 (b), se muestra en la Fig. 3.2 (a). La (x, y) -opt-DFT-PES presenta cuatro mínimos locales no equivalentes en el *centro* de las regiones más azules, etiquetados como SS, S, SC y T, en orden de energía creciente.

La energía mínima global corresponde a un átomo de H adsorbido en un sitio SS (es decir, en un sitio puente (bridge site) entre dos átomos de Pt de escalón vecinos más cercanos), en concordancia con investigaciones teóricas previas del sistema H/Pt(211) [168, 146, 154, 145, 167]. En lo sucesivo, esta configuración de mínimo global se denomina configuración de referencia, y su energía correspondiente será la referencia de 0 eV.

Es importante mencionar que también realizamos optimizaciones de geometría completas comenzando con el átomo de H en varias posiciones iniciales cerca de Pt(211), hasta que las fuerzas que actuaban sobre todos los átomos móviles fueron menores que 0.01

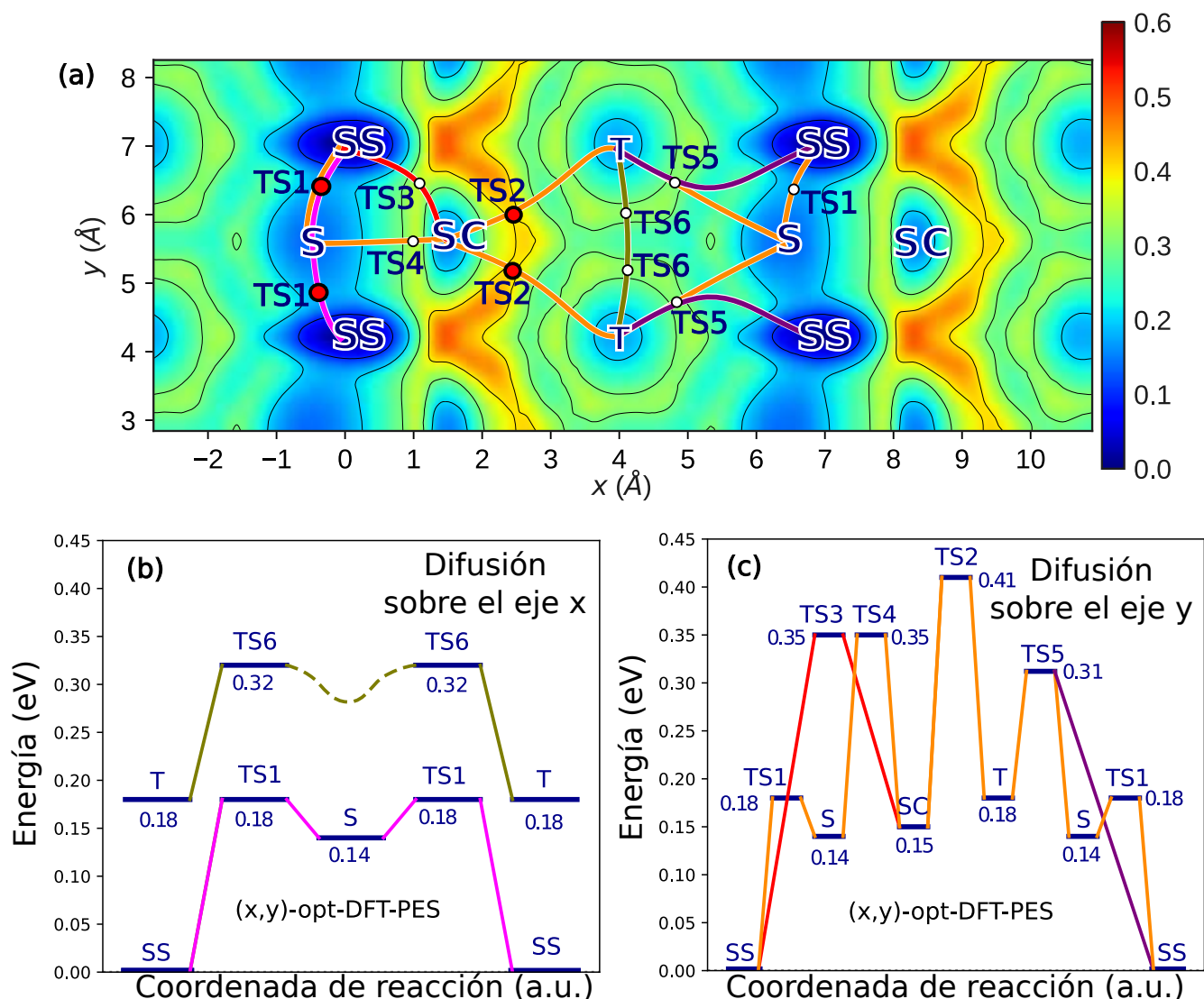


Figure 3.2: (a) (x,y) -opt-DFT-PES obtenida por cálculos de relajación donde: las coordenadas x e y de H se mantuvieron fijas en los puntos de la grilla de 33×8 , mientras que la coordenada z de H se relaja junto con las dos capas más superiores de átomos de Pt. El espaciado del gráfico de contorno (Contour plot) es de 0.1 eV. Los puntos de silla (Saddle points) se indican con círculos rojos rellenos y las etiquetas TS1 (a lo largo de y) y TS2 (a lo largo de x). (b) y (c): los caminos de difusión para la difusión del átomo de H se muestran con líneas continuas a lo largo de y y x , respectivamente. La línea discontinua representa el camino en forma de canaleta (gutter shape path) que no contiene un mínimo local.

eV/Å. La mayoría de los cálculos DFT convergieron a uno de los cuatro mínimos locales mencionados (sitios SS, S, SC y T), mientras que otros convergieron a configuraciones con H cerca de sitios TT o CCT (ver más detalles en la Sec. 3.3.2.1). Sin embargo, la Fig. 3.2 (a) muestra que la DFT-PES de H/Pt(211) presenta una forma *similar a una canaleta* (gutter-like) a su alrededor, y los cálculos de frecuencia obtuvieron una frecuencia real inferior a 10 meV para cada uno de estos sitios, lo que sugiere que no son estados metaestables.

La Figura 3.2 (a) muestra que existen múltiples caminos (pathways) para la difusión de H, que pueden entenderse como una secuencia de saltos (hops) entre primeros vecinos más cercanos (NN) de los mínimos locales del potencial, cuyas energías de camino de reacción para la difusión perpendicular y paralela a los escalones se muestran en las Figs. 3.2 (b) y (c), respectivamente. Indicamos la energía del estado inicial, final y de transición para cada camino de difusión.

Por ejemplo, un posible camino de difusión paralelo al eje y implica el salto (hopping) desde un sitio SS a un sitio S vecino, seguido de otro salto al siguiente sitio SS. Este camino tiene dos puntos de silla equivalentes por simetría representados por círculos rojos rellenos y etiquetados como TS1, cuyos caminos de difusión se indican con líneas magenta continuas. Paralelo al eje x, existen varios caminos de difusión posibles entre escalones NN (vecinos más cercanos), todos ellos requiriendo superar la región de energía *más alta* (amarillo oscuro/naranja) cuyos dos puntos de silla de menor energía equivalentes por simetría se indican con círculos rojos rellenos y se etiquetan como TS2. Esta diferencia relativamente alta entre las energías de activación a lo largo de los escalones y perpendicular a ellos (0.18 y 0.41 eV, respectivamente) sugiere una difusión altamente anisotrópica de H en Pt(211), siendo la difusión de H más rápida a lo largo de los escalones que a través de ellos.

La Figura 3.2 muestra seis estados de transición no equivalentes para la difusión de H en total, nombrados de TS1 a TS6. Las energías de activación para estos TSs fueron verificadas con cálculos de Nudged Elastic Band (NEB), utilizando el módulo NEB de Climbing Image[112] (CI-NEB)[177, 113, 178, 179, 180] usando el paquete VTSTtool-VASP para cálculos DFT-PES. También se obtuvieron de una manera alternativa observando la posición del átomo de H en las curvas del gráfico de contorno 2D y usando dichas configuraciones como las iniciales para cálculos DFT con el método del dímero (dimer)[115, 181]. Se corroboró que las configuraciones de los TSs encontrados tengan una sola frecuencia imaginaria (ver Tabla 3.1).

Para facilitar la comparación con literatura previa, la Tabla 3.2 proporciona la notación equivalente para los sitios de adsorción en la superficie de Pt(211).

Table 3.1: Caracterización de mínimos locales y estados de transición.

Sitio	Distancias (Å)	Modo	Frecuencia (meV)	Autovectores (Å)
SS	$d_{\text{H-Pt}(S1)} = 1.75$	0	47.4	(-0.96, 0.0, 0.29)
	$d_{\text{H-Pt}(S2)} = 1.75$	1	125.2	(0.0, -1.0, 0.0)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (0, 0)$	2	162.9	(-0.29, 0.0, -0.96)
S	$d_{\text{H-Pt}(S)} = 1.55$	0	41.5	(0.99, 0.04, 0.17)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (-0.5, 1.4)$	1	37.0	(0.04, -1.0, 0.01)
		2	272.3	(-0.17, 0.0, 0.99)
SC	$d_{\text{H-Pt}(S)} = 1.77$	0	123	(-0.95, 0.0, 0.31)
	$d_{\text{H-Pt}(C)} = 1.71$	1	50.9	(0.0, 1.0, 0.0)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (1.4, 1.4)$	2	172	(0.31, 0.0, 0.95)
T	$d_{\text{H-Pt}(T)} = 1.54$	0	48.5	(-0.96, -0.06, -0.26)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (4, 0)$	1	45.9	(-0.05, 1.0, -0.01)
		2	280.6	(-0.26, 0.0, 0.97)
TS1	$d_{\text{H-Pt}(S1)} = 1.59$	0	40.3	(0.98, -0.2, 0.08)
	$d_{\text{H-Pt}(S2)} = 2.51$	1	45.2 <i>i</i>	(0.21, 0.89, -0.4)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (-0.14, 0.61)$	2	256.7	(0.01, 0.41, 0.91)
TS2	$d_{\text{H-Pt}(T)} = 1.58$	0	46.6 <i>i</i>	(-0.9, -0.39, 0.17)
	$d_{\text{H-Pt}(C)} = 2.21$	1	32.1	(-0.41, 0.91, -0.09)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (2.38, 1.67)$	2	263.1	(0.11, 0.15, 0.98)
TS3	$d_{\text{H-Pt}(S)} = 1.59$	0	25.8 <i>i</i>	(-0.54, -0.06, 0.84)
	$d_{\text{H-Pt}(C)} = 2.39$	1	43.5	(-0.01, -1.0, 0.12)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (1.02, 2.01)$	2	262.6	(-0.76, -0.36, -0.65)
TS4	$d_{\text{H-Pt}(S)} = 1.63$	0	34.8 <i>i</i>	(0.72, 0.09, -0.69)
	$d_{\text{H-Pt}(C)} = 1.96$	1	40.3	(-0.02, 0.99, 0.11)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (0.89, 1.28)$	2	267.9	(-0.69, 0.07, -0.72)
TS5	$d_{\text{H-Pt}(T)} = 1.58$	0	57.1 <i>i</i>	(-0.86, 0.44, 0.25)
	$d_{\text{H-Pt}(S)} = 2.3$	1	33.8	(0.48, 0.87, 0.14)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (4.72, 2.34)$	2	249.1	(0.16, -0.24, 0.96)
TS6	$d_{\text{H-Pt}(T1)} = 1.59$	0	34.6	(0.97, 0.04, 0.25)
	$d_{\text{H-Pt}(T2)} = 2.24$	1	57.2 <i>i</i>	(-0.16, 0.87, 0.47)
	$(x_{\text{H}}, y_{\text{H}}) = (4.05, 1.8)$	2	242.2	(-0.2, -0.5, 0.85)

Table 3.2: Notación utilizada en este trabajo para los sitios de adsorbato, alineada lo más cerca posible con la reportada en la bibliografía. Un guion entre dos sitios indica que está ubicado aproximadamente entre medio de los dos sitios.

Este trabajo	Ref. [168]	Ref. [146]	Ref. [154]	Ref. [145]
SS	hcp2	step-bridge	brg1	B1
S	top1	step-top	top1	OT1
SC	top2	step-corner	top1-top2	OT1-OT3
T	top3	terrace-top	top3	OT2
TT	brg3	terrace-bridge	brg3	OT2-OT2
CCT	fcc3	fcc	brg2-top3	FCC2
TS1	tb1	-	tb1	B1-OT1
TS2	th3	-	brg4	HCP3
TS3	tb2-tbh2	-	-	-
TS4	tf2	-	-	-
TS5	tbfl	-	brg5	OT2-OT1
TS6	tb3	-	t2b3	-

3.3.2 Parametrización de la ANN-PES

La ANN-PES fue generada usando el paquete de software `aenet`[107, 108, 182, 183] que aproxima la energía total de un sistema de N átomos como la suma de las energías de átomos individuales dependientes del entorno:

$$E_{ANN} = \sum_{\alpha=1}^{N_{type}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} E_i^{(\alpha)}, \quad (3.1)$$

donde $E_i^{(\alpha)}$ es la energía del i -ésimo átomo de la especie atómica α ($\alpha=\{\text{H, Pt}\}$), N_{type} es el número de especies atómicas en el sistema [$N_{type}=2$ para H/Pt(211)], y N_{α} es el número de átomos de cada especie α dentro de la supercelda, es decir,

$$\sum_{\alpha=1}^{N_{type}} N_{\alpha} = N. \quad (3.2)$$

Implementamos un enfoque de *active learning* (AL)[184], comenzando con una base de datos inicial (DB) de 9769 configuraciones obtenidas de diferentes cálculos de DFT, el cual se describe en la Sec. 3.3.2.1.

A esta DB inicial la expandimos iterativamente agregando cálculos de DFT adicionales que se tomaron de simulaciones de MD-ANN, este procedimiento se describe en la Sec. 3.3.2.2.

Probamos tanto los descriptores de Behler-Parrinello[15, 97] como de Chebyshev[108], seleccionando este último (16 parámetros radiales, 12 angulares) por su rendimiento

superior con nuestra base de datos (ver Sec. 3.3.2.2). Seleccionamos aleatoriamente el 90% de las configuraciones de la DB para el entrenamiento (train) y el 10% para el testeo (test), y realizamos 50000 pasos de optimización (epochs) por iteración del proceso de AL. Utilizando la DB inicial, comparamos el costo computacional y los RMSE usando diferentes arquitecturas de NN (Sec. 3.3.2.2), obteniendo una arquitectura 10/10 como óptima (es decir, dos capas ocultas y 10 neuronas por capa para cada especie).

El ANN-PES final se entrenó con 18552 configuraciones, logrando RMSE de 0.7 meV/átomo (train) y 1.0 meV/átomo (test).

3.3.2.1 Base de datos inicial

La base de datos (DB) inicial se generó a partir de diferentes tipos de cálculos, que se enumeran a continuación:

1) Optimizaciones de geometría completas comenzando con el átomo de H cerca de posibles mínimos locales del PES de H/Pt(211) (listados en la primera columna de la Tabla 3.3). En estos cálculos, se identificaron seis posibles sitios de mínimo local con un criterio de convergencia de fuerza absoluta en cada átomo inferior a 0.01 eV/Å. Sin embargo, solo cuatro (SS, S, T y SC) pueden considerarse estrictamente mínimos locales. Si bien los sitios CCT y TT cumplen con el criterio de convergencia, exhiben una forma de tipo canal en lugar de verdaderos mínimos, como se visualiza en la (x,y) -opt-DFT-PES. Estos cálculos de optimización de geometría incluyen 3450 configuraciones.

Table 3.3: Resultados de la optimización de geometría DFT para diferentes posibles sitios de adsorbato. Criterios de convergencia de fuerzas absolutas inferiores a 0.01 eV/Å.

Sitio inicial	Sitio final	Converge a
SS	SS	el mismo sitio
S	S	el mismo sitio
SST	SS	otro sitio
CCT	CCT	el mismo sitio
TTC	TT	otro sitio
TT	TT	el mismo sitio
STT	S	otro sitio
T	T	el mismo sitio
C	SC	otro sitio
SC	SC	el mismo sitio
CC	CCT	otro sitio
SSCC	S	otro sitio

2) Cálculos DFT individuales con la coordenada y del átomo de H variando de 0 Å

a 8.4 Å, en diferentes valores de x de H de 0 Å a 6.8 Å y valores de z de 1 Å a 1.5 Å, tomando como referencia z el átomo de Pt de tipo T . La distancia de paso entre cada cálculo en todas las coordenadas fue de 0.2 Å y todos estos cálculos se realizaron con los átomos de Pt en sus posiciones de equilibrio para la superficie limpia, totalizando 2580 configuraciones.

3) Simulaciones MD-DFT-PES cortas a $T_s = 10, 100, 200$ y 300 K con el átomo de H fijo en su geometría de adsorción óptima (para evaluar el costo energético de una variedad de distorsiones de red compatibles con las temperaturas consideradas), totalizando 2000 configuraciones.

4) Optimizaciones de geometría con el átomo de H ubicado inicialmente en diferentes puntos de la cuadrícula de 33×8 que se muestra en la Fig. 3.1 (b) (la energía final de los mismos se utiliza para producir el gráfico de contorno que se muestra en la Fig. 3.2 (a)). Estos cálculos incluyen 1739 configuraciones.

En total, estos cuatro conjuntos de cálculos DFT definen la DB inicial que contiene 9769 configuraciones.

3.3.2.2 Arquitecturas ANN y descriptores

Para el entrenamiento, la base de datos inicial se divide en conjuntos de entrenamiento y prueba, con el 10 % de las configuraciones asignadas aleatoriamente al conjunto de prueba. Para determinar la arquitectura ANN óptima para el sistema H/Pt(211), evaluamos varias arquitecturas (Tabla 3.4), informando el Error Absoluto Medio (MAE) y la raíz del error cuadrático medio (RMSE) para ambos conjuntos.

Un número bajo de neuronas puede carecer de la flexibilidad para ajustarse a todo el espacio de configuración. Aumentar el número de neuronas mejora la flexibilidad pero a costa de un mayor gasto computacional y un posible sobreajuste (*overfitting*). El equilibrio óptimo entre eficiencia computacional, prevención de sobreajuste y flexibilidad se logra con la arquitectura 10/10 10/10. Esta notación representa dos ANNs: Pt-ANN y H-ANN, cada uno con dos capas ocultas de 10 neuronas por capa. Con esta configuración, los valores RMSE para los conjuntos de entrenamiento y prueba se mantienen bajos y similares, lo que indica que no hay sobreajuste, mientras que el costo computacional sigue siendo manejable. Esta arquitectura se mantuvo durante todo el proceso de aprendizaje activo.

Table 3.4: Valores RMSE y MAE para la primera iteración del proceso de aprendizaje activo para diferentes arquitecturas ANN usando la base de datos inicial (la notación de las arquitecturas está definida en el texto principal). El tiempo de entrenamiento de las ANNs se obtuvo en 10 núcleos utilizando un procesador intel Core i9-Skylake generation.

Arq. ANN. Pt H	MAE train ($\frac{meV}{atom}$)	MAE test ($\frac{meV}{atom}$)	RMSE train ($\frac{meV}{atom}$)	RMSE test ($\frac{meV}{atom}$)	Tiempo de entrenamiento (hs)
8 6	0.13	0.15	0.18	0.20	3
10 8	0.13	0.14	0.18	0.19	4
12 10	0.11	0.11	0.15	0.16	5
12 12	0.10	0.12	0.14	0.18	4
10 10	0.05	0.06	0.07	0.09	5
15 15	0.07	0.07	0.09	0.10	6
20 20	0.05	0.06	0.07	0.08	8
25 25	0.05	0.06	0.07	0.13	12
30 30	0.04	0.04	0.05	0.06	18
8/6 6/6	0.09	0.09	0.12	0.16	4
8/6 6/6	0.09	0.10	0.13	0.14	4
8/6 6/6	0.12	0.14	0.16	0.18	4
10/10 6/6	0.10	0.11	0.14	0.17	6
10/10 6/6	0.07	0.08	0.10	0.12	6
8/8 8/8	0.11	0.11	0.14	0.14	5
8/8 8/8	0.15	0.17	0.21	0.24	4
10/10 8/8	0.06	0.06	0.07	0.08	6
10/10 8/8	0.09	0.10	0.13	0.15	6
10/10 10/10	0.05	0.05	0.06	0.07	6
10/10 10/10	0.05	0.05	0.06	0.07	6
12/12 12/12	0.06	0.07	0.08	0.09	11
17/17 17/17	0.04	0.04	0.05	0.07	13
20/20 20/20	0.05	0.05	0.06	0.08	16
25/25 25/25	0.04	0.04	0.05	0.06	25
8/8/8 6/6/6	0.08	0.09	0.11	0.14	6
8/8/4 6/6/3	0.11	0.13	0.16	0.20	5
10/10/8 10/10/6	0.06	0.08	0.07	0.12	7
12/12/8 12/12/6	0.09	0.19	0.12	1.12	9
12/12/4 12/12/3	0.05	0.06	0.07	0.10	8

La Fig. 3.3 muestra los errores de train y test en función del número de épocas para la base de datos inicial. Para la primera iteración del proceso de aprendizaje activo,

utilizamos la ANN entrenada hasta la época 50 000, por cada iteración del aprendizaje activo.

La Fig. 3.4 compara las energías DFT-PES y ANN-PES. Los valores de energía en los ejes representan las energías totales absolutas DFT y ANN, donde el valor más bajo corresponde al mínimo global (es decir, el sitio SS a -210.789 eV). El recuadro resalta la zona de baja energía, con líneas discontinuas que indican que la mayoría de las configuraciones caen dentro de una desviación de 10 meV.

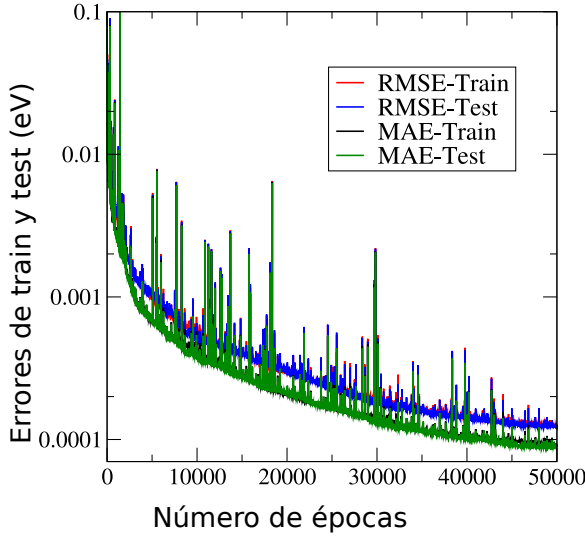


Figure 3.3: Errores de entrenamiento y prueba en función del número de épocas para la base de datos inicial.

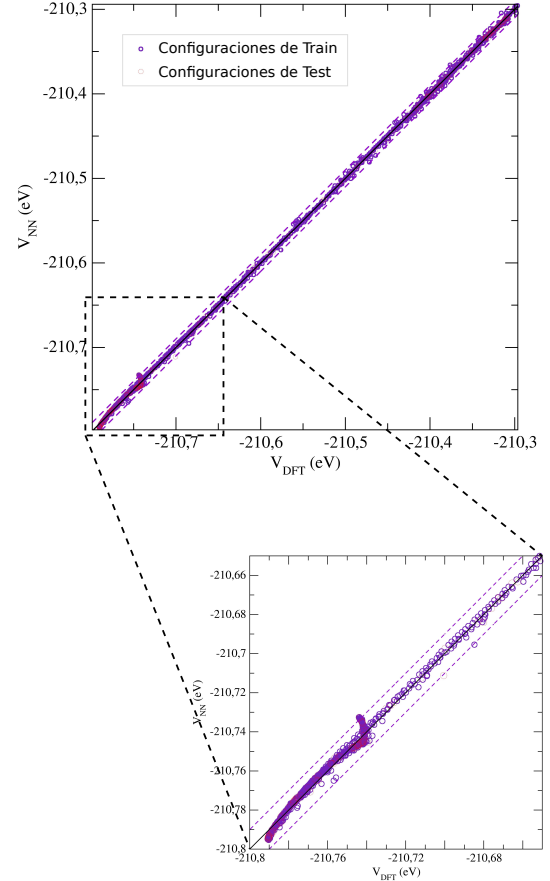


Figure 3.4: Energías potenciales totales DFT vs ANN para la base de datos inicial. Las líneas discontinuas muestran un límite de error de ± 10 meV en la energía total (ver el recuadro que muestra el rango de baja energía).

Se utilizaron los descriptores Behler-Parrinello[15, 97] y Chebyshev[108] durante el procedimiento de aprendizaje activo iterativo. En este procedimiento, se agregaron nuevas configuraciones DFT a la base de datos, seleccionadas principalmente de simulaciones MD-ANN-PES cuando la energía potencial total predicha por la ANN-PES era inferior al mínimo global (sitio SS) en 10 meV. Las configuraciones que cumplían con este criterio se calcularon luego con DFT y se agregaron a la base de datos para la siguiente iteración.

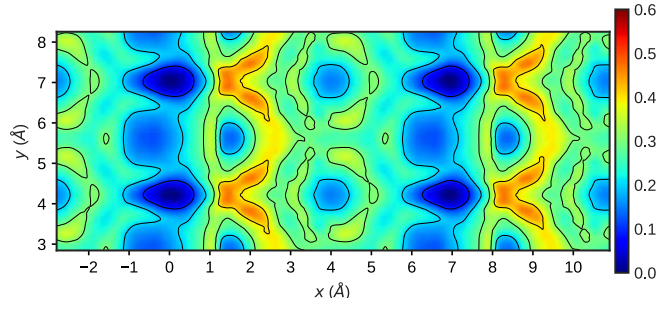


Figure 3.5: ANN- xy -fixed-PESs obtenidos a partir de optimizaciones de geometría con ANN que inician desde configuraciones DFT- xy -fixed-PES.

Durante algunas iteraciones de este procedimiento cíclico, fueron necesarios cálculos adicionales para evitar situaciones no físicas, como el átomo de H moviéndose por debajo de la primera capa de átomos de Pt. Estos incluyeron optimizaciones de geometría DFT partiendo de configuraciones específicas derivadas de las simulaciones MD-ANN-PES, así como simulaciones MD-DFT-PES con pasos de tiempo más grandes (1 fs) y H fijo para capturar la dinámica más lenta de los átomos de Pt de la superficie.

En la iteración 13, cambiamos de los descriptores Behler-Parrinello[15, 97] a los descriptores Chebyshev[108], ya que estos últimos mostraron valores RMSE más bajos tanto para el conjunto de train como para el de test. Si bien el entrenamiento de las ANNs con descriptores Chebyshev resultó computacionalmente más caro que con los descriptores Behler-Parrinello, costando aproximadamente 15 veces más en tiempo total de simulación para nuestro sistema, los valores RMSE de train y test fueron aproximadamente un 70 % más bajos. La base de datos final requirió 15 iteraciones y contiene **18 552** configuraciones. Las ANNs finales se definen con la arquitectura 10/10 10/10 utilizando descriptores Chebyshev con parámetros radiales y angulares de 16 y 12, respectivamente. Los valores RMSE para los conjuntos de train y test usando la base de datos final fueron de 0.7 y 1.0 meV/átomo, respectivamente.

3.3.3 Validación de la ANN-PES

Los pequeños valores del RMSE obtenidos tanto para los subconjuntos de train como de test de configuraciones de la base de datos final (es decir, 0.7 y 1.0 meV/átomo respectivamente) indican una alta calidad del ANN-PES desarrollado en este trabajo. Sin embargo, antes de usar este ANN-PES en cálculos de MD de producción para investigar la difusión de H, es conveniente comparar el gráfico de contorno del (x,y)-opt-DFT-PES, con el obtenido usando el (x,y)-opt-ANN-PES obtenido de manera similar. Esta comparación se realizó llevando a cabo optimizaciones de geometría utilizando el ANN-PES que inician desde configuraciones (x,y)-opt-DFT-PES manteniendo fijas las coordenadas (x,y) del átomo de H en la grilla.

El gráfico de contorno resultante de la (x,y)-opt-ANN-PES se muestra en la Fig. 3.5. Este gráfico de contorno exhibe las mismas características cualitativas que el de DFT [Fig. 3.2 (a)]. En particular, muestran el mismo conjunto de mínimos locales (ubicados en el *centro* de las regiones azules) y forma y energías similares de las regiones menos favorables (coloreadas en amarillo/naranja). Además, la comparación cuantitativa entre los valores de energía del (x,y)-opt-DFT-PES y (x,y)-opt-ANN-PES en los puntos de la grilla da un valor de RMSE de ~ 20 meV, mientras que el error máximo fue de ~ 80 meV.

La Figura 3.6 muestra una validación adicional de la ANN-PES y la DFT-PES, al mostrar los valores de energía obtenidos para los mínimos locales y los estados de transición. Las columnas de la izquierda de las Figs. 3.6 (a) y (b) indican las energías DFT de los mínimos locales y los estados de transición, respectivamente, obtenidas a partir de optimizaciones de geometría usando la (x,y)-opt-DFT-PES, configuraciones que fueron verificadas con cálculos extras de minimización y con métodos CI-NEB y Dimer. Las columnas centrales de cada subfigura muestran las energías ANN-PES correspondientes para estas configuraciones. Por último, las columnas de la derecha presentan las energías obtenidas tras la optimización y cálculos CI-NEB usando la ANN-PES con los optimizadores del código Atomic Simulation Environment (ASE)[185, 186], los cuales se acoplaron con los potenciales ANN de **aenet**. La concordancia entre las energías DFT y ANN es muy buena para todas las configuraciones de mínimos locales y estados de transición, con discrepancias que no superan los ~ 30 meV y ~ 20 meV, respectivamente.

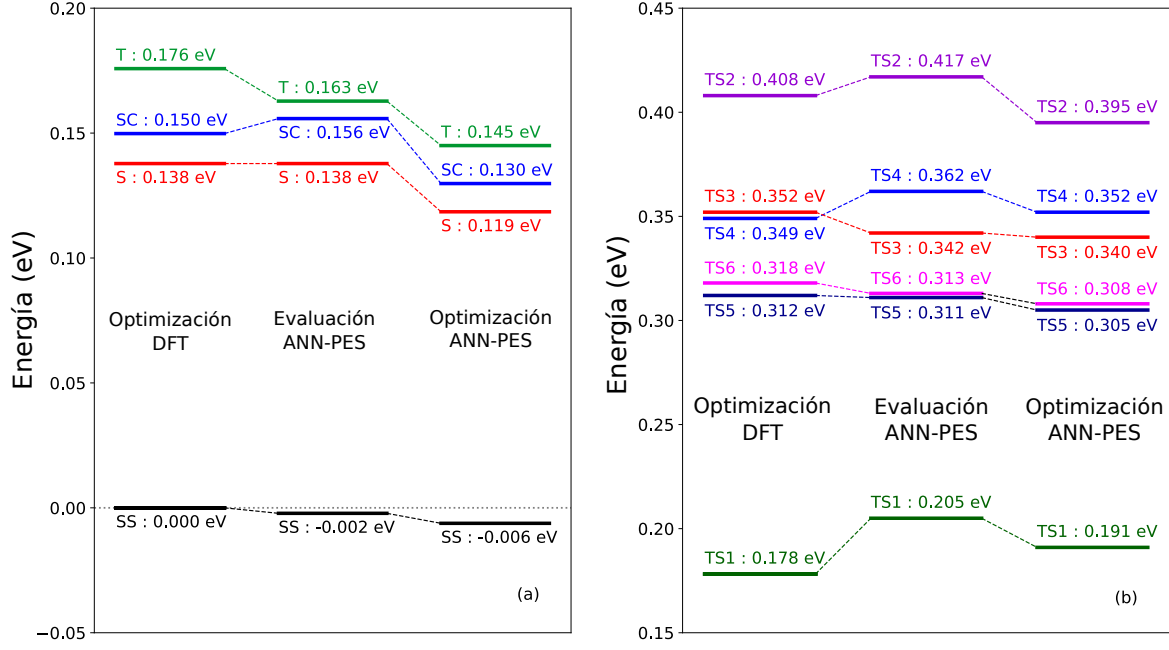


Figure 3.6: Energías DFT vs ANN para: (a) mínimos locales, (b) estados de transición. Primera columna: Energías DFT-PES. Segunda columna: Energías ANN-PES al evaluar configuraciones DFT. Tercera columna: Energías totales obtenidas del (x,y) -opt-ANN-PES.

Table 3.5: Energía de punto cero (ZPE) y frecuencias obtenidas para mínimos locales y estados de transición para DFT-PES y sus valores correspondientes ANN-PES.

Sitio	DFT-PES (meV)				ANN-PES (meV)			
	ZPE	Modo 0	Modo 1	Modo 2	ZPE	Modo 0	Modo 1	Modo 2
SS	167.8	47.4	125.2	162.9	165.5	49.2	118.1	163.6
S	175.4	41.5	37.0	272.3	186.5	42.5	38.6	291.9
SC	173.0	123	50.9	172.0	176.4	111.7	58.5	182.6
T	187.5	48.5	45.9	280.6	205.7	51.8	51.9	307.7
TS1	148.5	40.3	45.2 <i>i</i>	256.7	155.9	48.2	64.6 <i>i</i>	263.6
TS2	147.6	46.6 <i>i</i>	32.1	263.1	149.5	35.6 <i>i</i>	41.3	257.7
TS3	153.1	25.8 <i>i</i>	43.5	262.6	153	56.6 <i>i</i>	48.2	257.8
TS4	154.1	34.8 <i>i</i>	40.3	267.9	159.9	25.9 <i>i</i>	37.4	282.3
TS5	141.5	57.1 <i>i</i>	33.8	249.1	138.9	57.9 <i>i</i>	31.4	246.4
TS6	138.4	34.6	57.2 <i>i</i>	242.2	143.9	35.8	67.0 <i>i</i>	251.9

Para complementar la comparación entre ANN-PES y DFT-PES, la Tabla 3.5 detalla los valores de ZPE y de los tres modos vibracionales correspondientes a los mínimos locales y los estados de transición (TSs). Todos los estados de transición, tanto con DFT

como con ANN, presentan consistentemente una única frecuencia vibracional imaginaria.

Basándonos en estas validaciones, corroboramos que la ANN-PES puede ser utilizada para los cálculos de producción para estudiar la difusión de H sobre Pt(211).

3.3.4 Parametrización de las simulaciones MD-ANN-PES

Las simulaciones de MD se llevaron a cabo durante el proceso de AL para construir la ANN-PES final y también para las simulaciones de MD de producción para estudiar la difusión de H sobre Pt(211). Para ello, realizamos simulaciones de MD-ANN-PES utilizando nuestro código home-made de dinámica de reacción gas-superficie (GSRD), que fue acoplado con el paquete **aenet** y se utilizó para estudiar la dispersión de O₂ desde grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)[187] y la adsorción de CO sobre Cu(110)[7]. Este código implementa un método de integración de Beeman para la evolución temporal de las coordenadas y momentos atómicos[188, 189]. Utilizamos un paso de tiempo fijo de $\Delta t = 1$ o $\Delta t = 0.1$ fs, dependiendo de si el átomo de H se mantuvo fijo o no durante la simulación. Las simulaciones NVT se realizaron utilizando un termostato de Berendsen[72] aplicado a las dos capas superiores de átomos de Pt, mientras que las dos capas inferiores se mantuvieron fijas.

Es bien sabido que el termostato de Berendsen no genera un ensamble canónico adecuado (es decir, no muestrea la distribución de Boltzmann correcta). Para abordar este problema, realizamos ajustes no lineales de la distribución de velocidad del átomo de H para cada simulación, calculando así la temperatura *simulada* (los ajustes se muestran en Sec. 3.3.4.1). Por lo tanto, aunque las simulaciones de MD-ANN-PES se realizaron con las temperaturas del termostato de 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 y 750 K, las temperaturas simuladas obtenidas de los ajustes fueron 308.7, 363.8, 419.8, 468.0, 533.4, 594.6, 636.2, 626.4, 724.9 y 766.8 K, respectivamente. El tiempo total de integración para todas las simulaciones superó los 1000 ps; utilizamos tiempos más largos para temperaturas más bajas para recopilar más estadísticas. Los detalles de los cálculos de las temperaturas simuladas se discuten en la Sec. 3.3.4.1.

3.3.4.1 Temperatura simulada a partir de distribuciones Maxwell-Boltzmann

Se realizaron simulaciones MD-ANN-PES a diferentes temperaturas de superficie (T_s) y diferentes tiempos de integración totales (t_{max}), todos los cuales se muestran en las columnas 1 y 2 de la Tabla 3.6. La Figura 3.7 muestra las coordenadas (x, y) de H durante las trayectorias MD-ANN-PES con los círculos de color representando las posiciones de los átomos de Pt de la primera capa (S, T y C) en sus posiciones de equilibrio. Como las simulaciones MD-ANN-PES tienen diferentes t_{max} para cada temperatura, graficamos todas las trayectorias solo hasta 1000 ps para facilitar la comparación entre ellas. Se puede observar para $T_s=300$ K que la mayor parte del tiempo el átomo de H permanece

T_s (K)	t_{max} (ps)	T_H (K)	$(k_B T_H)^{-1}$ (eV $^{-1}$)
300	3000	308.7	37.5916
350	1000	363.8	31.8955
400	2000	419.8	27.643
450	1000	468.0	24.7986
500	2500	533.42	21.7549
550	1372	594.6	19.5152
600	1000	636.2	18.2392
650	1000	626.4	18.5246
700	1000	724.9	16.008
750	1000	766.8	15.1333

Table 3.6: Información sobre simulaciones MD-ANN-PES: temperatura de superficie de entrada (T_s), tiempo máximo de simulación (t_{max}), temperatura del adsorbato obtenida de un ajuste utilizando la distribución de Boltzmann-Maxwell (T_H), temperatura del adsorbato expresada en unidades de eV $^{-1}$

en el sitio SS, y la difusión solo se observa a lo largo de la dirección y . Los eventos de difusión a lo largo de la dirección x parecen aparecer por encima de ~ 400 K. El tamaño de los subgráficos aumenta con la temperatura, lo que indica que el átomo de H se difunde más lejos de su posición inicial a medida que aumenta la temperatura.

Realizamos ajustes no lineales de la distribución de velocidad del átomo de H utilizando la distribución de Maxwell-Boltzmann:

$$f(v_H) = A v_H^2 \exp\left(-\frac{m_H v_H^2}{2 k_B T_H}\right), \quad (3.3)$$

donde $f(v_H)$ es la función de densidad de probabilidad de la velocidad del átomo de H (v_H), m_H es la masa del átomo de H, k_B es la constante de Boltzmann, y los parámetros de ajuste son la constante de normalización (A) y la temperatura del adsorbato (T_H). Estos ajustes se muestran en la Fig. 3.8, con los valores obtenidos de T_H resumidos en la columna 3 de la Tabla 3.6.

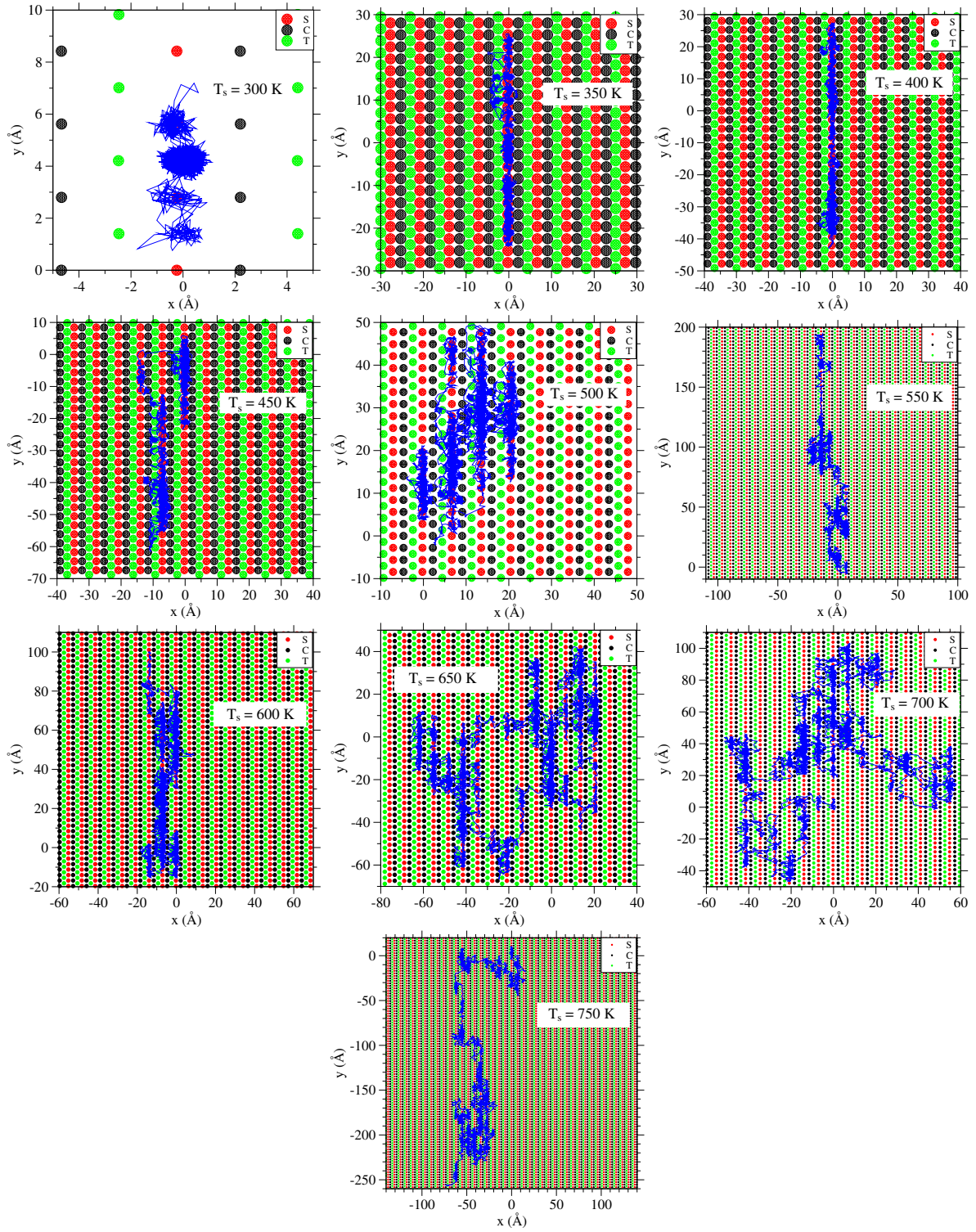


Figure 3.7: Trayectorias MD-ANN-PES del adsorbato a diferentes temperaturas de superficie de entrada. Si definimos la zona rectangular del primer subgráfico ($T_s = 300$ K) con un tamaño de 1×1 , los otros subgráficos se escalan de la siguiente manera: 60×60 (350 K), 80×80 (400 K), 80×80 (450 K), 60×60 (500 K), 210×210 (550 K), 130×130 (600 K), 120×120 (650 K), 120×120 (700 K), y 280×280 (750 K).

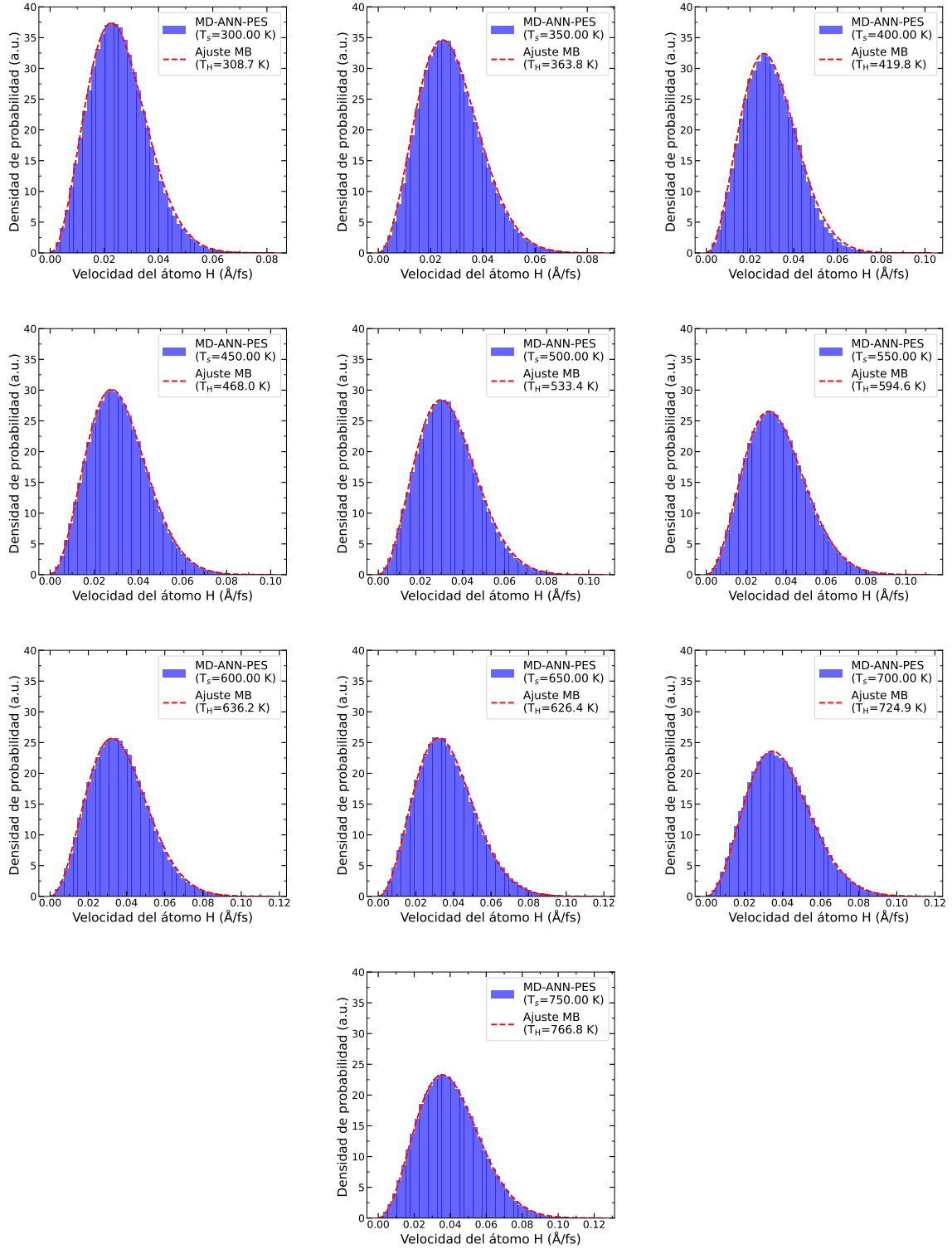


Figure 3.8: Ajustes de Maxwell-Boltzmann de las distribuciones de velocidad del átomo de H obtenidas de simulaciones MD-ANN-PES a diferentes temperaturas. Los histogramas azules (normalizados a área unitaria) representan las distribuciones de velocidad simuladas, mientras que las líneas rojas discontinuas corresponden a las curvas ajustadas de Maxwell-Boltzmann.

3.3.5 Cálculo de coeficientes de difusión

Al realizar las simulaciones de producción con la MD-ANN-PES, se obtienen trayectorias simuladas a diferentes temperaturas del átomo de H moviéndose sobre la superficie Pt(211). En esta sección se discutirán dos enfoques para analizar los resultados de dichas simulaciones.

3.3.5.1 Enfoque MSD

Calculamos el desplazamiento cuadrático medio (MSD) de un adsorbato en función del tiempo para analizar su comportamiento difusivo. Reconociendo que el sistema exhibe una difusión anisótropa, descomponemos el análisis en componentes unidimensionales perpendiculares y paralelos al borde del escalón (es decir, a lo largo de los ejes x e y, respectivamente, como se ilustra en la Fig. 3.1). En consecuencia, las funciones MSD_x y MSD_y se definen como

$$MSD_j(t) = \langle [j(t) - j_0]^2 \rangle, \quad (3.4)$$

donde $j = \{x, y\}$, y $x(t)$, $y(t)$ denotan las coordenadas del átomo de H en el tiempo t . Además, x_0 e y_0 son esas coordenadas en un tiempo de referencia (e.g., $t_0=0$), y los corchetes representan el promedio sobre un ensamble de trayectorias. En lugar de ejecutar muchas simulaciones independientes, integramos una única trayectoria larga (superior a 1000 ps) para cada temperatura y la segmentamos en N_t intervalos de tiempo superpuestos de 10 ps de duración y separados cada 1 ps. Matemáticamente, se puede expresar como (dado en unidades de ps) $\{[0,5], [1,6], \dots, [t_{max}-5, t_{max}]\}$, es decir $t_0^{(i)} = [(i-1), (i+4)]$ ps, para $i = 1, 2, \dots, N_t$. Así, la cantidad de intervalos utilizados para el promedio es $N_t = (t_{max} - 4ps)/(1ps)$ (e.g., $N_t=996$ para $t_{max}=1000$ ps). Luego, el MSD para un tiempo de retardo τ (con $0 \leq \tau \leq 5$ ps) se calcula con una escala de resolución de un paso de integración (0.1 fs) usando

$$MSD_j(\tau) = \sum_{i=1}^{N_t} \frac{[j(\tau + t_0^{(i)}) - j(t_0^{(i)})]^2}{N_t}, \quad (3.5)$$

donde $j = \{x, y\}$. Para extraer los coeficientes de difusión de los datos de MSD, aplicamos una forma modificada de la relación de Einstein-Smoluchowski[125, 190, 191, 192, 193, 194]. Así, las funciones MSD están relacionadas con los coeficientes de difusión correspondientes a través de

$$MSD_j(t) = A_j + 2D_j^{MSD}t, \quad (3.6)$$

donde $j = \{x, y\}$, D_x^{MSD} y D_y^{MSD} son los coeficientes de difusión a lo largo de las direcciones x e y, respectivamente, y A_x y A_y son constantes introducidas para mejorar

el ajuste lineal, mitigando la influencia del régimen balístico inicial y las correlaciones de corto tiempo que podrían distorsionar el comportamiento puramente difusivo[195, 196]. Consecuentemente, solo se utilizaron datos en el rango de 0.2 a 5 ps para el ajuste ya que esta elección resultó en los errores de ajuste más bajos.

La Figura 3.9 presenta los MSD obtenidos de simulaciones MD-ANN-PES a las temperaturas simuladas. Las pendientes de los ajustes lineales a las curvas MSD (divididas por dos) arrojan los coeficientes de difusión a lo largo de cada dirección espacial.

Para cuantificar la calidad de los ajustes lineales, introducimos una métrica de error definida como

$$\sum_{T_H} (2 - R_x^2 - R_y^2), \quad (3.7)$$

donde R^2 denota el coeficiente de determinación, calculado como el cuadrado del coeficiente de correlación de Pearson (R). La suma se realiza sobre todas las temperaturas simuladas.

Esta métrica se evaluó para varios intervalos de ajuste (en ps): [0.2, 1], [0.2, 5], [0.2, 10] y [0.2, 20], arrojando errores totales de 1.62, 0.18, 0.18 y 0.21, respectivamente.

Si bien las curvas MSD exhiben un comportamiento aproximadamente lineal en todos los intervalos, muestran una sutil curvatura descendente en rangos de tiempo más largos, lo que resulta en una ligera disminución en la envolvente general de los coeficientes de difusión extraídos a medida que aumenta el intervalo de ajuste. Aunque el origen preciso de esta tendencia sigue sin estar claro sin un análisis más exhaustivo, puede reflejar sutiles efectos físicos o numéricos, como procesos de relajación lentos, limitaciones de tamaño finito, ruido de muestreo de largo tiempo o desviaciones débiles del comportamiento difusivo ideal. Estos efectos, aunque pequeños, pueden influir en la pendiente extraída de intervalos de tiempo extendidos y, por lo tanto, afectar a los coeficientes de difusión estimados.

Con base en estas consideraciones, seleccionamos el intervalo [0.2, 5] ps para nuestro análisis final, ya que representa el intervalo de tiempo más corto con errores de ajuste consistentemente bajos. Los ajustes correspondientes se muestran en la Fig. 3.9.

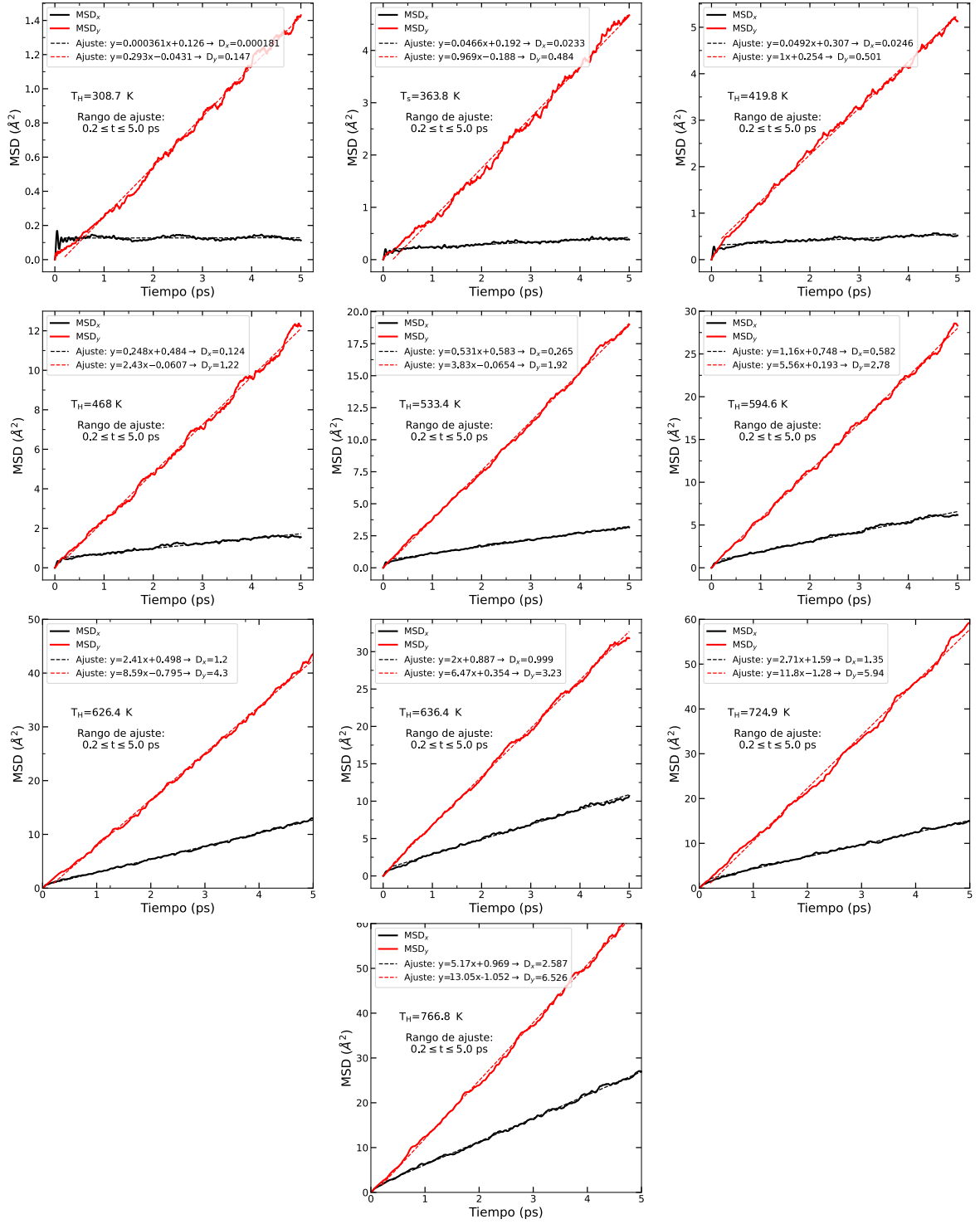


Figure 3.9: Cálculo de coeficientes de difusión a partir del análisis de ajuste MSD utilizando simulaciones MD-ANN-PES a diferentes temperaturas simuladas.

3.3.5.2 Enfoque de saltos (hopping)

Siendo la periodicidad de la superficie Pt(211) caracterizada por una celda unitaria rectangular de longitudes de lado $l_x = 6.78 \text{ \AA}$ (distancia entre átomos de Pt vecinos más cercanos perpendiculares a los escalones) y $l_y = 2.83 \text{ \AA}$ (distancia entre átomos de

Pt vecinos más cercanos paralelos a los escalones), la difusión de H perpendicular y paralela a los escalones puede describirse como secuencias de saltos de longitud l_x y l_y , respectivamente.

Para analizar estos saltos, definimos zonas elípticas centradas alrededor de cada mínimo local, como se ilustra en la Fig. 3.10. Los ejes mayor y menor de estas elipses se definen para asegurar que la energía total en cualquier punto de la elipse permanezca por debajo de la energía del estado de transición (TS) correspondiente. El número de saltos a cada temperatura, y las correspondientes frecuencias de salto se detallan en la Tabla 3.7. Con el propósito de identificar eventos de hopping que están asociados con una difusión efectiva, nos centramos aquí exclusivamente en las zonas asociadas con los sitios SS (las otras zonas se utilizarán en las siguientes secciones para clasificar los saltos individuales). Entonces, la difusión en el enfoque de hopping se caracteriza por las coordenadas (x,y) de un átomo de H, inicialmente ubicado en una zona SS. Cuando el átomo de H sale de una zona SS y entra en otra zona SS, contamos el número de hops que ocurrieron en cada dirección. Cada evento se clasifica según si el desplazamiento ocurrió a lo largo de la dirección x y/o y , y contando las cantidades de celdas unitarias que ocurrieron en cada salto.

El análisis de hopping está conectado con la teoría de caminata aleatoria de la difusión[192], que se basa en dos suposiciones clave: (i) el proceso es Markoviano, lo que significa que los saltos sucesivos no están correlacionados debido a un tiempo suficiente entre ellos para que el adsorbato pierda la memoria del movimiento previo; y (ii) las probabilidades de salto son simétricas, es decir, iguales en ambas direcciones a lo largo de un eje dado, como en el caso más simple de una matriz unidimensional de sitios de adsorción equivalentes.

Bajo estas suposiciones, los coeficientes de difusión a lo largo de las direcciones x e y (D_x^{hop} y D_y^{hop} , respectivamente) pueden expresarse como [195, 197]:

$$D_{x,y}^{\text{hop}} = \frac{\Gamma_{x,y}}{2} l_{x,y}^2, \quad (3.8)$$

donde $\Gamma_{x,y}$ es la frecuencia de salto y $l_{x,y}$ es la longitud de salto en la dirección correspondiente.

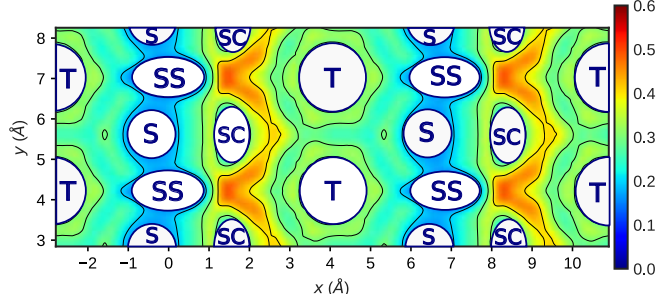


Figure 3.10: Definición de zonas elípticas asociadas a mínimos locales del (x,y) -opt-DFT-PES, centradas en: SS=(0.07,4.22) , S=(-0.44,2.82), SC=(1.51,2.82) y T=(3.96,4.22). Los semiejes (x,y) para las elipses SS y SC son: (0.8, 0.5) Å y (0.47, 0.74) Å, respectivamente. Para las zonas asociadas a los sitios S y T, definimos circunferencias de radio 0.64 y 0.73 Å, respectivamente.

La Tabla 3.7 muestra los resultados de las cantidades de salto a lo largo de cada dirección obtenidas de las simulaciones MD-ANN-PES a cada temperatura simulada. Las cantidades de salto a lo largo del eje x son inferiores a 10 para 308.7, 363.8, 419.8 y 468.0 K. Esto es una indicación de que los datos estadísticos para el proceso de difusión a lo largo del eje x son pobres para estas temperaturas.

Para cuantificar los errores, utilizamos la ecuación del coeficiente de difusión:

$$D_{x,y}^{\text{hop}} = \frac{\Gamma_{x,y}}{2} l_{x,y}^2, \quad (3.9)$$

donde $\Gamma_{x,y}$ es el número de saltos por tiempo total de simulación $\Gamma_{x,y} = \langle n \rangle / t_{\text{max}}$. Asumiendo que los eventos de salto siguen un proceso de Poisson (como se espera para eventos raros no correlacionados), el error relativo del coeficiente de difusión se puede aproximar como:

$$\frac{\sigma(D_{x,y})}{D_{x,y}} \approx \frac{1}{\sqrt{n}} \quad (3.10)$$

Table 3.7: Análisis de saltos de las simulaciones MD-ANN-PES a varias temperaturas.

T_H (K)	Cantidades de salto				Saltos totales		Γ_x	Γ_y	D_x^{hop}	D_y^{hop}
	-x	+x	-y	+y	x	y	(ps ⁻¹)	(ps ⁻¹)	$\left(\frac{\text{\AA}^2}{\text{ps}}\right)$	$\left(\frac{\text{\AA}^2}{\text{ps}}\right)$
308.7	0	0	44	33	0	77	0	0.026	0	0.101
363.8	0	0	41	50	0	91	0	0.091	0.0	0.359
419.8	0	1	157	161	1	314	0.0005	0.157	0.012	0.634
468.0	1	3	153	131	4	306	0.004	0.306	0.095	1.032
533.4	12	11	624	621	23	1248	0.009	0.499	0.218	1.958
594.6	13	14	519	469	27	1038	0.020	0.757	0.465	2.694
626.4	21	20	428	396	41	856	0.041	0.856	0.969	3.121
636.2	17	18	437	482	35	874	0.035	0.874	0.827	3.798
724.9	33	25	590	606	58	1180	0.058	1.18	1.371	4.776
766.8	47	41	702	698	88	1404	0.088	1.404	2.080	5.501

3.3.6 Curvas de Arrhenius a partir de MD-ANN-PES

En esta sección, analizamos las simulaciones MD-ANN-PES utilizando los enfoques MSD y hopping descritos en las Secs. 3.3.5.1 y 3.3.5.2. Los coeficientes de difusión resultantes paralelos y perpendiculares a los escalones, obtenidos utilizando ambos enfoques, se representan en función de la temperatura simulada ($1/(k_B T)$) en los gráficos de Arrhenius mostrados en la Fig. 3.11 (a).

Se observan pequeñas discrepancias entre los coeficientes de difusión obtenidos a partir de los dos métodos de análisis. Sin embargo, ambos enfoques predicen consistentemente que los coeficientes de difusión paralelos a los escalones son significativamente mayores que los perpendiculares a ellos, particularmente a las temperaturas simuladas más bajas. Cabe señalar que los coeficientes de difusión extraídos a bajas temperaturas simuladas están sujetos a errores estadísticos significativos debido al número limitado de hops.

Para enfatizar estos errores estadísticos, hemos reportado las barras de error calculadas de la siguiente manera: (i) para el enfoque de hopping, el error relativo se estima como $\sigma(D_{x,y})/D_{x,y} \approx 1/\sqrt{\langle n_{x,y} \rangle}$, donde σ es la desviación estándar, y $\langle n_{x,y} \rangle$ es el número promedio de hoppings a lo largo de las direcciones x e y (ver Sec. 3.3.5.2); (ii) para el enfoque MSD, el error relativo se estima como $\sigma(D)/D \approx 1/\sqrt{N}$, donde N es el número de términos en el cálculo promedio del MSD. Además, para el enfoque MSD, hemos incluido un componente de error adicional que da cuenta de las incertidumbres que surgen del proceso de ajuste de la curva MSD (ver Sec. 3.3.5.1).

Las discrepancias entre los coeficientes de difusión obtenidos de los dos análisis, junto con los errores estadísticos que los afectan, complican la determinación precisa de su dependencia con la temperatura superficial a través del ajuste de los datos con la expresión

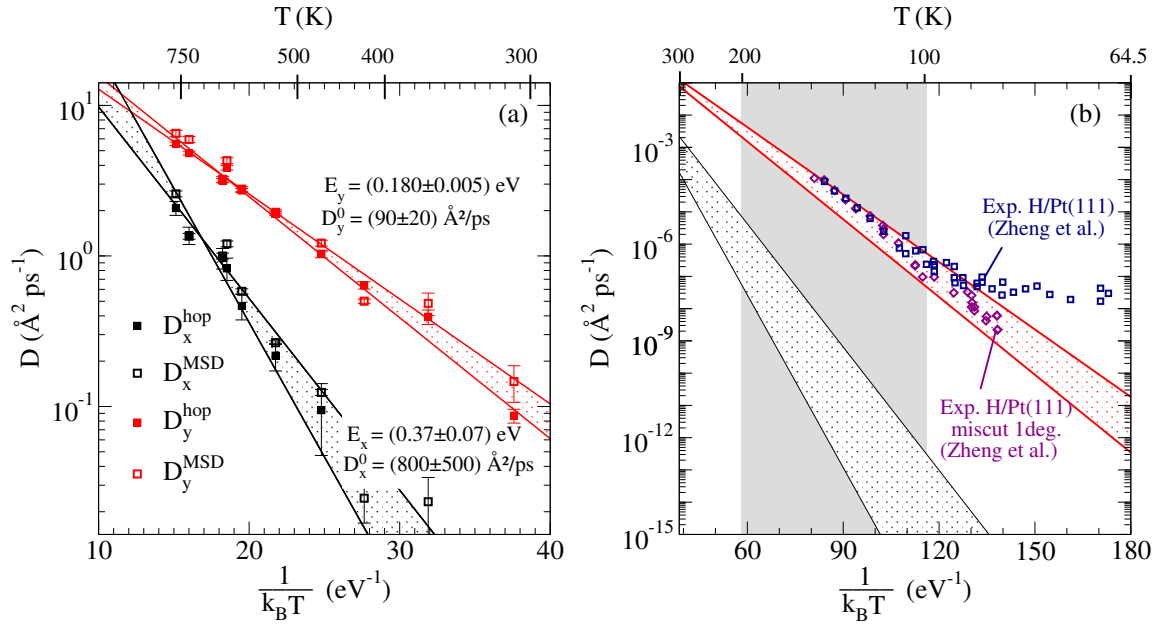


Figure 3.11: (a) Coeficientes de difusión obtenidos de simulaciones MD-ANN-PES a lo largo de las direcciones x (negro) e y (rojo) utilizando los enfoques de hopping (círculos) y MSD (cuadrados). Se muestran dos ajustes de Arrhenius para cada dirección, obtenidos al aplicar diferentes funciones de peso durante el proceso de ajuste. (b) Extrapolación al régimen de temperatura más baja para comparación con datos experimentales. Los valores experimentales se muestran para una superficie similar, Pt(111)[6] (cuadrados azul oscuro), y para Pt(111) con un *miscut* de 1° (rombos violetas).

estándar de Arrhenius:

$$D_{x,y} = D_{x,y}^0 \cdot \exp \left[-\frac{E_{x,y}}{k_B T} \right], \quad (3.11)$$

donde E_y (E_x) es la energía de activación aparente para la difusión de H paralela (perpendicular) a los escalones de la superficie, y D_y^0 (D_x^0) es el coeficiente de difusión en el límite de alta temperatura. Así, debido a las incertidumbres que surgen de los errores estadísticos y las discrepancias entre ambos enfoques, representamos la dependencia de la temperatura de los coeficientes de difusión en la Fig. 3.11 utilizando un área sombreada que abarca un rango de posibles funciones de ajuste de la forma dada en la Ec. 3.11. Esta área sombreada está limitada por dos líneas rectas obtenidas utilizando diferentes funciones de ponderación del ajuste por mínimos cuadrados usando ambos valores D^{hop} y D^{MSD} y aplicando funciones de ponderación de 1 y D^{-2} para las líneas rectas con envolventes inferior y superior, respectivamente. Los rangos resultantes de energías de activación aparentes y coeficientes de difusión en el límite de alta temperatura son: $E_x = (0.37 \pm 0.07)$ eV; $E_y = (0.180 \pm 0.005)$ eV; $D_x^0 = (800 \pm 500)$ Å²/ps; y $D_y^0 = (90 \pm 30)$ Å²/ps. Las energías de activación aparentes obtenidas para la difusión de H paralela y perpendicular a los escalones de Pt(211) son consistentes con las energías correspondientes a las configuraciones TS1 y TS2, respectivamente.

Los experimentos de TPD han demostrado que los átomos de H desorben asociativamente como H₂(g) de los sitios de terraza de Pt(211) entre ~ 200 y 300 K (para una cobertura de H suficientemente alta), y de los sitios de escalón entre ~ 300 y 400 K. Bajo condiciones de ultra alto vacío (UHV), el átomo de H atómico permanece quimisorbido en Pt(211) durante largos intervalos de tiempo y puede difundir *libremente* a través de la superficie solo por debajo de $T_H \sim 200$ K sin sufrir recombinación. Sin embargo, las simulaciones MD-ANN-PES a temperaturas tan bajas son computacionalmente prohibitivas. Por lo tanto, para estimar los coeficientes de difusión a bajas temperaturas, extrapolamos nuestros resultados de MD obtenidos por encima de ~ 300 K. Estos resultados extrapolados hasta $T_H \sim 50$ K se muestran en la Fig. 3.11 (b).

Como referencia, mostramos los valores experimentales de otros sistemas: (i) para la difusión de H atómico en Pt(111) (cuadrados azul oscuro), y (ii) difusión de H atómico en Pt(111) con un *miscut* de 1° (rombos violetas). El rango de nuestros resultados es consistente con los resultados experimentales, sin embargo, debido a las grandes incertidumbres que tenemos de nuestra extrapolación y la falta de datos experimentales para Pt(211), no podemos comparar con los experimentos de manera cuantitativa.

Según los experimentos en la superficie Pt(111)[6], los efectos cuánticos comienzan a ser relevantes por debajo de ~ 90 K, además a partir de 200 K se observa recombinación con otros H de la superficie en los experimentos, por lo que seleccionamos una región entre 100 y 200 K (mostrada como un área sombreada gris) para mostrar una región

aproximada donde la difusión de H es clásica y relevante para los experimentos. Dentro de esta región observamos que los coeficientes de difusión paralelos a los escalones son más de tres órdenes de magnitud mayores que los perpendiculares a los escalones.

En general, la difusión de H en Pt(211) a bajas temperaturas es esencialmente unidimensional y predominantemente paralela a los escalones. Esto sigue siendo válido a pesar de las incertidumbres asociadas con los coeficientes de difusión direccionales estimados obtenidos al extrapolar nuestros resultados de MD de alta temperatura.

Si bien estas extrapolaciones nos permiten predecir valores absolutos de $D_{x,y}$, las incertidumbres aumentan a medida que la temperatura disminuye, principalmente debido a los errores estadísticos discutidos anteriormente. Por ejemplo, a $T = 100$ K, los límites inferior y superior de D_y difieren en más de un orden de magnitud, mientras que los de D_x difieren en más de cuatro órdenes de magnitud.

Estas grandes incertidumbres resaltan las limitaciones del enfoque de extrapolación a bajas temperaturas. Por lo tanto, una evaluación complementaria de los coeficientes de difusión en este régimen utilizando un método alternativo, como las simulaciones kMC, es altamente deseable y se discutirá en las siguientes secciones.

3.3.7 Definición del modelo kMC a partir de resultados MD-ANN-PES

Con el fin de extraer información microscópica más detallada sobre el proceso de difusión a partir de las simulaciones de MD y establecer un modelo kMC, hemos realizado un análisis que implica la definición de zonas elípticas alrededor de cada mínimo local del (x,y)-opt-DFT-PES, como se muestra en la Fig. 3.10. A continuación, calculamos el tiempo total transcurrido para el átomo de H dentro de cada zona elíptica (independientemente del valor de su coordenada z), y las probabilidades de salto para un átomo de H dentro de una de estas zonas a otras. Específicamente, definimos el *tiempo de ocupación* (OT) para cada tipo de sitio (SS, S, SC o T) como la suma de todos los tiempos transcurridos con el átomo de H dentro de las zonas elípticas asociadas con ese tipo de sitio. El *porcentaje de tiempo de ocupación* (POT) se calcula entonces como el *tiempo de ocupación* dividido por el tiempo total de simulación ($t_{\max}$) multiplicado por 100 %: $POT = (OT \times 100\%) / t_{\max}$.

Los POT para cada mínimo local, obtenidos de nuestras simulaciones de MD en todas las temperaturas simuladas, se muestran en la Fig 3.12 (a). En esta figura, etiquetamos la fracción de tiempo que el átomo de H pasa fuera de las zonas elípticas como *inter-site region* (ISR).

A temperaturas de 308.7 y 363.8 K, el átomo de H pasa la mayor parte de su tiempo (~ 95 %) en sitios SS, con solo unas pocas transiciones a sitios S, donde H pasa solo ~ 3 % del tiempo total de simulación. A medida que la temperatura aumenta, el POT de los sitios SS disminuye, mientras que los POT para otros mínimos locales tienden

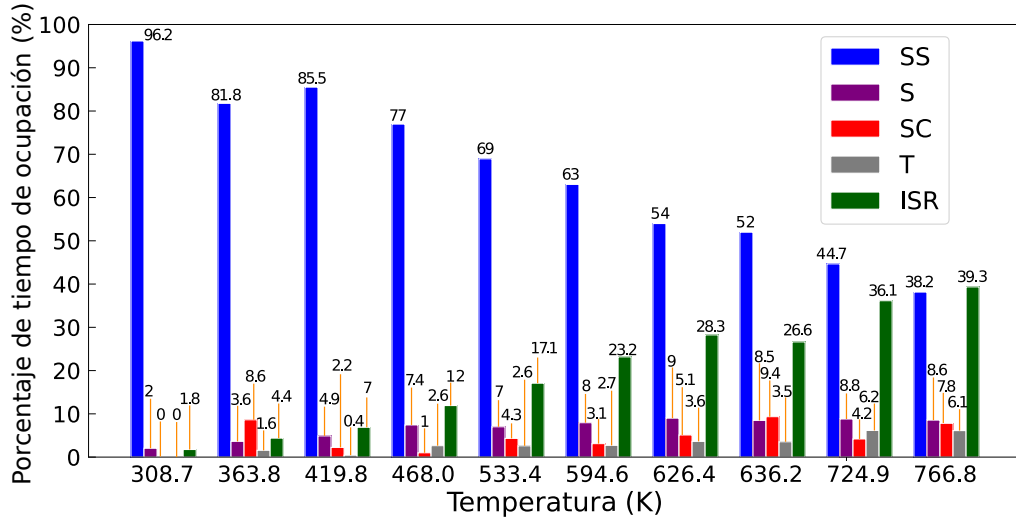


Figure 3.12: Porcentaje de tiempo de ocupación (POT) de mínimos locales (SS, S, SC y T) para cada temperatura. (a) Resultados de la simulación MD-ANN-PES incluyendo la región entre sitios (ISR)

a aumentar ligeramente. Como era de esperar, a la luz de la dependencia con T_H de los coeficientes de difusión direccionales, el POT de ISR (correspondiente a zonas de transición entre mínimos locales) también aumenta con la temperatura. Curiosamente, el POT de ISR a altas temperaturas toma valores similares o, en algunos casos, incluso ligeramente mayores que el POT del sitio SS.

Para caracterizar aún más la dinámica de la difusión de H sobre Pt(211), analizamos las transiciones entre las zonas elípticas asociadas con los sitios SS, S, SC y T. El porcentaje de transiciones desde cada mínimo local a los sitios vecinos a $T = 766.8$ K se muestra en la Fig. 3.13 (a-d). Seleccionamos la temperatura de H simulada más alta para tener más estadísticas, pero los resultados de este análisis se mantienen cualitativamente para otras temperaturas (ver Sec. 3.3.9 para resultados a otras temperaturas y detalles sobre saltos a vecinos siguientes más cercanos). Los paneles de la derecha de la Fig. 3.13 [es decir, (e-h)] ilustran los sitios vecinos considerados para cada sitio inicial. Cada número identifica una trayectoria de transición diferente. Por ejemplo: (i) las etiquetas 1 y 2 en (e) indican los saltos desde un sitio SS a sus dos sitios S vecinos más cercanos (NN), con un porcentaje de transición (PT) etiquetado como P_1^{SS} y P_2^{SS} , mostrado en (a); (ii) la etiqueta 3 en (e) se refiere a saltos de SS al sitio SC del noreste, que es el primer NN y cuyo PT está etiquetado como P_3^{SS} , también mostrado en (a).

Como se muestra en la Fig. 3.13 (a), la mayoría de las transiciones desde los sitios SS (78.1%) ocurren paralelas a los escalones, dirigidas hacia los dos sitios S vecinos más cercanos. Esta trayectoria, desde el mínimo global del PES hasta la región alrededor del siguiente sitio de energía más baja, implica superar una barrera de energía modesta de ~ 0.18 eV. Además, $13.6/2 = 6.8$ % de las transiciones desde los sitios SS están dirigidas

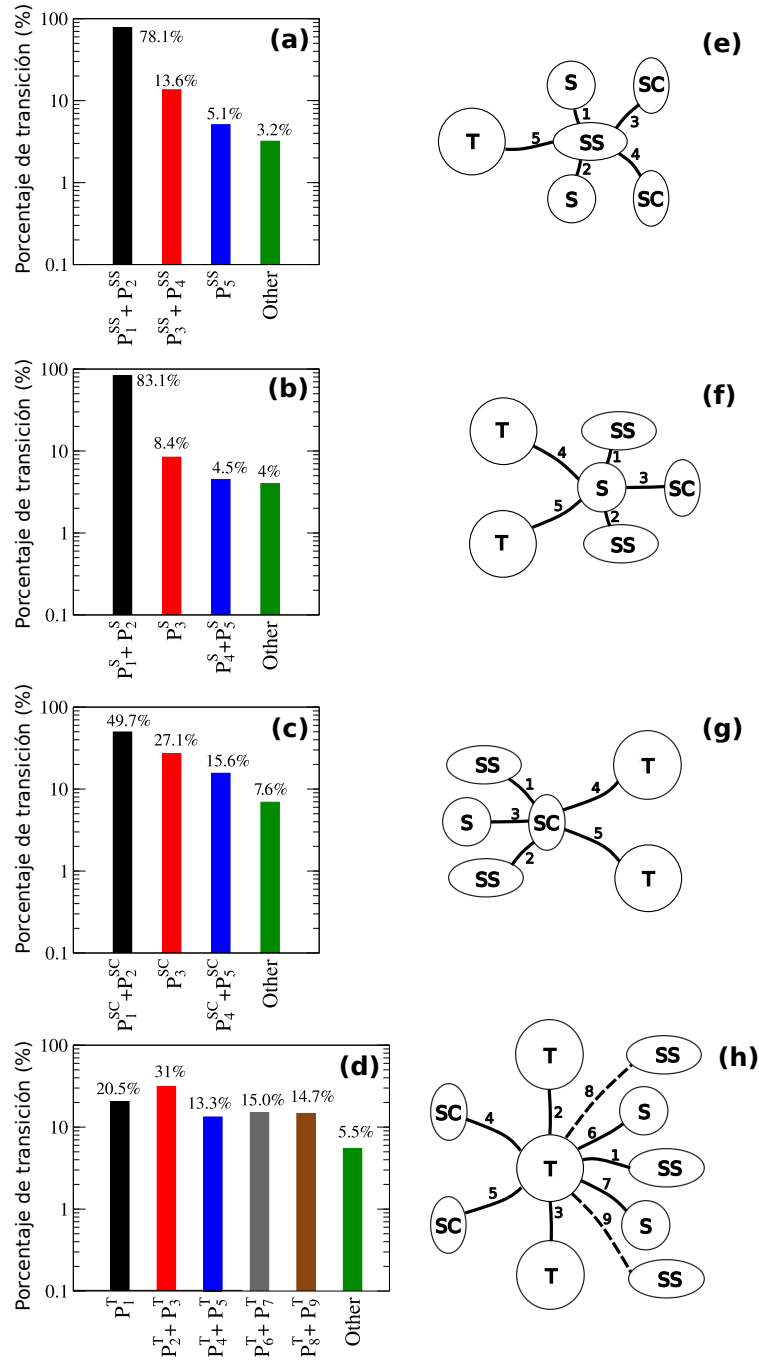


Figure 3.13: Porcentaje de transiciones (PT) entre mínimos locales obtenidos de simulaciones de MD (a-d) $T_H=766.8$ K. Los sitios de partida son: SS en (a); S en (b); SC en (c); y T en (d). Los sitios de llegada se muestran en las etiquetas del eje x y las trayectorias de difusión de (e-h).

hacia abajo del escalón hacia un sitio SC vecino, mientras que solo 5.1 % conduce a sitios T cercanos. Sin embargo, la energía de activación es menor para la transición SS a T en comparación con la transición SS a SC [0.31 y 0.35 eV, respectivamente, como se observa en la Fig. 3.2 (c)]. El 3.2 % restante de las transiciones están dirigidas hacia mínimos locales más distantes (ver Tabla 3.11 para más información). El orden de estos PTs es consistente con las energías de activación relativas a partir del sitio SS y factores pre-exponenciales similares para las transiciones que comienzan desde el SS.

Las transiciones que comienzan desde los sitios S y SC también exhiben dependencia con las energías de activación, con el PT disminuyendo a medida que aumenta la energía de activación. Notablemente para los resultados tanto de MD como de kMC, las transiciones de S a sitios SS dan un valor de PT superior al 80 %. En contraste, solo ~ 49.7 % de las transiciones que comienzan desde los sitios SC están dirigidas hacia esta región de energía más baja, lo que probablemente se deba a una barrera de energía más alta para esta transición, como se muestra en la Fig. 3.2 (b) (0.04 eV para la transición de S a SS en comparación con 0.2 eV para la transición de SC a SS).

Finalmente, el conjunto de transiciones más complejo se obtuvo para las transiciones que comienzan desde los sitios T Figs. 3.13 (d). Por un lado, el valor de PT más alto corresponde a una transición que se dirige hacia los dos sitios T vecinos más cercanos (31 %), lo que es significativamente mayor que el valor de PT correspondiente hacia el sitio SS (20.5 %). Curiosamente, las transiciones de T a sitios T son más frecuentes que a sitios S (31 frente a 15 %, respectivamente), a pesar de que este último tiene una energía más baja (0.13 frente a 0.14 eV, respectivamente). Además, a diferencia de las transiciones desde otros sitios, las transiciones desde los sitios T a los sitios NN siguientes no son insignificantes. Notablemente, el PT a los sitios SS del segundo NN (14.7 %, indicado con líneas discontinuas con los números 8 y 9, es similar a los sitios S del primer NN (15 %).

Es interesante estimar qué fracción de transiciones ocurre en la fila de átomos de Pt de tipo *S*, es decir, a lo largo de la trayectoria $SS \rightarrow S \rightarrow SS$, denominada $F^{SS \rightarrow S \rightarrow SS}$, en comparación con la fracción de transiciones que ocurre en la fila de átomos de Pt de tipo *T*, es decir, a lo largo de la trayectoria $T \rightarrow T$ ($F^{T \rightarrow T}$). Esta última se puede estimar utilizando el POT^T de la siguiente manera: $F^{T \rightarrow T} = POT^T P_2^T \approx 0.061 \cdot 0.31/2 \approx 0.0095$. La primera involucra dos transiciones consecutivas y se puede estimar utilizando POT^{SS} y POT^S de la siguiente manera: $F^{SS \rightarrow S \rightarrow SS} = POT^{SS} P_1^{SS} P_1^S \approx 0.382 \cdot 0.781/2 \cdot 0.831/2 \approx 0.062$. Por lo tanto, aunque la energía de activación para la transición $T \rightarrow T$ (0.14 eV) es 0.04 eV menor que la energía de activación para la difusión $SS \rightarrow S$ (0.18 eV), la fracción de transiciones obtenida de MD, a lo largo de la fila de átomos de Pt de tipo *S* ($F^{SS \rightarrow S \rightarrow SS}$) ocurre ~ 6.5 veces más frecuentemente que a lo largo de los átomos de Pt de tipo *T* ($F^{T \rightarrow T}$). Esto demuestra que, a pesar de que el tiempo de ocupación de T es ~ 6.3 veces menor que el sitio SS, el salto de terraza a terraza sigue siendo no insignificante, ya que

ocurrió solo ~ 6.5 veces menos que el salto de escalón a escalón.

3.3.7.1 Parametrización del modelo kMC

En los estudios de difusión superficial, un modelo kMC se define típicamente por una red de sitios de adsorción, permitiendo que el adsorbato se mueva entre ubicaciones predefinidas. Se supone que un adsorbato inicialmente en el sitio j salta a uno de sus N_j sitios vecinos con una constante de velocidad:

$$k^{j \rightarrow i} = k_0^{j \rightarrow i} \cdot \exp \left[-\frac{E_b^{j \rightarrow i}}{k_B T} \right] \quad (3.12)$$

siendo $E_b^{j \rightarrow i}$ la barrera de energía para la difusión desde el sitio j al i .

Implementamos un algoritmo kMC libre de rechazo (rfkMC) cuyo diagrama de flujo operativo se muestra en la Fig. 3.14.

Comenzando con el adsorbato en el j -ésimo mínimo local, el algoritmo determina el siguiente sitio de adsorción i basándose en las constantes de velocidad $k^{j \rightarrow i}$ para las N_j posibles transiciones y un número aleatorio $\rho_1 \in (0, 1]$ uniformemente distribuido. La selección del siguiente sitio se realiza calculando las sumas acumuladas $C^{j \rightarrow i} = \sum_{l=1}^i k^{j \rightarrow l} / \sum_{l=1}^{N_j} k^{j \rightarrow l}$ para $i = \{1, \dots, N_j\}$. El adsorbato salta al sitio i para el cual $C^{j \rightarrow i-1} < \rho_1 < C^{j \rightarrow i}$. Luego, el tiempo se incrementa en

$$\Delta t = \frac{\ln(\rho_2)}{\sum_{l=1}^{N_j} k^{j \rightarrow l}}, \quad (3.13)$$

siendo ρ_2 otro número aleatorio uniformemente distribuido $\rho_2 \in (0, 1]$. Luego, el nuevo sitio se reemplaza de i a j y el algoritmo se repite hasta que el tiempo total de simulación t alcance o exceda el tiempo máximo permitido, t_{max} .

En el caso de difusión de adsorbatos con varios sitios de adsorción no equivalentes, como en el caso de H/Pt(211), la elección de: i) la red de sitios y las trayectorias a través de las cuales el adsorbato puede saltar de cada sitio a los demás, y ii) los cálculos de las barreras de energía $E_b^{j \rightarrow i}$ y los factores pre-exponenciales $k_0^{j \rightarrow i}$ no son triviales.

Para abordar estos problemas, utilizamos el (x,y)-opt-DFT-PES de la Fig. 3.2 (a) y los resultados de la simulación MD-ANN-PES para identificar la red de sitios y las trayectorias. También utilizamos el ANN-PES para verificar que los estados de transición son puntos de silla y el método clásico de la teoría de estado de transición armónica (hTST) para calcular las constantes de velocidad. Para ello, las frecuencias vibracionales de los modos normales para los estados de adsorción y los TS se calcularon resolviendo numéricamente la matriz Hessiana que tiene en cuenta los tres grados de libertad del átomo de H.

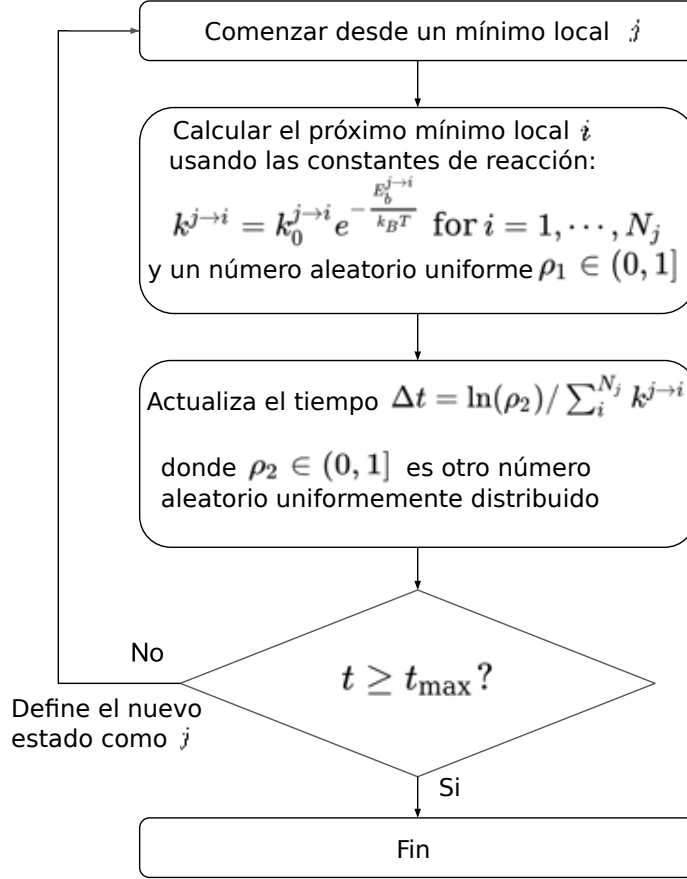


Figure 3.14: Flowchart del algoritmo kMC libre de rechazo.

Para definir el modelo kMC, utilizamos las energías de activación DFT para la difusión de H y los factores preexponenciales.

Los factores preexponenciales se obtienen bajo la Teoría del Estado de Transición Armónica (hTST, por sus siglas en inglés) utilizando la relación de Vineyard como[198, 199]

$$\text{k0-hTST} = \frac{\sum_i^{3N} \nu_i^{\text{min.site}}}{\sum_i^{3N-1} \nu_i^{\text{saddle.point}}} , \quad (3.14)$$

donde $\nu_i^{\text{min.site}}$ y $\nu_i^{\text{saddle.point}}$ son las frecuencias del mínimo local y del punto de silla correspondientes. Los factores preexponenciales k0-hTST obtenidos utilizando las frecuencias de la Tabla 3.5 se muestran en la Tabla 3.8.

Table 3.8: Factores preexponenciales k_0 obtenidos dentro de hTST para los caminos de difusión de H. Los valores numéricos deben multiplicarse por $\times 10^{13}\text{s}^{-1}$. Superíndice (a): estos valores se multiplicaron por 2 para dar cuenta de los dos caminos simétricos (curvado hacia arriba y curvado hacia abajo) para las transiciones $T \rightarrow SS$ y $SS \rightarrow T$.

Factor preexponencial k0-hTST	DFT-PES (10^{13}s^{-1})	ANN-PES (10^{13}s^{-1})
SS $\rightarrow$ TS1 $\rightarrow$ S	2.26	1.81
SS $\rightarrow$ TS3 $\rightarrow$ SC	2.05	1.85
SS $\rightarrow$ TS5 $\rightarrow$ T	5.56 ^(a)	5.94 ^(a)
S $\rightarrow$ TS1 $\rightarrow$ SS	0.98	0.91
S $\rightarrow$ TS4 $\rightarrow$ SC	0.94	1.1
S $\rightarrow$ TS5 $\rightarrow$ T	1.2	1.5
SC $\rightarrow$ TS3 $\rightarrow$ SS	2.28	2.32
SC $\rightarrow$ TS4 $\rightarrow$ S	2.41	2.73
SC $\rightarrow$ TS2 $\rightarrow$ T	3.08	2.71
T $\rightarrow$ TS5 $\rightarrow$ SS	3.58 ^(a)	5.17 ^(a)
T $\rightarrow$ TS5 $\rightarrow$ S	1.79	2.59
T $\rightarrow$ TS2 $\rightarrow$ SC	1.79	1.88
T $\rightarrow$ TS6 $\rightarrow$ T	1.80	2.22

Es importante destacar que dos caminos ($T \rightarrow S$ y $T \rightarrow SS$) pasan por TS5. Al utilizar hTST para calcular los factores preexponenciales, no está claro cómo dividir el flujo entre estos caminos $T \rightarrow S$ y $T \rightarrow SS$. Al utilizar los factores preexponenciales de la Tabla 3.8, estamos suponiendo que hay dos TS5 para el camino de transición $T \rightarrow SS$ curvado hacia arriba y otros dos para el camino de transición $T \rightarrow SS$ curvado hacia abajo. Para resolver esta ambigüedad, utilizamos los resultados de las simulaciones MD para obtener la distribución del flujo para cada camino. Obtuvimos una razón de 0.5775 para la transición $T \rightarrow SS$ curvada hacia abajo, y 0.4225 para la transición $T \rightarrow S$ sureste, análogamente para el camino curvado hacia arriba, como se discute en la Sec. 3.3.8. Luego, los factores preexponenciales en la Tabla 3.8 se escalaron y modificaron utilizando estos valores, con los resultados que se muestran en la Tabla 3.9.

Para completar, mostramos los $D_{x,y}^0$ y $E_{x,y}$ obtenidos después de ajustar las simulaciones de los modelos kMC utilizando los cuatro conjuntos de factores preexponenciales definidos en las Tablas 3.8 y 3.9. Las discrepancias son bajas, lo que demuestra que estas correcciones y discrepancias entre DFT-PES y ANN-PES son menores para el proceso global de difusión de H.

Table 3.9: Factores preexponenciales k_0 obtenidos dentro de hTST para los caminos de difusión de H. Los valores numéricos deben multiplicarse por $\times 10^{13}\text{s}^{-1}$. Superíndice (a): estos valores se multiplicaron por 2 para dar cuenta de los dos caminos simétricos (curvado hacia arriba y curvado hacia abajo) para las transiciones $T \rightarrow SS$ y $SS \rightarrow T$. Los valores en negrita son los únicos modificados respecto de la Tabla 3.8, e incluyen la corrección de los flujos usando los resultados de la MD (ver texto).

Factor preexponencial k0-hTST	DFT-PES (10^{13}s^{-1})	ANN-PES (10^{13}s^{-1})
SS $\rightarrow$ TS1 $\rightarrow$ S	2.26	1.81
SS $\rightarrow$ TS3 $\rightarrow$ SC	2.05	1.85
SS $\rightarrow$ TS5 $\rightarrow$ T	3.21^(a)	3.43^(a)
S $\rightarrow$ TS1 $\rightarrow$ SS	0.98	0.91
S $\rightarrow$ TS4 $\rightarrow$ SC	0.94	1.1
S $\rightarrow$ TS5 $\rightarrow$ T	0.51	0.63
SC $\rightarrow$ TS3 $\rightarrow$ SS	2.28	2.32
SC $\rightarrow$ TS4 $\rightarrow$ S	2.41	2.73
SC $\rightarrow$ TS2 $\rightarrow$ T	3.08	2.71
T $\rightarrow$ TS5 $\rightarrow$ SS	2.07^(a)	2.99^(a)
T $\rightarrow$ TS5 $\rightarrow$ S	0.76	1.09
T $\rightarrow$ TS2 $\rightarrow$ SC	1.79	1.88
T $\rightarrow$ TS6 $\rightarrow$ T	1.80	2.22

Table 3.10: Factores preexponenciales ($D_{x,y}^0$) y energías de activación ($E_{x,y}$) para diferentes modelos kMC, obtenidos ajustando una expresión de Arrhenius a los coeficientes de difusión calculados a partir de simulaciones kMC a diferentes temperaturas. El modelo utilizado para los resultados kMC es el modelo 2).

Modelo kMC	D_x^0 ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	E_x (eV)	D_y^0 ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	E_y (eV)
1) Uso de factores preexponenciales de la Tabla 3.8 con DFT-PES	698.8	0.374	94.9	0.181
2) Uso de factores preexponenciales de la Tabla 3.9 con DFT-PES	620.3	0.372	86.4	0.178
3) Uso de factores preexponenciales de la Tabla 3.8 con ANN-PES	671.6	0.340	93.4	0.187
4) Uso de factores preexponenciales de la Tabla 3.9 con ANN-PES	614.5	0.378	82.5	0.183

3.3.8 Curvas de Arrhenius a partir del modelo kMC

Basado en el análisis de los cálculos de MD presentados en la Sec. 3.3.6, y para mantener el modelo kMC lo más simple posible, hemos considerado un modelo kMC para poder estudiar los coeficientes de difusión de H paralelos y perpendiculares a los escalones de Pt(211) a temperaturas por debajo de la desorción de H₂, donde las simulaciones MD-ANN-PES largas serían demasiado costosas. Para este fin, hemos definido una red que consta de cuatro tipos de sitios correspondientes a los mínimos locales del PES: SS, S, SC y T, y solo las transiciones representadas por líneas continuas en la Fig. 3.13 (e-h).

Por lo tanto, hemos incluido transiciones entre sitios donde los sitios de *destino* son primeros vecinos más cercanos (NN) del sitio *inicial*: SS→S, SS→SC, SS→T, S→SS, S→SC, S→T, SC→SS, SC→S, SC→T, T→SS, T→T, T→SC, y T→S.

En este modelo, estamos descuidando las transiciones desde sitios T a sitios SS que son segundos vecinos. Aunque el valor de PT para estas transiciones no es insignificante [es decir, 14.7 % según la Fig. 3.13 (d)]. Como validación de este criterio, la Sec. 3.3.9 muestra los resultados de un modelo kMC mejorado que incluye estas transiciones de segundo vecino. Este modelo mejorado tuvo solo un efecto menor en las propiedades generales de difusión.

Las transiciones consideradas se muestran con líneas sólidas en la Fig. 3.13 (e-f), y las trayectorias de difusión para cada transición se pueden observar en la Fig. 3.2 (b) y (c). Los factores pre-exponenciales utilizados en los modelos kMC son los valores DFT-PES de la Tabla 3.9.

Es importante destacar que dos trayectorias (T→S y T→SS) pasan a través de TS5. Al usar hTST para calcular los factores pre-exponenciales, no está claro cómo dividir el flujo entre estas trayectorias T→S y T→SS. Para resolver esta ambigüedad, utilizamos los resultados de las simulaciones de MD. Según la Fig. 3.13(d), la razón de probabilidad para la transición T→SS curvada hacia arriba se puede calcular como: $(0.5 P_1^T)/(0.5 P_1^T + P_6^T) \approx 0.5775$, y para la transición T→S del noreste [trayectoria 6 en la Fig. 3.13(d)] como $(P_6^T)/(0.5 P_1^T + P_6^T) \approx 0.4225$, considerando que $P_6^T = P_7^T$ por simetría. Análogamente, obtuvimos una razón de 0.5775 para la transición T→SS curvada hacia abajo, y 0.4225 para la transición T→S del sureste (trayectoria 7). Utilizamos estas razones obtenidas de MD para separar el flujo total que atraviesa TS5, por lo que escalamos los factores pre-exponenciales obtenidos de hTST con la razón de flujo correspondiente de acuerdo con las simulaciones de MD (Sec. 3.3.7.1). Los detalles de POT y PT obtenidos del modelo kMC se muestran en la Sec. 3.3.9.

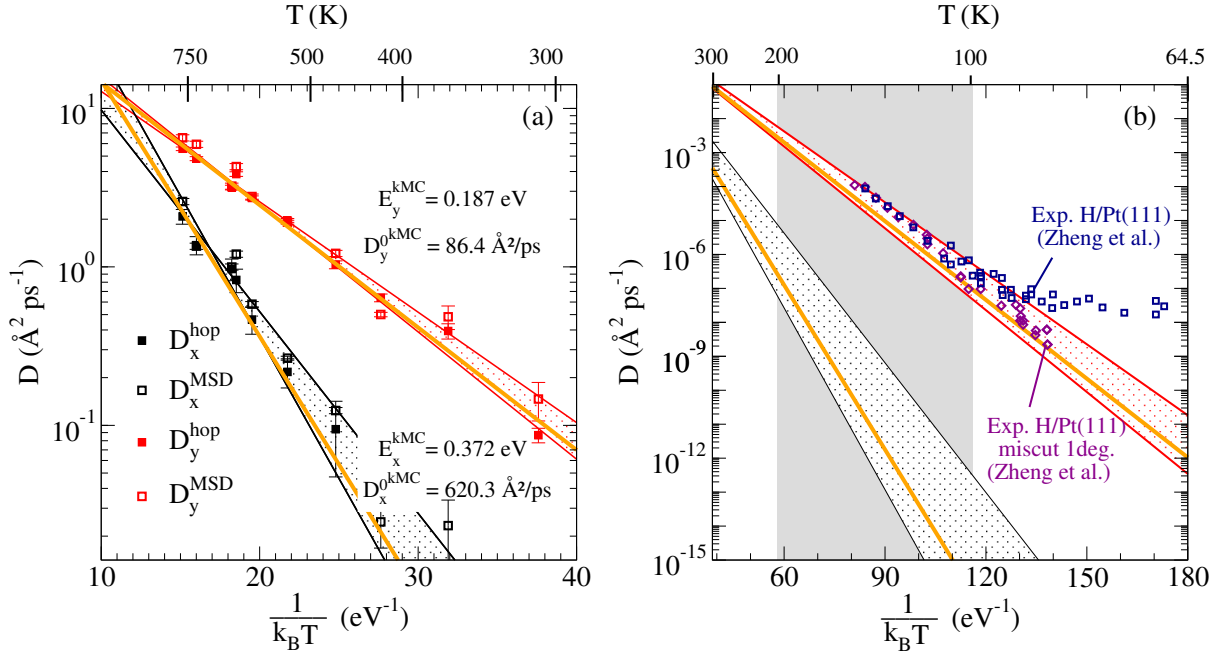


Figure 3.15: Los coeficientes de difusión obtenidos de simulaciones kMC-hTST se comparan con los resultados de MD-ANN-PES a lo largo de las direcciones x e y . Las líneas sólidas anaranjadas corresponden a los resultados de kMC-hTST obtenidos con factores pre-exponenciales calculados a partir de hTST, donde algunos de ellos se reescalan a partir de los resultados de MD.

La Figura 3.15 muestra los coeficientes de difusión obtenidos de simulaciones kMC-hTST, en comparación con los resultados de MD-ANN-PES. La concordancia entre las simulaciones de kMC y MD es excelente para el rango de temperatura de 300 a 750 K. Las energías de activación y los factores pre-exponenciales obtenidos del modelo kMC son: $E_x^{\text{kMC}}=0.372$ eV, $E_y^{\text{kMC}}=0.187$ eV, $D_x^0 \text{kMC}=620.3$ Å/ps, y $D_y^0=86.4$ Å/ps.

Con todas estas verificaciones, estamos convencidos de que las predicciones del modelo kMC son buenas, y confiaremos en este modelo para predecir valores más precisos en el rango de temperatura de medición experimental. En la región de difusión clásica (área sombreada gris), nuestro modelo kMC predice coeficientes de difusión que van desde 10^4 hasta 10^8 para temperaturas de 200 a 100 K, respectivamente.

3.3.9 MD-ANN-PES vs kMC: análisis detallado

En esta sección, presentamos el análisis detallado de las probabilidades de transición a partir de simulaciones MD-ANN-PES y kMC. La Tabla 3.11 muestra las probabilidades de salto entre mínimos locales a diferentes temperaturas, con las filas sombreadas en gris correspondientes a la clasificación detallada de las transiciones ‘Otros’ de la Fig. 3.13. A medida que la temperatura aumenta, los resultados convergen debido a un mayor número de saltos.

La Tabla 3.12 presenta las probabilidades de transición correspondientes obtenidas de

Table 3.11: Porcentaje de probabilidades de transición entre mínimos locales para simulaciones MD-ANN-PES. Direcciones: norte (N) (a lo largo de $+y$), sur (S), este (E) (a lo largo de $+x$), y oeste (W). Los superíndices identifican sitios vecinos más cercanos (NN) de primero o segundo orden. Las filas resaltadas en gris corresponden a 'Otros' del manuscrito principal.

Transición entre	Temperatura de superficie (K)									
	308.7	363.8	419.8	468.0	533.42	594.6	626.4	636.2	724.9	766.8
$SS \rightarrow S_{N/S}$	99.2	94.5	95.4	92.2	89	87.9	83.5	81.9	77.7	78.1
$SS \rightarrow SC_{NE/SE}$	0	1.6	2.7	3.2	5.6	7.4	9.3	10.5	13.6	13.6
$SS \rightarrow T_W$	0.8	3.9	1.4	3.2	3.2	2.9	4.9	4.6	5.4	5.1
$SS \rightarrow T_{NW/SW}^{2ndNN}$	0	0	0	0.5	1.5	1.2	1.6	1.6	1.9	1.9
$SS \rightarrow T_{NW/SW}^{>2ndNN}$	0	0	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.4	0.1
$SS \rightarrow SC_{NW/SW}^{>2ndNN}$	0	0	0.2	0	0.1	0.1	0	0.3	0.2	0.6
$SS \rightarrow SS_{N/S}^{2ndNN}$	0	0	0	0	0.1	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2
$SS \rightarrow S_{N/S}^{3rdNN}$	0	0	0.1	0.7	0.3	0.3	0.3	0.5	0.6	0.4
$S \rightarrow SS_{N/S}$	96.9	98.4	96.7	89.9	91.7	91.5	90.5	87.6	86.7	83.1
$S \rightarrow SC_E$	0.8	1.6	1.4	5.4	4	3.4	4.9	5.1	5.9	8.4
$S \rightarrow T_{NW/SW}$	0	0	0.9	2	2.5	2.7	2.5	4.1	3.5	4.5
$S \rightarrow S_{N/S}^{2ndNN}$	2.3	0	0.7	1.5	1.3	1.7	1.5	2.4	2.2	2.2
$S \rightarrow T_{NE/SE}^{2ndNN}$	0	0	0.2	0	0.1	0.1	0.1	0.3	0.3	0.7
$S \rightarrow SS_{N/S}^{>2ndNN}$	0	0	0.1	1	0.2	0.3	0.3	0.3	1.1	0.8
$S \rightarrow SC_W^{2ndNN}$	0	0	0	0	0.1	0	0.1	0.1	0.2	0.2
$S \rightarrow SC_{NW/SW}^{>2ndNN}$	0	0	0	0.2	0.1	0.3	0.1	0.1	0.1	0.1
$SC \rightarrow SS_{NW/SW}$	100	80	73.7	46.5	55.9	56.2	48.8	48.8	49	49.7
$SC \rightarrow S_W$	0	20	26.3	39.5	33.5	28.1	29.7	35.3	29.3	27.1
$SC \rightarrow T_{NE/SE}$	0	0	0	7	6.8	8.2	14	10.9	14.8	15.6
$SC \rightarrow SS_{NE/SE}^{>2ndNN}$	0	0	0	0	0.8	1.3	1	1.5	2.4	1.9
$SC \rightarrow T_{NE/SE}^{2ndNN}$	0	0	0	4.7	1.2	2.7	4.1	1	1.7	2.3
$SC \rightarrow SC_{N/S}^{1stNN}$	0	0	0	2.3	0	1.4	1.8	1.5	1.4	1.8
$SC \rightarrow SS_{NE/SE}^{2ndNN}$	0	0	0	0	1.2	1.4	0.6	0	1.4	0.8
$SC \rightarrow S_{E/NE/SE}^{2ndNN}$	0	0	0	0	0.6	0.7	0	1	0	0.8
$T \rightarrow SS_E$	100	42.8	46.7	27.9	28.7	28.9	22.5	22	27.9	20.5
$T \rightarrow T_{N/S}$	0	28.6	20	23.1	21.9	27	29.1	29.1	30	31
$T \rightarrow SC_{NW/SW}$	0	0	0	7.7	7.6	9.9	15.5	12.1	11.3	13.3
$T \rightarrow S_{NE/SE}$	0	14.3	13.3	23.3	25.5	14.9	12.9	19.9	13.8	15
$T \rightarrow SS_{NE/SE}^{2ndNN}$	0	14.3	20	12.8	13.4	13.3	14.7	13.4	10.6	14.7
$T \rightarrow S_{NE/SE}^{>2ndNN}$	0	0	0	0	1.6	3	3.6	1.6	1.8	2.9
$T \rightarrow T_{N/S}^{>2ndNN}$	0	0	0	2.6	0.7	3	0.6	0.8	2.8	1.5
$T \rightarrow SC_{NW/SW}^{>2ndNN}$	0	0	0	2.6	0.6	0	1.1	1.1	1.8	1.1

simulaciones kMC a las mismas temperaturas que las simulaciones MD. Esto permite una comparación directa entre los dos métodos. Se puede observar que el modelo kMC captura cuantitativamente todos los eventos de transición observados en los datos MD-ANN-PES, destacando la consistencia y fiabilidad del enfoque kMC en el modelado de la dinámica de difusión.

Table 3.12: Porcentaje de probabilidades de transición entre mínimos locales para simulaciones kMC. El auto-salto está excluido. Direcciones: norte (N) (a lo largo de $+y$), sur (S), este (E) (a lo largo de $+x$), y oeste (W). Los superíndices identifican sitios vecinos más cercanos (NN) de primero o segundo orden. Los valores sombreados en gris corresponden a la clasificación detallada de ‘Otros’ de la Fig. 3.13.

Transición entre	Temperatura de superficie (K)									
	308.7	363.8	419.8	468.0	533.4	594.6	626.4	636.2	724.9	766.8
SS $\rightarrow$ S _{N/S}	99.4	98.8	97.6	96.6	94.7	92.7	91.6	91.2	88.1	86.6
SS $\rightarrow$ SC _{NE/SE}	0.2	0.4	0.8	1.3	2.1	3.0	3.6	3.7	5.3	6.0
SS $\rightarrow$ T _W	0.4	0.8	1.5	2.1	3.2	4.3	4.9	5.0	6.7	7.4
S $\rightarrow$ SS _{N/S}	99.6	99.2	98.5	97.7	96.5	95.1	94.4	94.2	92.0	91.0
S $\rightarrow$ SC _E	0.1	0.2	0.4	0.7	1.1	1.7	1.9	2.0	2.9	3.3
S $\rightarrow$ T _{NW/SW}	0.3	0.6	1.1	1.6	2.4	3.2	3.7	3.8	5.1	5.7
SC $\rightarrow$ SS _{NW/SW}	59.6	57.9	55.7	54.4	52.7	51.3	50.7	50.5	48.8	48.1
SC $\rightarrow$ S _W	31.8	30.5	29.6	28.8	27.9	27.1	26.8	26.7	25.9	25.5
SC $\rightarrow$ T _{NE/SE}	8.6	11.6	14.8	16.8	19.4	21.6	22.5	22.8	25.3	26.4
T $\rightarrow$ SS _E	28.4	28.1	27.6	27.5	26.9	26.5	26.4	26.3	25.8	25.5
T $\rightarrow$ T _{N/S}	49.4	48.8	48.2	47.6	46.9	46.2	45.8	45.7	44.8	44.5
T $\rightarrow$ SC _{NW/SW}	1.6	2.8	4.0	5.0	6.6	7.9	8.6	8.8	10.6	11.3
T $\rightarrow$ S _{NE/SE}	20.6	20.4	20.1	19.8	19.6	19.3	19.2	19.2	18.8	18.7

Los Porcentajes de Tiempo de Ocupación (POTs) para cada mínimo local, obtenidos de nuestras simulaciones MD y kMC a todas las temperaturas simuladas se muestran en la Figs. 3.16 (a) y (b), respectivamente. La Fig. 3.16 (a) es la misma que la Fig. 3.12, repetida aquí para facilitar la comparación.

Hay una tendencia decreciente para el sitio SS y una tendencia creciente para otros sitios con la temperatura en ambos resultados MD y kMC. Los POTs para los sitios SS y S en las simulaciones kMC son significativamente mayores que los de los resultados MD, lo que indica que la Región Inter-Sitio (ISR) puede corresponder a regiones cercanas a los sitios SS y S. Estos hallazgos muestran que las tendencias generales se mantienen, a pesar de algunas diferencias en los porcentajes de ocupación.

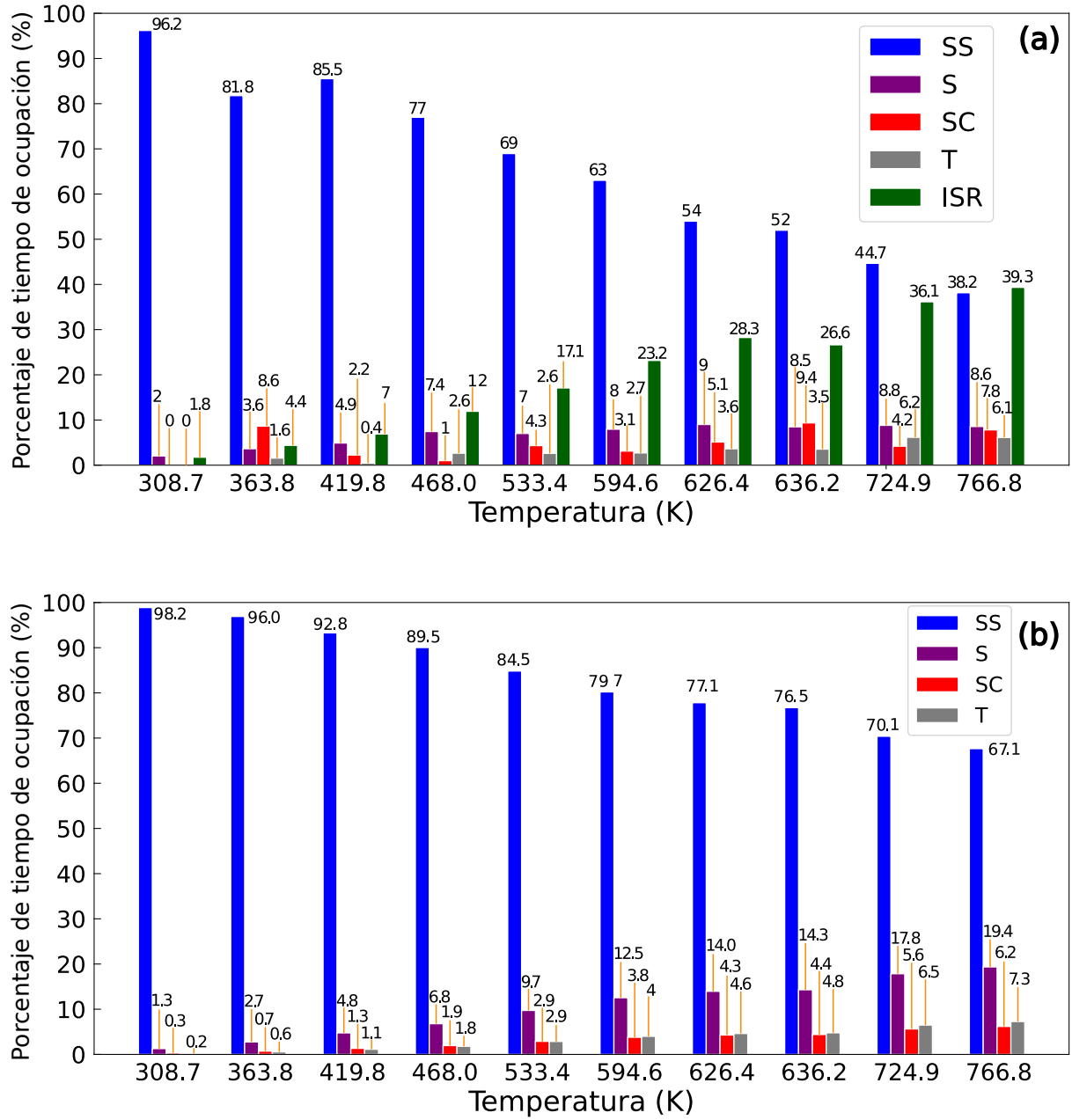


Figure 3.16: Porcentaje de tiempo de ocupación (POT) de mínimos locales (SS, S, SC y T) para cada temperatura. (a) Resultados de la simulación MD-ANN-PES incluyendo la región inter-sitio (ISR), (b) Resultados de la simulación kMC.

Para caracterizar aún más la dinámica de la difusión de H en Pt(211), la Fig. 3.17 analiza las transiciones entre las zonas elípticas que comienzan con algún sitio SS, S, SC y T y terminan en otro. Los paneles (a-d) e (i-l) muestran el Porcentaje de Transiciones (PT) desde cada mínimo local a sitios vecinos a $T = 766.8$ K para los resultados MD-ANN-PES y kMC, respectivamente.

Los paneles intermedios (e-h) ilustran los sitios vecinos considerados en este análisis, donde los números identifican las diferentes caminos de transición. Como se muestra

en la Fig. 3.17 (a), la mayoría de las transiciones desde los sitios SS (78.1%) ocurren paralelamente a los escalones, dirigidas hacia los dos sitios S vecinos más cercanos. Este camino, desde el mínimo global del PES hasta la región alrededor del siguiente sitio de energía más baja, implica superar una barrera de energía modesta de ~ 0.18 eV. Además, $13.6/2 = 6.8\%$ de las transiciones desde los sitios SS se dirigen hacia abajo del escalón hacia un sitio SC vecino, mientras que solo 5.1% conducen a sitios T cercanos. La energía de activación, sin embargo, es menor para la transición $SS \rightarrow T$ en comparación con la transición $SS \rightarrow SC$ [0.31 y 0.35 eV, respectivamente, como se observa en la Fig. 3.2 (c)]. El 3.2% restante de las transiciones se dirigen hacia otros mínimos locales más distantes ('Other'). Por otro lado, los resultados kMC de la Fig. 3.17 (i) muestran un PT mayor para las transiciones $SS \rightarrow S$ (86.6%), y un valor de PT mayor para la transición $SS \rightarrow T$ (7.4%) en comparación con la transición $SS \rightarrow SC$ ($6/2 = 3\%$). El orden de estos PTs es consistente con las energías de activación relativas a partir del sitio SS.

Las transiciones que comienzan desde los sitios S y SC también exhiben dependencia con las energías de activación, con valores de PT que disminuyen a medida que aumenta la energía de activación. Notablemente, tanto para los resultados MD como kMC, las transiciones de $S \rightarrow SS$ dan un valor de PT superior al 80%. En contraste, solo $\sim 50\%$ de las transiciones que comienzan desde los sitios SC se dirigen hacia los sitios SS, lo que se debe probablemente a una barrera de energía más alta para esta transición, como se muestra en la Fig. 3.2 (b) y (j) (0.04 eV para transiciones de $S \rightarrow SS$ en comparación con 0.2 eV para transiciones de $SC \rightarrow SS$).

Se observa una clara diferencia entre los resultados MD y kMC en las Figs. 3.17 (b) y (j).

A partir de las transiciones que comienzan desde el sitio S [Figs. 3.13 (b) y (j)], obtenemos que el valor de PT para $S \rightarrow SC$ en las simulaciones MD (8.4%) es mayor que el de la transición $S \rightarrow T$ ($4.5/2 = 2.25\%$). Sin embargo, los valores correspondientes para las simulaciones kMC son 3.3% y $5.7/2 = 2.85\%$. Por lo tanto, solo los resultados kMC son consistentes con las energías de activación para $S \rightarrow SC$ más altas que para $S \rightarrow T$ [0.35 y 0.31 eV, respectivamente], y los efectos entrópicos pueden ser importantes. El conjunto de transiciones más complejo se obtuvo para las transiciones que comienzan desde los sitios T Figs. 3.13 (d) y (l). Considerando los resultados de la simulación MD, obtuvimos el valor de PT más alto correspondiente a una transición que se dirige hacia los dos sitios T vecinos más cercanos (31%), que es significativamente mayor que el valor de PT correspondiente hacia el sitio SS (20.5%).

Curiosamente, las transiciones $T \rightarrow T$ son más frecuentes que las transiciones $T \rightarrow S$ (31 vs 15%, respectivamente), a pesar de que tanto TS5 como TS6 tienen energías y frecuencias similares. Esta diferencia surge principalmente porque solo hay un camino de transición posible asociada con TS6 (es decir, $T \rightarrow T$), mientras que múltiples caminos pasan por TS5 (es decir, $T \rightarrow SS$, $T \rightarrow S$, y $T \rightarrow SS^{2ndNN}$). Hemos tenido esto en cuenta

al corregir los factores preexponenciales según los resultados MD (Tabla 3.9). Con esta corrección, las simulaciones kMC arrojaron valores de PT similares a los de MD (paneles d y l en la Fig. 3.17), con la excepción de la transición de T a sitios SS que son segundos vecinos, que no se consideraron en el modelo kMC.

Aunque la contribución $T \rightarrow SS^{2ndNN}$ es relativamente alta (es decir, 14.7%), el POT para el sitio T es bajo en comparación con los sitios SS y S, por lo que se espera que el efecto sobre los coeficientes de difusión generales sea bajo.

Como validación de la última oración, hemos generado un modelo kMC que incluye estas transiciones $T \rightarrow SS^{2ndNN}$ (camino 8 y 9 en el panel h). Con este fin, agregamos estas transiciones adicionales y calculamos los factores preexponenciales a partir de los resultados MD con el mismo procedimiento que se discute en la Sec. 3.3.7.1. Después del ajuste de Arrhenius basado en las simulaciones kMC, hemos obtenido los resultados de la Tabla 3.13. Estos valores son similares a los de la Tabla 3.10, por lo que se concluye que estas contribuciones del segundo vecino tienen un efecto despreciable en los procesos de globales de difusión.

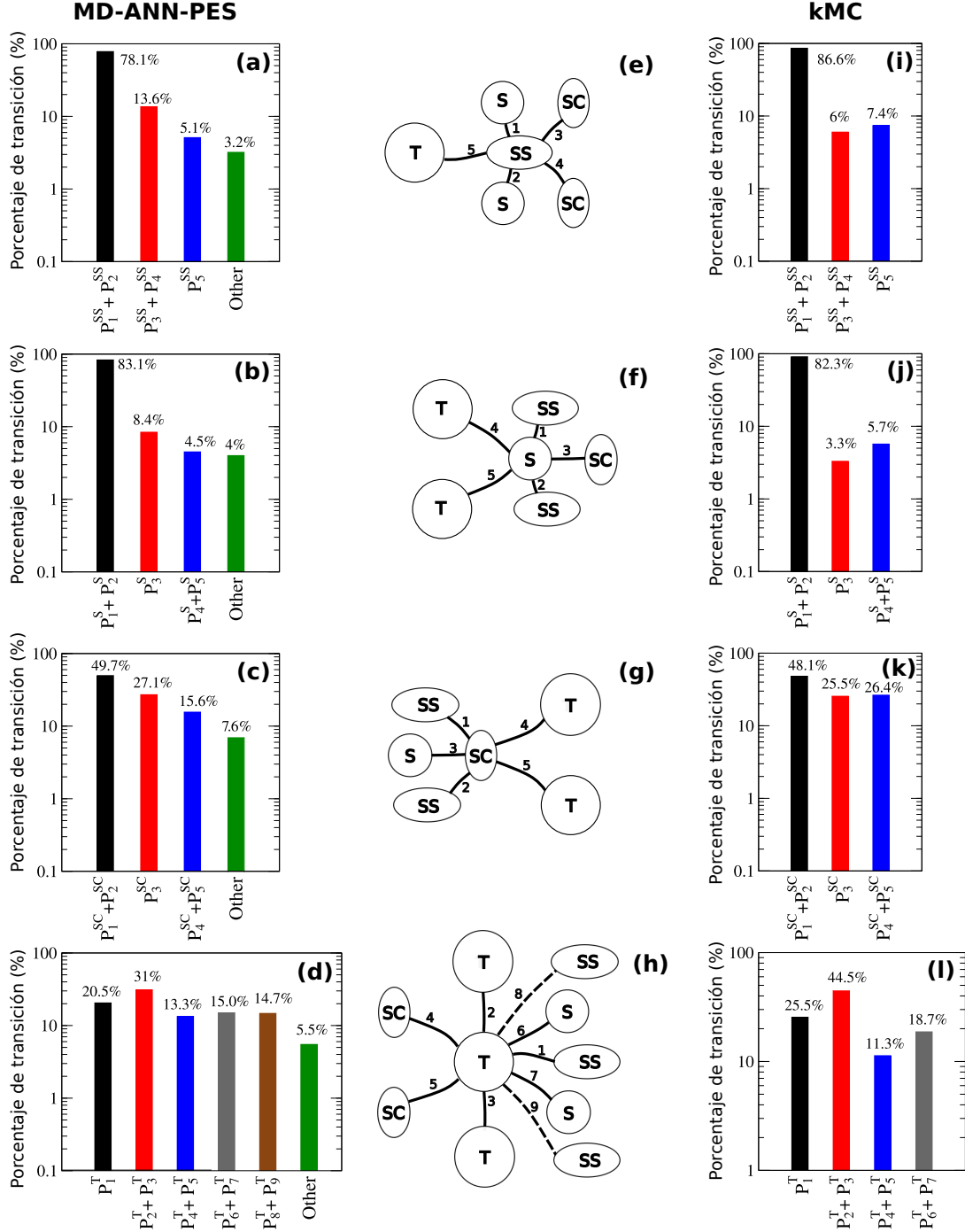


Figure 3.17: Porcentaje de transiciones (PT) entre mínimos locales obtenidos de simulaciones MD (a-d) y simulaciones kMC (i-l) a $T_H = 766.8$ K. Los sitios de partida son: SS en (a) e (i); S en (b) y (j); SC en (c) y (k); y T en (d) y (l). Los sitios finales se muestran en las etiquetas del eje x y los caminos de difusión de (e-f).

Table 3.13: Factores preexponenciales ($D_{x,y}^0$) y energías de activación ($E_{x,y}$) para un modelo kMC que incluye la contribución $T \rightarrow SS^{2ndNN}$ del segundo vecino más cercano, obtenidos ajustando una expresión de Arrhenius a los coeficientes de difusión calculados a partir de simulaciones kMC a diferentes temperaturas.

Modelo kMC	D_x^0 ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	E_x (eV)	D_y^0 ($\text{\AA}^2/\text{ps}$)	E_y (eV)
5) Uso de factores preexponenciales con DFT-PES e incluyendo la contribución $T \rightarrow SS^{2ndNN}$	627.6	0.374	102.3	0.18

Es interesante estimar qué fracción de transiciones ocurre en la fila de átomos de Pt de tipo S (es decir, a lo largo del camino $SS \rightarrow S \rightarrow SS$), denominado $F^{SS \rightarrow S \rightarrow SS}$, en comparación con la fracción de transiciones que ocurre en la fila de átomos de Pt de tipo T (es decir, a lo largo del camino $T \rightarrow T$), denominado $F^{T \rightarrow T}$. Esta última se puede estimar utilizando el POT^T de la siguiente manera: $F^{T \rightarrow T} = POT^T P_2^T \approx 0.061 \cdot 0.31/2 \approx 0.0095$. La primera involucra dos transiciones consecutivas y se puede estimar utilizando POT^{SS} y POT^S de la siguiente manera: $F^{SS \rightarrow S \rightarrow SS} = POT^{SS} P_1^{SS} P_1^S \approx 0.382 \cdot 0.781/2 \cdot 0.831/2 \approx 0.062$. Por lo tanto, aunque la energía de activación para la transición $T \rightarrow T$ (0.14 eV) es 0.04 eV más baja que la energía de activación para la difusión $SS \rightarrow S$ (0.18 eV), la fracción de transiciones obtenida de MD, a lo largo de la fila de átomos de Pt de tipo S ($F^{SS \rightarrow S \rightarrow SS}$) ocurre ~ 6.5 veces más frecuentemente que a lo largo de los átomos de Pt de tipo T ($F^{T \rightarrow T}$).

Utilizando los resultados kMC, obtenemos $F^{SS \rightarrow S \rightarrow SS}(\text{kMC}) \approx 0.671 \cdot 0.866/2 \cdot 0.823/2 \approx 0.12$ y $F^{T \rightarrow T}(\text{kMC}) \approx 0.073 \cdot 0.445/2 \approx 0.0162$. Esto produce una razón de probabilidad de salto de escalón-escalón frente a terraza-terrazza de ~ 7.4 , que es cercana al valor de ~ 6.5 obtenido de los resultados MD. Esto demuestra que este simple modelo kMC captura con éxito las velocidades de difusión relativas a lo largo de las filas a lo largo de las filas de átomos de escalón y terraza.

3.3.10 Coeficientes de difusión MD vs kMC

La Tabla 3.14 muestra los coeficientes de difusión finales para cada temperatura con los enfoques MD-ANN-PES y kMC. Las trayectorias se analizan mediante el método de salto (hopping method) (columnas 3 y 4) y el método MSD (columnas 5 y 6). Además, se muestran los resultados de las simulaciones kMC como comparación (columnas 7 y 8).

Table 3.14: Coeficientes de difusión a lo largo de las direcciones x e y obtenidos de simulaciones MD-ANN-PES y kMC. Las simulaciones MD-ANN-PES se analizan a partir de los enfoques de salto y MSD, y las simulaciones kMC a partir del enfoque de salto.

T (K)	$\frac{1}{K_B T}$ ($\frac{1}{eV}$)	MD-ANN-PES				kMC	
		D_x^{hop} ($\frac{\text{\AA}^2}{ps}$)	D_y^{hop} ($\frac{\text{\AA}^2}{ps}$)	D_x^{MSD} ($\frac{\text{\AA}^2}{ps}$)	D_y^{MSD} ($\frac{\text{\AA}^2}{ps}$)	D_x^{hop} ($\frac{\text{\AA}^2}{ps}$)	D_y^{hop} ($\frac{\text{\AA}^2}{ps}$)
766.8	15.1333	2.080	5.501	2.587	6.526	2.21	5.85
724.9	16.008	1.371	4.776	1.351	5.940	1.65	5.00
636.2	18.2392	0.827	3.798	0.999	3.234	0.76	3.35
626.4	18.5246	0.969	3.121	1.204	4.295	0.69	3.19
594.6	19.5152	0.465	2.694	0.582	2.779	0.49	2.67
533.4	21.7549	0.218	1.958	0.265	1.915	0.32	1.79
468.0	24.7986	0.095	1.032	0.124	1.217	0.069	1.04
419.8	27.643	0.012	0.634	0.025	0.501	0.0236	0.621
363.8	31.8955	0.000	0.359	0.023	0.484	0.00446	0.29
308.7	37.5916	0.000	0.101	0.0002	0.147	0.00046	0.104

3.3.11 Comparación con otros códigos: LAMMPS y ZACROS

En esta sección se comparan los resultados obtenidos con aquellos producidos por otros códigos estándar: LAMMPS, para simulaciones de dinámica molecular (MD), y ZACROS, para el Monte Carlo cinético (kMC). El objetivo es reforzar la validez de los resultados presentados, demostrando que nuestros códigos propietarios ofrecen la misma precisión y consistencia que los códigos de referencia ampliamente utilizados.

3.3.11.1 GSRD vs LAMMPS: resultados MD-ANN-PES usando dos códigos diferentes

En el trabajo hemos utilizado el código de dinámica de reacción gas-superficie (GSRD), que está desarrollado en el grupo de físico-química de Rosario. Éste código fue acoplado con el paquete aenet y se empleó previamente para estudiar la dispersión de O_2 sobre grafito pirolítico altamente orientado (HOPG)[187] y la adsorción de CO en Cu(110)[7]. Utiliza el método Beeman para la integración de las ecuaciones de movimiento[188, 189], y un termostato de Berendsen[72] para las simulaciones NVT.

El termostato de Berendsen no genera un ensamble canónico (i.e., no muestrea la distribución de Boltzmann teórica de forma exacta). Para analizar este tema, hemos realizado ajustes no lineales de las distribuciones de velocidades del átomo de H en cada simulación, calculando así la temperatura *simulada* (Sec. 3.3.4.1). Por tanto, aunque las simulaciones MD-ANN-PES que se parametrizaron con temperaturas del termostato de

300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 y 750 K, se les hace corresponder con las temperaturas simuladas obtenidas de los ajustes: 308.7, 363.8, 419.8, 468.0, 533.4, 594.6, 636.2, 626.4, 724.9 y 766.8 K, respectivamente.

Como enfoque complementario, es recomendable comprobar en qué medida concuerdan cuantitativamente los resultados cuando se emplea un termostato distinto al incorporado en el código GSRD. Con este propósito, usamos el módulo calculador (calculator) que brinda el código aenet para poder realizar simulaciones utilizando el código LAMMPS.

Para las simulaciones en LAMMPS, aplicamos un termostato llamado ‘canonical sampling through velocity rescaling’ (CSVR)[76] y simulamos las temperaturas: 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700 y 750 K, empleando un algoritmo de integración Velocity Verlet.

El termostato CSVR genera configuraciones consistentes con el ensamble canónico y produce una distribución de velocidades Maxwell–Boltzmann exacta para los átomos a los que se le aplica el termostato. En nuestras simulaciones el termostato se aplicó únicamente a los átomos de Pt móviles. El átomo de H que está adsorbido, interactúa con el baño térmico únicamente a través de su acoplamiento con los átomos de Pt a través de la PES. Como resultado, el átomo de H no necesariamente muestrea el ensamble canónico, y su distribución de velocidades puede desviarse de la forma Maxwell–Boltzmann ideal, especialmente si el tiempo de simulación no es suficientemente largo.

Para evaluar este aspecto, calculamos los ajustes Maxwell–Boltzmann para la distribución de velocidades del átomo de H en cada temperatura de entrada, de forma análoga al análisis realizado con GSRD (Sec. 3.3.4.1). Los ajustes resultantes se muestran en la Fig. 3.18, y un resumen de las temperaturas ajustadas del átomo de H se presenta en la Tabla 3.15. Para obtener resultados consistentes entre las simulaciones con GSRD y LAMMPS es necesario comparar los resultados utilizando las temperaturas simuladas que resultan de estos ajustes M-B.

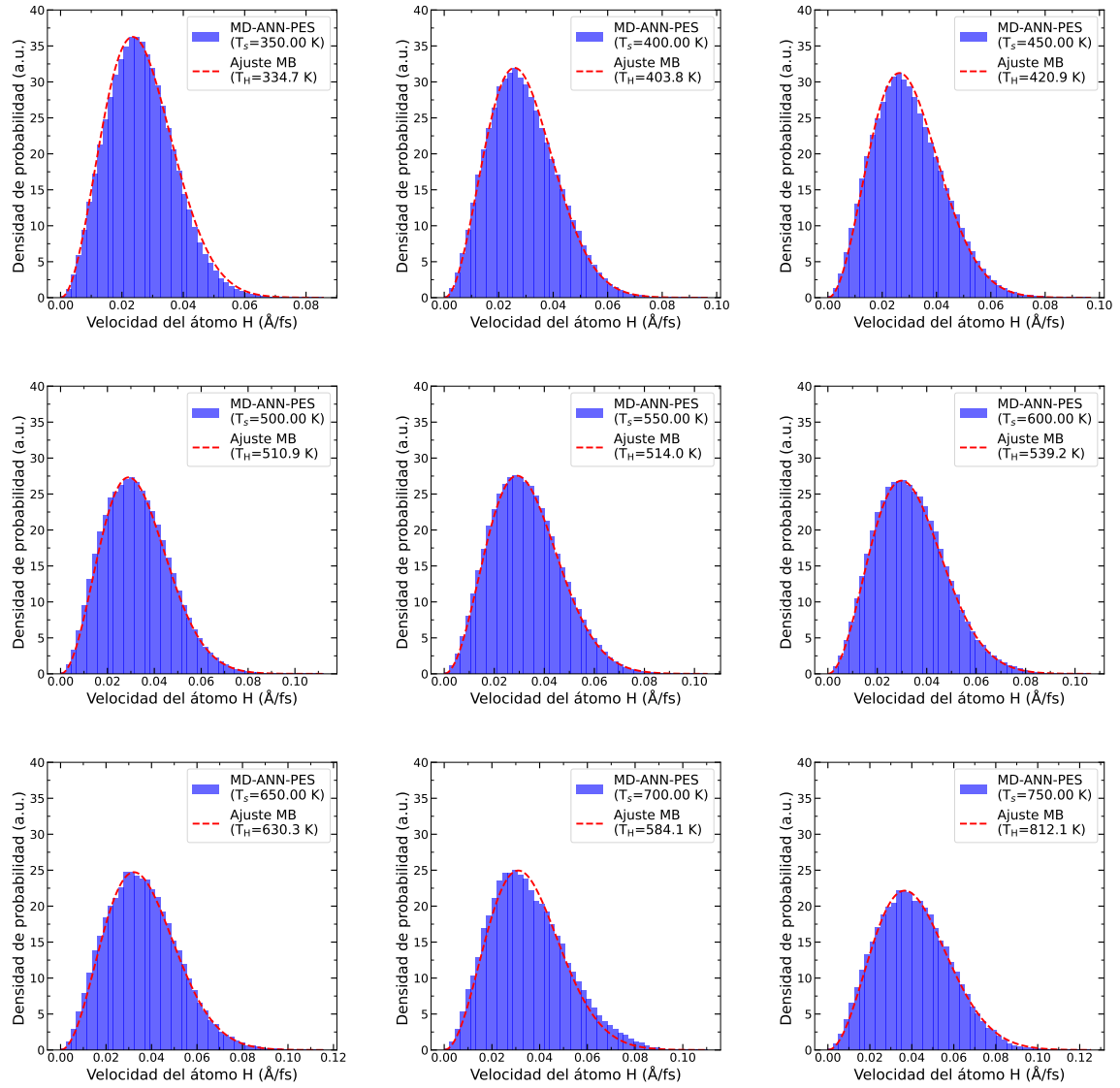


Figure 3.18: Ajustes Maxwell–Boltzmann de las distribuciones de velocidad del átomo de H obtenidas de simulaciones MD-ANN-PES a distintas temperaturas usando LAMMPS. Los histogramas azules (normalizados con área unidad) representan las distribuciones de velocidad simuladas, mientras que las líneas rojas discontinuas corresponden a las curvas Maxwell–Boltzmann ajustadas.

T_{Pt} (K)	t_{max} (ps)	T_{H} (K)
300	1000	311.8
350	1000	334.7
400	1000	403.8
450	1000	420.9
500	1000	510.9
550	1000	514.0
600	950.6	539.2
650	163	630.3
700	101	584.1
750	162	812.1

Table 3.15: Información sobre las simulaciones MD-ANN-PES usando LAMMPS: temperatura de entrada del termostato aplicada a los átomos de Pt (T_{Pt}); tiempo máximo de simulación (t_{max}); y temperatura del adsorbato obtenida a partir del ajuste con la distribución Maxwell–Boltzmann (T_{H}).

De la misma manera a lo analizado en la Sec. 3.3.5, calculamos los coeficientes de difusión tanto por el método de hopping como MSD, a lo largo de las direcciones paralela y perpendicular a los escalones, para cada temperatura. Los resultados se muestran en la Fig. 3.19, que puede compararse directamente con los resultados GSRD de la Fig. 3.11. Como referencia, también incluimos los resultados kMC reportados en la Fig. 3.15, obtenidos usando los prefactores de hTST y corregidos por ‘scaling factors’ extraídos de las simulaciones MD-ANN-PES con GSRD, tal como se detalla en la Sec. 3.3.7.1.

Los coeficientes de difusión obtenidos a partir de las simulaciones con LAMMPS muestran incertidumbres estadísticas ligeramente mayores en comparación con los de GSRD (Fig 3.11). Esta diferencia es esperable, ya que los tiempos máximos de simulación en LAMMPS fueron significativamente más cortos que los empleados en GSRD (ver segunda columna de la Tabla 3.15). En GSRD, las simulaciones alcanzaron varios nanosegundos, permitiendo un muestreo estadístico más rico de eventos de difusión (particularmente importante a temperaturas más bajas, donde hay pocos eventos de saltos).

A pesar de esta observación, las tendencias generales de difusión obtenidas con LAMMPS coinciden de forma excelente con las de GSRD, y las energías de activación y los factores pre-exponenciales obtenidos de los ajustes de Arrhenius permanecen en acuerdo razonable para ambas direcciones. Esta consistencia resalta la robustez de la ANN-PES y respalda los resultados obtenidos con GSRD, al obtener resultados muy similares con ambos códigos.

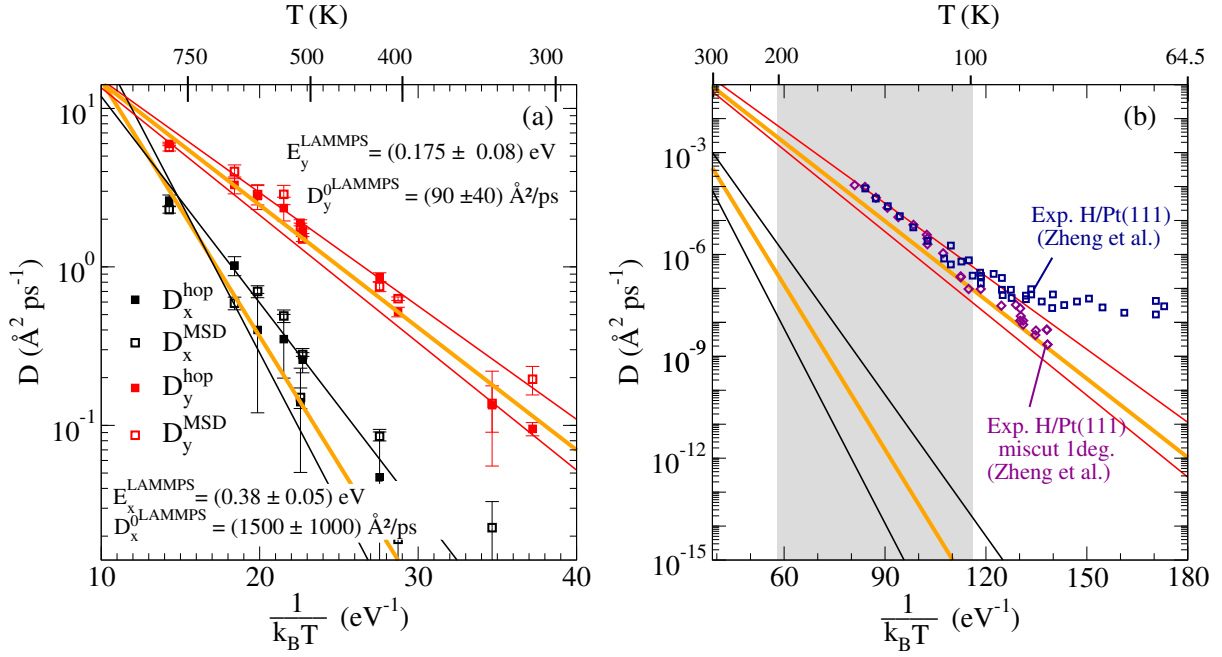


Figure 3.19: Coeficientes de difusión obtenidos a partir de MD-ANN-PES usando LAMMPS, en comparación con simulaciones kMC-hTST de la Fig. 3.15 a lo largo de las direcciones x y y . Las líneas sólidas naranjas corresponden a resultados kMC-hTST obtenidos con factores pre-exponenciales calculados desde hTST, algunos de ellos reescalados a partir de resultados MD-ANN-PES con GSRD. (a) rango de temperatura alta, y (b) rango de temperatura baja.

3.3.11.2 Homemade-kMC vs ZACROS: comparando dos códigos kMC

Zacros es un software ampliamente utilizado para realizar kMC, diseñado específicamente para modelar procesos catalíticos en superficies [200, 201, 202, 203]. Incluye funcionalidades como seguimiento de eventos basado en red de sitios (lattice-based event tracking), manejo de efectos de bloqueo de sitios, interacciones laterales y mecanismos multi-sitio. Dado el amplio uso y reconocimiento del software ZACROS en la comunidad de ciencia de superficies, resulta recomendable comparar y validar con él cualquier implementación propietaria de kMC, como la empleada en la Fig. 3.15.

Con este fin calculamos las simulaciones kMC usando Zacros, empleando los mismos parámetros de entrada que los usados en el código propietario (home-made) de kMC, es decir, incluyendo la geometría de sitios, barreras energéticas y factores pre-exponenciales. Esta comparación sirve como verificación adicional de los resultados kMC, para verificar que sean independientes de la implementación del código.

Los coeficientes de difusión resultantes de Zacros se muestran en la Fig. 3.20, junto con los obtenidos por simulaciones MD usando el código GSRD y los resultados originales kMC-hTST de la Fig. 3.15. Las líneas sólidas naranjas corresponden a resultados kMC-hTST usando factores pre-exponenciales derivados de hTST, y con algunos valores corregidos en base a simulaciones MD-ANN-PES usando GSRD (como se describe en la

Sec. 3.3.7.1).

Los resultados de Zacros se muestran con líneas rojas y negras discontinuas. Como se observa, los coeficientes de difusión obtenidos con Zacros siguen de cerca las tendencias y valores absolutos reportados usando el código homemade kMC, confirmando la consistencia interna de los resultados. Existen pequeñas desviaciones numéricas entre ambas implementaciones (líneas naranjas y líneas de trazos roja y negra), pero permanecen dentro de las incertidumbres esperadas y no afectan significativamente las conclusiones globales. El excelente acuerdo entre ambos códigos respalda adicionalmente la robustez del enfoque de kMC.

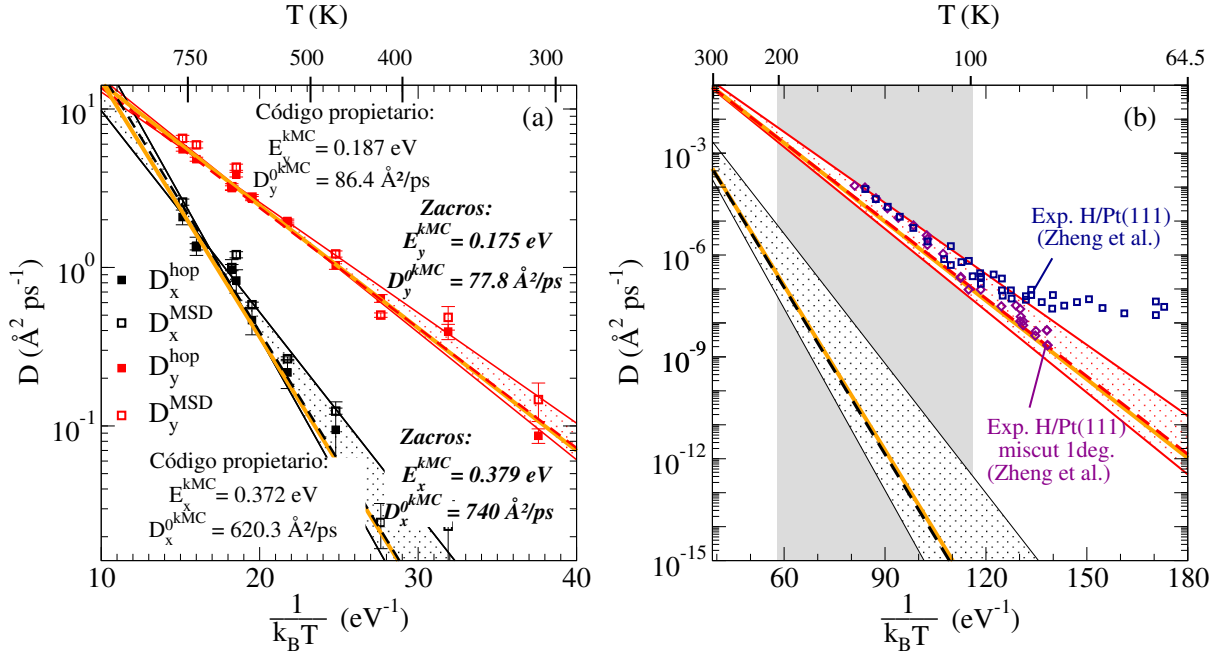


Figure 3.20: Coeficientes de difusión obtenidos a partir de: (i) MD-ANN-PES usando el código GSRD (símbolos negros y rojos); (ii) simulación kMC-hTST usando nuestro código propietario (home-made) (líneas sólidas naranjas); (iii) simulación kMC-hTST usando ZACROS (líneas discontinuas rojas y negras). (a) rango de temperatura alta, y (b) rango de temperatura baja.

3.3.12 Efectos isotópicos y energía de punto cero (ZPE)

En esta sección se analizará el efecto isotópico asociado a la sustitución de H por D en la superficie Pt(211), así como la contribución de la energía de punto cero (zero point energy, ZPE) sobre las propiedades dinámicas y energéticas del sistema. En particular, se evaluará cómo estas correcciones afectan las energías de activación y factores pre-exponenciales obtenidos para la difusión de H a partir de simulaciones MD-ANN-PES y kMC.

3.3.12.1 Efecto isotópico a partir de simulaciones MD

Para evaluar la influencia de la sustitución isotópica en la difusión de H/Pt(211), realizamos simulaciones MD-ANN-PES usando el código GSRD para adsorbatos de Deuterio (D) en lugar de H. La Tabla 3.16 resume las condiciones de simulación para D, incluyendo la temperatura del termostato aplicada al sustrato de Pt (T_{Pt}), el tiempo total de simulación (t_{max}) y la temperatura efectiva ‘simulada’ del adsorbato D (T_{D}) extraída del ajuste Maxwell–Boltzmann de su distribución de energía cinética.

T_{Pt} (K)	t_{max} (ps)	T_{D} (K)
450	2393	441.8
550	1400	534.5
650	1400	639.6
750	1400	767.8

Table 3.16: Información sobre las simulaciones MD-ANN-PES usando GSRD: temperatura del termostato aplicada a los átomos de Pt (T_{Pt}); tiempo máximo de simulación (t_{max}); y temperatura del adsorbato obtenida a partir del ajuste con la distribución Maxwell–Boltzmann para Deuterio (T_{D}).

En la Fig. 3.21 se comparan los coeficientes de difusión obtenidos en las simulaciones MD-ANN-PES para H (símbolos rojos y negros) y D (símbolos azules), junto con los resultados kMC-hTST para H usando factores pre-exponenciales derivados de hTST (líneas naranjas). Los datos para D (símbolos azules, panel izquierdo) siguen la tendencia esperada de menor difusión que debería tener D en comparación con H (debido a la mayor masa del isótopo D respecto de H, lo que reduce la difusión).

En la Ref. [169] se reportó que el hidrógeno difunde aproximadamente el doble de rápido que el deuterio sobre Pt(111), consistente con los valores esperados según la diferencia de masa. En nuestras simulaciones observamos un efecto isotópico similar: el deuterio muestra coeficientes de difusión menores que el hidrógeno. Sin embargo, para establecer una tendencia general con mayor precisión es necesario extender el tiempo de simulación y posiblemente, agregar simulaciones para otras temperaturas. En particular, si extendemos el tiempo de simulación se achicarían las barras de error y permitiría una evaluación más fiable y cuantitativa del efecto isotópico.

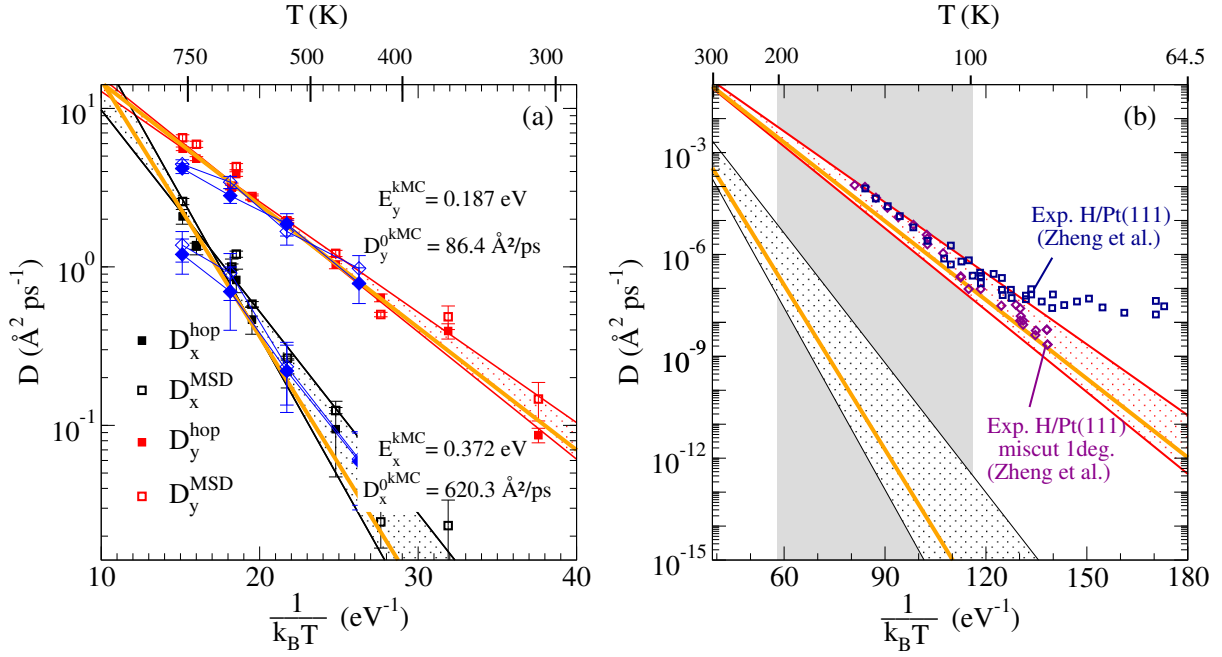


Figure 3.21: Coeficientes de difusión obtenidos a partir de: (i) MD-ANN-PES usando el código GSRD para H (símbolos negro y rojo); (ii) simulación kMC-hTST para H usando nuestro código propietario (home-made) (líneas sólidas naranjas); (iii) MD-ANN-PES usando GSRD para D (símbolos azules en el panel izquierdo). (a) rango de temperatura alta, y (b) rango de temperatura baja.

3.3.12.2 Efecto isotópico a partir de simulaciones kMC

Para las simulaciones kMC, se puede incorporar el efecto isotópico simplemente modificando los factores pre-exponenciales de los ratios de transición. Específicamente, cada frecuencia vibracional fue dividida por $\sqrt{2}$. Este procedimiento refleja la influencia de la masa atómica sobre las frecuencias vibracionales, que a su vez afecta la frecuencia de intentos para los eventos de difusión.

Los coeficientes de difusión resultantes se muestran en la Fig. 3.22. Las líneas punteadas azules corresponden a los resultados kMC-hTST para D, mientras que las líneas sólidas naranjas representan los resultados kMC-hTST para H, ambos obtenidos con nuestro código homemade kMC. Como referencia, también se muestran los resultados basados en MD-ANN-PES para H de la Fig. 3.11 (símbolos negros y rojos). Como se ilustra, la sustitución isotópica produce una reducción sistemática de los coeficientes de difusión, en línea con la teoría cinética de procesos activados.

A lo largo de la dirección y , el factor pre-exponencial se reduce aproximadamente por un factor de 1.4, mientras que a lo largo de la dirección x disminuye cerca de 1.5. Estos valores son coherentes con la escala de masa esperada ($\propto \sqrt{m_D/m_H} \sim \sqrt{2} \sim 1.41$).

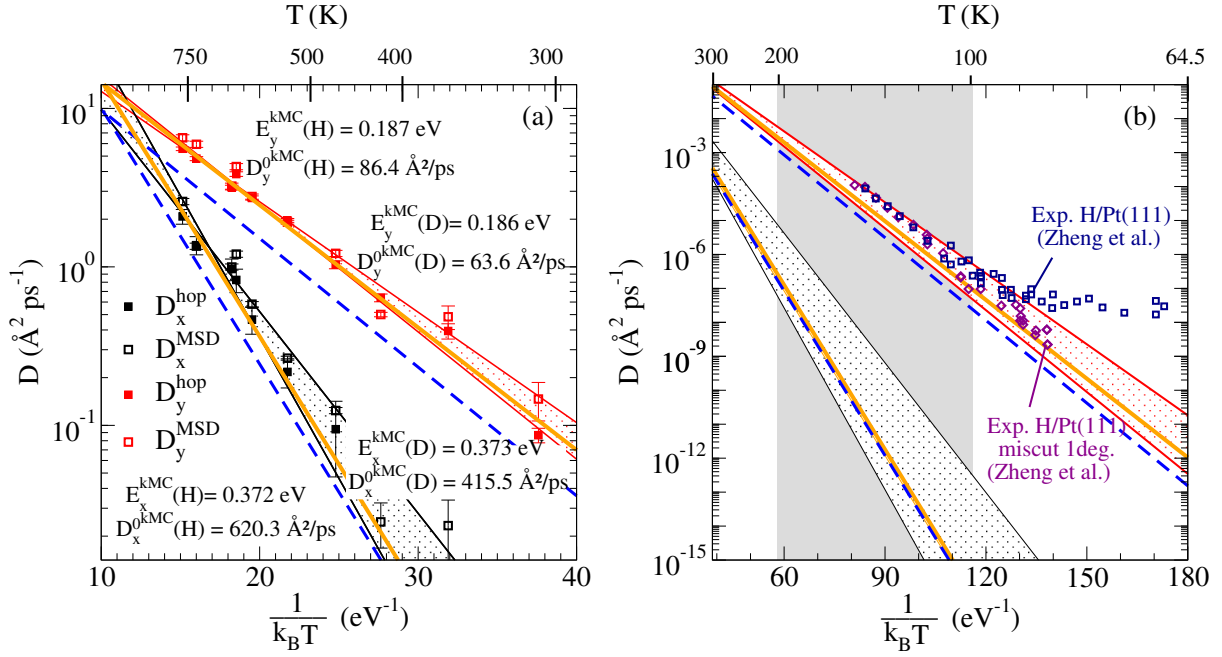


Figure 3.22: Coeficientes de difusión obtenidos a partir de: (i) MD-ANN-PES usando el código GSRD para H (símbolos negros y rojos); (ii) simulación kMC-hTST para H usando nuestro código casero (home-made) (líneas sólidas naranjas); (iii) simulación kMC-hTST para D (líneas de trazos azules). (a) rango de temperatura alta, y (b) rango de temperatura baja.

3.3.12.3 Incorporación de ZPE en las simulaciones kMC

Como verificación adicional basada en nuestras simulaciones kMC, incorporamos los efectos de energía de punto cero (zero point energy, ZPE) en las barreras de difusión. Para ello corregimos las barreras de difusión obtenidas desde hTST incluyendo la ZPE tanto en el estado inicial y como en el estado de transición. Esto significa que, para cada salto de difusión, calculamos la energía de punto cero vibracional en el mínimo local de partida y en el punto silla (estado de transición), y usamos su diferencia para modificar la barrera energética empleada en la simulación kMC.

La Fig. 3.23 muestra los coeficientes de difusión obtenidos mediante estos tres enfoques: (i) dinámica molecular (MD) usando la ANN-PES (puntos negros y rojos); (ii) simulaciones kMC-hTST sin corrección ZPE como se reportó en la Fig. 3.15 (líneas naranjas); (iii) simulaciones kMC-hTST con ZPE incluida (líneas de trazos azules).

Como se observa en la figura, la incorporación de ZPE conduce a coeficientes de difusión mayores. Esto se traduce en ajustes de Arrhenius con barreras y factores pre-exponenciales efectivos más altos, lo que incrementa el número de eventos de difusión con la inclusión de ZPE. Cuantitativamente, el coeficiente de difusión aumenta aproximadamente por un factor 1.4 a lo largo de la dirección y , ~ 1.2 y a lo largo de la dirección x .

Estos resultados indican que la ZPE puede tener un impacto apreciable en la difusión

del hidrógeno, aunque se requiere un análisis más profundo para confirmar su significancia y consistencia bajo diferentes condiciones.

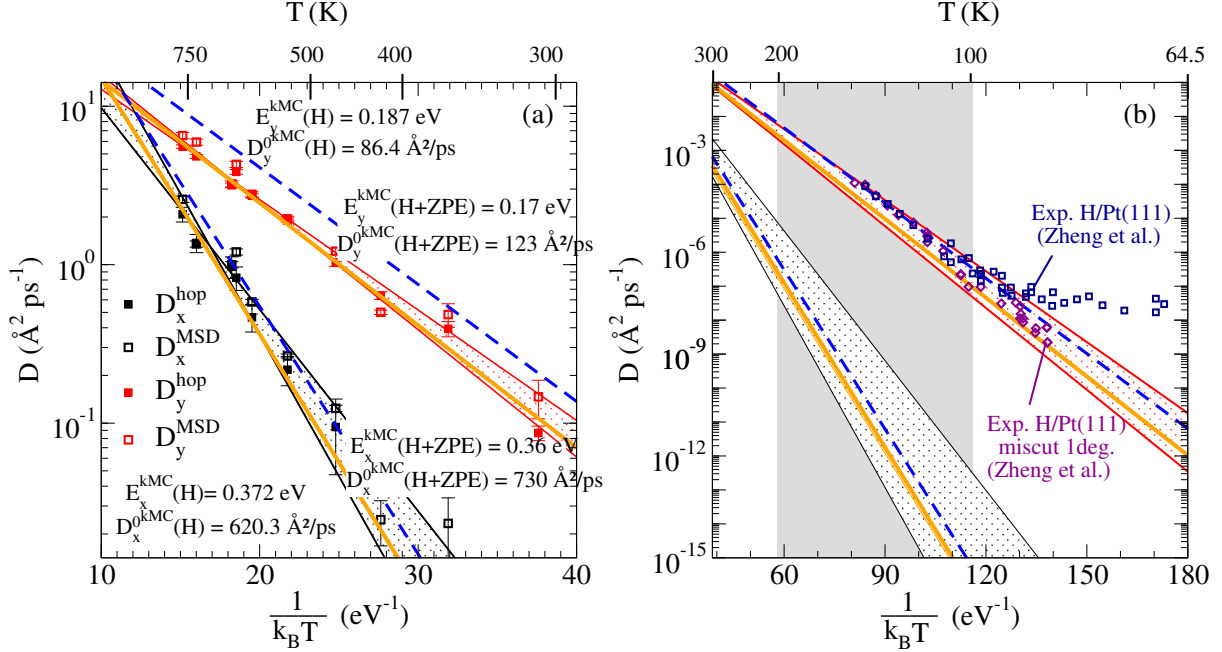


Figure 3.23: Coeficientes de difusión obtenidos a partir de: (i) MD-ANN-PES usando el código GSRD para H (símbolos negros y rojos); (ii) simulación kMC-hTST para H usando nuestro código propietario (home-made) (líneas sólidas naranjas); (iii) simulación kMC-hTST incorporando ZPE (líneas de trazos azules). (a) rango de temperatura alta, y (b) rango de temperatura baja.

3.4 Conclusiones

En este trabajo, investigamos la dinámica de difusión de H atómico sobre la superficie de Pt(211) a baja cobertura superficial utilizando simulaciones tanto de MD como de kMC. Para permitir simulaciones a gran escala, construimos un NN-PES entrenado y validado con datos de DFT. El ANN-PES fue validado a través de valores de RMSE, análisis de mínimos locales y estados de transición, y gráficos de contorno (x,y)-opt-DFT-PES y (x,y)-opt-ANN-PES, asegurando su fiabilidad. Utilizando este ANN-PES, realizamos extensas simulaciones de MD en un rango de temperaturas para extraer coeficientes de difusión a lo largo de las direcciones x e y . Estos coeficientes se calcularon utilizando los enfoques MSD y hopping, arrojando resultados consistentes.

También desarrollamos un modelo kMC simplificado basado en hTST, considerando solo saltos entre mínimos locales a los primeros vecinos más cercanos. Es importante destacar que las simulaciones de MD jugaron un papel clave en la validación de las suposiciones del modelo kMC. Las simulaciones de MD nos permitieron cuantificar la separación de flujo a través de TS5 y nos permitieron evaluar qué propiedades no son

capturadas completamente en el modelo kMC simplificado.

Los coeficientes de difusión obtenidos de las simulaciones kMC mostraron una buena concordancia con los de MD-ANN-PES y capturaron la fuerte anisotropía para la difusión de H paralela y perpendicular a los escalones.

Curiosamente, las transiciones a lo largo de la dirección y ocurrieron a lo largo de las filas de átomos de Pt de tipo S (es decir, $SS \rightarrow S \rightarrow SS$) con una razón ~ 6.5 veces mayor que a lo largo de las filas de átomos de Pt de tipo T (es decir, $T \rightarrow T$) [a pesar de una energía de activación más alta (0.18 eV) para $SS \rightarrow S \rightarrow SS$ en comparación con $T \rightarrow T$ (0.15 eV)].

Los resultados de MD revelan una contribución de las transiciones de segundos vecinos más cercanos desde sitios T a sitios SS (14.7%), que se desprecian en el modelo kMC de primeros vecinos más cercanos. Usando un modelo kMC mejorado que incluye esta contribución, verificamos que tiene solo un efecto marginal en el proceso de difusión general.

Aunque la comparación directa con datos experimentales para Pt(211) está limitada por la ausencia de mediciones de difusión para este sistema, hemos presentado una metodología precisa y útil que aprovecha las simulaciones MD-ANN-PES para desarrollar un modelo kMC, permitiendo una estimación más precisa de los coeficientes de difusión a temperaturas más bajas donde las simulaciones MD-ANN-PES se vuelven computacionalmente prohibitivas.

En conclusión, si bien el modelo kMC proporciona un marco computacionalmente eficiente y físicamente intuitivo para estimar los coeficientes de difusión, las simulaciones MD-ANN-PES son esenciales para revelar mecanismos de difusión no triviales y validar las suposiciones del marco kMC. El análisis de MD permite la identificación de trayectorias de transición no capturadas en el esquema kMC simplificado y cuantifica el impacto de tales omisiones. Estas ideas pueden guiar el desarrollo de modelos kMC más refinados que incorporen la influencia de la entropía, saltos correlacionados y efectos de segundos vecinos más cercanos.

CAPÍTULO 4

Adsorción de CO sobre Cu(110)

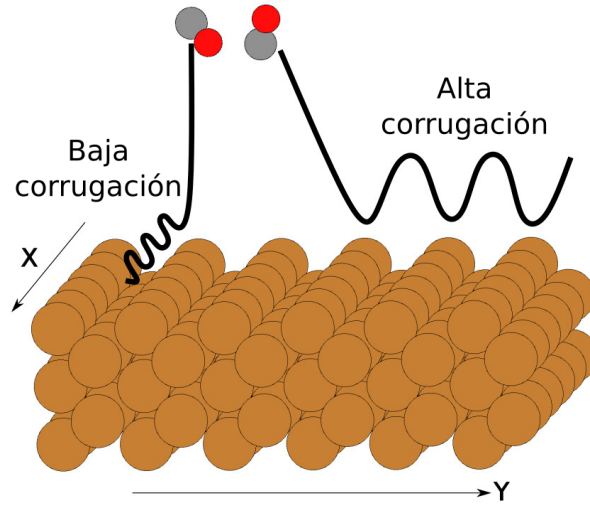


Figure 4.1: Resumen gráfico. Adsorción de CO sobre Cu(110) en dirección paralela y perpendicular a los escalones. Adaptado con permiso de Ref. [7].

4.1 Resumen

En este capítulo, revisitamos la dinámica de la quimisorción molecular de CO en Cu(110) utilizando cálculos de trayectoria cuasi-clásica (QCT). La interacción molécula-superficie se describe a través de un enfoque de red neuronal atomística basado en cálculos DFT utilizando un funcional de correlación e intercambio (XC) no local que incluye el efecto de las fuerzas de dispersión de largo alcance: vdW-DF2[38]. Con este enfoque, mejoramos significativamente la concordancia con experimentos respecto a un estudio previo similar basado en un funcional XC semi-local PW91[218]. En particular, obtenemos una excelente concordancia con los datos experimentales de haces moleculares supersónicos (SMB)[8] en lo que respecta a la dependencia de la probabilidad de sticking inicial con la temperatura de la superficie y la energía de impacto para incidencia normal. Para la incidencia no normal, nuestros resultados también reproducen dos tendencias observadas

experimentalmente: i) el sticking preferencial para las moléculas que inciden paralelas a la dirección $[\bar{1}10]$ en comparación con $[001]$, y ii) el cambio de escalamiento positivo a negativo a medida que aumenta la energía de impacto. Sin embargo, la comprensión del origen de algunas discrepancias cuantitativas restantes con los experimentos requiere investigaciones adicionales.

4.2 Introducción

La interacción del monóxido de carbono (CO) con las superficies es de gran importancia porque el CO actúa como un reactivo o un intermediario clave de muchas reacciones catalíticas heterogéneas. Estas reacciones incluyen, por ejemplo, la oxidación de CO, la producción de metanol, la síntesis de combustibles de hidrocarburos y el reformado de metano con vapor para la producción de hidrógeno molecular. Además, debido a su alta estabilidad (se adsorbe de forma no disociativa en la mayoría de las superficies metálicas de bajo índice libres de defectos), y su momento dipolar permanente que lo hace altamente activo en el infrarrojo (IR), el CO se selecciona comúnmente como una molécula sonda en estudios de estructura de superficie y mecanismos de reacción utilizando espectroscopía IR[204, 205, 206]. Además, los datos experimentales de la energía de adsorción de CO y el sitio preferido, así como sus frecuencias vibracionales, se utilizan a menudo para calibrar los métodos teóricos en la descripción de la quimisorción molecular [207, 208, 209, 210]. Estos últimos observables proporcionan información valiosa sobre la interacción molécula-superficie, pero restringida a una pequeña región del espacio de configuración alrededor de la geometría de quimisorción. Además, la forma en que la probabilidad de sticking depende de la energía traslacional, el ángulo de incidencia y el estado rovibracional de las moléculas incidentes, así como la distribución angular y del estado rovibracional de las moléculas dispersadas, proporcionan información complementaria y más completa (aunque indirecta) sobre la forma de la superficie de energía potencial (PES) molécula-superficie [211, 212, 213, 214].

La adsorción molecular no disociativa solo puede ocurrir si la molécula incidente transfiere su energía cinética inicial a la superficie (principalmente a las vibraciones de la red) quedando atrapada *permanentemente* en el pozo de quimisorción. A menudo se ha asumido que la probabilidad de sticking inicial (S_0) se puede estimar utilizando los llamados modelos tipo Baule (véanse, por ejemplo, Refs. [215, 216], y referencias allí). Sin embargo, para el CO, estos modelos son demasiado simplistas. Si bien consideran la relación de masa entre la molécula y los átomos de la superficie, y la profundidad del pozo de quimisorción molecular como los únicos ingredientes clave, no logran dar cuenta de la dependencia experimental de S_0 con la energía cinética, denotada como $S_0(E_i)$ (véase, por ejemplo, Ref. [217] y referencias allí). Esto se debe a que la PES molécula-superficie es, en general, mucho más compleja que un único potencial 1D con un pozo de quimisorción.

Por ejemplo, para el CO cerca de superficies de Cu sobre un átomo de Cu (sitio *top*, TP), la PES depende fuertemente de la orientación molecular, con CO uniéndose fuerte o muy débilmente en configuraciones verticales (*up-right*) dependiendo de si el átomo C u O está más cerca de la superficie [218]. Esta fuerte anisotropía varía significativamente de un sitio a otro, lo que conlleva un fuerte acoplamiento dinámico entre las coordenadas del centro de masa molecular paralelas a la superficie y la orientación molecular. Por ejemplo, para CO/Cu(100), se ha señalado que este fuerte acoplamiento dinámico es el responsable de una dependencia inusual de S_0 con el ángulo de incidencia del haz molecular con respecto a la normal de la superficie (θ_i) a diferentes energías de impacto [219].

Además, los cálculos de trayectoria cuasi-clásica (QCT) para CO/Cu(110) a incidencia normal han demostrado que a bajas energías de impacto ($E_i \lesssim 0.2$ eV), S_0 es altamente sensible a la forma de la PES a grandes distancias molécula-superficie donde las fuerzas de dispersión dominan la interacción. Por ejemplo, los cálculos QCT que utilizan un campo de fuerza (*force field*, FF) de corto alcance basado en resultados de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) semi-local PW91 [220] [21, 14] no han podido explicar la disminución de S_0 con el aumento de la energía traslacional molecular ($\partial S_0 / \partial E_i < 0$) observada en experimentos de haz molecular supersónico (SMB) a una temperatura superficial $T_s = 90$ K [218]. Esta discrepancia se resolvió parcialmente añadiendo al FF, que de otro modo sería de corto alcance, un pozo de potencial van der Waals (vdW) superficial empírico a largas distancias molécula-superficie ($\gtrsim 4$ Å). Sin embargo, esta corrección por sí sola fue insuficiente para lograr una concordancia cuantitativa entre la curva teórica $S_0(E_i)$ y los datos experimentales [8], ya que los resultados QCT fueron demasiado bajos para $E_i < 0.3$ eV y demasiado altos para $E_i > 0.3$ eV [218]. Dado que se ha descubierto que la probabilidad de sticking a grandes energías de impacto escala con la energía de unión del CO [221, 222], la sobreestimación encontrada para $E_i > 0.3$ eV podría estar directamente relacionada con la sobreestimación de la energía de quimisorción de CO obtenida en los cálculos DFT-PW91 [223, 218].

En resumen, una descripción precisa tanto de la corrugación dependiente del sitio, como de la anisotropía (dependencia de la orientación) de la interacción molécula-superficie cerca de la superficie, así como a largas distancias, es esencial para dar cuenta cuantitativamente de la influencia de la energía de impacto y la dirección de incidencia en la probabilidad de sticking de CO. Por lo tanto, los datos experimentales disponibles de tales dependencias de S_0 , medidos utilizando técnicas de haz molecular supersónico para CO/Cu(110) [8], hacen que este sistema sea particularmente interesante para la evaluación comparativa (*benchmarking*) de funcionales de densidad de correlación de intercambio (XC) y las aproximaciones habituales involucradas en los cálculos QCT. Por lo tanto, en este trabajo, revisamos la dinámica de la adsorción de CO en Cu(110) utilizando el funcional XC no local vdW-DF2 [38], que ha demostrado ser particularmente adecuado para describir la quimisorción de CO en muchas superficies de metales de

transición [224]. En particular, predice correctamente la energía de quimisorción ($\sim 55\text{-}58$ kJ/mol) [225, 226, 227] y el sitio preferido (TP) [228], y también incorpora las interacciones molécula-superficie de largo alcance de forma autoconsistente. También hemos construido una representación de red neuronal artificial (ANN) de la PES molécula-superficie [107, 108, 229] ajustando las energías totales DFT-vdW-DF2 obtenidas para un gran conjunto de configuraciones de CO cerca de la superficie Cu(110). Esta ANN-PES se utilizó luego en cálculos QCT para investigar la dependencia de S_0 con la energía de impacto molecular (E_i), los ángulos de incidencia (θ_i, ϕ_i) y la temperatura de la superficie (T_s), con el fin de compararlos con los datos experimentales SMB disponibles[8].

En este capítulo, desarrollamos y extendemos el análisis y los resultados publicados en la Ref. [7].

4.3 Resultados

4.3.1 Cálculos DFT

Para evaluar la energía total del CO frente a la superficie Cu(110), hemos realizado cálculos de DFT con el funcional XC no local conocido como vdW-DF2 [38]. Hemos empleado un conjunto de base de ondas planas y el método *Projected Augmented Wave* (PAW) [53] implementado en el paquete *Vienna ab Initio Simulation Package* (VASP) [172, 173, 230, 174, 175, 59]. La energía de corte para la expansión de onda plana se fijó en 450 eV, y se eligió el esquema de Methfessel-Paxton [231] con un ancho de smearing de 0.4 eV. La superficie Cu(110) se modeló utilizando una lámina (*slab*) de 5 capas con un espaciado de vacío entre láminas consecutivas de 18.77 Å.

La supercelda de simulación 3×2 se muestra en la Fig. 4.2 junto con los ángulos iniciales de incidencia (θ_i, ϕ_i). En este trabajo consideramos diferentes valores para θ_i , desde incidencia normal (i.e., $\theta_i = 0$) hasta $\theta_i = 60$ deg., utilizando dos direcciones: $\phi_i = 0$ deg. (i.e., paralelo a la dirección X) y $\phi_i = 90$ deg. (i.e., paralelo a la dirección Y).

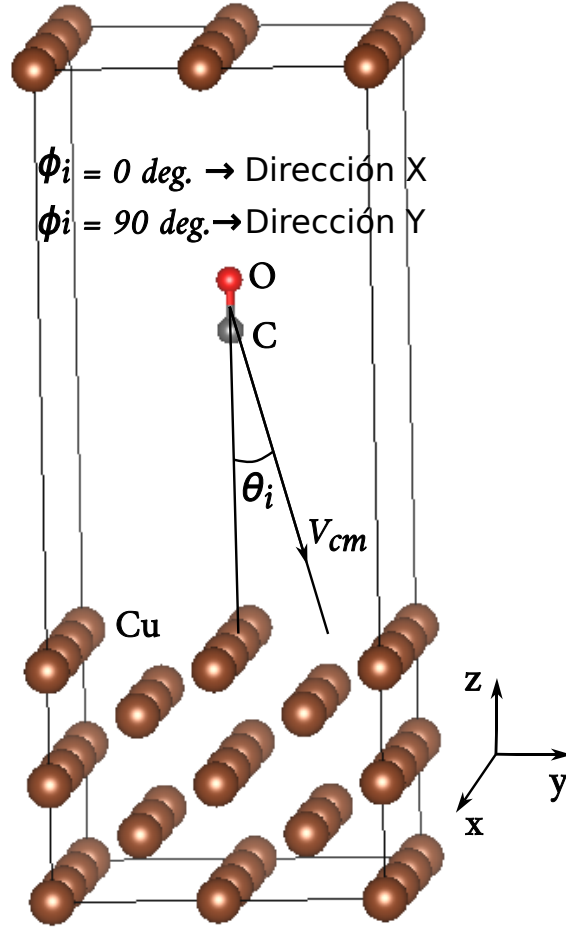


Figure 4.2: Supercelda de simulación mostrando los ángulos iniciales de incidencia (θ_i, ϕ_i) , adaptada con permiso de Ref. [7].

Para el Cu *bulk*, hemos obtenido una constante de red $a^{th}=3.754 \text{ \AA}$, que es un 4% más grande que el valor experimental, $a^{exp}=3.615 \text{ \AA}$ [232]. Tal sobreestimación del parámetro de red del *bulk* de metales de transición es una deficiencia bien conocida de los funcionales vdW-DF[35]. En los cálculos, las dos capas inferiores de Cu se mantuvieron fijas en sus posiciones correspondientes a la distancia teórica entre planos 110 consecutivos en el *bulk*, mientras que se permitió la relajación de los átomos de Cu en las tres capas superiores. Para todos los cálculos, hemos utilizado una grilla de puntos-k de $7 \times 7 \times 1$ utilizando el esquema de Monkhorst-Pack [58] para una supercelda de 3×2 que contiene $3 \times 2 \times 5 = 30$ átomos de Cu y una sola molécula de CO. La referencia de energía potencial cero se define con respecto a la configuración de energía más baja para el CO posicionado en el medio del espacio de vacío de $18.77 \text{ \AA}$ de ancho entre láminas. La distancia C-O de equilibrio teórica resultante, $r_{eq}=1.14 \text{ \AA}$, está en buena concordancia con el valor experimental para el CO en el vacío: $1.128 \text{ \AA}$.

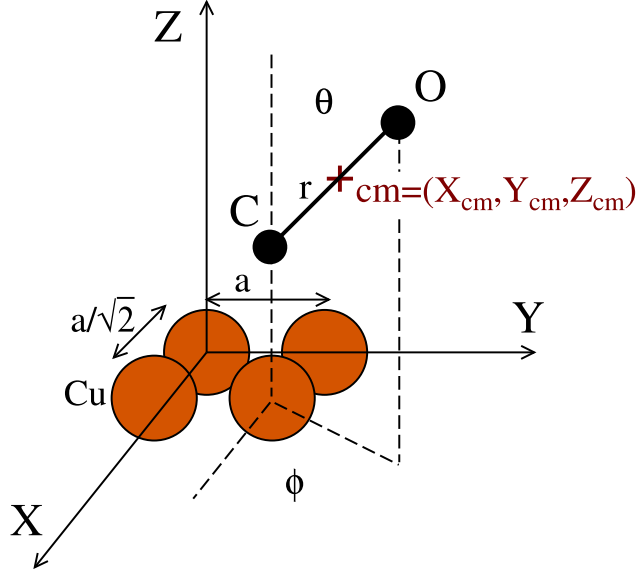


Figure 4.3: Coordenadas usadas para definir configuraciones de CO sobre la superficie Cu(110). a : constante de red del Cu. Adaptado con permiso de Ref. [7].

En la Fig. 4.3, mostramos la definición de coordenadas empleadas a lo largo de este capítulo. La configuración con la energía más baja corresponde al estado molecular quimisorbido obtenido para el CO perpendicular a la superficie (con el átomo C posicionado hacia abajo y el átomo O posicionado hacia arriba) encima de un solo átomo de Cu (sitio top, TP), en concordancia con los experimentos. En este estado quimisorbido estable, las distancias C-O y C-Cu son iguales a 1.15 Å y 1.90 Å respectivamente ($Z_{cm}=2.65$ Å), y su energía DFT-vdW-DF2 es de -0.6 eV (permitiendo la relajación de la superficie), la cual es consistente con la energía de desorción obtenida de los experimentos de desorción programada por temperatura (TPD)[225, 226, 227]. Es importante mencionar que al aumentar el número de capas de Cu de cinco a siete y la energía de corte de 450 eV a 700 eV, esta última energía cambia solo en un 4%, lo que indica que nuestros cálculos DFT-vdW-DF2 están bien convergidos con respecto tanto a la cantidad de capas como al tamaño del conjunto de funciones base de onda planas.

4.3.2 La ANN-PES

Para construir una PES precisa y confiable, utilizamos el código de fuente abierta Atomic Energy Network (*ænet*) [107] empleando descriptores de Behler-Parrinello [15, 97]. En *ænet*, la energía total de un sistema que comprende N átomos, en adelante denominada E_{ANN} , se expresa como una suma de energías de átomo único dependientes del entorno:

$$E_{ANN} = \sum_{\alpha=1}^{N_{type}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} E_i^{(\alpha)}. \quad (4.1)$$

En la Ec. 4.1, $E_i^{(\alpha)}$ es la energía del i -ésimo átomo de la especie α ($\alpha=\text{Cu, C, O}$), N_{type} se refiere al número de especies atómicas presentes en el sistema (para CO/Cu(110), $N_{type}=3$), y N_α es el número de átomos de la especie α dentro de la supercelda, es decir

$$\sum_{\alpha=1}^{N_{type}} N_\alpha = N. \quad (4.2)$$

$E_i^{(\alpha)}$ depende de su entorno químico específico que ha sido caracterizado utilizando funciones de simetría radial y angular[97]:

$$G_i^2 = \sum_j e^{-\eta \cdot (R_{ij} - R_s)^2} \cdot f_c(R_{ij}) \quad (4.3)$$

y

$$\begin{aligned} G_i^4 = & 2^{1-\zeta} \sum_{j \neq i} \sum_{k \neq i, j} (1 + \lambda \cdot \cos \theta_{ijk})^\zeta \cdot \\ & e^{-\eta \cdot (R_{ij}^2 + R_{ik}^2 + R_{jk}^2)} \cdot \\ & f_c(R_{ij}) \cdot f_c(R_{ik}) \cdot f_c(R_{jk}) \end{aligned} \quad (4.4)$$

introducidas por Behler y Parrinello [15]. En las Ecs. 4.3 y 4.4

$$f_c(R) = \begin{cases} \frac{1}{2} \left[\cos \left(\frac{\pi R}{R_c} \right) + 1 \right] & \text{para } R \leq R_c \\ 0 & \text{para } R > R_c \end{cases} \quad (4.5)$$

es una función de corte. Por lo tanto, los átomos ubicados a una distancia mayor que el radio de corte R_c no tienen efecto sobre $E_i^{(\alpha)}$. Hemos definido el radio de corte $R_c=7$ Å y el parámetro $R_s=0$ Å para los cuatro pares posibles: Cu-Cu, Cu-C, Cu-O y C-O. Este valor de R_c es lo suficientemente grande como para incluir las interacciones vdW molécula-superficie, al mismo tiempo que evita la interacción de cualquier átomo con su imagen periódica cuando se utiliza una supercelda de 3×2 .

Para una configuración dada del sistema, el entorno químico de cada átomo de Cu se describe mediante tres tipos de funciones de simetría radial, Cu-Cu, Cu-C y Cu-O, que dan cuenta de la distribución de los átomos de Cu, C y O circundantes, respectivamente. Para cada átomo C y O, su entorno químico se caracteriza por solo dos tipos de funciones de simetría radial (C-Cu y C-O para C, y O-Cu y O-C para O) dado que solo hay un átomo C (O) dentro de la supercelda, y las interacciones con sus propias imágenes periódicas se descuidan porque están más allá del radio de corte. La descripción de los entornos químicos se completa con el uso de cuatro tipos de funciones de simetría angular para Cu (Cu-Cu-Cu, Cu-Cu-C, Cu-Cu-O y Cu-C-O), dos tipos para C (C-Cu-Cu y C-Cu-O) y dos tipos para O (O-Cu-Cu y O-Cu-C). Para cada par y tríada de especies, hemos

empleado cuatro funciones de simetría radial y cuatro angulares definidas en las Ecs. 4.3-4.5, cada una con un conjunto diferente de parámetros η, ζ, λ . Por lo tanto, en total hemos utilizado 28 *fingerprints* ($3 \times 4 = 12$ radiales + $4 \times 4 = 16$ angulares) para los átomos de Cu, y 16 *fingerprints* ($2 \times 4 = 8$ radiales + $2 \times 4 = 8$ angulares) para cada átomo C y O. Los cuatro valores de η para las funciones de simetría radial, G_i^2 , para todos los pares de especies posibles se proporcionan en la Tabla 4.1. Para las funciones de simetría angular, G_i^4 , hemos utilizado $\eta=0.05$, $\lambda=-1, +1$, y $\zeta=1, 4$ para todas las tríadas de especies.

Table 4.1: Valores de η utilizados para G_i^2 (véase Ec. 4.3).

Cu-Cu		Cu-C, Cu-O, C-O	
0.05	0.1	0.05	0.23
0.23	0.5	1.07	2.0

Los *fingerprints* descritos anteriormente (calculados teniendo en cuenta las condiciones de contorno periódicas 3D) sirven como capa de entrada de cada red neuronal (las cuales poseen arquitectura *feed-forward*) utilizada para calcular $E_i^{(\alpha)}$, que consta de dos capas ocultas con 10 neuronas por capa y utiliza tanh como función de activación para las tres especies atómicas: Cu, C y O.

Utilizando un procedimiento similar al descrito en Ref. [218], hemos construido una base de datos inicial de 4300 configuraciones de CO/Cu(110). Específicamente, la base de datos inicial consiste en configuraciones correspondientes a:

- i. cálculos MD de la molécula y de la superficie partiendo de configuraciones con la molécula estirada o comprimida y con los átomos de la superficie desplazados de su configuración de equilibrio. En estos casos la molécula siempre se encuentra lejos de la superficie,
- ii. cálculos de la molécula aproximándose a la superficie (es decir, a distintas alturas), para varias orientaciones y sobre distintos sitios de adsorción,
- iii. cálculos de optimización de geometría exploradas durante la búsqueda de la geometría óptima de quimisorción para CO/Cu(110),
- iv. cálculos de optimización geométrica en una grilla, donde la molécula de CO se sitúa cerca de la superficie y las coordenadas (X,Y) del átomo de C se mantienen fijas en una grilla de puntos predefinida dentro de la supercelda.

Estos cálculos definen la base de datos (DB) inicial que contiene un total de 4300 configuraciones.

Usando esta primera DB, entrenamos las ANNs mediante optimización iterativa (backpropagation), hasta ~ 30000 pasos (llamados *epochs*), y utilizando el método

Limited-Memory Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (L-BFGS) [233], minimizando el error cuadrático medio (**RMSE**) de las energías[107]:

$$RMSE = \left[\frac{1}{N_{conf}} \sum_{j=1}^{N_{conf}} (E_{DFT,j} - E_{ANN,j})^2 \right]^{1/2}, \quad (4.6)$$

En la Ec. 4.6, N_{conf} es el número de configuraciones en la base de datos, $E_{DFT,j}$ es la energía total DFT-vdW-DF2 correspondiente a la j -ésima configuración y $E_{ANN,j}$ denota el valor de la ANN-PES para la j -ésima configuración. En realidad, solo el 90% de las configuraciones en la base de datos (seleccionadas aleatoriamente) se han utilizado para el entrenamiento, mientras que el 10% restante se empleó para test durante la optimización de la ANN-PES.

Una vez entrenadas las redes neuronales con esta base de datos inicial, se procede a un esquema de aprendizaje activo, cuyo objetivo es ampliar progresivamente la base de datos con nuevas configuraciones DFT hasta alcanzar una convergencia en el observable de interés (en este caso, las probabilidades iniciales de adsorción). Para ello, utilizamos las redes entrenadas para realizar cálculos de probabilidad de sticking mediante trayectorias NVT con el método de trayectorias quasi-clásicas (quasi-classical trajectories, QCT), usando el código GSRD. El protocolo de preparación de las condiciones iniciales es el siguiente:

- (i) preparamos las condiciones iniciales de la superficie mediante una simulación MD aplicando un termostato de Berendsen a los átomos móviles de la superficie, manteniendo la molécula CO alejada. De esta manera se generan miles de configuraciones de la superficie termalizada a diferentes temperaturas en el rango 200-500 K, cada 50 K;
- (ii) preparamos las condiciones iniciales de la molécula CO en el estado fundamental vibracional, incorporando la energía de punto cero (ZPE). A la molécula se le asigna además una energía cinética inicial del centro de masa con una velocidad de incidencia normal a la superficie, de modo de explorar la dependencia del sticking para diferentes energías cinéticas iniciales de impacto. En particular, se emplearon valores de energía incidente $E_i=0.01, 0.2, 0.4, 1, 1.5$ y 2 eV.

En cada combinación de energía incidente E_i y temperatura de la superficie T_s , se integraron 300 trayectorias QCT, con un tiempo máximo de simulación de 5 ps.

A partir de estos cálculos, se seleccionaron como candidatas a ampliación de la base de datos tres tipos de configuraciones: (i) aquellas visitadas durante la trayectoria cuya energía, predicha por la ANN-PES, resultaba menor que el mínimo global de la DFT-PES en más de 0.1 eV; (ii) las configuraciones finales correspondientes a moléculas atrapadas

cerca de la superficie tras los 5 ps de integración, lo que indica un posible evento de adsorción; (iii) las configuraciones consecutivas durante la integración donde la energía total del sistema difiera en un valor mayor que 50 meV.

Luego, evaluamos con DFT las configuraciones seleccionadas de estos cálculos QCT, incorporándolas en la base de datos para una reoptimización de la ANN-PES. Después de repetir este procedimiento recursivo 10 veces, ya no detectamos configuraciones nuevas para agregar a la base de datos según los criterios que seleccionamos. Además, los valores de $S_0(E_i)$ obtenidos con distintas versiones de las ANN-PES permanecieron estables en las últimas 4 iteraciones.

Después de algunas iteraciones adicionales, también incorporamos configuraciones que involucraban distorsiones de los átomos de la superficie significativas observadas en los cálculos QCT de prueba utilizando la ANN-PES para temperaturas superficiales entre 200 y 400 K, y habiendo obtenido un buen ajuste para las energías correspondientes, detuvimos la optimización iterativa de la ANN-PES. Al final, la base de datos comprende 7803 configuraciones: 90% (7023) utilizadas para el entrenamiento y 10% (780) utilizadas para el conjunto de test.

Una vez que logramos una descripción robusta de la dinámica de sticking, seleccionamos un conjunto de validación elegido aleatoriamente con 3528 configuraciones visitadas por las moléculas de CO en los cálculos QCT para $E_i=0.1, 0.4, 1.0$ y 2.0 eV (a incidencia normal) y calculamos su energía total DFT-vdW-DF2, con el fin de evaluar la precisión de la ANN-PES para configuraciones extras que no están en la DB. La ANN-PES final se validó comparando las energías y las fuerzas que actúan sobre algunos átomos del sistema ANN vs DFT para el conjunto de validación. A continuación detallamos las validaciones adicionales de la ANN-PES.

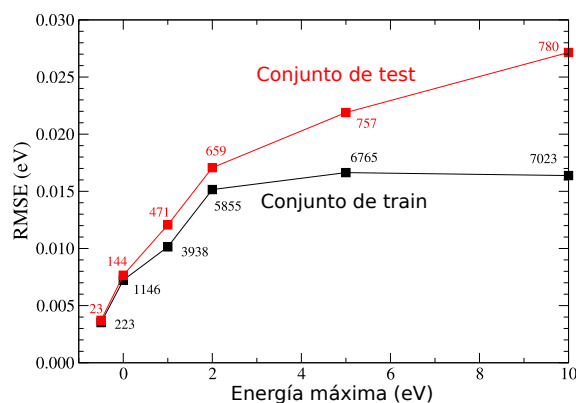


Figure 4.4: RMSE de varios subconjuntos de configuraciones de entrenamiento (negro) y prueba (rojo) en la base de datos final utilizada para optimizar la ANN-PES. Cada subconjunto contiene un número de configuraciones (con energías DFT menores que un valor máximo dado representado en el eje de la abscisa), indicado dentro de la gráfica junto a los símbolos (véase texto). Adaptado con permiso de Ref. [7].

Para calibrar la ANN-PES, es importante primero cuantificar la calidad del ajuste de las energías de entrada de la base de datos. La Figura 4.4 muestra el RMSE calculado para subconjuntos de los conjuntos de train y test (representados en negro y rojo, respectivamente) en función de la energía máxima de las configuraciones dentro de cada subconjunto. Por ejemplo, mostramos que teniendo en cuenta solo configuraciones con energías DFT menores que -0.5 eV, el RMSE es ~ 3.6 meV tanto para los subconjuntos de train como para de test, que tienen 223 y 23 configuraciones respectivamente, como lo indican los números junto a los símbolos en la Fig. 4.4. Considerando todas las configuraciones con energías menores que 0 eV (es decir, por debajo del nivel de referencia cero definido anteriormente) el RMSE ~ 7.5 meV para ambos subconjuntos que constan de 1146 y 144 configuraciones. A medida que aumenta la energía DFT máxima considerada, el RMSE aumenta para ambos subconjuntos, encontrándose errores mayores siempre para el conjunto de test. Aún así, incluso incluyendo todas las configuraciones con energías DFT de hasta 2 eV (5855 de train + 659 de test), que representan $\sim 83\%$ de la base de datos completa, los valores de RMSE reportados permanecen por debajo de 20 meV (~ 0.6 meV/átomo). Finalmente, incluso al considerar el 17 % restante de configuraciones con energías DFT de hasta 10 eV, los valores de RMSE no aumentan significativamente, lo que demuestra la alta calidad del ajuste logrado con la ANN-PES.

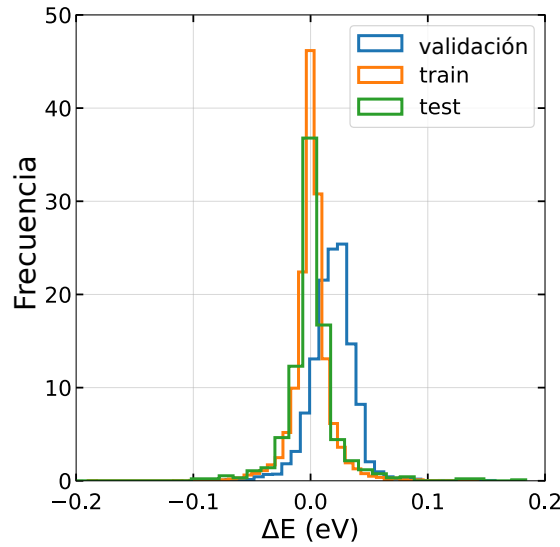


Figure 4.5: Distribución de $\Delta E = E_{DFT} - E_{ANN}$ para los conjuntos de entrenamiento, prueba y validación. Adaptado con permiso de Ref. [7].

La Figura 4.5 muestra la distribución de los errores de ajuste ($\Delta E = E_{DFT} - E_{ANN}$) para las configuraciones incluidas en los conjuntos de train, test y validación. Para los tres conjuntos, solo una pequeña fracción de configuraciones tiene errores $|\Delta E| > 0.05$ eV. La ligera asimetría en la distribución del conjunto de validación, con una preferencia por

ΔE positivo, indica que la ANN-PES tiende a predecir energías de interacción molécula-superficie ligeramente más bajas que las calculadas por DFT-vdW-DF2. Sin embargo, dada la pequeña magnitud de estos errores, es poco probable que esta subestimación afecte significativamente la dinámica de adsorción.

Para la integración de las ecuaciones de movimiento es importante la validación de las fuerzas, por eso la Fig. 4.6 proporciona una comparación de las fuerzas que actúan sobre C, O y un átomo de Cu de la capa superficial más externa (paneles izquierdo, central y derecho, respectivamente) para todas las configuraciones incluidas en el conjunto de validación. En los paneles superiores, comparamos el módulo de las fuerzas sobre cada átomo evaluadas utilizando DFT (eje de la abscisa) y la ANN-PES (eje de la ordenada). En general, los resultados de ANN y DFT son muy similares entre sí, ya que la mayoría de los puntos de datos están cerca de la línea discontinua que representa la función identidad, dentro del área coloreada circundante correspondiente a errores ≤ 0.5 eV/Å. En los paneles central e inferior, mostramos la distribución de errores en el módulo de las fuerzas ($\Delta F = |\mathbf{F}_{DFT}| - |\mathbf{F}_{ANN}|$) y en los ángulos entre las fuerzas DFT y ANN, respectivamente. Es evidente que para la mayoría de las configuraciones, $|\Delta F| \leq 0.2$ eV/Å, y los ángulos entre $\mathbf{F}_{DFT}$ y $\mathbf{F}_{ANN}$ son menores de 10 grados. Hemos verificado que este ángulo es mayor que 10 grados solo cuando el módulo de la fuerza es pequeño y, por lo tanto, un error en su dirección es menos relevante. Estos errores de energías y fuerzas son consistentes con los errores actuales de referencia en la literatura para técnicas de potenciales interatómicos basados en aprendizaje automático (MLIP) (ver, por ej., Refs. [234, 235]).

Si bien obtener energías y fuerzas precisas es un requisito previo para MLIPs, ello no asegura por sí mismo la descripción correcta de todas las propiedades físicas y observables (ver, por ej., Refs. [236, 237, 238]). Para evaluar la ANN-PES realizamos validaciones adicionales. En particular, desplazamos la molécula modificando su coordenada Z_{cm} (centro de masa), manteniendo sus coordenadas (X_{cm}, Y_{cm}) fijas en distintos sitios y orientaciones de la superficie. También realizamos validaciones con la molécula trasladándose en paralelo sobre la superficie en orientaciones y direcciones específicas. La Fig. 4.7 muestra que la ANN-PES también reproduce muy bien la dependencia del potencial molécula-superficie DFT-vdW-DF2 con el sitio para varias orientaciones moleculares, incluyendo la correspondiente a la quimisorción estable: es decir, $\theta=0$ grados en un sitio top (TP). Para las otras orientaciones moleculares consideradas en la Fig. 4.7 ($\theta \neq 0$), el potencial de interacción molécula-superficie es repulsivo, excepto por un pozo de fisorción, en el cual la molécula se encuentra a una distancia entre 3 y 4 Å de la superficie. Las ANN-PES reproduce los mismos resultados. Es importante mencionar que todas las configuraciones consideradas en la Fig. 4.7 (incluidas en la base de datos de ajuste) se han calculado para la superficie Cu(110) fija en su configuración de energía más baja. La relajación de la superficie no afecta ni la configuración de quimisorción óptima

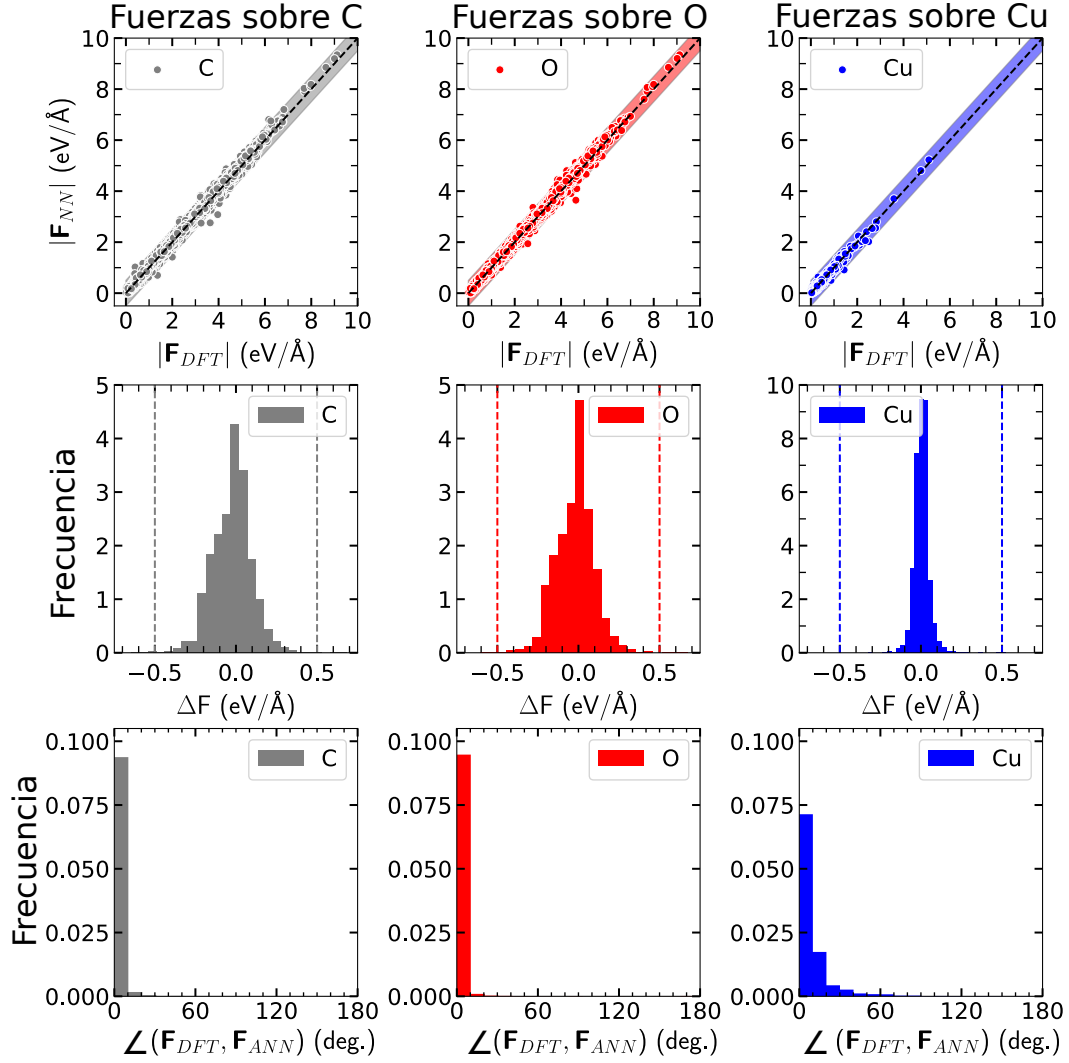


Figure 4.6: Comparación de la ANN-PES con los resultados DFT-vdW-DF2 para el conjunto de validación de configuraciones (véase texto). Columna izquierda de paneles: átomo C; columna central de paneles: átomo O; columna derecha de paneles: uno de los átomos de Cu de la capa superior. Fila superior de paneles: módulo de la fuerza que actúa sobre un átomo; fila central de paneles: distribución de errores en el módulo de las fuerzas, ΔF , sobre un átomo; fila inferior de paneles: distribución de ángulos entre la ANN-PES y la fuerza DFT sobre un átomo. Adaptado con permiso de Ref. [7].

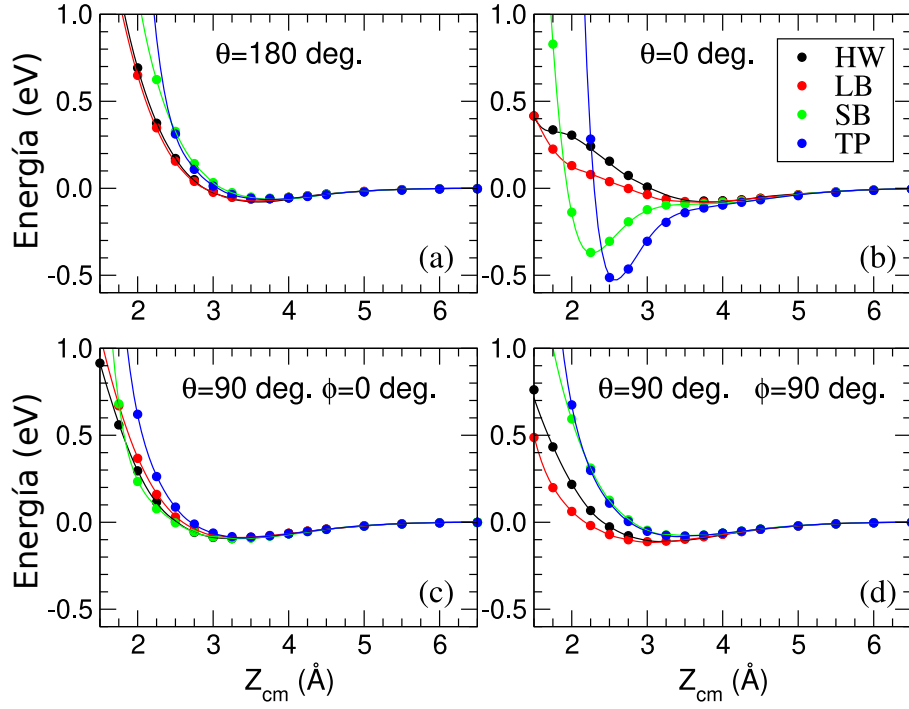


Figure 4.7: Energías totales DFT (círculos llenos) y resultados ANN-PES (líneas llenas) en función de la distancia CO-Cu(110) (Z_{cm}) para cuatro sitios de alta simetría de la superficie: *top* (TP, azul); *short-bridge* (SB, verde); *long-bridge* (LB, rojo); *four-fold hollow* (HW, negro) y para cuatro orientaciones moleculares. (a) perpendicular con O abajo, (b) perpendicular con C abajo, (c) paralela a la dirección $[\bar{1}10]$ (eje x), (d) paralela a la dirección $[001]$ (eje y). Adaptado con permiso de Ref. [7].

ni su energía DFT-vdW-DF2. Este pequeño efecto de la relajación de la red también es bien reproducido por la ANN-PES.

También realizamos validaciones con la molécula trasladándose en paralelo sobre la superficie en orientaciones y direcciones específicas. En la Fig. 4.8a comparamos la dependencia con θ de la ANN-PES (líneas) y el potencial DFT-vdW-DF2 (cuadrados llenos) para varios sitios superficiales, todos con una orientación azimutal $\phi=0$ grados, $Z_{cm}=2.5$ Å, y $r=1.14$ Å: *top* (TP: $X_{cm}=0$, $Y_{cm}=0$), *short-bridge* (SB: $X_{cm}=a\sqrt{2}/4$, $Y_{cm}=0$), *long-bridge* (LB: $X_{cm}=0$, $Y_{cm}=a/2$), *hollow* (HW: $X_{cm}=a\sqrt{2}/4$, $Y_{cm}=a/2$), y los puntos medios entre algunos de ellos, por ejemplo, TP-SB representa el punto medio entre los sitios TP y SB vecinos más cercanos. Es importante mencionar que en este caso, las configuraciones consideradas no formaban parte de la base de datos utilizada para el ajuste, excepto para $\theta=0, 90, 180$ grados en los sitios de mayor simetría: TP, SB, LB y HW. A pesar de esto, la concordancia entre la ANN-PES y los resultados DFT-vdW-DF2 es excelente en todo el rango de valores de θ . Encontramos una indicación similar de la alta calidad de la ANN-PES en la Fig. 4.8b, donde mostramos la dependencia del potencial con la distancia lateral entre el centro de masa molecular y el eje Z (Fig. 4.3) a

Table 4.2: Frecuencias vibracionales (en cm^{-1}) obtenidas con DFT-vdW-DF2 y ANN-PES para CO quimisorbido en Cu(110) (sitio TP), comparadas con datos experimentales para CO/Cu(110) y CO/Cu(100). Los superíndices corresponden a referencias: $a \rightarrow [225]$, $b \rightarrow [239]$, $c \rightarrow [240]$, $d \rightarrow [241]$, $e \rightarrow [242]$, $f \rightarrow [243]$, y $g \rightarrow [244, 245]$. Los valores en azul indican mediciones obtenidas luego de la publicación del artículo de la Ref. [7].

	DFT-vdW-DF2	ANN-PES	Exp. Cu(110)	Exp. Cu(100)
IS	1994	1970	2088 ^a	2078 ^c
SA	274	277	293 ^b	345 ^c
FT_X	34	33	39 ± 6^d ; 29 ± 1^e ; 32 ^g	32 ^f
FT_Y	24	22	25 ± 4^d ; 26 ± 1^e	-
FR_{XZ}	251	237	282 ^g	288 ^c
FR_{YZ}	233	224	-	-

lo largo de las direcciones $[\bar{1}10]$ (eje X), $[001]$ (eje Y), y $[\bar{1}12]$ (la dirección que forma un ángulo de $\arctg(\sqrt{2})$ con respecto al eje X), siendo las discrepancias entre la ANN-PES y los datos DFT nunca mayores que unos pocos meV.

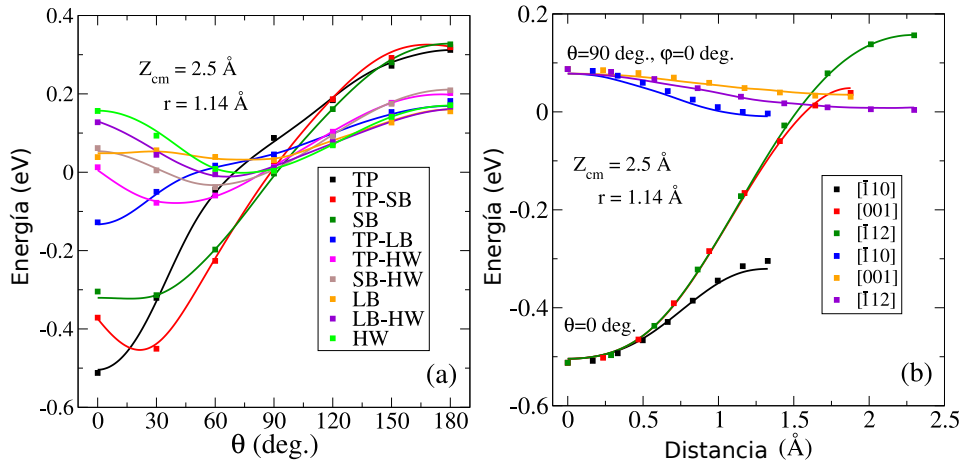


Figure 4.8: Comparación de la ANN-PES (líneas llenas) con datos DFT (cuadrados llenos) para configuraciones CO/Cu(110) no incluidas en la base de datos. (a) dependencia con θ para CO en varios sitios superficiales (véase las leyendas) y $Z_{cm}=2.5 \text{ \AA}$ y $r=1.14 \text{ \AA}$; (b) dependencia de la distancia del centro de masa molecular al eje Z a lo largo de las direcciones: $[\bar{1}10]$, $[001]$ y $[\bar{1}12]$ para $\theta = 0$ grados, y $\theta = 90$ grados, $\phi=0$ grados. Adaptado con permiso de Ref. [7].

La comparación de la frecuencia vibracional del CO con datos experimentales puede utilizarse ciertamente como una prueba adicional de la precisión de la ANN-PES[246]. Realizamos cálculos DFT-vdW-DF2 y ANN-PES dentro de la aproximación armónica utilizando el método de diferencia finita implementado en los códigos VASP y *Atomic Simulation Environment* (ASE) [185, 186], respectivamente. A través de estos cálculos para el CO en fase gaseosa, hemos obtenido frecuencias de 2110 cm^{-1} (261.6 meV) y 2126

cm^{-1} (263.6 meV) respectivamente. Ambos valores difieren en menos del 2% del valor experimental de 2143 cm^{-1} (265.7 meV) [247, 248].

Desde la publicación del artículo de la Ref. [7], se han publicado nuevos datos experimentales, los cuales incluimos en la Tabla 4.2 en color azul. Para una discusión más detallada sobre la evaluación de la precisión de la ANN-PES referimos al lector a Ref. [7].

La Tabla 4.2 muestra las frecuencias vibracionales bajo la aproximación armónica del CO quimisorbido en Cu(110) obtenidas mediante cálculos DFT-vdW-DF2 y ANN-PES utilizando el método de diferencias finitas, junto con los datos experimentales disponibles. También incluimos datos experimentales para un sistema similar, CO/Cu(100), para el cual los resultados reportados no solo incluyen los modos de estiramiento intramolecular (IS), adsorbato-superficie (SA) y traslación frustrada (FT) (este último a lo largo de la dirección [110], comparable al valor de FT_X a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$ para CO/Cu(110)) sino también para la rotación frustrada (FR) en el plano XZ (comparable al valor de FR_{XZ} para CO/Cu(110)). En el caso de CO/Cu(110), la celda unitaria de la superficie es rectangular y las frecuencias correspondientes a la traslación frustrada a lo largo de la dirección [001] (FT_Y) y la rotación frustrada en el plano YZ (FR_{YZ}) no se pueden comparar con la frecuencia de modos similares de CO/Cu(100). En concordancia con los resultados reportados por Ma et al.[224], las frecuencias DFT-vdW-DF2 son menores que las experimentales. Aun así, hay una concordancia razonablemente buena entre la teoría y los experimentos, con discrepancias menores a $\sim 10\%$. Desde la publicación del artículo de la Ref. [7], se han publicado nuevos datos experimentales, los cuales incluimos en la Tabla 4.2 en color azul.

En resumen, los resultados presentados en esta sección permiten la utilización de ANN-PES para investigar la adsorción molecular y la reflexión de CO sobre Cu(110) mediante cálculos QCT con una precisión esperada similar a la de las dinámicas moleculares *ab initio* (AIMD) (DFT-vdW-DF2).

4.3.3 Campo de fuerzas (FF)

Si bien el presente trabajo se centra en simulaciones basadas en superficies de energía potencial generadas mediante redes neuronales (ANN-PES) utilizando potenciales interatómicos basados en aprendizaje automático (MLIPs), se realizaron simulaciones adicionales empleando campos de fuerzas (FF) convencionales con el fin de establecer una comparación. En esta sección se describe la parametrización del FF utilizado.

Hemos parametrizado un FF tipo Tersoff para CO/Cu(110) utilizando un método similar al empleado previamente en nuestro grupo [249, 218, 250] minimizando la función

objetivo:

$$\chi^2(\mathcal{A}_{\alpha\beta}, \mathcal{B}_{\alpha\beta}, \dots, \mathcal{O}_{\alpha\beta\gamma}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{conf}}} w_j \cdot (V_{DFT,j} - V_{FF,j})^2. \quad (4.7)$$

En la Ec. 4.7, la suma recorre todas las N_{conf} configuraciones contenidas en la base de datos, $V_{DFT,j}$ y $V_{FF,j}$ son las energías totales para la $j^{\text{ésima}}$ configuración obtenidas a partir de cálculos DFT y usando el FF,

$$V_{FF} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\text{type}}} \sum_{\beta=\alpha}^{N_{\text{type}}} \sum_{i=1}^{N_{\alpha}} \sum_{\substack{j=1 \\ j>i \text{ if } \alpha=\beta}}^{N_{\beta}} \left[V_{\alpha\beta}^R(r_{ij}^{\alpha\beta}) - \bar{b}_{ij}^{\alpha\beta} V_{\alpha\beta}^A(r_{ij}^{\alpha\beta}) \right] + V_{vdW}(Z_{cm}) \quad (4.8)$$

respectivamente. En la Ec. 4.8, N_{type} es el número de especies atómicas ($N_{\text{type}}=3$ en este trabajo), N_{α} es el número de átomos de la especie α (es decir, $\sum_{\alpha=1}^{N_{\text{type}}} N_{\alpha} = N$), y $r_{ij}^{\alpha\beta}$ es la distancia entre los átomos situados en $\mathbf{r}_i^{\alpha}$ y $\mathbf{r}_j^{\beta}$, es decir, $r_{ij}^{\alpha\beta} = |\mathbf{r}_i^{\alpha} - \mathbf{r}_j^{\beta}|$. Además,

$$V_{\alpha\beta}^R(r_{ij}^{\alpha\beta}) = \mathcal{A}_{\alpha\beta} \left(1 + \frac{\mathcal{B}_{\alpha\beta}}{r_{ij}^{\alpha\beta}} \right) \exp \left(-\mathcal{C}_{\alpha\beta} r_{ij}^{\alpha\beta} \right) f_{\alpha\beta}^{\text{cut}}(r_{ij}^{\alpha\beta}), \quad (4.9a)$$

$$V_{\alpha\beta}^A(r_{ij}^{\alpha\beta}) = \mathcal{D}_{\alpha\beta} \exp \left(-\mathcal{F}_{\alpha\beta} r_{ij}^{\alpha\beta} \right) f_{\alpha\beta}^{\text{cut}}(r_{ij}^{\alpha\beta}), \quad (4.9b)$$

$$\bar{b}_{ij}^{\alpha\beta} = \frac{|b_{ij}^{\alpha\beta}|^{-1/2} + |b_{ji}^{\beta\alpha}|^{-1/2}}{2}. \quad (4.9c)$$

En las Ecs. 4.9a y 4.9b,

$$f_{\alpha\beta}^{\text{cut}}(r) = \begin{cases} 1 & \text{if } r < r_{\min}^{\alpha\beta} \\ \frac{1}{2} \left[1 + \cos \left(\pi \frac{r - r_{\min}^{\alpha\beta}}{r_{\max}^{\alpha\beta} - r_{\min}^{\alpha\beta}} \right) \right] & \text{if } r_{\min}^{\alpha\beta} \leq r \leq r_{\max}^{\alpha\beta} \\ 0 & \text{if } r_{\max}^{\alpha\beta} < r \end{cases} \quad (4.10)$$

desconecta la interacción entre un par de átomos de las especies α y β en el intervalo $[r_{\min}^{\alpha\beta}, r_{\max}^{\alpha\beta}]$. En la Ec. 4.9c

$$b_{ij}^{\alpha\beta} = 1 + \sum_{\gamma=1}^{N_{\text{type}}} \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i \text{ if } \gamma=\alpha \\ k \neq j \text{ if } \gamma=\beta}}^{N_{\gamma}} g_{\alpha\beta\gamma}(\theta_{ijk}) e^{-\mathcal{H}_{\alpha\beta\gamma}(r_{ik}^{\alpha\gamma} - r_{ij}^{\alpha\beta})} f_{\alpha\gamma}^{\text{cut}}(r_{ik}^{\alpha\gamma}),$$

introduce términos de tres cuerpos en el FF, θ_{ijk} siendo el ángulo entre los vectores $\mathbf{r}_{ij}^{\alpha\beta}$ y $\mathbf{r}_{ik}^{\alpha\gamma}$, y

$$g_{\alpha\beta\gamma}(\theta) = \mathcal{L}_{\alpha\beta\gamma} + \mathcal{M}_{\alpha\beta\gamma}(1 + \cos \theta) + \mathcal{O}_{\alpha\beta\gamma}(1 + \cos \theta)^2. \quad (4.11)$$

Finalmente, en la Ec. 4.8, $V_{vdW}(Z_{cm}^{CO})$ representa un potencial de interacción de largo alcance necesario para que el FF, de corto alcance, ajuste adecuadamente las energías

Table 4.3: Parámetros óptimos del FF para el sistema CO/Cu(110).

$\alpha\text{-}\beta$	$\mathcal{A}_{\alpha\beta}$ (eV)	$\mathcal{B}_{\alpha\beta}$ (Å)	$\mathcal{C}_{\alpha\beta}$ (Å ⁻¹)	$\mathcal{D}_{\alpha\beta}$ (eV)	$\mathcal{F}_{\alpha\beta}$ (Å ⁻¹)	$r_{\min}^{\alpha\beta}$ (Å)	$r_{\max}^{\alpha\beta}$ (Å)
Cu-Cu	20.393	107.354	3.015	67.824	1.214	3.0	3.754
Cu-C	229.449	3.179	2.222	641.877	2.0972	3.0	3.754
Cu-O	293.002	1.774	2.226	576.565	2.159	3.0	3.754
C-O	3243.419	0.000	5.669	127.191	1.845	3.0	3.754
$\alpha - \beta - \gamma$	$\mathcal{H}_{\alpha\beta\gamma}$ (Å ⁻¹)	$\mathcal{L}_{\alpha\beta\gamma}$	$\mathcal{M}_{\alpha\beta\gamma}$	$\mathcal{O}_{\alpha\beta\gamma}$			
Cu-Cu-Cu	3.248	0.663	0.982	-0.462			
Cu-Cu-C	2.312	4.095	-7.326	3.693			
Cu-Cu-O	2.872	-0.224	-1.521.10 ⁻²	1.713			
Cu-C-Cu	1.322	-0.159	0.423	-0.164			
Cu-C-O	2.189	0.152	6.561.10 ⁻²	0.157			
Cu-O-Cu	-0.161	4.532.10 ⁻²	-0.157	8.689.10 ⁻²			
Cu-O-C	2.297	0.144	-7.625.10 ⁻²	2.956.10 ⁻³			
C-O-Cu	1.330	-5.172.10 ⁻²	-1.017.10 ⁻²	-0.135			

DFT-vdW-DF2 para la molécula lejos de la superficie

$$V_{vdW}(Z_{cm}) = \begin{cases} 0 & \text{if } Z_{cm} \geq Z_4 \\ E_{vdW} \times \{0.5 + 0.5 \cos[\pi(Z_{cm} - Z_2)/(Z_3 - Z_2)]\} & \text{if } Z_3 < Z_{cm} < Z_4 \\ E_{vdW} & \text{if } Z_2 < Z_{cm} < Z_3 \\ E_{vdW} \times \{1 - \{0.5 + 0.5 \cos[\pi(Z_{cm} - Z_1)/(Z_2 - Z_1)]\}\} & \text{if } Z_1 < Z_{cm} < Z_2 \\ 0 & \text{if } Z_{cm} \leq Z_1 \end{cases} \quad (4.12)$$

siendo Z_{cm} la coordenada Z del centro de masas molecular (medida con respecto a la altura media de los átomos de la capa superior de la superficie), $Z_1=2.4$ Å, $Z_2=3.0$ Å, $Z_3=4.0$ Å, $Z_4=6.0$ Å, y $E_{vdW}=-0.083$ eV.

En la Ec. 4.7, w_j es el peso de la $j^{\text{ésima}}$ configuración que hemos definido como sigue:

$$w_j = \frac{1}{\varepsilon_j^2}, \quad (4.13)$$

donde

$$\varepsilon_j = \begin{cases} \varepsilon_b & \text{if } \Delta V_j \leq 0 \\ \varepsilon_b + (\varepsilon_a - \varepsilon_b) \left(\frac{\Delta V_j}{V_{\text{over}}} \right)^2 & \text{if } \Delta V_j > 0. \end{cases} \quad (4.14)$$

En este trabajo, hemos usado: $\varepsilon_b = 0.05$ eV, $\varepsilon_a = 3.0$ eV, $V_{\text{over}} = 10$ eV, y $\Delta V_j = V_{DFT,j} - V_{\text{lim}}$, con $V_{\text{lim}} = 1.8$ eV. Por lo tanto, la contribución a χ^2 de una configuración con $V_{DFT,j} \leq V_{\text{lim}}$ para la cual el error del FF, $|V_{DFT,j} - V_{FF,j}| = \varepsilon_b = 0.05$ eV, es igual a 1. Para $V_{DFT,j} > V_{\text{lim}}$ (es decir, $\Delta V_j > 0$), w_j disminuye cuando $V_{DFT,j}$ aumenta. Entonces, para una configuración con $V_{DFT,j} = V_{\text{over}} + V_{\text{lim}}=11.8$ eV se obtiene una contribución

a χ^2 igual a 1 si $|V_{DFT,j} - V_{FF,j}| = \varepsilon_a = 3$ eV. Así, la *penalización* por un error de 3 eV para una configuración con $V_{DFT,j} = 11.8$ eV es la misma que para un error de 0.05 eV para configuraciones de baja energía DFT, p.ej. $V_{DFT,j} \leq V_{\text{lim}} = 1.8$ eV. La definición actual de w_j (Ecs. 4.13 y 4.14) fue elegida de tal manera que para cualquier configuración, el *error máximo objetivo* (p.ej. 0.05 eV si $V_{DFT,j} \leq V_{\text{lim}}$, y 3 eV si $V_j^{\text{DFT}} = 11.8$ eV) da lugar a una contribución a χ^2 igual a 1. Los valores de los parámetros V_{lim} , V_{over} , ε_a , y ε_b se seleccionaron teniendo esto en cuenta, así como el hecho de que en el presente trabajo estamos interesados en energías de colisión molecular $E_i \leq 2$ eV y temperaturas de superficie inferiores a 200 K.

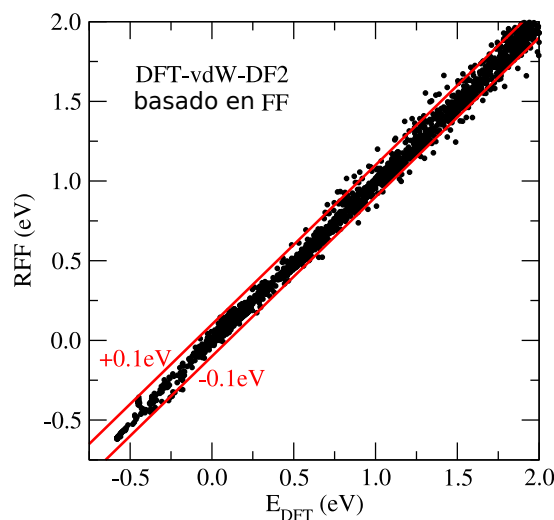


Figure 4.9: Comparación de las energías DFT-vdW-DF2 y FF para las configuraciones incluidas en la base de datos utilizada para la parametrización del FF. Adaptado con permiso de Ref. [7].

Los parámetros óptimos obtenidos tras la optimización del FF se dan en la Tabla 4.3. Con este FF resultante, los valores del RMSE obtenidos para configuraciones en la base de datos con $V_{DFT} < 2$ eV es 0.043 eV mientras que teniendo en cuenta todas las configuraciones con $V_{DFT} < 10$ eV, RMSE=0.157 eV.

En la Fig. 4.9 comparamos las energías DFT y FF para las configuraciones incluidas en la base de datos utilizada para la optimización del FF.

4.3.4 Cálculos QCT

Dado que se espera que los efectos cuánticos apenas afecten la probabilidad de quimisorción molecular no activada de una molécula relativamente pesada como el CO, está bien justificado (y también es computacionalmente mucho menos exigente) realizar el estudio dinámico dentro del marco de mecánica clásica. Los cálculos QCT se han realizado utilizando el código *Gas-Surface Reaction Dynamics* (GSRD), desarrollado en nuestro

grupo y utilizado previamente con campos de fuerza (*force-fields*, FF) tipo Thersoff para investigar el sticking de metano [251, 249, 250, 252] y CO [218] en superficies metálicas y más recientemente adaptado para implementar también ANN-PESs para el estudio de la dispersión de O₂ a partir de *Highly Oriented Pyrolytic Graphite* (HOPG) [187]. La evolución temporal de las coordenadas atómicas y los momentos se calculó utilizando el algoritmo de integración de Verlet [253, 254] con un paso de tiempo fijo de 0.5 fs. En este trabajo, todas las trayectorias comenzaron con moléculas de CO inicialmente no giratorias posicionadas con el centro de masa 8.5 Å por encima de la capa superior de Cu(110), es decir, $Z_{cm}=8.5$ Å (véase Fig. 4.3). Las coordenadas laterales del centro de masa del CO (X_{cm} , Y_{cm}) se seleccionaron aleatoriamente a lo largo de la supercelda de simulación. Los ángulos polar y azimutal iniciales, θ y ϕ , del vector internuclear molecular (definido apuntando de C a O) también se seleccionaron aleatoriamente, asumiendo que no había una orientación inicial preferencial del CO. Los valores iniciales de la distancia internuclear, r , y la velocidad radial, dr/dt , se seleccionaron (también aleatoriamente) de manera consistente con una energía vibracional inicial igual a la energía de punto cero (ZPE) del CO obtenida con la ANN-PES, es decir, 130.5 meV, siguiendo el procedimiento estándar descrito en detalle en Ref. [255] e implementado en el código GSRD [249]. Finalmente, para los cálculos a incidencia normal ($\theta_i=0$), hemos seleccionado la velocidad inicial del centro de masa molecular perpendicular a la superficie, y para los cálculos de incidencia no normal ($0 < \theta_i \leq 60$ grados), hemos considerado dos valores del ángulo azimutal de incidencia: $\phi_i=0$ (es decir, paralelo a $[\bar{1}10]$ o eje X), y $\phi_i=90$ grados (paralelo a $[001]$ o eje Y). Las posiciones y velocidades iniciales de los átomos de Cu para cada trayectoria se han seleccionado aleatoriamente a partir de una gran colección de instantáneas generadas durante una simulación NVT previa de Cu(110) limpio para la temperatura superficial específica de interés en cada caso. Durante estas simulaciones, así como las de cálculo de probabilidades de sticking, utilizamos un termostato Berendsen.

Para los cálculos de producción se integraron un mínimo de 3000 trayectorias por cada energía cinética inicial y condición de impacto hasta un tiempo máximo de simulación de 5 ps, con el objetivo de obtener probabilidades de S_0 convergentes estadísticamente. También hemos realizado algunos cálculos adicionales para 15 ps para evaluar la influencia del tiempo total de integración (véase más adelante). Cada vez que una molécula alcanza la distancia inicial molécula-superficie con una velocidad de su centro de masa apuntando hacia el vacío, la integración se interrumpe inmediatamente y la molécula se considera reflejada. Todas las moléculas que permanecen cerca de la superficie en el tiempo máximo de integración de 5 ps o 15 ps se consideran adsorbidas molecularmente en Cu(110). Hemos verificado que el valor final de la distancia C-O, r , para las moléculas molecularmente adsorbidas nunca superó 1.23 Å, descartando la existencia de eventos disociativos.

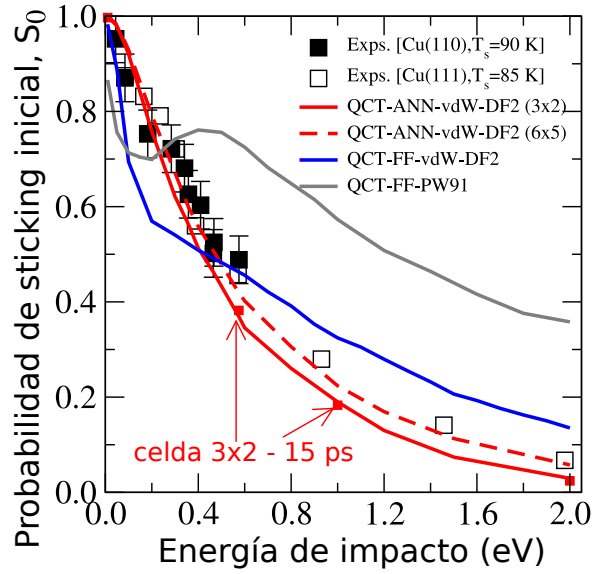


Figure 4.10: Probabilidad de sticking inicial, S_0 , en función de la energía cinética inicial de las moléculas incidentes, E_i , a $T_s=90$ K. Línea gris: QCT-FF-PW91 (de Ref. [218]), línea azul: QCT-FF-vdW-DF2 (este trabajo), línea roja: QCT-ANN-vdW-DF2 para supercelda de 3×2 y tiempo máximo de integración de 5 ps (este trabajo), línea roja discontinua: igual que la línea roja pero para una supercelda de 6×5 , cuadrados rojos rellenos pequeños: igual que la línea roja pero para un tiempo máximo de integración de 15 ps (este trabajo), cuadrados negros rellenos: datos experimentales (de Ref. [8]), cuadrados negros abiertos: datos experimentales para CO/Cu(111) a $T_s=85$ K (de Ref. [221]). Adaptado con permiso de Ref. [7].

Para enfatizar el método utilizado en los cálculos actuales, los resultados teóricos se denominan QCT-ANN-vdW-DF2. La Figura 4.10 muestra la comparación de la probabilidad de sticking inicial, S_0 , de QCT-ANN-vdW-DF2 con los datos experimentales disponibles para CO/Cu(110) a $T_s=90$ K [8]. Dado que, para $E_i \leq 0.6$ eV, los valores experimentales para CO/Cu(110) concuerdan muy bien con los medidos para CO/Cu(111) por Kneitz et al. [221, 222], también hemos incluido los datos para este último sistema, lo que nos permite extender la comparación entre la teoría y los experimentos hasta $E_i = 2$ eV. Aunque la optimización de la ANN-PES se realizó utilizando datos DFT para CO/Cu(110) con una supercelda de 3×2 , hemos realizado cálculos QCT de S_0 para dos tamaños de supercelda diferentes: 3×2 y 6×5 . Esto se debe a que para CO/Au(111), se ha encontrado que S_0 puede depender considerablemente del tamaño de la supercelda [256]. Se espera que los cálculos realizados para superceldas más grandes proporcionen una descripción más precisa de la transferencia de energía a la superficie por la molécula incidente, ya que exhiben efectos artificiales más pequeños derivados de las condiciones periódicas de contorno. Esto es particularmente relevante para moléculas de alta energía, donde se puede transferir una mayor cantidad de energía a la superficie. De hecho, como se muestra en la Fig. 4.10, los resultados QCT para superceldas

de 3×2 y 6×5 concuerdan muy bien a bajas energías de impacto, pero exhiben ligeras diferencias a medida que aumenta la energía de impacto. Curiosamente, los resultados para la supercelda más grande de 6×5 están en mejor concordancia con los experimentos que los obtenidos para la supercelda de 3×2 . Cabe señalar que para $E_i > 0.6$ eV los únicos datos experimentales disponibles corresponden a CO/Cu(111) (cuadrados abiertos en la Fig. 7), pero es probable que sean representativos del sistema CO/Cu(110), en vista de la excelente concordancia entre los conjuntos de datos experimentales (cuadrados abiertos y rellenos) encontrados a energías de impacto más bajas. No obstante, la influencia del tamaño de la supercelda en todo el rango de energías es pequeña, y ambos cálculos reproducen con precisión la disminución monótona de $S_0(E_i)$ observada en los experimentos. De aquí en adelante, centraremos nuestro análisis en los resultados derivados de los cálculos computacionalmente menos intensivos utilizando la supercelda de 3×2 , dejando un estudio detallado de los efectos de tamaño para ser considerado en otro lugar.

En la Fig. 4.10 también hemos incluido resultados QCT con un tiempo máximo de integración de 15 ps para $E_i = 0.01$ eV, 0.5 eV, 1 eV y 2 eV (cuadrados rojos rellenos pequeños). Se observa que los valores de S_0 obtenidos con este tiempo máximo de integración total están muy cerca de los obtenidos con 5 ps. Esto significa que, a $T_s = 90$ K, muy por debajo de la temperatura de desorción de CO de Cu(110): ~ 200 K [8], las moléculas que permanecen atrapadas después de 5 ps no retroceden de la superficie sino que tienden a estabilizarse en el pozo de quimisorción. Esto valida la comparación de nuestros resultados obtenidos para un tiempo de integración total de 5 ps con los datos experimentales.

Por completitud, la Fig. 4.10 también incluye resultados QCT obtenidos con un FF corregido con vdW ajustado a datos DFT-PW91 extraídos de Ref. [218] (en adelante denominados QCT-FF-PW91) y con un FF ajustado en este trabajo a datos DFT-vdW-DF2 (en adelante denominados QCT-FF-vdW-DF2). (los detalles de la implementación de este FF se encuentra en la Sec. 4.3.3. Los resultados QCT-FF-vdW-DF2 reportados aquí están en mejor concordancia con los experimentos que los resultados previos con QCT-FF-PW91 de la Ref. [218]. Aún así, la concordancia entre los resultados QCT-ANN-vdW-DF2 y los experimentos es incluso mejor. Esto se debe probablemente a una mayor flexibilidad de la ANN-PES, que se traduce en un mejor rendimiento en comparación con el enfoque FF. La comparación de las probabilidades de sticking QCT-FF-PW91, QCT-FF-vdW-DF2 y QCT-ANN-vdW-DF2 indica que la discrepancia entre las primeras y las dos últimas es principalmente debida a los diferentes funcionales XC empleados en ambos casos, y en menor medida a los diferentes métodos utilizados para parametrizar las PES de CO/Cu(110).

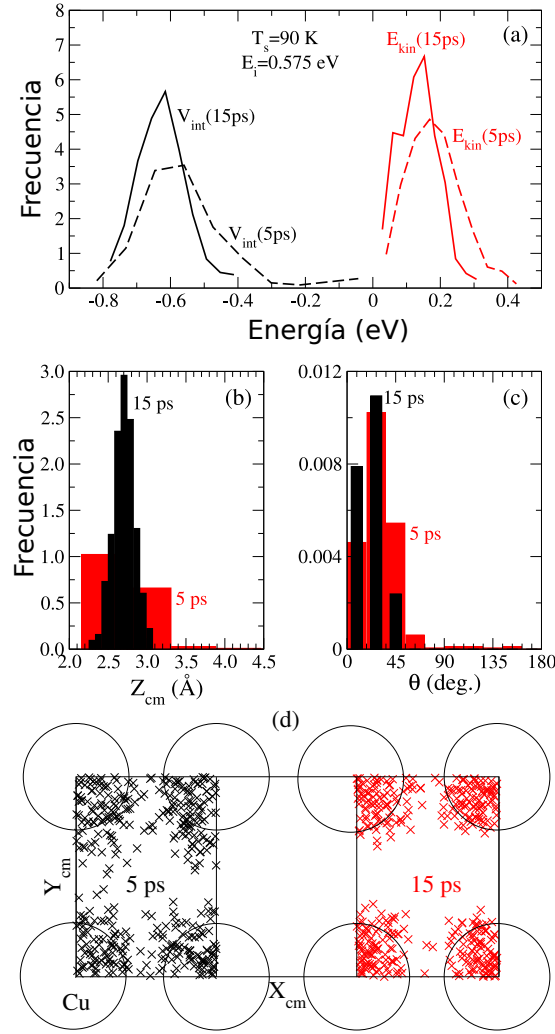


Figure 4.11: Caracterización del estado del CO atrapado cerca de Cu(110) después de 5 y 15 ps para $E_i = 0.575$ eV y $T_s = 90$ K. (a) Distribución de energía cinética y de interacción (véase el texto); (b) igual que (a) pero para Z_{cm} ; (c) igual que (a) pero para la coordenada θ ; (d) posición lateral del centro de masa molecular trasladada dentro de una celda unidad Cu(110)-(1 $\times$ 1). Adaptado con permiso de Ref. [7].

Para caracterizar el *estado final* de las moléculas molecularmente adsorbidas, en la Fig. 4.11a mostramos las distribuciones de energía cinética y de interacción (E_{kin} , y V_{int} , respectivamente) para las moléculas atrapadas en los tiempos máximos de integración de 5 y 15 ps (para $E_i = 0.575$ eV y $T_s = 90$ K). Para cualquier configuración con la molécula cerca de la superficie, el valor de V_{int} de la ANN-PES se define de la siguiente manera:

$$V_{int} = E_{ANN} - E_{ANN}^{\infty}, \quad (4.15)$$

donde E_{ANN} es la energía ANN de la configuración, y E_{ANN}^{∞} es la energía ANN de una configuración *similar* simplemente obtenida por un desplazamiento rígido de la molécula más allá del rango de la interacción molécula-superficie. Por lo tanto, V_{int} da cuenta

exclusivamente de la contribución de la interacción molécula-superficie, ya que la energía debida a las distorsiones moleculares y superficiales se cancela. Ambas distribuciones de V_{int} (para 5 y 15 ps) alcanzan su punto máximo en ~ -0.6 eV, lo que corresponde a la energía de quimisorción del CO cuando se permite la relajación de la superficie. Esto indica que una fracción significativa de las trayectorias asociadas con la adsorción molecular ha alcanzado configuraciones cercanas al pozo de quimisorción óptimo. Los valores de V_{int} menores que -0.6 eV corresponden a configuraciones con una distorsión de la red significativa. En estos casos, V_{int} es menor (unión más fuerte) que en la configuración de quimisorción de energía más baja a pesar de que $E_{ANN} > -0.6$ eV debido al costo energético asociado con la distorsión de la red. Curiosamente, para 5 ps también hay algunas configuraciones para las que V_{int} está cerca de cero. Esto ciertamente corresponde a moléculas que después de 5 ps están atrapadas pero no cerca del estado quimisorbido óptimo (véase más adelante). Dado que hay moléculas con energías cinéticas de hasta ~ 0.4 eV para 5 ps, es posible que una fracción de las moléculas unidas más débilmente puedan desorber finalmente. Sin embargo, a la luz de la comparación de los valores de S_0 para 5 y 15 ps mostrados en la Fig. 4.10, esta fracción es, en la práctica, insignificante. Además, para 15 ps los valores máximos de E_{kin} y V_{int} son ~ 0.4 eV y -0.4 eV, respectivamente. Esto muestra que la mayor parte de la energía cinética inicial de las moléculas (es decir, 0.575 eV), más la ganancia de energía cinética debido al acercamiento al pozo de quimisorción (es decir, ~ 0.6 eV), se ha transferido a la superficie y se ha disipado después de 15 ps. Por lo tanto, después de 15 ps, las moléculas solo pueden retroceder de la superficie a través de un mecanismo inducido térmicamente, que tiene una constante de velocidad muy pequeña a $T_s=90$ K (temperatura muy por debajo de la temperatura de desorción).

La proximidad de las moléculas adsorbidas con respecto a la configuración de quimisorción óptima después de 5 y 15 ps también se ilustra mediante las distribuciones de Z_{cm} , θ y (X_{cm}, Y_{cm}) mostradas en las Figs. 4.11 (b), (c) y (d), respectivamente. A 5 ps, algunas moléculas tienen valores de Z_{cm} significativamente mayores que el óptimo (~ 2.65 Å) con valores relativamente grandes de θ (por ejemplo, ~ 60 grados), y posiciones del centro de masa lejos de los sitios *top*. En contraste, para un tiempo máximo de integración de 15 ps, todas las distribuciones están *centradas* alrededor de los valores correspondientes a la geometría de quimisorción óptima y son más estrechas en comparación con las distribuciones de 5 ps. Todos estos resultados muestran que para una pequeña fracción de moléculas, 5 ps no es lo suficientemente largo para la acomodación en el pozo de quimisorción. A pesar de esto, la probabilidad de desorción de tales moléculas no acomodadas es insignificante, y después de 15 ps, todas están mucho más cerca de la geometría de quimisorción óptima.

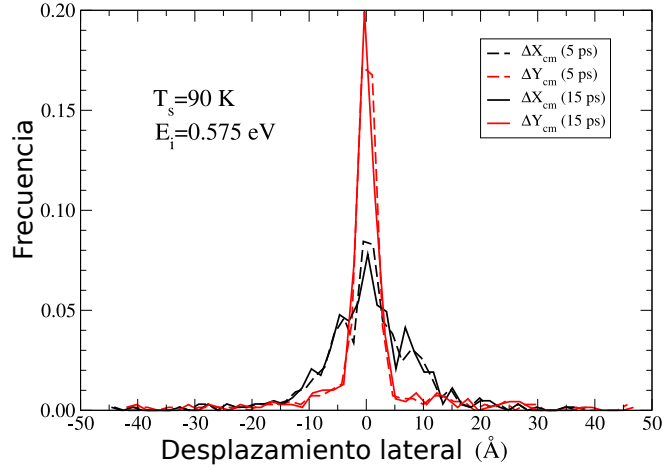


Figure 4.12: Desplazamiento lateral del centro de masa molecular a lo largo de las direcciones X e Y (véase la Fig. 4.3) para moléculas quimisorbidas a incidencia normal en cálculos con tiempos de integración totales de 5 y 15 ps. Adaptado con permiso de Ref. [7].

En línea con la conclusión anterior, la Fig. 4.12 muestra que entre 5 y 15 ps el desplazamiento lateral de las moléculas adsorbidas es pequeño, particularmente en la dirección $[001]$ (paralela al eje Y), donde la barrera de energía para la difusión de un sitio TP a un sitio TP adyacente es ~ 0.49 eV¹. En contraste, a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$ (paralela al eje X) la barrera de energía para la difusión de un sitio TP a un sitio TP adyacente es ~ 0.13 eV, muy cerca del valor derivado de los experimentos de difusión térmica, 0.097 eV [257]. Esta diferencia significativa entre las barreras de energía para la difusión de CO a lo largo de las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[001]$ (ya reportada, por ejemplo, por Garrido-Torres et al.[258]) también es responsable de que la distribución de los desplazamientos laterales totales del centro de masa molecular sea significativamente más ancha a lo largo del eje X (ΔX_{cm}) que a lo largo del eje Y (ΔY_{cm}), como se observa en la Fig. 4.12.

Es importante mencionar que, a diferencia de las etapas iniciales del proceso de sticking (antes de la estabilización del CO dentro del pozo de quimisorción), una descripción precisa del proceso de relajación de energía durante tiempos de interacción prolongados (después de que se ha producido el sticking) requiere considerar los *efectos no adiabáticos electrónicos*. Esto se debe a que, en este último caso, el adsorbato pasa mucho tiempo en una región con una densidad de electrones superficial mucho mayor que el canal de entrada, lo que aumenta significativamente la probabilidad de excitaciones de pares electrón-hueco[259]. Sin embargo, nuestros cálculos, realizados durante un tiempo de integración total de 15 ps (resultados mostrados en las Figs. 4.11 y 4.12), no tienen como

¹Las barreras de energía para la difusión se obtuvieron utilizando el método *climbing image Nudged Elastic Band* (CI-NEB)[177, 113, 112, 178] implementado en el paquete ASE[185, 186]

objetivo proporcionar una descripción detallada del proceso de relajación de energía. En cambio, su propósito principal es ilustrar que un tiempo de simulación de 5 ps es suficiente para lograr la convergencia en el valor de S_0 . Esto se debe a que la mayoría de las moléculas que todavía interactúan con la superficie después de 5 ps ya han alcanzado el pozo de quimisorción. Los cálculos del proceso de relajación de energía de CO en Cu(110), incorporando efectos no adiabáticos dentro del formalismo de fricción electrónica, están actualmente en curso en nuestro grupo, y los resultados se publicarán en otro lugar.

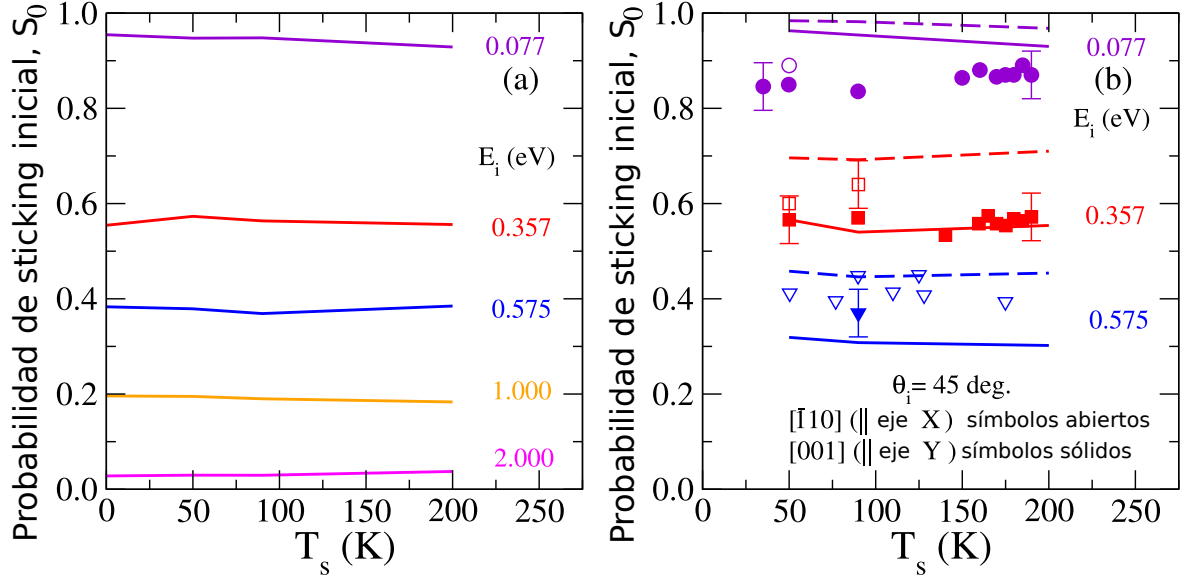


Figure 4.13: Comparación de los resultados QCT y experimentales[8] (líneas y símbolos, respectivamente) de la dependencia con la temperatura superficial de la probabilidad de sticking de CO en Cu(110) para varias energías de impacto inicial de las moléculas indicadas dentro de los paneles, y para: (a) incidencia normal, y (b) $\theta_i=45$ grados (incidencia no normal). En el panel b, las líneas llenas y los símbolos sólidos corresponden a un haz molecular paralelo a la dirección [001], mientras que las líneas discontinuas y los símbolos abiertos corresponden a un haz molecular paralelo a la dirección $\bar{1}10$. Adaptado con permiso de Ref. [7].

Ahora, pasamos a la dependencia de S_0 con la temperatura de la superficie (T_s), que se considera en la Fig. 4.13. En la Fig. 4.13a presentamos los resultados QCT para T_s entre 0 y 200 K (es decir, por debajo de la temperatura de desorción experimental) para incidencia normal y varias energías de impacto inicial entre 0.077 eV y 2 eV. Es evidente que S_0 apenas se ve afectada por la temperatura de la superficie en todo el rango de T_s considerado. La misma conclusión es válida para $\theta_i=45$ grados (es decir, incidencia no normal), como se muestra en la Fig. 4.13b, donde comparamos la teoría con los experimentos para dos direcciones de incidencia proyectadas sobre la superficie: $\phi_i=0$ grados (dirección $\bar{1}10$) y $\phi_i=90$ grados (dirección [001]). Curiosamente, para $E_i=0.077$, 0.357 y 0.575 eV, tanto la teoría como los experimentos indican que S_0 es mayor para la dirección $\bar{1}10$ (paralela al eje X) que para la dirección [001] (paralela al eje Y). La

concordancia entre la teoría y los experimentos es buena, particularmente si se consideran las barras de error de los datos experimentales (± 0.05 , solo mostradas para unos pocos puntos de datos seleccionados por claridad), aunque la diferencia entre los resultados experimentales para $\phi_i=0$ grados y $\phi_i=90$ grados (para los mismos valores de T_s y E_i) es ligeramente menor que la predicha por la teoría.

La dependencia de la probabilidad de sticking no activada y no disociativa $S_0(E_i, \theta_i)$ depende en general de E_i y θ_i , pero para sistemas de moléculas en superficies metálicas, la dependencia observada experimentalmente a menudo se describe adecuadamente utilizando una única función monótonamente decreciente $\mathbf{S}(E)$ con

$$E = E_i \cdot \cos^n \theta_i, \quad (4.16)$$

siendo n un parámetro de ajuste. Para un valor dado de E_i , el escalado negativo (negative scaling) se asocia con valores de n mayores que cero, mientras que el escalado positivo (positive scaling) se asocia con valores menores que cero. El negative scaling corresponde a un comportamiento monótonamente decreciente de S_0 en función de θ_i mientras que el positive scaling corresponde al comportamiento monótonamente creciente.

El límite $n = 2$, denominado ‘normal energy scaling’ (NES), corresponde al caso en el que la adsorción está gobernada únicamente por la componente perpendicular del momento incidente, de modo que la componente paralela carece de relevancia. Este comportamiento se observa principalmente en superficies planas, donde la transferencia de energía paralela resulta ineficiente. En el otro extremo, el límite $n = 0$, conocido como ‘total energy scaling’, describe un régimen en el cual la probabilidad de adsorción depende de la energía cinética total incidente, siendo igualmente efectivas las componentes normal y paralela. Este comportamiento aparece típicamente en superficies muy corrugadas o con escalones, donde la rugosidad atómica facilita que la energía paralela pueda acoplarse a los modos de vibración de la superficie y contribuir al proceso de adsorción mediante mecanismos de direccionamiento y redistribución energética[260].

Sin embargo, la Fig. 4.14a muestra que los cálculos QCT predicen una dependencia de S_0 con la dirección de incidencia más compleja: el valor óptimo de n no solo depende de E_i sino también del ángulo azimutal de incidencia ϕ_i . Para bajas energías de impacto (por ejemplo, $E_i=0.046$ eV), S_0 está muy cerca de la unidad para cualquier valor de θ_i , y casi cualquier valor no negativo de n puede ajustar adecuadamente la dependencia con θ_i de los resultados QCT. En contraste, para energías más altas, S_0 disminuye, y la influencia de θ_i depende de la dirección de incidencia paralela a la superficie, es decir, de ϕ_i . Para incidencia paralela a $[001]$, $n \sim 0$ (es decir, TES) hasta $E_i=0.357$ eV, mientras que para energías más altas el sistema presenta negative scaling, con n aumentando en valor absoluto a medida que aumenta E_i . En contraste, para incidencia paralela a $[\bar{1}10]$, hay un cruce de positive scaling a negative scaling para valores crecientes de E_i : por

ejemplo, $n=+1.1$ para $E_i=0.357$ eV, mientras que $n=-0.1$ para $E_i=1$ eV. La característica común de la dependencia de S_0 con θ_i para $[001]$ y $[\bar{1}10]$ es que n disminuye a medida que E_i aumenta. Esto está en línea con los resultados teóricos reportados por Tully y colaboradores para CO/Cu(100), quienes también observaron un cruce de positive a negative scaling con el aumento de las energías de impacto[219]. Esto se atribuyó a un cambio de una corrugación lateral efectiva pequeña a una grande de la PES *percibida* por las moléculas, ya que para bajas energías de impacto, pueden reorientarse de manera más eficiente hacia las configuraciones energéticamente más favorables en la escala de tiempo de colisión [219].

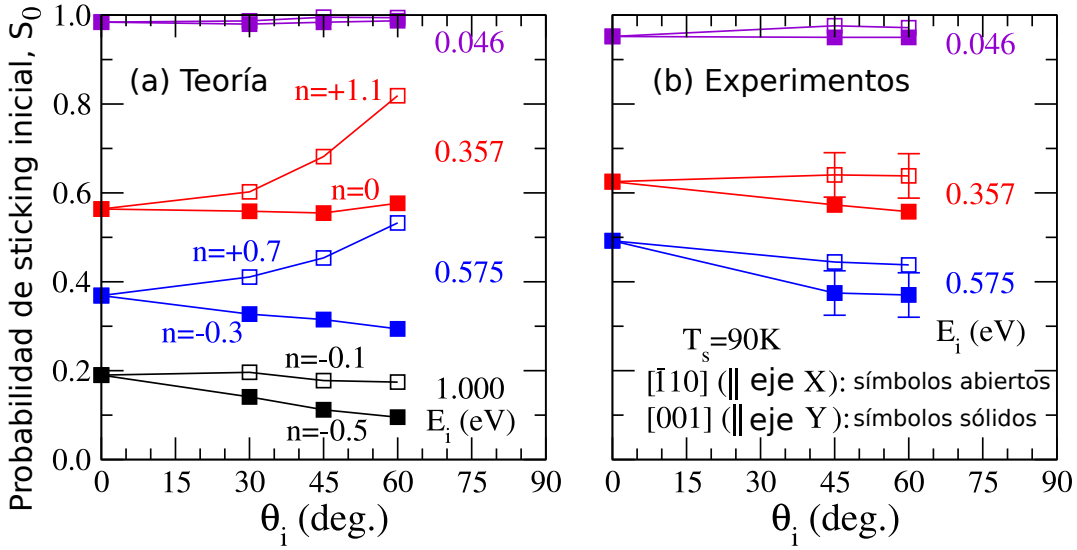


Figure 4.14: Dependencia de la probabilidad de sticking de CO en Cu(110) a $T_s=90$ K con el ángulo polar de incidencia θ_i para haces moleculares paralelos a las direcciones $[001]$ (símbolos sólidos) y $[\bar{1}10]$ (símbolos abiertos). (a) Resultados QCT utilizando la ANN-PES desarrollada aquí, (b) Datos experimentales extraídos de Ref. [8]. Las líneas se dibujan para proporcionar una guía visual. Adaptado con permiso de Ref. [7].

Los datos experimentales mostrados en la Fig. 4.14b presentan una reducción similar de n a medida que aumenta E_i , aunque en este caso, la influencia de θ_i es más débil (casi insignificante considerando las barras de error) de lo predicho por la teoría. Aunque a bajas energías (por ejemplo, $E_i=0.046$ y 0.077 eV, la última no se muestra en la figura por simplicidad visual) el S_0 experimental aumenta ligeramente con θ_i [8], no se observan signos de un escalamiento positivo claro para incidencia paralela a $[\bar{1}10]$ para $E_i=0.357$ - 0.575 eV, en contraste con nuestros resultados QCT. El origen de esta discrepancia, que difícilmente puede deberse a la falta de posibles excitaciones no adiabáticas de pares electrón-hueco en nuestro modelo[261], ciertamente merece más investigación. Sin embargo, la probabilidad de sticking preferencial teórica para incidencia paralela a $[\bar{1}10]$ en comparación con $[001]$ concuerda con los experimentos.

Nuestros cálculos muestran que, para una misma energía incidente y un mismo ángulo

respecto a la normal, la dirección $[\bar{1}00]$ (eje X, paralela a los escalones) presenta un S_0 mayor que en la dirección $[001]$ (eje Y, perpendicular a los escalones). Esta diferencia se atribuye a interacciones específicas con sitios de adsorción (top, bridge, etc.) que permiten una transferencia de energía más eficiente a los fonones en la dirección compacta. En contraste, en la dirección perpendicular a los escalones hay una menor densidad atómica efectiva de átomos de superficie, lo que reduce la probabilidad de interacción y, por lo tanto, el valor de S_0 .

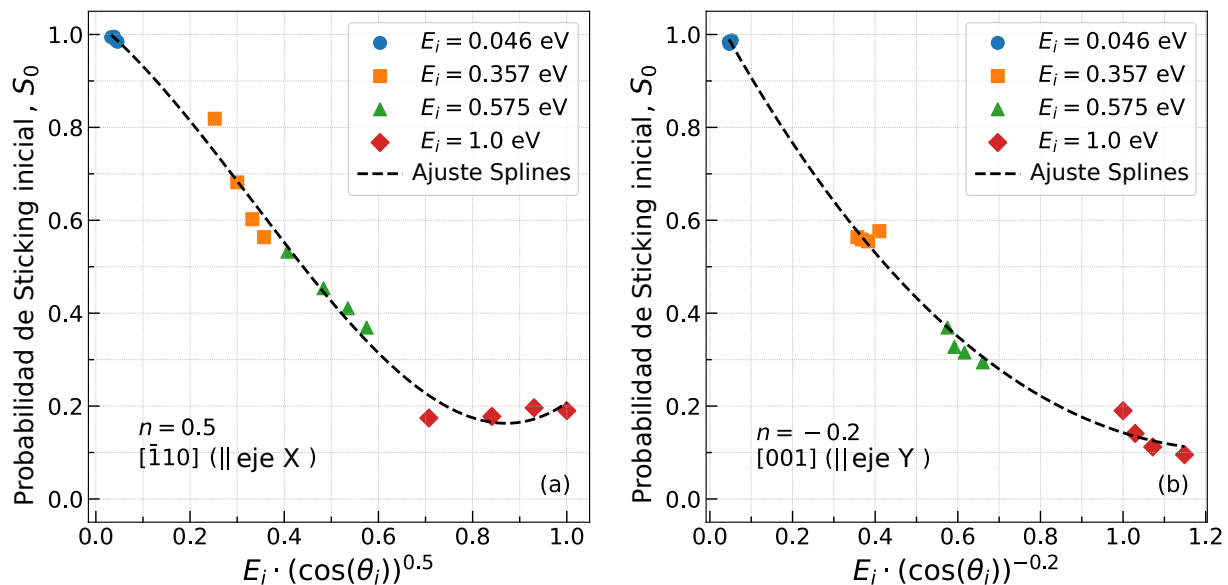


Figure 4.15: Probabilidades iniciales de adsorción (S_0) como función de $E_i \cdot [\cos(\theta_i)]^n$: (a) a lo largo del eje X; (b) a lo largo del eje Y.

Para ampliar y resumir el análisis de los resultados de la Fig. 4.14, en la Fig. 4.15 graficamos S_0 como función de la energía escalada $E = E_i \cdot [\cos(\theta_i)]^n$. Seleccionamos el valor de n que mejor representa una curva suave $S_0(E)$ para cada dirección. Obtuvimos $n = 0.5$ para la dirección más compacta (eje X) y $n = -0.2$ para la dirección perpendicular a los escalones (eje Y). Estos valores representan valores globales de n y están dentro del rango de variación de los valores de n individuales (reportados para cada energía E_i) de la Fig. 4.14.

Como ayuda visual, se ha incluido un ajuste mediante splines cúbicos (representado con líneas de trazos). Es importante notar que, para la dirección X, esta curva de ajuste específica no es estrictamente monótona decreciente, lo que parece contradecir el comportamiento físico esperado. Sin embargo, esto puede interpretarse como un artefacto del método de ajuste y no como una tendencia física real. Los datos subyacentes son consistentes con una función monótona decreciente, la cual podría ser representada adecuadamente utilizando un tipo de ajuste diferente.

El valor negativo $n = -0.2$ a lo largo del eje Y implica un comportamiento cercano

a TES, lo que indica que las componentes normal y paralela del momento son casi igualmente efectivas. Esto está en excelente acuerdo con la tendencia experimental. Por otro lado, el valor positivo $n = 0.5$ para el eje X se aleja del TES y se acerca a NES ($n = 2$). Esto indica una dependencia más débil de la componente del momento paralelo a la superficie para esta dirección; en otras palabras, la componente paralela es menos efectiva que la normal para promover la adsorción. Este hallazgo está en acuerdo cualitativo con el comportamiento experimental, donde n también es ligeramente mayor (más cercano a $n = 0$) para la dirección perpendicular a los escalones (eje Y).

En definitiva, los resultados indican que el mayor valor de S_0 en la dirección $[\bar{1}10]$ (eje X) comparado con $[001]$ (eje Y) se explica por la anisotropía de la superficie. Esto es especialmente relevante a energías intermedias-bajas (como 0.357 y 0.575 eV), donde un tiempo de interacción más prolongado permite la aparición de efectos de steering (reacomodamiento): la molécula es ‘guiada’ eficientemente por la corrugación de los surcos compactos hacia sitios de adsorción favorables, optimizando así la disipación de energía hacia los fonones y promoviendo un mayor valor de probabilidad de adsorción.

Por el contrario, este mecanismo no es efectivo en la dirección $[001]$ (eje Y), ya que la molécula incide perpendicularmente a los escalones. En lugar de ser canalizada, la molécula se encuentra con una trayectoria ‘más abierta’ y debe cruzar las altas barreras de difusión (0.49 eV) que separan las filas atómicas. Esta configuración, con una ‘menor densidad atómica efectiva’, es mucho menos eficiente para el steering y reduce significativamente la probabilidad de una interacción que termina en eventos de adsorción.

4.3.5 Efectos de la fricción electrónica

Hasta aquí, los resultados presentados se basaron en simulaciones de trayectorias cuasi-clásicas (QCT) realizadas sobre la ANN-PES, sin considerar explícitamente mecanismos de disipación electrónica. Sin embargo, durante procesos de adsorción y dispersión molecular en metales, las excitaciones electrón-hueco pueden desempeñar un papel relevante en el intercambio de energía.

Con el objetivo de evaluar cuantitativamente la contribución de estos efectos, se realizaron simulaciones adicionales QCT-MD utilizando la misma ANN-PES pero incorporando fricción electrónica. En esta sección se analizan los resultados obtenidos y se discuten los mecanismos de disipación de energía durante la adsorción de CO sobre la superficie Cu(110). Para ello, se compararon dos modelos: uno que considera únicamente el acoplamiento con los fonones del sustrato (ANN-vdW-DF2), correspondiente a los resultados presentados previamente en este capítulo, y un segundo modelo que incluye explícitamente la disipación electrónica (ANN-vdW-DF2+EF), introducido en esta sección.

En este último modelo (ANN-vdW-DF2+EF), la inclusión del efecto de los electrones

y fonones excitados en la dinámica del adsorbato se describe a través de dos termostatos con temperaturas fonónicas y electrónicas, como se propuso y utilizó en las Refs. [278, 95]. Se utiliza una ecuación de Langevin para la dinámica de los átomos de la molécula de CO, utiliznado la aproximación de fricción de densidad local (LDFA)[19]. La dinámica de los átomos C y O se describe por:

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla_i V(\{\mathbf{r}_j\}) - \eta_i(\mathbf{r}_i) \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{G}_e[T_e(t), \eta_i(\mathbf{r}_i)], \quad (4.17)$$

la cual modifica la segunda ley de Newton para incluir la interacción con el baño electrónico. Los términos clave en esta ecuación que simulan dicha interacción son:

La Fuerza de Fricción ($-\eta_i(\mathbf{r}_i) \dot{\mathbf{r}}_i$) Este es el término disipativo principal. Actúa como un ‘freno’ o ‘arrastre’ que se opone directamente a la velocidad ($\dot{\mathbf{r}}_i$) del átomo. Es el mecanismo físico por el cual la molécula pierde su energía cinética, transfiriéndola a los electrones del metal. Su intensidad viene dada por el coeficiente de fricción η_i .

La Fuerza Aleatoria ($\mathbf{G}_e$) Este término representa las ‘patadas’ o ‘empujones’ estocásticos que los electrones del metal (a una temperatura $T_e = 90$ K) ejercen sobre el átomo.

Es importante notar que estas dos fuerzas (fricción y aleatoria) no son independientes, sino que están íntimamente conectadas por el Teorema de Fluctuación-Disipación. Juntas, actúan de forma efectiva como un termostato que asegura que la molécula tienda a alcanzar el equilibrio térmico con el baño electrónico del sustrato.

Finalmente, el coeficiente de fricción η_i no es un valor constante. Se calcula en cada paso de la simulación utilizando la Aproximación de Densidad Local de Fricción (LDFA). En este modelo, el valor de η_i para un átomo en la posición $\mathbf{r}_i$ se determina a partir de la densidad de electrones de la superficie de cobre limpia (n_{surf}) evaluada en esa misma posición. (ver detalles de la implementación en el Capítulo 5)

Las simulaciones se realizaron a una temperatura de superficie $T_S = 90$ K. Se determinó que una celda de simulación de 6×5 minimiza los artefactos de condiciones de contorno periódicas y proporciona una descripción más realista de la disipación de energía mediada por fonones, por lo que esta configuración se adoptó para el análisis.

La influencia de la fricción electrónica en la probabilidad de adsorción inicial (S_0) se presenta en la Figura 4.16. El efecto observado es generalmente menor. Como se ilustra en la figura, las curvas de S_0 para las simulaciones con y sin fricción electrónica (líneas azul y roja para la celda 6×5 , respectivamente) son casi indistinguibles para energías de incidencia $E_i \lesssim 0.2$ eV.

A energías de incidencia más altas, la inclusión de la fricción electrónica conduce a un ligero aumento en S_0 . Sin embargo, las desviaciones máximas entre ambos modelos se

mantienen por debajo del 16% incluso a la energía más alta estudiada ($E_i = 2.0$ eV).

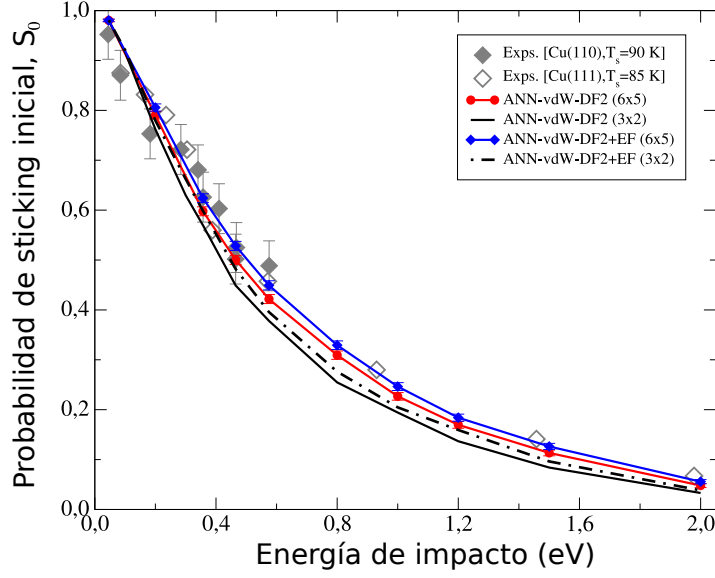


Figure 4.16: Probabilidad de adsorción inicial (S_0) en función de la energía traslacional inicial E_i , para una temperatura de superficie $T_S = 90$ K. Resultados para celdas 3×2 y 6×5 a $t_f = 5$ ps: línea roja gruesa con círculos (ANN-vdW-DF2, celda 6×5), línea negra sólida (ANN-vdW-DF2, celda 3×2), línea azul gruesa con diamantes (ANN-vdW-DF2+EF, celda 6×5), y línea negra discontinua (ANN-vdW-DF2+EF, celda 3×2). Los diamantes grises rellenos representan datos experimentales para CO/Cu(110) a $T_S = 90$ K [8], y los diamantes grises abiertos corresponden a experimentos para CO/Cu(111) a $T_S = 85$ K [221, 222].

La insensibilidad general de S_0 al canal de disipación electrónico adicional indica que la transferencia de energía mediada por fonones domina el proceso de relajación. Este comportamiento se atribuye a la eficiente transferencia de energía a las vibraciones de la red, fuertemente favorecida por la relación de masa relativamente grande entre el adsorbato (CO) y el sustrato (Cu), $\gamma = m_{CO}/m_{Cu} \approx 0.44$. Dicha relación facilita la transferencia de momento al subsistema de fonones en lugar de al subsistema electrónico.

Este hallazgo se ve reforzado por el análisis de los tiempos de propagación. Se encontró que los valores de S_0 obtenidos con un tiempo de integración final de $t_f = 5$ ps y $t_f = 20$ ps son prácticamente idénticos, independientemente de la inclusión de la fricción electrónica. Esto demuestra que, a $T_S = 90$ K (muy por debajo de la temperatura de desorción de ~ 180 K), los procesos decisivos de transferencia de energía que conducen al atrapamiento molecular ocurren en los primeros picosegundos tras el impacto.

4.4 Conclusiones

En este trabajo, hemos reexaminado la dinámica de la quimisorción de CO sobre Cu(110) mediante cálculos de trayectorias cuasi-clásicas (QCT) de la probabilidad de adsorción inicial (S_0) en función de la energía de impacto (E_i) a incidencia normal, el ángulo de incidencia del haz molecular (caracterizado por los ángulos θ_i , ϕ_i), y la temperatura de la superficie (T_s).

Para este fin, hemos desarrollado una superficie de energía potencial (PES) molécula-superficie basada en Redes Neuronales Atomísticas (ANN). Esta ANN-PES fue optimizada ajustando las energías totales de un conjunto de ~ 8000 configuraciones molécula-superficie, evaluadas mediante cálculos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) usando el funcional de intercambio y correlación (XC) denominado vdW-DF2. Hicimos esta elección basándonos en su probada idoneidad para describir la quimisorción de CO en numerosas superficies de metales de transición, incluido el cobre.

En términos generales, la ANN-PES utilizada ha demostrado una fuerte capacidad predictiva, reproduciendo con precisión los sitios de adsorción, las frecuencias vibracionales y, notablemente, la probabilidad de adsorción a incidencia normal. La concordancia entre la curva teórica $S_0(E_i)$ y los datos experimentales a incidencia normal es excelente. Esto sugiere fuertemente que la descripción del potencial de interacción proporcionada por el funcional vdW-DF2 es muy buena, no solo cerca del estado quimisorbido, sino en una gran fracción del espacio de configuración visitado por las moléculas.

Este acuerdo también confirma que la excitación de fonones de la superficie es el mecanismo dominante de pérdida de energía en las etapas iniciales del proceso. De lo contrario, una descripción adecuada requeriría la incorporación de excitaciones no adiabáticas de pares electrón-hueco, las cuales no fueron consideradas y, en el régimen de baja energía considerado aquí, se espera que sus efectos sean mínimos (ver Ref. [7]).

El hecho de que S_0 sea la unidad para bajas E_i muestra que las moléculas lentas se reorientan y mueven paralelas a la superficie, *guiadas* eficientemente por el potencial (*steering*), permitiéndoles encontrar un camino hacia el pozo de quimisorción. En contraste, para E_i más altas, la orientación y el movimiento paralelo se ven menos afectados por el potencial y el atrapamiento es menos eficiente, llevando a una disminución de S_0 hasta valores muy pequeños (~ 0.05 para $E_i = 2$ eV).

Además, nuestros resultados reproducen con éxito la observación experimental clave de que, para incidencia no normal, S_0 es mayor cuando el haz es paralelo a la dirección $[\bar{1}10]$ en comparación con la dirección $[001]$.

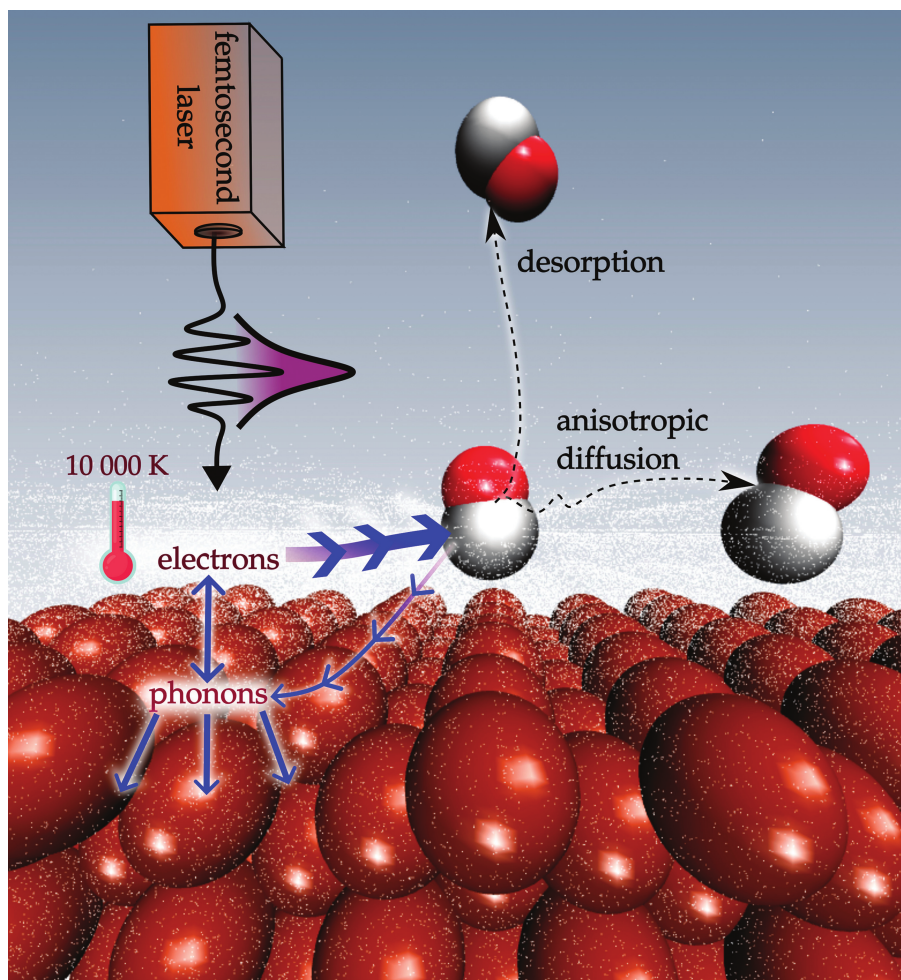
Sin embargo, existe una discrepancia: el ‘positive scaling’ de S_0 predicho teóricamente a bajas energías para la incidencia paralela a $[\bar{1}10]$ es más fuerte y se aplica a un rango más amplio de energías de impacto que lo observado experimentalmente. Esta es la única

discrepancia notable entre los datos experimentales y los presentes resultados teóricos.

El origen de esta desviación requiere más investigación. Aunque el funcional vdW-DF2 captura eficazmente las interacciones de largo alcance y la energética global, puede presentar limitaciones para describir con exactitud la *fina corrugación* de la superficie de energía potencial. Estas características de corrugación son cruciales para determinar las dependencias angulares en la adsorción. Adicionalmente, diferencias en los mecanismos de disipación de energía (fonones, modos vibracionales internos, o transferencia de energía traslacional) durante la incidencia oblicua podrían también contribuir a las desviaciones observadas.

CAPÍTULO 5

Dinámica foto-inducida de CO sobre Cu(110) bajo irradiación láser de femtosegundos



5.1 Resumen

En este capítulo realizamos simulaciones de dinámica molecular de moléculas de CO quimisorbidas sobre Cu(110) bajo irradiación con láser de femtosegundo. Utilizamos el modelo de dos temperaturas y una superficie de energía potencial (PES) desarrollada previamente en el Capítulo 4 basada en energías totales de la teoría del funcional de la densidad (obtenidas usando el funcional no local vdW-DF2) y parametrizada usando redes neuronales artificiales (ANNs). Encontramos que la irradiación láser induce la difusión paralela a $[\bar{1}10]$ mucho más eficientemente que la paralela a $[001]$ debido a una barrera de energía significativamente menor en el primer caso (es decir, 0.12 eV vs. 0.49 eV). También observamos desorción fotoinducida (un proceso endotérmico caracterizado por $\Delta E=0.6$ eV) con una probabilidad que exhibe una dependencia de ley de potencias con la fluencia del láser. A la fluencia más baja estudiada ($F=30 \text{ Jm}^{-2}$), para la cual existen datos experimentales, las probabilidades teóricas de difusión fotoinducida tanto paralelas como perpendiculares a $[\bar{1}10]$ concuerdan con los valores medidos, mientras que nuestros cálculos predicen probabilidades de desorción menores que las obtenidas en los experimentos. Nuestras simulaciones de MD muestran que: (i) el intercambio de energía con el baño de electrones calientes es el principal responsable de los procesos fotoinducidos, y (ii) los fonones tienden a reducir la energía cinética del adsorbato, ya que mantener fija la posición de los átomos de Cu durante las simulaciones (anulando así el intercambio de energía CO-fonones) aumenta significativamente las probabilidades de difusión y desorción del CO. Por lo tanto, nuestro estudio avanza en la comprensión de la dinámica ultrarrápida en superficies metálicas con acoplamiento electrón-fonón débil, y esperamos que motive futuras investigaciones teóricas y experimentales.

5.2 Introducción

La interacción entre pulsos láser de femtosegundo y adsorbatos en superficies metálicas es un área de investigación muy activa con profundas implicaciones en múltiples disciplinas, incluyendo la ciencia de materiales, la química de superficies y la fotónica. Los pulsos láseres de femtosegundo (capaces de entregar energía a un sistema en la escala temporal de las vibraciones atómicas) ofrecen una resolución temporal excepcional, permitiendo el estudio de procesos dinámicos que ocurren a escalas atómicas y moleculares con un detalle sin precedentes. Cuando se dirigen a superficies metálicas, estos pulsos ultrarrápidos pueden desencadenar múltiples fenómenos como la reestructuración de la superficie, la dinámica y desorción de adsorbatos, y reacciones químicas. Comprender estos fenómenos dinámicos bajo irradiación láser de femtosegundo es de primordial importancia para dilucidar procesos fundamentales en la ciencia de superficies, impulsando en última instancia avances en aplicaciones como la activación inducida por láser (ver e.g., Ref. 262

y referencias allí citadas).

Los pulsos láser de femtosegundo en el régimen ultravioleta, visible e infrarrojo cercano incidentes sobre una superficie metálica generan la excitación del sistema electrónico. Los electrones excitados pueden transferir energía a los adsorbatos directa y/o indirectamente a través de fonones mediante acoplamientos electrón-fonón y fonón-molécula. Como resultado, los adsorbatos pueden experimentar reacciones y también desorberse. Curiosamente, este mecanismo puede conducir a rutas de reacción con secciones eficaces mayores, y/o reacciones no observadas bajo activación térmica del sistema [263, 83]. Esto ha motivado estudios experimentales y teóricos de varios sistemas adsorbato-metal, como NO/Pd(111) [264, 265], O₂/Pd(111) [266, 267], H₂ sobre Ru(0001) [268, 269, 270, 271, 272, 273, 274], CO sobre Pd(111) [275, 276, 277, 278, 95, 279], CO sobre Ru(0001) [280, 281, 282] por citar algunos.

Con respecto a este tema, un ejemplo ampliamente conocido de una reacción que puede ser activada por irradiación láser de femtosegundo (estando térmicamente prohibida en ultra-alto vacío) es la oxidación de CO sobre Ru(0001) [283, 284, 285, 286, 287, 288, 289]. Otro sistema que ha atraído considerable atención es la dinámica inducida por pulsos láseres de femtosegundo de CO en superficies de Cu [290, 291, 292, 293, 10, 85]. En particular, se ha observado difusión de CO fotoinducida tanto paralela como perpendicular a las filas más compactas de átomos de Cu en Cu(110) [10], mientras que la difusión térmica solo se ha observado en la dirección más compacta para la cual el potencial molécula-superficie es energéticamente menos corrugado [257].

Sin embargo, los mecanismos microscópicos subyacentes a estos fenómenos, en particular los roles relativos de los electrones y fonones en cuanto al intercambio de energía con el adsorbato, presenta interrogantes que no están completamente resueltos. Para superficies como Cu, caracterizadas por un acoplamiento electrón-fonón relativamente débil, se espera que el baño de electrones calientes desempeñe un papel dominante en la conducción de estos procesos ultrarrápidos y que el baño de fonones tenga un efecto marginal, aunque la influencia del último no fue estudiado en detalle. Entender la interacción entre los baños de electrones y fonones es esencial para controlar la reactividad del sistema a escala atómica y para interpretar observaciones experimentales dentro de un marco teórico cuantitativo.

Motivados por estos experimentos, en este trabajo nos centramos en dilucidar la difusión anisotrópica fotoinducida y la dinámica de desorción de moléculas de CO sobre Cu(110). Siguiendo trabajos previos [291, 292, 270, 271, 272, 273, 278, 95, 286, 294, 287, 288, 289, 279], la dinámica de los adsorbatos en presencia del sistema electrónico altamente excitado se simula resolviendo ecuaciones de Langevin en la superficie de energía potencial (PES) del estado fundamental. Más precisamente, realizamos simulaciones de dinámica molecular (MD) basadas en una PES multidimensional evaluada mediante Redes Neuronales Artificiales (ANN) y usando el modelo de dos temperaturas

(2TM) para describir la respuesta de la superficie metálica a la irradiación láser a través de las temperaturas dependientes del tiempo de sus electrones y fonones.

En particular, estamos interesados en el papel relativo desempeñado por los baños de electrones y fonones (calentados por el láser) como promotores de la difusión y desorción de CO desde una superficie caracterizada por un débil acoplamiento electrón-fonón, en contraste con varios estudios previos que han tratado con superficies de metales de transición como Ru(0001) y Pd(111) [295, 287, 279, 289]. Por lo tanto, también comparamos estos resultados con los de simulaciones de MD *restringidas* en las que permitimos que el adsorbato intercambie energía exclusivamente con electrones o con fonones.

Este capítulo se basa en el trabajo publicado en la Ref. [9], extendiendo algunas discusiones y añadiendo análisis adicionales.

5.3 Resultados

5.3.1 La ANN-PES

En este estudio, empleamos una ANN-PES[7] obtenida ajustando las energías totales de un conjunto de ~ 7800 configuraciones de CO/Cu(110) previamente evaluadas mediante cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) usando el funcional no local de van der Waals vdW-DF2 [38] para describir el intercambio y la correlación electrónica. Esta ANN-PES ya ha sido utilizada en cálculos de trayectorias cuasi-clásicas (QCT) para investigar la quimisorción molecular de CO sobre una superficie de Cu(110) inicialmente limpia. La fiabilidad de la ANN-PES para bajos cubrimientos de CO está fuertemente respaldada por el notable acuerdo entre los resultados QCT y los experimentos de haces moleculares supersónicos disponibles para la dependencia de la probabilidad de adsorción inicial S_0 con: (i) la energía de impacto a incidencia normal, (ii) el ángulo de incidencia de las moléculas incidentes, y (iii) la temperatura de la superficie. La metodología empleada para obtener la ANN-PES utilizada en este trabajo, sus características principales y los resultados de nuestras pruebas de su precisión ya han sido presentados en la Ref. [7]. Por lo tanto, nuestro análisis aquí se centra principalmente en aquellas propiedades de la ANN-PES que son más relevantes para los procesos de difusión y desorción examinados en este trabajo.

Los cálculos DFT-vdW-DF2 predicen que el mínimo global de energía de la PES de CO/Cu(110) corresponde a la molécula quimisorbida en el sitio ‘top’ sobre un único átomo de Cu (sitio TP) con el enlace C-O perpendicular to la superficie (átomo de C posicionado hacia abajo y átomo de O posicionado hacia arriba), en buen acuerdo con los experimentos[7]. En lo que sigue, la energía de esta configuración (obtenida teniendo en cuenta la relajación de la superficie inducida por el CO) se tomará como el nivel de

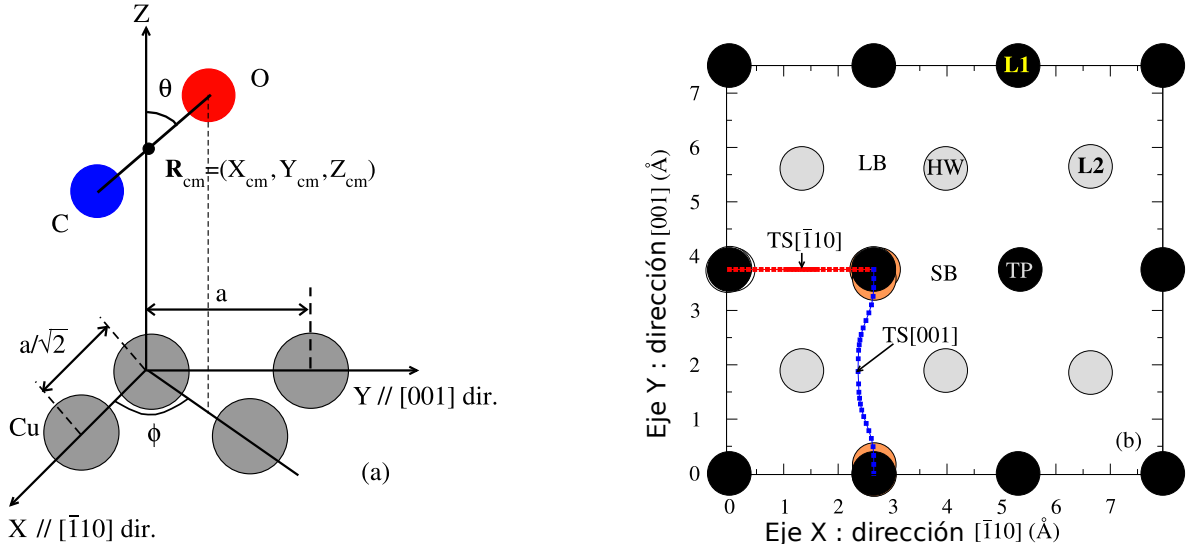


Figure 5.1: (a) Sistema de coordenadas utilizado para describir las configuraciones de CO cerca de la superficie de Cu(110). La constante de red vdW-DF2 es $a=3.754 \text{ \AA}$ [7]. (b) Vista superior de la supercelda de 3×2 que muestra la primera (L1) y segunda (L2) capas de átomos de Cu y los sitios: ‘top’ (TP), ‘short-bridge’ (SB), ‘long-bridge’ (LB), ‘hollow’ (HW). Líneas roja y azul con cuadrados rellenos: caminos de difusión para el centro de masa del CO a lo largo de ambas direcciones. Esferas naranjas son los desplazamientos máximos de los átomos de Cu de los cálculos NEB. Adaptado con permiso de Ref. [9].

energía cero de referencia, es decir, definimos $E_{\text{CO,chem}}=0$. Este estado quimisorbido se caracteriza por distancias C-O y C-Cu, $d_{\text{C-O}}=1.15 \text{ \AA}$ y $d_{\text{C-Cu}}=1.90 \text{ \AA}$, respectivamente ($d_{\text{cm-Cu}}=2.56 \text{ \AA}$, con cm denotando el centro de masa del CO). El átomo de Cu sobre el cual se adsorbe el CO está desplazado hacia afuera en $0.18 \text{ \AA}$ relativo a su posición óptima en la superficie de Cu(110) prístina. A lo largo de este trabajo, usamos un sistema de coordenadas con el plano XY paralelo a la superficie de Cu(110) y el eje Z apuntando al vacío, con el plano $Z=0$ conteniendo todos los átomos de Cu de la capa más externa de la superficie limpia relajada (ver Fig. 5.1 (a)). Con estas definiciones, la coordenada Z del centro de masa del CO en su estado quimisorbido de más baja energía es $Z_{\text{cm}}^{\text{eq}}=2.74 \text{ \AA}$. Tanto la geometría como la energética de este estado quimisorbido obtenidas en los cálculos DFT-vdW-DF2 son reproducidas con precisión por la ANN-PES.

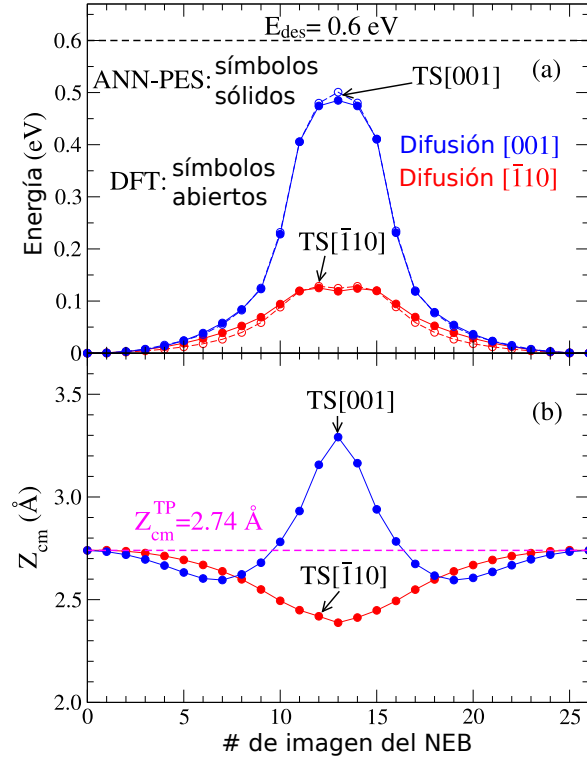


Figure 5.2: (a) Cálculos NEB que muestran los MEPs para la difusión a lo largo de las direcciones [001] y $\bar{1}10$. Símbolos rellenos: cálculos ANN-PES, símbolos abiertos: DFT para las imágenes de la ANN-PES. Energía de desorción (línea discontinua). (b) Valor Z del centro de masa de la molécula de CO a lo largo de los MEPs, referido a la capa superior de átomos de Cu. Adaptado con permiso de Ref. [9].

La quimisorción de CO desde el vacío es un proceso no activado [7] que resulta en una energía de desorción desde el estado quimisorbido, $E_{des} = E_{CO, far} - E_{CO, chem} = 0.6$ eV, con $E_{CO, far}$ siendo la energía total obtenida después de optimizar completamente la geometría del sistema CO/Cu(110) con $Z_{cm} = 8$ Å donde la interacción molécula-superficie es despreciable. Este valor teórico de E_{des} está dentro del rango 0.56-0.60 eV obtenido de experimentos de desorción estimulada térmicamente (TSD)[226, 227, 296] y medidas del calor de adsorción[225] derivadas de isothermas de adsorción[297].

Para determinar los caminos de mínima energía (MEP) y los estados de transición (TS) para la difusión de CO sobre la superficie de Cu(110), hemos usado la ANN-PES mencionada anteriormente en combinación con el método ‘climbing image nudged elastic band’ (CI-NEB) [177, 113, 112, 178, 179, 180] tal como está implementado en el código ‘atomic simulation environment’ (ASE) [185, 186]. Nos centramos en los MEPs que conectan estados quimisorbidos de CO entre primeros vecinos más cercanos y segundos vecinos más cercanos, representando caminos de difusión únicos paralelos a $\bar{1}10$ y [001] respectivamente (ver Fig.5.1 (b)). Cada cálculo CI-NEB incluyó 25 imágenes móviles a lo largo del camino y dos imágenes fijas representando los estados inicial (imagen 0) y final (imagen 26) dentro de una supercelda de 3×2 . Los resultados de estos cálculos se

resumen en la Fig. 5.1 (b) y 5.2. La Figura 5.1 (b) muestra las coordenadas ($X_{\text{cm}}, Y_{\text{cm}}$) del centro de masa del CO a lo largo de ambos MEPs, mientras que las Figs. 5.2 (a) y (b) muestran las energías totales correspondientes y las alturas del centro de masa del CO (Z_{cm}), respectivamente.

En cuanto a las coordenadas ($X_{\text{cm}}, Y_{\text{cm}}$) a lo largo de los MEPs, la difusión a lo largo de $[\bar{1}10]$ es casi una línea recta que pasa por el sitio 'short-bridge' (SB) situado a medio camino entre los dos sitios TP vecinos correspondientes a los estados inicial y final. En contraste, el MEP de difusión a lo largo de $[001]$ exhibe una cierta curvatura, con su configuración de mayor energía (imagen 13) estando desplazada ~ 0.35 Å del sitio 'long-bridge' (LB) situado a medio camino entre los dos sitios TP vecinos correspondientes a los estados inicial y final (ver Fig. 5.1 (b)). En este último MEP, para las imágenes NEB cercanas al TS, la molécula está inclinada respecto a la normal de la superficie principalmente a lo largo del plano XZ. Los desplazamientos máximos para los átomos de Cu con respecto a sus posiciones de equilibrio en la superficie limpia para los MEPs a lo largo de las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[001]$ son $\Delta X_{\text{Cu}}=0.09$ y $\Delta Y_{\text{Cu}}=0.16$ Å respectivamente. Vale la pena mencionar que los cálculos CI-NEB destinados a encontrar un camino de difusión que conectara directamente dos sitios TP terceros vecinos más cercanos (es decir, a lo largo de la diagonal de la celda unidad rectangular de la superficie de Cu(110) a través de un sitio 'hollow', HW) evolucionaron hacia un camino de dos pasos que implica un salto paralelo a $[\bar{1}10]$ y otro salto paralelo a $[001]$.

Los TSs para la difusión a lo largo de $[\bar{1}10]$ y $[001]$, en adelante referidos como TS $[\bar{1}10]$ y TS $[001]$ respectivamente, están situados cerca de los puntos medios de sus correspondientes MEPs. En particular, el MEP a lo largo de $[\bar{1}10]$ muestra dos puntos de silla equivalentes por simetría en las imágenes 12 y 14, con energías solo ligeramente superiores a la imagen central 13. Esto indica un paisaje energético bastante plano cerca de TS $[\bar{1}10]$, consistente con algunos resultados recientes de manipulación por microscopía de efecto túnel (STM) de moléculas de CO adsorbidas en Cu(110) [244, 245].

Encontramos que las energías de activación para la difusión a lo largo de las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[001]$ son $E[\bar{1}10]=0.12$ eV y $E[001]=0.49$ eV, respectivamente. Esta diferencia significativa entre ambas energías de TS (0.37 eV) permite predecir una fuerte anisotropía en el coeficiente de difusión del CO a través de la superficie, siendo la difusión paralela a $[\bar{1}10]$ mucho más favorable que a lo largo de $[001]$. Esto está en línea con experimentos de STM a bajas temperaturas (42–53 K) y bajos cubrimientos de CO en los que solo se detectó difusión térmica de CO paralela a $[\bar{1}10]$ [257]. Además, la barrera de energía para la difusión paralela a $[\bar{1}10]$ estimada a partir de estos experimentos de STM fue (0.097 ± 0.004) eV, que difiere de nuestro valor ANN-PES basado en vdW-DF2 en solo 0.02 eV. Curiosamente, las energías predichas por la ANN-PES para ambos TSs también son cercanas a las reportadas en la Ref. 258, donde se obtuvieron barreras de energía de 0.07 eV y 0.47 eV en cálculos rev-PBE+vdW-DF para la difusión paralela a $[\bar{1}10]$ y $[001]$

respectivamente. En la Fig. 5.2 (a), también representamos el valor de $E_{\text{des}}=0.6$ eV como una línea horizontal discontinua para facilitar su comparación con $E[001]$ y $E[\bar{1}10]$. Vale la pena mencionar que las correcciones de energía de punto cero (ZPE) a las barreras de energía para la difusión a lo largo de $[\bar{1}10]$ y $[001]$, y la energía de desorción son pequeñas (~ 0.03 eV) y difieren entre sí en no más de 0.02 eV. Por lo tanto, se espera que los efectos cuánticos conectados con diferentes cambios de ZPE a lo largo de los caminos de difusión y desorción considerados sean menores.

La Figura 5.2 (b) muestra que los MEPs de difusión de CO a lo largo de ambas direcciones también difieren en la evolución de la altura del centro de masa del CO, Z_{cm} . Específicamente, a lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$, la molécula se acerca 0.32 Å a la superficie alcanzando $Z_{\text{cm}}=2.4$ Å, mientras que a lo largo de la dirección $[001]$ se aleja 0.55 Å de la superficie alcanzando $Z_{\text{cm}}=3.29$ Å. Así, en el TS $[\bar{1}10]$, Z_{cm} es ~ 0.9 Å menor que en el TS $[001]$. Además, en el TS $[\bar{1}10]$, el enlace CO es perpendicular a la superficie y los dos átomos de Cu más cercanos están $\Delta Z_{\text{Cu}}=0.14$ Å por encima del resto de átomos de Cu en la capa superior. En contraste, en el TS $[001]$, la molécula de CO está significativamente inclinada respecto a la normal de la superficie ($\theta \sim 60^\circ$ y $\phi = 180^\circ$) y la capa superior de Cu apenas está deformada. Estas diferencias entre ambos TSs indican una interacción molécula-superficie significativamente más débil en el TS $[001]$ que en el TS $[\bar{1}10]$.

Finalmente, calculamos las energías DFT-vdW-DF2 para las configuraciones finales de todas las imágenes obtenidas en los cálculos CI-NEB basados en la ANN-PES. En la Fig. 5.2 (a), los valores de la ANN-PES para todas estas configuraciones y los resultados DFT-vdW-DF2 correspondientes están representados por círculos rellenos y abiertos, respectivamente. El acuerdo entre las energías de la ANN-PES y DFT a lo largo de ambos MEPs es excelente, con discrepancias que nunca exceden los 16 meV. El excelente acuerdo entre los datos DFT-vdW-DF2 y los resultados de la ANN-PES mostrado en esta sección, así como los reportados en la Ref. 7, sugiere fuertemente que la precisión de la ANN-PES ajustada utilizada aquí es similar a la de los cálculos DFT-vdW-DF2 subyacentes, y es fiable para estudiar la difusión y desorción de CO desde Cu(110).

5.3.2 Parametrización de los cálculos MD

Siguiendo trabajos pioneros [291, 292, 269, 83, 263], las excitaciones electrónicas y fonónicas creadas por pulsos láser intensos de femtosegundo en una superficie metálica se describen con el modelo de dos temperaturas (2TM). Dentro del 2TM, la superficie se modela mediante dos baños térmicos acoplados (electrónico y fonónico) caracterizados por las temperaturas dependientes del tiempo $T_e(t)$ y $T_{\text{ph}}(t)$, respectivamente [18]. Luego, el efecto de los electrones y fonones excitados en la dinámica del adsorbato se describe a través de dos termostatos con estas temperaturas dependientes del tiempo, como se propuso y utilizó en las Refs. [278, 95]. En estos cálculos, en adelante referidos como

(T_e, T_{ph})-MDEF, la dinámica del $i^{\text{ésimo}}$ átomo de la molécula de CO ($i=C$ y O) está gobernada por la ecuación de Langevin,

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{R}_i}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{R}_i} V(\{\mathbf{R}_j\}) - \eta_{e,i}(\mathbf{R}_i) \frac{d\mathbf{R}_i}{dt} + \mathbf{G}_e [T_e(t), \eta_{e,i}(\mathbf{R}_i)] , \quad (5.1)$$

donde m_i , $\mathbf{R}_i$, y $\eta_{e,i}$ son la masa, el vector de posición, y el coeficiente de fricción electrónica del $i^{\text{ésimo}}$ átomo, y $\{\mathbf{R}_j\}$ representa el conjunto de vectores de posición de todos los átomos en la supercelda de simulación (Cu, C, y O en nuestro caso). El primer término en el lado derecho de la Ec. 5.1 representa la fuerza adiabática que actúa sobre cada átomo del adsorbato. El segundo y tercer término del lado derecho de la Ec. 5.1 son la fricción electrónica y la fuerza aleatoria, respectivamente, que modelan el efecto del 'scattering' de los electrones del metal con los átomos del adsorbato [298] y por lo tanto tienen en cuenta el intercambio de energía entre la molécula de CO y el baño de electrones. Según el segundo teorema de fluctuación-disipación, la fuerza aleatoria puede modelarse por un ruido blanco Gaussiano con varianza $\text{Var}[\mathbf{G}_{e,i}(T_e(t), \eta_{e,i}(\mathbf{R}_i))] = (2k_B T_e(t) \eta_{e,i}(\mathbf{R}_i))/\Delta t$, donde k_B es la constante de Boltzmann y Δt es el paso de tiempo de integración. El coeficiente de fricción electrónica $\eta_{e,i}(\mathbf{R}_i)$ se calcula usando la aproximación de fricción de densidad local (LDFA)[19, 92] en términos de la densidad electrónica que la superficie metálica desnuda crea en la posición del $i^{\text{ésimo}}$ átomo del adsorbato, $\rho_{\text{surf}}(\mathbf{R}_i)$. Los detalles de su implementación en nuestras simulaciones (T_e, T_{ph})-MDEF para CO/Cu(110) se describen a continuación.

El efecto de los fonones excitados por electrones en la dinámica del adsorbato se incorpora acoplando los átomos de la superficie a un termostato de Nosé-Hoover [74, 299, 75] caracterizado por la temperatura fonónica dependiente del tiempo $T_{ph}(t)$, previamente calculada con el 2TM. Así, la evolución temporal del $k^{\text{ésimo}}$ átomo de Cu móvil está gobernada por la siguiente ecuación:

$$m_{Cu} \frac{d^2 \mathbf{R}_k}{dt^2} = -\nabla_{\mathbf{R}_k} V(\{\mathbf{R}_j\}) - \zeta m_{Cu} \frac{d\mathbf{R}_k}{dt} \quad k = 1, \dots, N_{Cu}^{\text{mob}} \quad (5.2)$$

con

$$\frac{d\zeta}{dt} = \frac{1}{Q} \left[\sum_{j=1}^{N_{Cu}^{\text{mob}}} m_{Cu} \left| \frac{d\mathbf{R}_j}{dt} \right|^2 - 3N_{Cu}^{\text{mob}} k_B T_{ph}(t) \right] \quad (5.3)$$

donde Q es el parámetro de Nosé-Hoover[300] fijado aquí a $Q=250 \text{ eV fs}^2$. En el presente trabajo, las fuerzas adiabáticas que actúan tanto sobre los átomos del adsorbato como sobre los átomos de la superficie (el primer término en el lado derecho de las Ecs. 5.1 y 5.2) se calculan con la ANN-PES de CO/Cu(110)[7].

Además de las simulaciones (T_e, T_{ph})-MDEF descritas anteriormente, que tienen en cuenta simultáneamente los efectos de electrones calientes y fonones calientes, realizamos dos tipos adicionales de cálculos de MD que tienen como objetivo investigar por separado

el papel de los electrones y los fonones en la dinámica de los procesos fotoinducidos. Por un lado, el efecto de solo electrones calientes se considera en simulaciones T_e -MDEF, en las que el mecanismo mediado por fonones se suprime completamente manteniendo todos los átomos de Cu fijos en sus posiciones iniciales. Por otro lado, el efecto de solo fonones calientes se considera en las simulaciones T_{ph} -MD, en las que el acoplamiento de los grados de libertad del adsorbato con los electrones calientes se elimina por completo omitiendo el segundo y tercer término del lado derecho de la Ec. 5.1. Todas estas simulaciones se realizaron usando el código de MD descrito en la Ref. 95, que implementa el algoritmo de integración de Beeman[189] como se detalla en la Ref. 301. Como celda de simulación usamos una supercelda de 3×3 (con condiciones de contorno periódicas) conteniendo un 'slab' de Cu de cinco capas (45 átomos de Cu) y una única molécula de CO que corresponde a 0.11 ML de cubrimiento. En las simulaciones (T_e, T_{ph}) -MDEF y T_{ph} -MD, se permitió mover a los átomos de Cu en las tres capas superiores ($N_{Cu}^{mob}=27$), mientras que aquellos en las dos capas inferiores se mantuvieron fijos ($N_{Cu}^{fixed}=18$) preservando la distancia intercapa del 'bulk'.

Las simulaciones de MD se realizaron integrando 50 000 trayectorias para fluencias láser $F=30$, y 100 Jm^{-2} , y 10 000 trayectorias para $F=70$, 200 , 250 , 300 y 350 Jm^{-2} hasta un tiempo de simulación $t_{sup}=15 \text{ ps}$, y 4000 trayectorias para 400 Jm^{-2} hasta $t_{sup}=50 \text{ ps}$, todas con un paso de tiempo de 0.5 fs . Las posiciones y velocidades iniciales se seleccionaron aleatoriamente de un gran conjunto de configuraciones instantáneas del sistema obtenidas de una simulación larga (5000 ps), que se realizó con una temperatura de superficie $T_s=22 \text{ K}$ usando un termostato de Nosé-Hoover.

5.3.2.1 Detalles de implementación del 2TM

La respuesta de una superficie metálica a la excitación generada por un pulso láser ultracorto puede describirse por el llamado modelo de dos temperaturas (2TM)[18, 302]. Dentro de este modelo, la superficie metálica se describe como dos baños térmicos interactuantes de electrones y vibraciones de la red (fonones) cuyas temperaturas T_e y T_{ph} , respectivamente, satisfacen el siguiente conjunto de ecuaciones diferenciales parciales (ver ref. 83 para una discusión más detallada sobre las aproximaciones que llevan a estas ecuaciones):

$$C_e(T_e) \frac{\partial T_e}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial Z} \left[\kappa(T_{ph}, T_e) \frac{\partial T_e}{\partial Z} \right] - g(T_e - T_{ph}) + S(Z, t) \quad (5.4)$$

$$C_{ph}(T_{ph}) \frac{\partial T_{ph}}{\partial t} = g(T_e - T_{ph}), \quad (5.5)$$

donde $C_e(T_e)$ y $C_{ph}(T_{ph})$ son las capacidades caloríficas de electrones y fonones, $\kappa(T_{ph}, T_e)$ es la conductividad térmica electrónica, g es la constante de acoplamiento electrón-fonón, y $S(Z, t)$ es la potencia láser absorbida por unidad de volumen. Vale la

pena notar que, al resolver el 2TM, ambas temperaturas de electrones y fonones dependen de t y Z , es decir, $T_e = T_e(Z, t)$ y $T_{ph} = T_{ph}(Z, t)$. Sin embargo, dado que los valores de $T_e(Z, t)$ y $T_{ph}(Z, t)$ no varían significativamente con Z de -5.2 a 0 Å (siendo 5.2 Å el espesor de la lámina ('slab') de Cu de cinco capas), seguimos la práctica común y simplificamos la notación en el manuscrito principal usando $T_e(t)$ y $T_{ph}(t)$ en lugar de $T_e(Z=0, t)$ y $T_{ph}(Z=0, t)$, respectivamente.

La capacidad calorífica electrónica $C_e(T_e)$ se considera que depende linealmente de T_e , es decir, $C_e(T_e) = \gamma_e T_e$, donde γ_e es el coeficiente de capacidad calorífica electrónica para el cobre[84] ($\gamma_e = 98 \text{ JK}^{-2}\text{m}^{-3}$), según la expansión de Sommerfeld para la energía libre electrónica. La conductividad térmica electrónica se define como $\kappa(T_{ph}, T_e) = \kappa_{Cu} T_e / T_{ph}$, [85] donde κ_{Cu} es la conductividad térmica electrónica a temperatura ambiente ($\kappa_{Cu} = 401 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$).

La capacidad calorífica de los fonones $C_{ph}(T_{ph})$ se calcula a partir del modelo de Debye como[86, 87]

$$C_{ph}(T_{ph}) = 9 \frac{\rho_{Cu} N_A}{M_{Cu}} k_B \left(\frac{T_{ph}}{T_D} \right)^3 \int_0^{T_D/T_{ph}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx, \quad (5.6)$$

donde ρ_{Cu} , M_{Cu} , y T_D son la densidad[88], masa atómica[89], y temperatura de Debye[87] del cobre, respectivamente ($\rho_{Cu} = 8.96 \text{ g/cm}^3$, $M_{Cu} = 63.546 \text{ g/mol}$ y $T_D = 343 \text{ K}$), k_B es la constante de Boltzmann, y N_A la constante de Avogadro. La constante de acoplamiento electrón-fonón se toma del valor experimental a temperatura ambiente[90] $g = 1 \times 10^{17} \text{ Wm}^{-3}\text{K}^{-1}$.

El término de fuente de calor $S(Z, t)$ se calcula para una película metálica de espesor d como

$$S(Z, t) = \frac{I(t) e^{-\alpha|Z|}}{1 - e^{-\alpha d}}, \quad (5.7)$$

donde $I(t)$ es la fracción absorbida de la intensidad del pulso láser y $\xi = \alpha^{-1}$ es la profundidad de penetración óptica. Esta última se calcula a partir de la parte imaginaria del índice de refracción de la superficie (k_i) y la longitud de onda del láser (λ) como $\xi = \lambda / (4\pi k_i)$. En particular, para $\lambda = 400 \text{ nm}$, la parte imaginaria del índice de refracción para el cobre es $k_i = 2.13$ y $\xi = 14.94 \text{ nm}$. Dado que es realista considerar el espesor del metal mucho mayor que la profundidad de penetración ($d \gg \xi$), el denominador en la Ec. (5.7) se aproxima a la unidad. Asumiendo un pulso Gaussiano centrado en t_0 , la fracción absorbida de la intensidad viene dada por

$$I(t) = \frac{F}{\xi \tau \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\tau^2}}, \quad (5.8)$$

donde F es la fluencia láser absorbida y τ está relacionado con la anchura total a media altura (FWHM) por $\tau = \text{FWHM} / \sqrt{8 \ln(2)}$. En nuestras simulaciones $t_0 = 0.5 \text{ ps}$ y $\text{FWHM} = 0.2 \text{ ps}$.

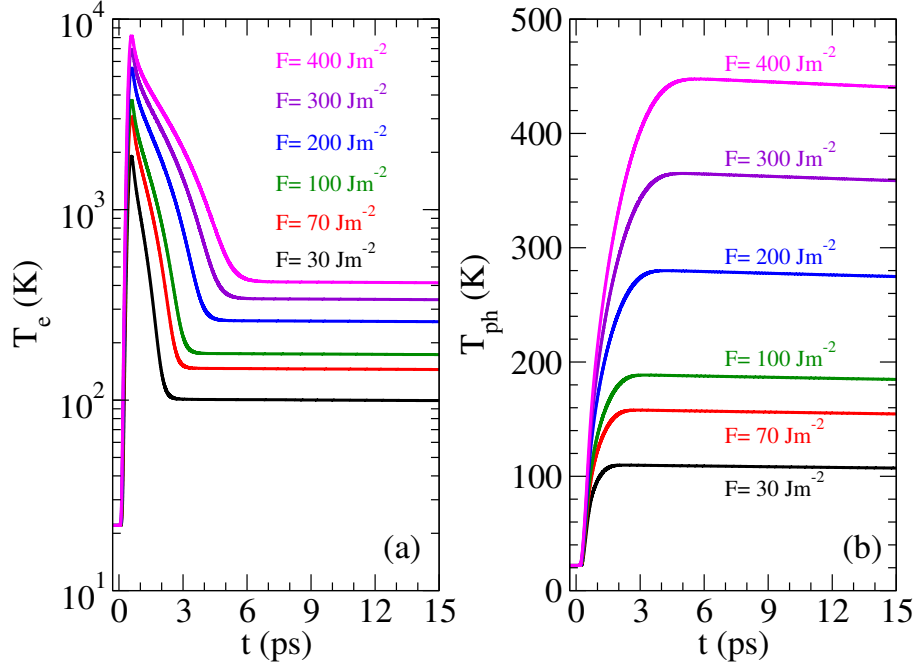


Figure 5.3: $T_e(t)$ y $T_{ph}(t)$ obtenidas del 2TM para una superficie de cobre irradiada con un pulso láser Gaussiano centrado en 0.5 ps, longitud de onda 400 nm, y FWHM=200 fs. Diferentes curvas corresponden a diferentes fluencias láser absorbidas F . Adaptado con permiso de Ref. [9].

Finalmente, las Ecs. (5.4) y (5.5) se resuelven con las condiciones iniciales $T_e(Z, t=0)=T_{ph}(Z, t=0)=22$ K y usando las condiciones de contorno de Neumann para extremos aislados[91]

$$\left. \frac{\partial T_e}{\partial Z} \right| (Z=0, t) = \left. \frac{\partial T_{ph}}{\partial Z} \right| (Z=0, t) = \left. \frac{\partial T_e}{\partial Z} \right| (Z=Z_M, t) = \left. \frac{\partial T_{ph}}{\partial Z} \right| (Z=Z_M, t) = 0, \quad (5.9)$$

donde $Z_M = -1 \mu\text{m}$ es la profundidad máxima que usamos para resolver las ecuaciones del 2TM.

La Figura 5.3 muestra las temperaturas electrónica y fonónica calculadas con 2TM usando los parámetros mencionados para fluencias láser absorbidas $F = 30, 70, 100, 200, 300$, y 400 Jm^{-2} .

5.3.2.2 Cálculo de los coeficientes de fricción

Los coeficientes de fricción calculados dentro de la LDFA [19, 92] para C y O pueden ajustarse a la siguiente expresión analítica[95, 85],

$$\eta_{e,i}(\mathbf{R}_i) = \sum_{j=1}^2 A_j [r_s(\mathbf{R}_i)]^{B_j} \exp[C_j r_s(\mathbf{R}_i)], \quad (5.10)$$

donde $r_s(\mathbf{R}_i) = [3/(4\pi\rho_{\text{surf}}(\mathbf{R}_i))]^{1/3}$ es el radio electrónico medio en la posición $\mathbf{R}_i$ del átomo $i=\{\text{C}, \text{O}\}$. Los valores de los parámetros en la Ec. (5.10) son: $A_1=22.654$, $A_2=2.497$, $B_1=2.004$, $B_2=-2.061$, $C_1=-3.134$, $C_2=0.0793$ para el carbono y $A_1=1.36513$, $A_2=50.342$, $B_1=-1.8284$, $B_2=0.490785$, $C_1=-0.0820301$, $C_2=-2.70429$ para el oxígeno (todos expresados en unidades atómicas).

La densidad electrónica de la superficie desnuda requerida $\rho_{\text{surf}}(\mathbf{R}_i)$ se calcula 'on the fly' (sobre la marcha) durante cada paso de simulación como la suma de las densidades atómicas (SAD) de todos los átomos de Cu en el sistema, es decir,

$$\rho_{\text{surf}}^{\text{SAD}}(\mathbf{R}_i) = \sum_{j=1}^{N_{\text{Cu}}} \rho_{\text{Cu}}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|) , \quad (5.11)$$

donde $\rho_{\text{Cu}}(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|)$ es la contribución de la densidad electrónica en la posición $\mathbf{R}_i$ del $j^{\text{ésimo}}$ átomo de Cu situado en $\mathbf{R}_j$. Aquí, la densidad electrónica del Cu $\rho_{\text{Cu}}(r)$ usada en la Ec. (5.11) se calcula analíticamente por la siguiente función de ajuste de la densidad electrónica DFT para un átomo de Cu aislado,

$$\rho_{\text{Cu}}(r) = 2.0153 \exp(-1.2181r^2) + 0.2878 \exp(-1.3917r) , \quad (5.12)$$

donde la distancia r desde el átomo de Cu y la densidad están expresadas en unidades atómicas.

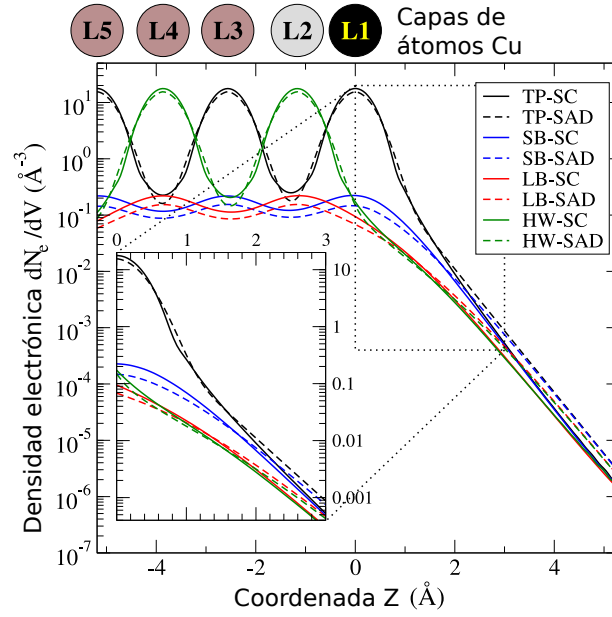


Figure 5.4: Dependencia de la densidad electrónica a lo largo de la normal a la superficie para diferentes sitios de alta simetría de la superficie: top (TP), 'short bridge' (SB), 'long bridge' (LB), y 'hollow' (HW). Las densidades calculadas autoconsistentemente con DFT (SC) y con el método SAD se grafican en líneas continuas y discontinuas, respectivamente. La posición de las capas de Cu se indica en la parte superior de la figura, con la capa superficial superior (L1) siendo el plano de referencia $Z=0$. El recuadro ('inset') muestra la densidad electrónica desde $Z=0$ hasta 3 Å. Adaptado con permiso de Ref. [9].

Como se muestra en la Ref. 303 para otros sistemas, la densidad electrónica de la superficie calculada con el enfoque SAD concuerda razonablemente bien con la correspondiente densidad electrónica de la superficie desnuda DFT en la región de interés para la dinámica del adsorbato.

Es aconsejable comprobar la validez de la aproximación SAD para nuestro sistema bajo estudio [CO/Cu(110)], comparando la densidad electrónica calculada usando las Ecs. (2.55) y (2.56) con la obtenida de un cálculo DFT autoconsistente (SC) para Cu(110), como se hace en la Fig. 5.4. La figura muestra la dependencia con Z de la densidad calculada para los cuatro sitios de superficie de más alta simetría: TP, SB, LB, y HW. Se observa que $\rho_{\text{surf}}^{\text{SAD}}$ reproduce bien la dependencia del sitio en comparación con la densidad electrónica SC-DFT ρ_{surf} , validando así el uso de la aproximación SAD. Una alternativa al enfoque SAD es el esquema de partición de Hirshfeld, como se aplicó, p. ej., en las Refs. [303, 289].

Debe mencionarse que se han propuesto otros modelos de fricción que tratan cada modo normal de forma diferente[304]. A este respecto, vale la pena mencionar que los resultados obtenidos con la LDFA combinada con simulaciones de dinámica molecular para el tiempo de vida vibracional del CO sobre Cu(110) están en aceptable acuerdo con los obtenidos usando la teoría de perturbaciones del funcional de la densidad[305].

Con todo, la LDFA es una elección ideal para este tipo de problemas porque combina precisión cuando sus resultados se comparan con experimentos[279, 288] con simplicidad en su implementación en el esquema de dinámica molecular.

5.3.2.3 Verificación de termostato Nosé–Hoover para los átomos de la superficie

Para verificar que el termostato está correctamente definido durante las simulaciones, calculamos la temperatura instantánea del grupo de átomos de Cu que están en contacto en el baño térmico asociado al termostato. Esto se hace calculando la energía cinética total $E_{\text{kin}}^{\text{Cu-mov}}(t)$ y usando el teorema de equipartición:

$$T(t) = \frac{2}{k_B N_{\text{dof}}} E_{\text{kin}}^{\text{Cu-mov}}(t) \quad (5.13)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann y N_{dof} el número de grados de libertad internos de átomos Cu que están en contacto con el baño térmico. En nuestras simulaciones, el termostato se aplica a $N^{\text{Cu-mov}} = 27$ átomos de Cu, cada uno contribuyendo con tres grados de libertad traslacionales, por lo que $N_{\text{dof}} = 3 \cdot 27$.

Para obtener resultados estadísticamente convergentes, se realizan 10.000 trayectorias independientes para cada fluencia con la superficie inicialmente termalizada a 22 K, y se promedian los resultados para obtener las probabilidades de desorción y difusión de CO. El tiempo total de cada simulación es de 15 ps, aunque las de fluencia $F = 400 \text{ J/m}^2$ fueron extendidas hasta 50 ps.

Las Figs. 5.5a y 5.5b muestran los perfiles de temperatura resultantes para fluencias láser de $F = 30$ y 300 J m^{-2} , respectivamente. Los puntos azules corresponden a los valores instantáneos de cada trayectoria, el promedio sobre las 10.000 trayectorias se indica con la curva roja, y la curva negra indica la temperatura seteada como entrada que se obtuvo previamente del 2TM.

Este resultado demuestra que el termostato mantiene efectivamente el equilibrio térmico, como lo evidencia la temperatura instantánea promediada que se mantiene cerca la temperatura fonónica $T_{\text{ph}}(t)$.

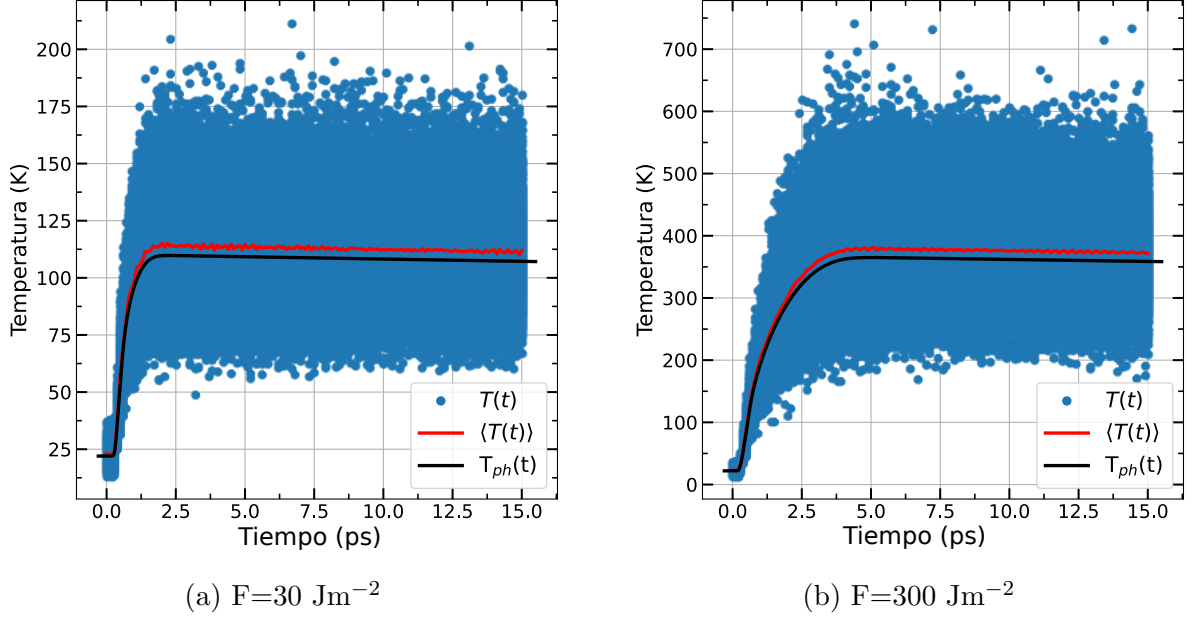


Figure 5.5: Temperatura de átomos de Cu en función del tiempo de simulación para 10.000 trayectorias integradas. T_{ph} : temperatura fonónica del 2TM; $T(t)$: temperatura instantánea; $\langle T(t) \rangle$: temperatura promediada.

Para evaluar la exactitud de las fluctuaciones de temperatura, comprobamos si la desviación estándar de la temperatura instantánea sigue el comportamiento estadístico esperado para un sistema en equilibrio térmico. Para una distribución gaussiana de temperaturas en el ensamble canónico, la desviación estándar de la temperatura viene dada por [306]:

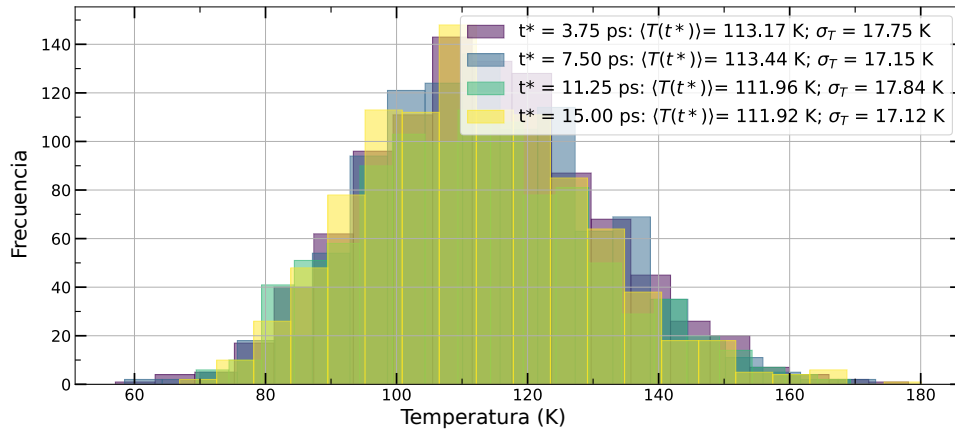
$$\sigma_T^2 = \langle T(t)^2 \rangle_{NVT} - \langle T(t) \rangle_{NVT}^2 = \frac{2\langle T \rangle^2}{N_{dof}} \quad (5.14)$$

donde $\langle T \rangle$ es la temperatura media para los átomos de Cu.

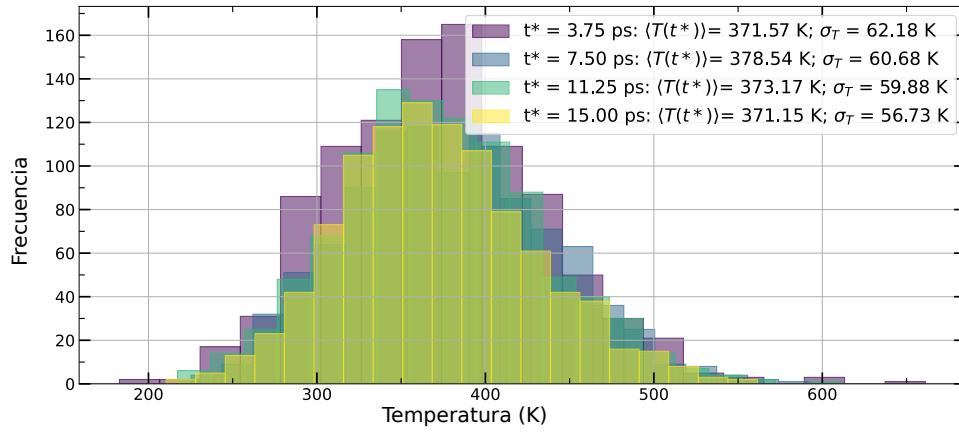
La Figura 5.6 muestra los histogramas de temperatura obtenidos de nuestras simulaciones para frecuencias $F = 30$ y 300 Jm^{-2} , calculados en cuatro instantes de tiempo: 3.75, 7.5, 11.25 y 15 ps. Para el caso de frecuencia más baja obtuvimos una temperatura media $\langle T \rangle \sim 113 \text{ K}$, y una desviación estándar promediando los cuatro instantes de $\sigma_T = 17.47 \text{ K}$, en buen acuerdo con la predicción teórica del ensamble canónico usando la Ec. 5.14, que para estas condiciones resulta $\sigma_T^{th} = 17.76 \text{ K}$.

De manera análoga, para 300 Jm^{-2} nuestras simulaciones arrojaron $\sigma = 59.87 \text{ K}$, consistente con el valor teórico $\sigma_T^{th} = 58.3 \text{ K}$ correspondiente a un ensamble canónico.

Estos resultados confirman que la implementación del termostato Nosé–Hoover reproduce con precisión las fluctuaciones térmicas predichas por la estadística del ensamble canónico, validando así su correcto funcionamiento en nuestras simulaciones.



(a) $F=30 \text{ Jm}^{-2}$



(b) $F=300 \text{ Jm}^{-2}$

Figure 5.6: Histogramas de la distribución de temperaturas en distintos instantes de tiempo y para diferentes fluencias.

5.3.3 Cálculos MD

Siguiendo las condiciones experimentales de la Ref. 10, todos los resultados discutidos en esta sección corresponden a CO/Cu(110) estando a una temperatura igual a 22 K antes de irradiarlo con un pulso láser de forma Gaussiana de 400 nm de longitud de onda y 200 fs de anchura total a media altura (FWHM).

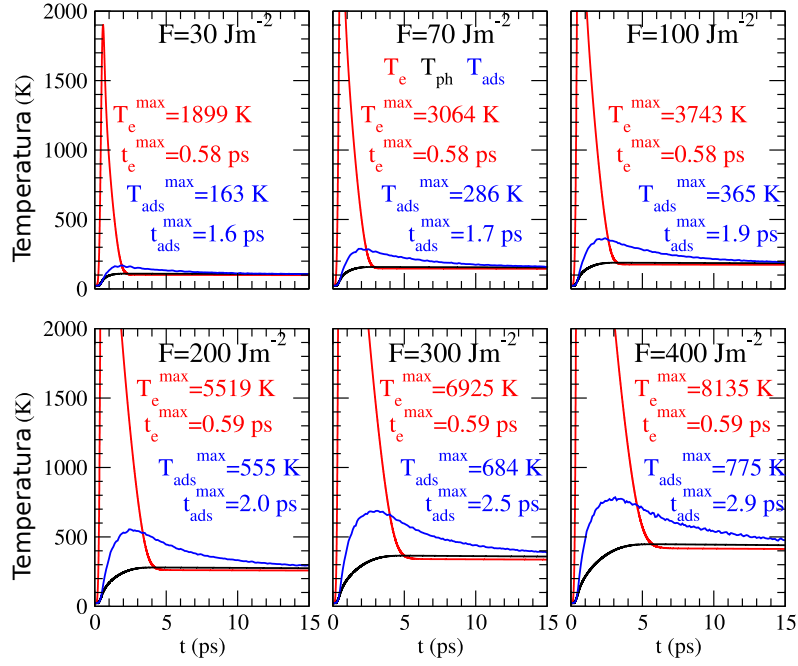


Figure 5.7: T_e y T_{ph} calculadas con el 2TM y la temperatura del adsorbato correspondiente (T_{ads}) obtenida de simulaciones (T_e, T_{ph}) -MDEF para diferentes fluencias láser. El pulso láser Gaussiano simulado de 400 nm y FWHM=200 fs está centrado en 0.5 ps. Adaptado con permiso de Ref. [9].

La Figura 5.7 muestra la dependencia temporal de las temperaturas de electrones y fonones obtenidas usando el 2TM para todas las fluencias láser F estudiadas, junto con la temperatura del adsorbato ($T_{\text{ads}}(t)$).

Esta última se calcula a partir de los resultados de la simulación (T_e, T_{ph}) -MDEF como $T_{\text{ads}}(t) = \langle E_{\text{kin}}^{\text{CO}}(t) \rangle / (3k_B)$, donde $E_{\text{kin}}^{\text{CO}}$ es la energía cinética total de la molécula de CO en el instante t y el promedio $\langle \cdot \rangle$ incluye tanto trayectorias no desorbidas como desorbidas, pero estas últimas solo hasta el tiempo de desorción, definido como el instante en que $\min\{Z_C; Z_O\} > 8 \text{ \AA}$. Como se muestra en la figura, los máximos de $T_e(t)$ varían de aproximadamente 2000 a 8000 K a medida que F aumenta y se alcanzan en ~ 0.6 ps en todos los casos. Centrándonos en el adsorbato de CO, T_{ads} (inicialmente a 22 K) aumenta más rápidamente y toma valores más altos que T_{ph} , alcanzando su valor máximo en un cierto instante $t_{\text{ads}}^{\text{max}}$ que varía dentro del rango ~ 1.6 -2.9 ps a medida que la fluencia del láser disminuye de 400 a 30 Jm^{-2} . Después del máximo, $T_{\text{ads}}(t)$ disminuye lentamente para $t > t_{\text{ads}}^{\text{max}}$ y se acerca a las ya equilibradas T_e y T_{ph} . Excepto para las fluencias más grandes ($F \geq 300 \text{ Jm}^{-2}$), todo el sistema CO/Cu(110) ha alcanzado el equilibrio térmico al final de las simulaciones, es decir, $T_{\text{ads}}(t_{\text{sup}}) \sim T_e(t_{\text{sup}}) \sim T_{\text{ph}}(t_{\text{sup}})$. Un comportamiento similar de $T_{\text{ads}}(t)$, que se caracteriza por un aumento inicial más rápido y valores más altos que $T_{\text{ph}}(t)$, también se obtiene en simulaciones de dinámica fotoinducida para CO/Cu(100) [85]. Este rápido aumento parece estar asociado con un acoplamiento dinámico más eficiente del adsorbato a los electrones que a los fonones de la

superficie. De hecho, el comportamiento opuesto, es decir, un aumento inicial más lento y valores más bajos de $T_{\text{ads}}(t)$ en comparación con $T_{\text{ph}}(t)$, se obtiene en la dinámica fotoinducida del sistema CO/Ru(0001) dominado por fonones [295].

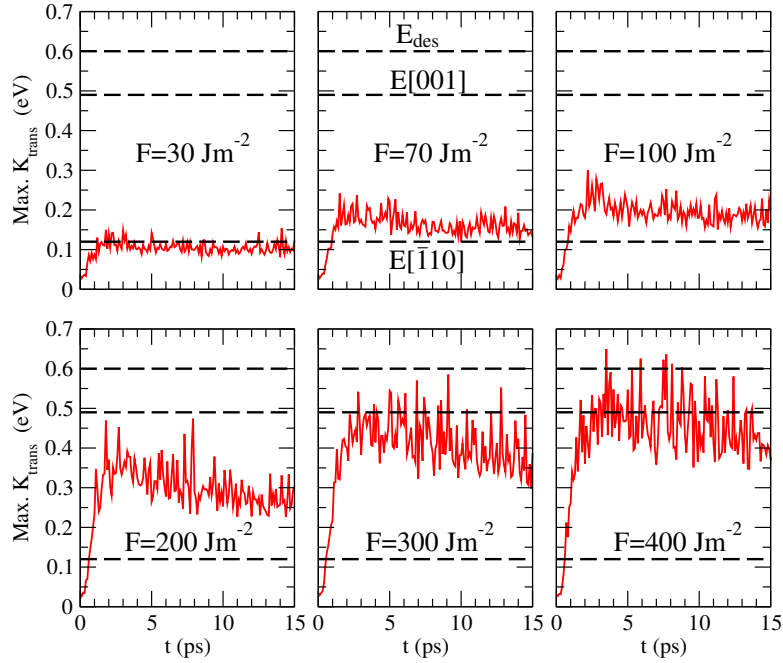


Figure 5.8: Energía cinética traslacional máxima como función del tiempo para diferentes fluencias láser. En todos los paneles, las líneas horizontales discontinuas indican las energías $E[\bar{1}10]$ (inferior), $E[001]$ (media), y E_{des} (superior). Adaptado con permiso de Ref. [9].

La Figura 5.8 muestra el valor máximo de la energía cinética traslacional del adsorbato en cada paso de tiempo de simulación para todas las trayectorias simuladas y cada fluencia láser, referida como $K_{\text{trans}}^{\text{max}}$. Las líneas horizontales discontinuas muestran las energías de activación para la difusión de CO paralela a $[\bar{1}10]$ y $[001]$ y para la desorción de CO, E_{des} . Para todas las fluencias láser, $K_{\text{trans}}^{\text{max}}$ excede $E[\bar{1}10]=0.12$ eV. Esto sugiere que se espera que ocurran eventos de difusión paralelos a $[\bar{1}10]$ para todas las fluencias láser. En contraste, la difusión paralela a $[001]$ y la desorción podrían requerir fluencias más altas que 100-200 Jm^{-2} . Nótese que esto es solo una estimación aproximada, ya que solo una fracción de la energía traslacional total puede enfocarse directamente a las coordenadas de reacción, y también alguna fracción de las energías rotacional y vibracional del CO puede contribuir a superar las barreras de energía. En las próximas dos secciones, analizamos los procesos de difusión y desorción fotoinducidos con más detalle.

5.3.4 Difusión fotoinducida

5.3.4.1 Método de saltos (hopping)

Para proporcionar una evaluación cuantitativa de los procesos de difusión de CO fotoinducida, comenzamos analizando el número de saltos ('hops') a lo largo de las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[001]$. El procedimiento de conteo de saltos utilizado es el siguiente. El primer salto a lo largo de $[\bar{1}10]$ ocurre en el primer instante t_1 en el que $|X_C(t_1) - X_C^0| > \Delta_X$, donde $\Delta_X = 2.654 \text{ \AA}$ es la distancia de equilibrio a lo largo de $[\bar{1}10]$ entre átomos de Cu vecinos más cercanos y $X_C^0 = X_C(0)$ es la coordenada X del átomo de C en el instante inicial $t=0$. En t_1 , la coordenada de referencia X_C^0 se actualiza a $X_C^1 = X_C(t_1)$ y el segundo salto se cuenta en el primer instante $t_2 > t_1$ para el cual $|X_C(t_2) - X_C^1| > \Delta_X$. Así, en general, la molécula de CO completa un $i^{\text{ésimo}}$ salto de difusión paralelo a $[\bar{1}10]$ la primera vez $t_i > t_{i-1}$ en la que $|X_C(t_i) - X_C^{i-1}| > \Delta_X$. El mismo procedimiento de conteo se aplica para la difusión en $[001]$, pero en este último caso, los saltos están determinados por la coordenada Y del átomo de C y Δ_X se reemplaza por $\Delta_Y = \sqrt{2}\Delta_X = 3.753 \text{ \AA}$ (ver Fig. 5.1). La razón para usar la posición del átomo de C en lugar de las del átomo de O o del centro de masa del CO para enumerar los eventos de salto es que el C está fuertemente unido al Cu en el estado quimisorbido y su posición es más estable que las otras coordenadas durante el frecuente movimiento de inclinación ('tilting') y oscilaciones del CO observadas en las simulaciones de MD.

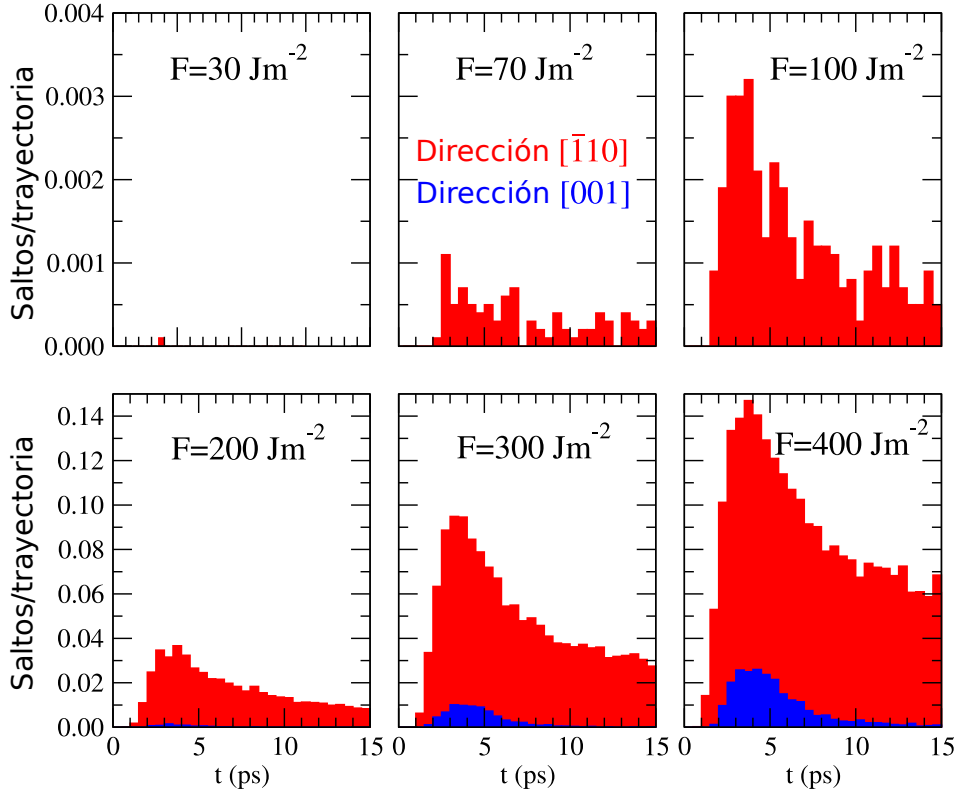


Figure 5.9: Eventos de salto ('hopping') a lo largo de las direcciones $\bar{1}10$ y 001 para diferentes fluencias láser en función del tiempo. Adaptado con permiso de Ref. [9].

La Figura 5.9 muestra la evolución temporal del número (promediado) de eventos de salto por trayectoria a lo largo de las direcciones $\bar{1}10$ y 001 obtenidos de las simulaciones (T_e, T_{ph}) -MDEF para cada fluencia láser (la anchura de los 'bins' es 0.5 ps). Se observan eventos de difusión a lo largo de $\bar{1}10$ para todas las fluencias consideradas, mientras que los eventos de salto paralelos a 001 se observan solo para $F \geq 100 \text{ Jm}^{-2}$. En general, el número de saltos para cada 'bin' a lo largo de $\bar{1}10$ es al menos diez veces mayor que el valor correspondiente a lo largo de 001 . Este resultado ciertamente no es sorprendente en vista de la barrera de energía mucho menor para la difusión en el primer caso y también está en acuerdo cualitativo con experimentos de difusión inducida por pulsos láser de femtosegundo[10] y también de difusión térmica [257]. Además, la proporción de saltos entre ambas direcciones disminuye al aumentar F . En otras palabras, la difusión se vuelve más isotrópica a valores de F más altos, probablemente debido a la mayor disponibilidad de energía para superar la barrera de energía más grande paralela a 001 .

Los resultados de la Fig. 5.9 proporcionan información útil sobre el proceso de difusión fotoinducida pero no muestran cuán lejos de sus posiciones iniciales se pueden encontrar las moléculas en función del tiempo. Esto se caracteriza adecuadamente por las probabilidades $P_n^{X,Y}(t)$,

$$P_n^{X,Y}(t) = \frac{N_n^{X,Y}(t)}{N_{\text{traj}}}, \quad (5.15)$$

con $N_n^X(t)$, y $N_n^Y(t)$ siendo el número de moléculas de CO que en el instante t se caracterizan por una posición lateral del átomo de C ($X_C(t)$, $Y_C(t)$):

$$-\frac{1}{2} < \frac{|X_C(t) - X_C(0)|}{\Delta_X} - n \leq \frac{1}{2} \quad (5.16)$$

y

$$-\frac{1}{2} < \frac{|Y_C(t) - Y_C(0)|}{\Delta_Y} - n \leq \frac{1}{2} \quad (5.17)$$

respectivamente, y N_{traj} el número total de trayectorias integradas para una fluencia láser dada. Vale la pena mencionar que las N_{des} moléculas que eventualmente se desorben no se han tenido en cuenta en el cálculo de $N_n^{X,Y}$. Por lo tanto,

$$\sum_n N_n^{X,Y}(t) = N_{\text{traj}} - N_{\text{des}} \quad (5.18)$$

y entonces,

$$\sum_n P_n^{X,Y}(t) = 1 - \frac{N_{\text{des}}}{N_{\text{traj}}} = 1 - P_{\text{des}}, \quad (5.19)$$

con

$$P_n^{X,Y}(t=0) = \begin{cases} 1 - P_{\text{des}} & \text{if } n = 0 \\ 0 & \text{if } n \geq 1. \end{cases} \quad (5.20)$$

$P_n^X(t)$ y $P_n^Y(t)$ cuantifican las probabilidades de encontrar (en el instante t) una molécula de CO desplazada n constantes de red ($n=0, 1, 2, \dots$) con respecto a su posición inicial en la dirección X e Y (es decir, $[\bar{1}10]$ y $[001]$) respectivamente.

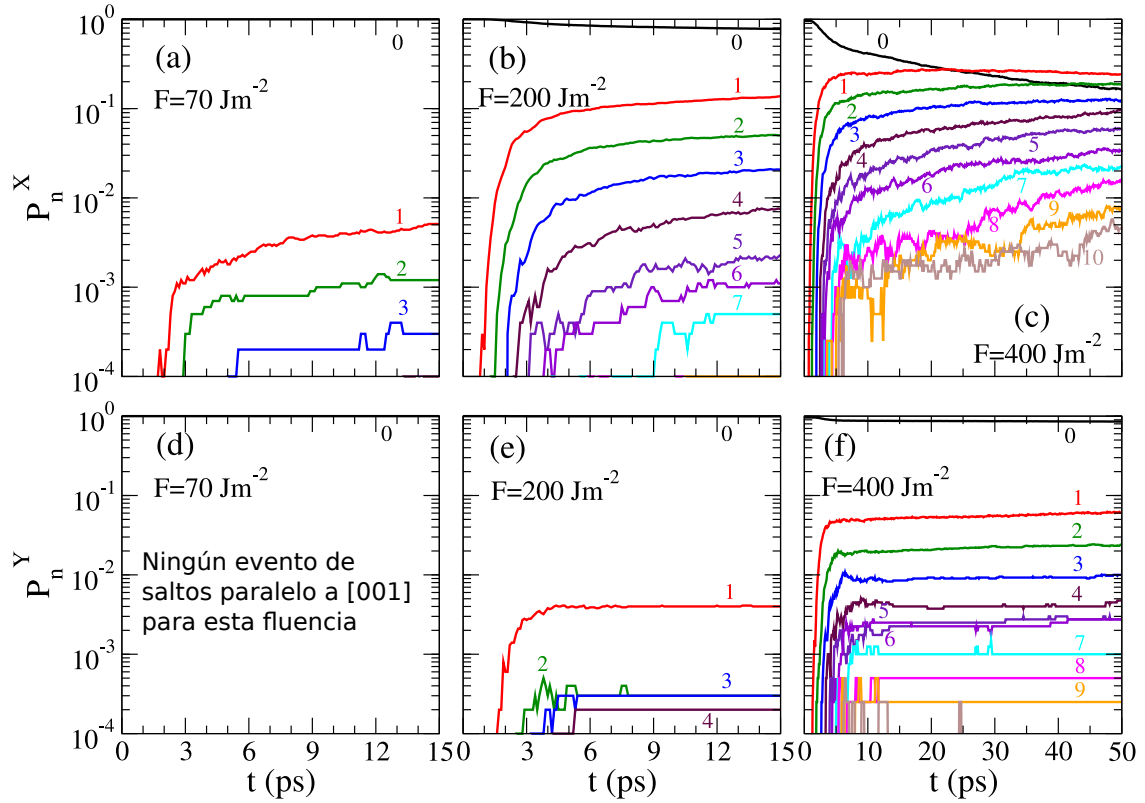


Figure 5.10: $P_n^X(t)$ (paneles (a), (b), y (c)) y $P_n^Y(t)$ (paneles (d), (e), y (f)) para $F=70 \text{ Jm}^{-2}$ (paneles (a) y (d)), 200 Jm^{-2} (paneles (b) y (e)), y 400 Jm^{-2} (paneles (c) y (f)). Adaptado con permiso de Ref. [9].

La Fig. 5.10 muestra que, como se esperaba, tanto $P_0^X(t)$ como $P_0^Y(t)$ tienden a disminuir con el aumento del tiempo porque algún tiempo después de la irradiación láser, $P_{n \geq 1}^{X,Y}(t)$ aumenta (primero bruscamente y luego, más lentamente). Nótese que la disminución de $P_0^X(t)$ para $F=70 \text{ Jm}^{-2}$ y $P_0^Y(t)$ para $F=200 \text{ Jm}^{-2}$ ocurren pero son demasiado pequeñas para ser perceptibles en la Fig. 5.10 (a) y (e), respectivamente, porque los valores de $\sum_{n \geq 1} P_n^{X,Y}(t)$ permanecen por debajo de 0.01. Para $F=70 \text{ Jm}^{-2}$ no se observa la disminución de $P_0^Y(t)$ porque para una fluencia láser tan baja, no se obtuvieron saltos paralelos a $[001]$ en las 10000 trayectorias integradas. Cuando F aumenta, la fracción de moléculas que después de $\sim 3 \text{ ps}$ están localizadas al menos una constante de red desplazadas con respecto a sus posiciones iniciales aumenta significativamente. Por ejemplo, para la fluencia láser más alta considerada (es decir, $F=400 \text{ Jm}^{-2}$) para la cual hemos extendido el tiempo total de integración hasta 50 ps, el número de moléculas que al final de la simulación están a una y dos constantes de red de distancia de su posición inicial paralela a $[\bar{1}10]$ es mayor que el número de moléculas que están localizadas alrededor del sitio de adsorción inicial.

Curiosamente, las probabilidades teóricas resultantes $P_n^{X,Y}(t)$ nos permiten comparar los resultados de nuestras simulaciones con las probabilidades de difusión fotoinducida de CO sobre Cu(110) medidas por Bartels et al. [10] como se muestra a continuación.

En dicho trabajo experimental, la fluencia láser estimada empleada es 30 Jm^{-2} . Esta elección ciertamente no es fortuita. De hecho, una fluencia láser tan baja permite identificar la posición inicial y final de cada molécula adsorbida comparando las imágenes de STM tomadas antes y después de la irradiación láser. Una fluencia alta provocaría muchos más eventos de salto, haciendo tal identificación más difícil. Como consecuencia de la pequeña fluencia láser utilizada, también es importante mencionar que solo se observaron desplazamientos moleculares de una constante de red paralelos a tanto $[\bar{1}10]$ como $[001]$ [10].

Desde el lado teórico, las fluencias bajas conllevan la dificultad de que los saltos son eventos raros (de baja probabilidad) cuya simulación requiere la integración de un número muy grande de trayectorias. Es por eso que para $F=30 \text{ Jm}^{-2}$, hemos integrado 50 000 trayectorias (durante 15 ps) y hemos observado solo dos eventos de salto paralelos a $[\bar{1}10]$ en los instantes $t=3.9 \text{ ps}$ y 10.9 ps , para dos trayectorias diferentes. Así, usando la expresión habitual para el error estadístico absoluto, $\Delta P = \sqrt{P(1-P)/N_{\text{traj}}}$, para $F=30 \text{ Jm}^{-2}$, obtuvimos: $P_1^X(15 \text{ ps}) = (4 \pm 3) \times 10^{-5}$. Por lo tanto, asumiendo que los eventos de salto *tardíos* (después de 15 ps) pueden despreciarse, nuestro valor calculado de $P_1^X(15 \text{ ps})$ puede compararse directamente y concuerda bien con la probabilidad experimental de salto paralelo a $[\bar{1}10]$ reportada por Bartels et al.[10]: 9×10^{-6} .

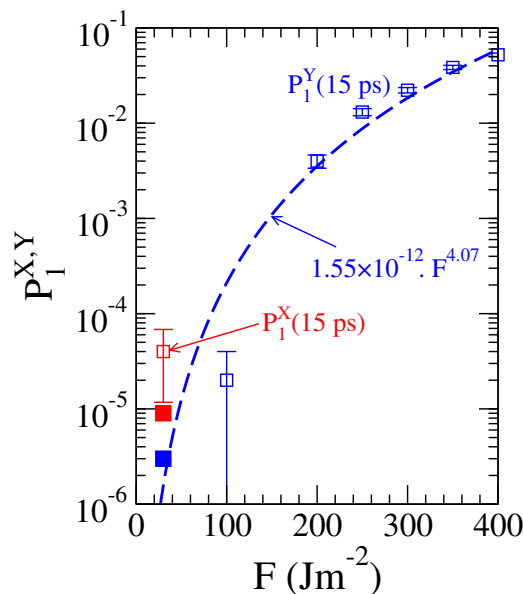


Figure 5.11: Probabilidad de desplazamiento fotoinducido de CO de una constante de red paralelo a $[\bar{1}10]$ (símbolos rojos) y $[001]$ (símbolos azules) en función de la fluencia láser F . Cuadrados abiertos: $P_1^{X,Y}(t=15 \text{ ps})$ teóricos (ver texto); cuadrados rellenos: datos experimentales extraídos de Ref. [10]. La línea discontinua azul corresponde al ajuste por mínimos cuadrados de los resultados teóricos de $P_1^Y(15 \text{ ps})$ calculados para $F \geq 100 \text{ Jm}^{-2}$. Adaptado con permiso de Ref. [9].

En el caso de la difusión fotoinducida paralela a $[001]$, la comparación con los

experimentos es aún más difícil porque, para $F=30 \text{ Jm}^{-2}$, no hemos observado eventos de salto en las 50 000 trayectorias integradas durante 15 ps. De hecho, 100 Jm^{-2} es la fluencia láser más pequeña para la cual pudimos observar eventos de salto paralelos a $[001]$: solo uno tuvo lugar en el instante $t=3.5 \text{ ps}$ de las 50 000 trayectorias integradas durante 15 ps. Entonces, una posible forma de comparar con los experimentos es extrapolar a $F=30 \text{ Jm}^{-2}$, los resultados de $P_1^Y(15 \text{ ps})$ obtenidos para $F \geq 100 \text{ Jm}^{-2}$. El procedimiento empleado se ilustra en la Fig. 5.11 donde hemos graficado $P_1^Y(15 \text{ ps})$ en función de F , y hemos usado una ley de potencias para extrapolar los resultados de nuestras simulaciones a bajas fluencias. La ley de potencias óptima ($1.55 \times 10^{-12} F^{4.07}$) obtenida realizando un ajuste por mínimos cuadrados de los valores teóricos de $P_1^Y(15 \text{ ps})$ para $F \geq 100 \text{ Jm}^{-2}$ (con peso igual a $1/P_1^Y$) está representada por la línea azul discontinua. Como se muestra en la figura, el valor teórico $P_1^Y \simeq 1.5 \times 10^{-6}$, que se obtiene de la ley de potencias ajustada para $F=30 \text{ Jm}^{-2}$, es cercano al valor experimental[10], 3×10^{-6} . Para completar, la probabilidad experimental de desplazamiento de una constante de red paralelo a $[\bar{1}10]$ y el valor teórico de $P_1^X(t=15 \text{ ps})$ descritos anteriormente también están representados en la Fig. 5.11.

Los bajos valores de las fluencias láser en los experimentos de la Ref. 10 pueden plantear la cuestión de si corresponden a los regímenes de excitación de un solo electrón o de excitación de múltiples electrones. En el primer caso, el uso de dinámica molecular clásica con fricción electrónica para describir los experimentos sería cuestionable. A pesar de esto, debe señalarse que el acuerdo entre nuestra predicción teórica de las probabilidades de difusión fotoinducida paralelas a tanto $[\bar{1}10]$ como $[001]$ y los experimentos es muy bueno.

5.3.4.2 Método de desplazamientos cuadráticos medios (MSD)

De forma complementaria al enfoque de saltos (*hopping*), el proceso de difusión se estudia aquí considerando el Desplazamiento Cuadrático Medio (mean squares displacement, MSD), calculado a lo largo de las direcciones $[\bar{1}10]$ y $[001]$ de la siguiente manera:

$$\begin{aligned} \text{MSD}([\bar{1}10]) &= \langle (X_C(t) - X_C(0))^2 \rangle \\ \text{MSD}([001]) &= \langle (Y_C(t) - Y_C(0))^2 \rangle, \end{aligned} \quad (5.21)$$

donde el promedio incluye trayectorias no desorbidas y trayectorias desorbidas hasta el tiempo de desorción, y $(X_C(0), Y_C(0))$ es la posición inicial del átomo de C en el tiempo inicial de simulación $t_0=0 \text{ ps}$, que coincide con el tiempo en que la intensidad del pulso comienza a ascender.

Los resultados del análisis de MSD para las fluencias calculadas se muestran en la Fig. 5.12 para ambas direcciones. A lo largo de la dirección $[\bar{1}10]$, se pueden identificar tres zonas principales: (1) de 0 a $t_e^{\max}=0.59 \text{ ps}$, donde todos los MSD parecen similares, siendo $t_e^{\max}$ el tiempo aproximado donde T_e ha alcanzado su valor máximo para cada

fluencia; (2) desde $t_e^{\max}$ hasta el tiempo en que el adsorbato ha alcanzado el equilibrio con la red (este valor es diferente para cada fluencia, como se discutió en la Sec. 5.3.3); y (3) después de que se alcanza el equilibrio térmico del adsorbato con la red (tiempo aproximado donde se verifica $T_{\text{ads}} \approx T_e \approx T_{\text{ph}}$).

Analizando la Fig. 5.7, podemos definir el tiempo donde se alcanza el equilibrio térmico del adsorbato con la red ($t_{\text{eq}}^{\text{ads}}$) como: $\sim 7, 10, 12, 13, 15$, y 18 ps, para las fluencias $F=30, 70, 100, 200, 300$, y 400 Jm^{-2} , respectivamente.

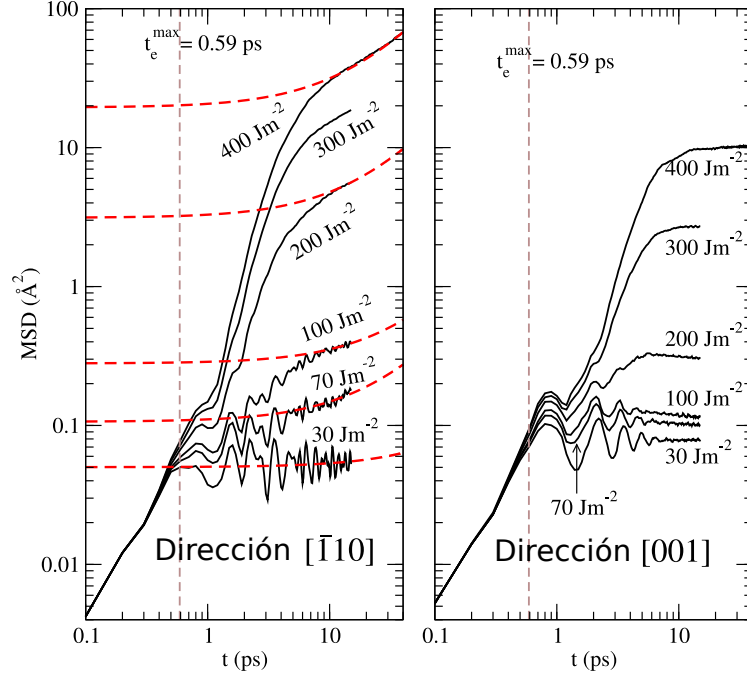


Figure 5.12: Desplazamiento cuadrático medio (MSD) a lo largo de $[110]$ (panel izquierdo) y $[001]$ (panel derecho) de moléculas de CO para varias fluencias láser en función del tiempo. Las líneas discontinuas verticales indican el tiempo $t_e^{\max}$ para el cual la temperatura electrónica T_e alcanza su valor máximo (aproximadamente el mismo tiempo para todas las fluencias consideradas). Líneas rojas discontinuas: ajuste lineal en el rango de difusión térmica. Adaptado con permiso de Ref. [9].

A lo largo de la dirección $[001]$, la primera y la segunda zona son similares, pero la tercera zona es prácticamente un valor constante en lugar de tener un comportamiento lineal. Esto último indica que prácticamente no hay difusión activada térmicamente a lo largo de $[001]$, lo cual es consistente con los resultados del enfoque de saltos. La relación lineal entre el MSD y el tiempo para la tercera zona a lo largo de $[110]$ puede caracterizarse por un coeficiente de difusión calculado con la ecuación de Einstein-Smoluchowski[125, 195, 196, 300]

$$\langle (X_C(t) - X_C(t_{\text{eq}}^{\text{ads}}))^2 \rangle = 2D_{[110]} t, \quad (5.22)$$

donde D es el coeficiente de difusión y $t_{\text{eq}}^{\text{ads}}$ es el tiempo de equilibrio mencionado

anteriormente. La Ecuación 5.22 se relaciona con la 5.21 mediante:

$$\begin{aligned} \text{MSD}([\bar{1}10]) &= \langle (X_C(t) - X_C(t_{\text{eq}}^{\text{ads}}) + X_C(t_{\text{eq}}^{\text{ads}}) - X_C(0))^2 \rangle \\ &= \langle (X_C(t) - X_C(t_{\text{eq}}^{\text{ads}}))^2 \rangle + A_{[\bar{1}10]} \\ &= 2D_{[\bar{1}10]} t + A_{[\bar{1}10]} , \end{aligned} \quad (5.23)$$

donde $A_{[\bar{1}10]}$ es una constante utilizada para desplazar el origen de coordenadas para ajustar el MSD dentro del rango de difusión activado térmicamente. Los ajustes lineales usando la Ec.5.22 están representados por líneas rojas discontinuas en la Fig. 5.12 (aunque aparecen como curvas no lineales en la escala log-log), resultando en los siguientes coeficientes de difusión: 0.00017, 0.0021, 0.0036, 0.084, y $0.57 \text{ \AA}^2\text{ps}^{-1}$ para fluencias de 30, 70, 100, 200, y 400 Jm^{-2} , respectivamente. (Como contexto, las temperaturas finales de la red para las fluencias de 30, 70, 100, 200, 300 y 400 Jm^{-2} son 107, 155, 185, 275, 359 y 420 K, respectivamente). El coeficiente de difusión para 300 Jm^{-2} no se calculó porque el tiempo máximo de simulación fue insuficiente para obtener un valor convergente para el ajuste dentro de la zona de difusión térmica.

Cabe mencionar que estos valores de coeficientes de difusión son aproximados, ya que son ajustes en rangos de tiempo pequeños. Se requerirían cálculos de termalización más exhaustivos para obtener valores más precisos.

5.3.5 Desorción fotoinducida

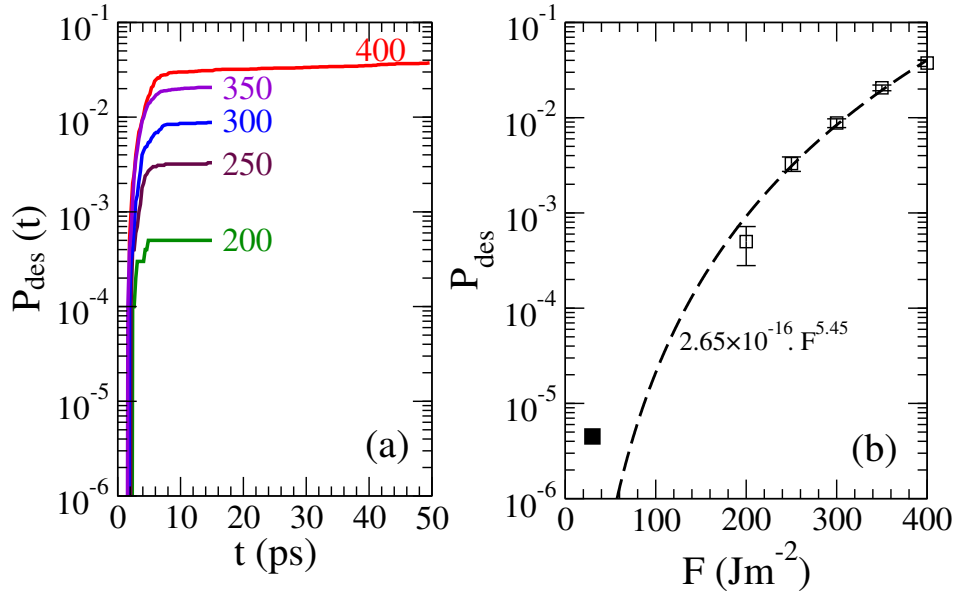


Figure 5.13: (a) Probabilidad de desorción en función del tiempo de simulación para diferentes fluencias láser. (b) Probabilidad de desorción en función de la fluencia láser. Cuadrados abiertos: resultados teóricos, cuadrado relleno: datos experimentales extraídos de Ref. 10. La línea discontinua es el ajuste óptimo de los resultados teóricos usando una ley de potencias (ver texto). Adaptado con permiso de Ref. [9].

Nuestros resultados para la probabilidad de desorción definida en la Ec. 5.19 como la fracción de trayectorias que terminan en un evento de desorción, $P_{\text{des}}=N_{\text{des}}/N_{\text{traj}}$, se muestran en la Figura 5.13. El panel izquierdo muestra la probabilidad de desorción resuelta en el tiempo, $P_{\text{des}}(t)$, definida como la proporción del número de moléculas desorbidas hasta el instante t , $N_{\text{des}}(t)$, y N_{traj} , y el panel derecho muestra la probabilidad de desorción final, $P_{\text{des}}(t_{\text{sup}})$, en función de la fluencia láser F . Primero, es importante mencionar que no se obtienen eventos de desorción para fluencias láser $F \leq 100 \text{ Jm}^{-2}$. Esto no es inesperado en vista de los resultados de la subsección anterior y teniendo en cuenta que la energía de desorción (es decir, $E_{\text{des}}=0.6 \text{ eV}$) es 0.11 eV más alta que la energía de activación correspondiente para la difusión paralela a $[001]$.

En la Fig. 5.13 (a), se puede observar que la mayoría de los eventos de desorción ocurren antes de $\sim 8 \text{ ps}$, en particular para $F \leq 300 \text{ Jm}^{-2}$. Para los valores de F más grandes considerados, la pendiente de la función $P_{\text{des}}(t)$ no es totalmente despreciable en $t=15 \text{ ps}$, y es por eso que para $F=400 \text{ Jm}^{-2}$, hemos extendido el tiempo de integración a $t_{\text{sup}}=50 \text{ ps}$. La Fig. 5.13 (b) muestra que P_{des} aumenta bruscamente con la fluencia láser (dos órdenes de magnitud) de 200 a 400 Jm^{-2} . Nuestros resultados exhiben la dependencia superlineal de ley de potencias con la fluencia láser (es decir, $P_{\text{des}}(F) = a_0 F^n$ con $n>1$) que se espera para pulsos láser intensos [83, 263]. En particular, los valores óptimos que obtenemos al realizar un ajuste por mínimos cuadrados de los valores teóricos de P_{des} para $F \geq 200 \text{ Jm}^{-2}$ son $a_0=2.65 \times 10^{-16}$ y $n=5.45$ (para F expresado en Jm^{-2}). La curva $P_{\text{des}}(F)$ óptima obtenida está representada por una línea discontinua en la Fig. 5.13 (b). Esta ley de potencias nos permite comparar nuestros resultados con el valor experimental medido por Bartels et al. [10] para $F=30 \text{ Jm}^{-2}$ para el cual podríamos necesitar integrar más de un millón de trayectorias para obtener un valor de P_{des} estadísticamente convergente. Nuestros resultados subestiman el valor experimental (5×10^{-5}) de manera bastante significativa. Teóricamente, la fluencia láser necesaria para obtener el valor experimental de P_{des} es ~ 2.5 veces mayor que la experimental, es decir, $\sim 80 \text{ Jm}^{-2}$ vs. 30 Jm^{-2} . A este respecto, es concebible que parte de esta discrepancia pueda provenir de nuestra elección de los parámetros del 2TM. Como se explica en el SI, usamos la versión lineal de la capacidad calorífica electrónica. Como se muestra en la Ref. 85, una capacidad calorífica electrónica no lineal más realista conduciría a mayores excitaciones electrónicas, con las subsecuentes mayores probabilidades de desorción y salto. Sin embargo, es importante notar que el valor experimental de P_{des} reportado por Bartels et al. es incluso mayor que la probabilidad de difusión de CO paralela a $[001]$ [10], en desacuerdo con nuestra predicción teórica. No está claro si este desacuerdo podría aliviarse teniendo en cuenta las barras de error de los datos experimentales, ya que el tamaño de los errores que afectan a las probabilidades medidas no fue reportado.

Se han utilizado leyes de potencias similares con éxito para representar la dependencia de F de los rendimientos de desorción en experimentos que estudian la fotodesorción de

CO en otras superficies de Cu en condiciones de irradiación ligeramente diferentes (pulsos láser de 2–3 eV, FWHM=100–160 fs, $F=20\text{--}50\text{ Jm}^{-2}$ y temperaturas iniciales de superficie de 95–100 K). Por ejemplo, para CO/Cu(100) con un cubrimiento de saturación inicial $\Theta=0.5\text{ ML}$, el exponente óptimo obtenido fue $n=8.0$ [293], y en el caso de CO/Cu(111) a $\Theta=0.52\text{ ML}$, el exponente óptimo fue $n=3.7$ [290].

El valor $n=5.45$ obtenido en las presentes simulaciones está entre los reportados en experimentos para CO/Cu(100) y CO/Cu(111) y es muy cercano al exponente $n=5.27$ encontrado teóricamente usando un potencial empírico para CO/Cu(100) a bajo cubrimiento[292]. Desafortunadamente, una comparación cuantitativa de nuestros resultados con los obtenidos en otras superficies de Cu y bajo condiciones de irradiación ligeramente diferentes no es directa porque la probabilidad de desorción depende de diferentes factores, como la cara del cristal (como se nota por las diferencias encontradas entre Cu(100) y Cu(111) en experimentos), el cubrimiento de la superficie[292, 276, 279], y la temperatura inicial de la superficie[267, 307], entre otros.

5.3.6 Contribuciones de electrones y fonones

En este punto es interesante cuantificar por separado el papel desempeñado por los electrones y fonones excitados en la difusión y desorción fotoinducida de CO sobre Cu(110). Siendo la superficie de Cu caracterizada por un acoplamiento electrón-fonón débil, se espera que la contribución de los fonones sea significativamente menor que en superficies con acoplamiento electrón-fonón más fuerte (p.ej., Rutenio) para fluencias láser absorbidas similares. Para cuantificar este papel, realizamos simulaciones T_e -MDEF y T_{ph} -MD para $F=200, 300, \text{ y } 400\text{ Jm}^{-2}$, es decir, las fluencias láser para las cuales se observaron eventos tanto de difusión como de desorción en las simulaciones (T_e, T_{ph}) -MDEF. Recuérdese que el mecanismo mediado por fonones se desprecia en las simulaciones T_e -MDEF, mientras que el acoplamiento directo del adsorbato a los electrones calientes se desprecia en las simulaciones T_{ph} -MD.

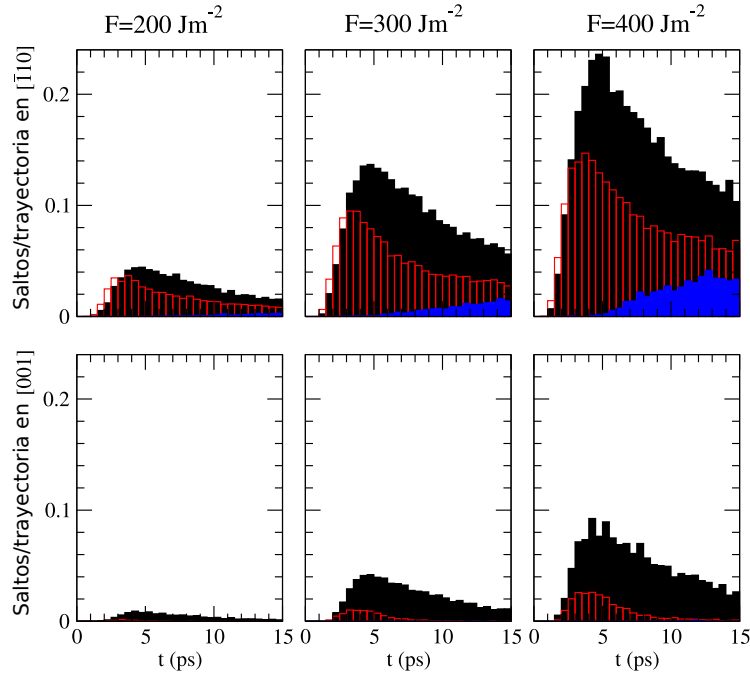


Figure 5.14: Histogramas que muestran la evolución temporal del número de saltos ('hoppings') por adsorbato a lo largo de $[\bar{1}10]$ (paneles superiores) y a lo largo de $[001]$ (paneles inferiores) obtenidos de T_e -MDEF (negro), T_{ph} -MD (azul), y (T_e, T_{ph}) -MDEF (rojo). Las fluencias láser absorbidas son 200 Jm^{-2} (paneles izquierdos), 300 Jm^{-2} (paneles centrales), y 400 Jm^{-2} (paneles derechos). Ancho de 'bin' 0.5 ps . Adaptado con permiso de Ref. [9].

El número de eventos de salto paralelos a $[\bar{1}10]$ y $[001]$ que se obtienen con T_e -MDEF y T_{ph} -MD (histogramas negro y azul, respectivamente) se comparan en la Fig. 5.14 con los correspondientes resultados (T_e, T_{ph}) -MDEF (histogramas rojos). En general, el número de saltos por adsorbato sigue el orden: $T_{ph}\text{-MD} < (T_e, T_{ph})\text{-MDEF} < T_e\text{-MDEF}$. Curiosamente, no hay un solo evento de salto a lo largo de la dirección $[001]$ para ninguna de las fluencias láser consideradas en las simulaciones T_{ph} -MD (ver paneles inferiores en la Fig. 5.14). El hecho de que el número de eventos de salto sea mucho mayor en T_e -MDEF que en T_{ph} -MD demuestra que la difusión fotoinducida de CO sobre Cu(110) es impulsada principalmente por los electrones excitados por el láser. De hecho, la comparación entre los resultados T_e -MDEF y (T_e, T_{ph}) -MDEF muestra que la difusión es parcialmente atenuada ('quenched') por los fonones excitados, ya que el número de saltos en las primeras simulaciones se reduce visiblemente cuando también se incluye la contribución de los fonones, como se hace en las últimas simulaciones. La razón es la diferente excitación inicial de los adsorbatos y los átomos de la superficie. Como se muestra en la Fig. 5.7, los adsorbatos están inicialmente más calientes que la red y, como consecuencia, parte de la energía ganada por el CO de los electrones calientes se transfiere al baño de fonones, que actúa como una fuga de energía para los adsorbatos. Esto se confirma en la Fig. 5.15 donde comparamos la temperatura del adsorbato $T_{ads}(t)$ obtenida

en los tres tipos diferentes de simulaciones. Claramente, T_{ads} es más alta en T_e -MDEF que en las simulaciones (T_e, T_{ph}) -MDEF que incluyen el efecto de tanto electrones como fonones. En las simulaciones T_{ph} -MD los adsorbatos se calientan lentamente e incluso después de 15 ps, $T_{\text{ads}} < T_{\text{ph}}$.

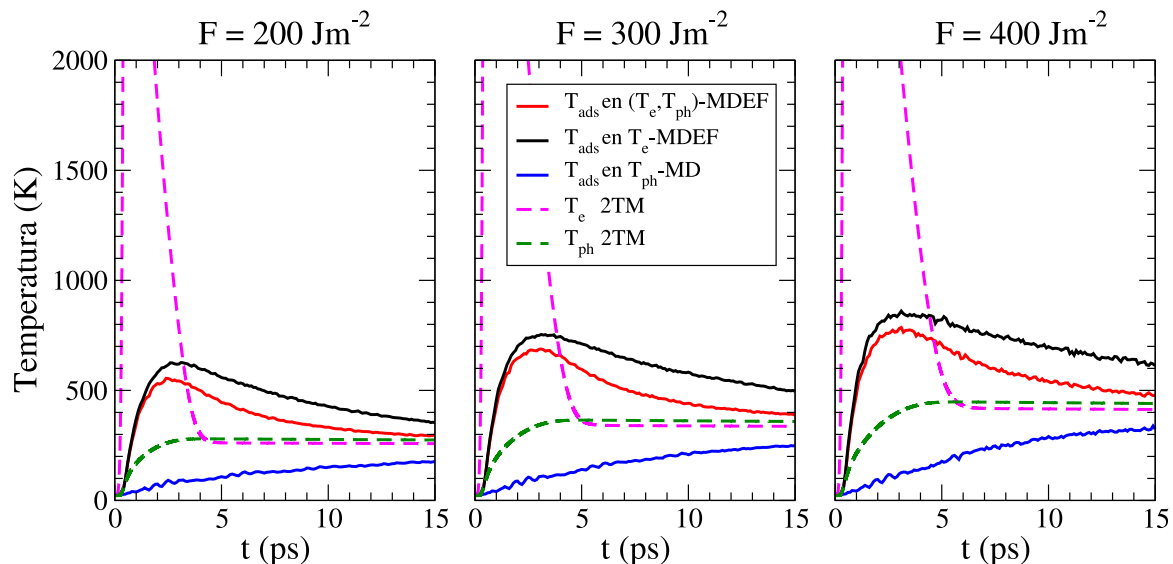


Figure 5.15: Temperaturas de electrones y fonones con las correspondientes temperaturas medias del adsorbato para cada fluencia láser. Líneas discontinuas magenta y verde: T_e y T_{ph} ; Rojo, Negro, y Azul: Temperaturas del adsorbato obtenidas de simulaciones (T_e, T_{ph}) -MDEF, T_e -MDEF, y T_{ph} -MD, respectivamente. Adaptado con permiso de Ref. [9].

Se encontró una conclusión similar respecto al papel dominante de los electrones en simulaciones de difusión de CO sobre Cu(100) inducida por un pulso láser similar (400 nm y FWHM=160 fs) y una temperatura inicial de superficie de 100 K [85]. En contraste, la difusión de CO sobre Ru(0001) es aumentada significativamente por los fonones altamente excitados (1500-2000 K) creados por los electrones calientes a altas fluencias láser (140-200 Jm^{-2})[295].

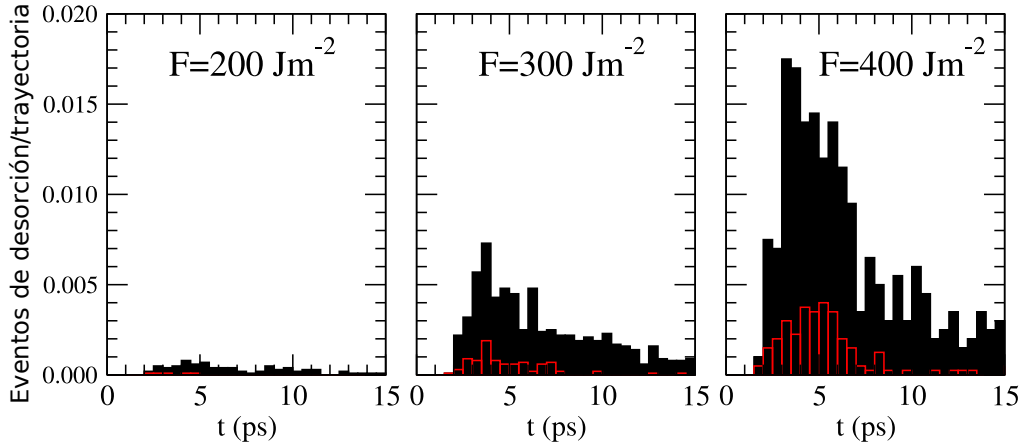


Figure 5.16: Histogramas que muestran la evolución temporal del número de eventos de desorción por trayectoria para diferentes fluencias láser. Negro: T_e -MDEF; Rojo: (T_e, T_{ph}) -MDEF. Adaptado con permiso de Ref. [9].

La Figura 5.16 muestra que se obtienen conclusiones similares para la desorción de CO fotoinducida. No se encuentran eventos de desorción en las simulaciones T_{ph} -MD y el número de eventos de desorción en las simulaciones T_e -MDEF está significativamente sobreestimado en comparación con las simulaciones completas (T_e, T_{ph}) -MD. Por lo tanto, como observación final, es importante notar que las vibraciones de la red no pueden descartarse en las simulaciones de MD de procesos fotoinducidos en el sistema CO/Cu(110) dominado por electrones, ya que descuidarlas conduciría a una sobreestimación de las probabilidades de eventos de salto.

Finalmente, vale la pena mencionar que en el 2TM estamos usando el valor a baja temperatura del acoplamiento electrón-fonón. En el caso de la fluencia más alta, durante un corto tiempo T_e es del orden de 8000 K. Para una temperatura electrónica tan alta, en la Ref. 84 se mostró que el acoplamiento electrón-fonón podría ser alrededor de cuatro veces mayor. Sin embargo, nótese que esto solo afectaría a la fluencia más alta y que tal alta temperatura solo se alcanza durante un tiempo muy corto. Considerando también que para sistemas impulsados por fonones como el Ru el acoplamiento electrón-fonón es alrededor de un orden de magnitud mayor, no se espera que nuestras conclusiones sobre el papel relativo desempeñado por electrones y fonones en Cu se vean afectadas por este hecho.

5.3.7 Mecanismos de difusión y desorción

Como se mencionó en la Sec. 5.3.3, los estados de transición (TS) para la difusión presentan geometrías distintas, destacando que el TS a lo largo de [001] ($TS[001]$) tiene la molécula de CO orientada a $\theta \sim 60^\circ$. En esta sección se profundiza en las diferencias entre ambos caminos de mínima energía (MEPs) y se estudia posibles mecanismos de difusión y desorción bajo el efecto de la irradiación láser.

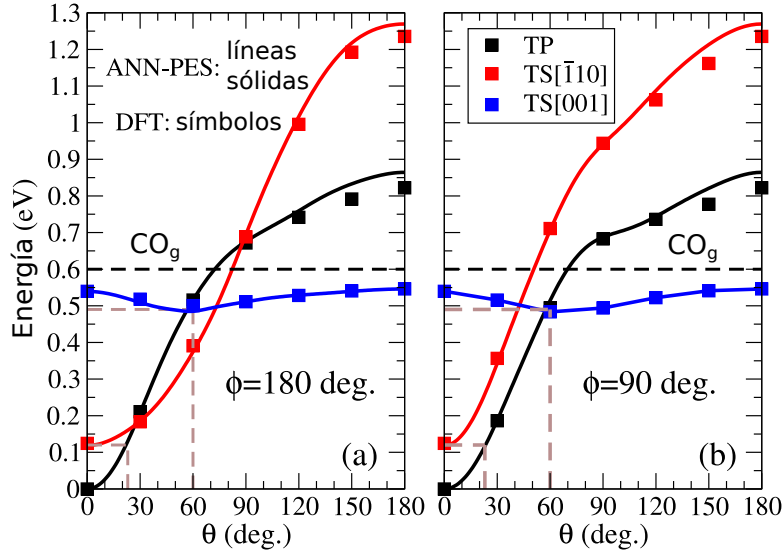


Figure 5.17: PES rotando el eje molecular (θ) para una posición fija del CM en sitios específicos: TP, TS[$\bar{1}10$] y TS[001]. Líneas sólidas: cálculos ANN-PES, símbolos: DFT.

Reconociendo la importancia crítica de las configuraciones geométricas del mínimo y de los TSs, pero entendiendo que por sí solas son insuficientes para capturar completamente las complejidades de la interacción molécula-superficie, analizamos la dependencia de la PES con θ para $\phi=180$ grados (Fig. 5.17 a) y para $\phi=90$ grados (Fig. 5.17 b), examinando tres conjuntos distintos de configuraciones caracterizados por:

- i) $X_{\text{cm}}=Y_{\text{cm}}=0$ (sitio TP), $Z_{\text{cm}}=2.74 \text{ \AA}$, $d_{\text{C-O}}=1.15 \text{ \AA}$,
- ii) $X_{\text{cm}}=a/(2\sqrt{2})$, $Y_{\text{cm}}=0$ (sitio SB), $Z_{\text{cm}}=2.39 \text{ \AA}$, $d_{\text{C-O}}=1.16 \text{ \AA}$,
- iii) $X_{\text{cm}}=a/\sqrt{2}-0.35 \text{ \AA}$, $Y_{\text{cm}}=a/2$, ($0.35 \text{ \AA}$ del sitio LB), $Z_{\text{cm}}=3.29 \text{ \AA}$, $d_{\text{C-O}}=1.14 \text{ \AA}$.

Nótese que las configuraciones i) y ii), para $\theta=0$ grados, corresponden al estado quimisorbido en el sitio TP y a TS[$\bar{1}10$], respectivamente. Adicionalmente, la configuración iii), para $\theta=60$ grados y $\phi=180$ grados, corresponde a TS[001].

Cerca de la superficie, la dependencia con θ es usualmente (particularmente para el CO interactuando con superficies metálicas) más fuerte que lejos de la superficie. En cuanto a la dependencia con ϕ , los resultados para $\phi=180$ grados (Fig. 5.17 a) y $\phi=90$ grados (Fig. 5.17 b) son similares entre sí para los tres conjuntos de configuraciones: i), ii) y iii), lo que indica una pequeña dependencia de la PES con ϕ .

Además de los resultados de ANN-PES (líneas sólidas), las Figs. 5.17 a y b también muestran las energías DFT-vdw-DF2 para algunas configuraciones seleccionadas a varios ángulos θ (cuadrados rellenos). El acuerdo entre ambos es excelente, e incluso la comparación cuantitativa muestra errores bastante pequeños: por debajo de 0.05 eV. Las máximas desviaciones ocurren para configuraciones caracterizadas por energías que

exceden ~ 0.8 eV, las cuales son más altas que las energías de activación para difusión y desorción.

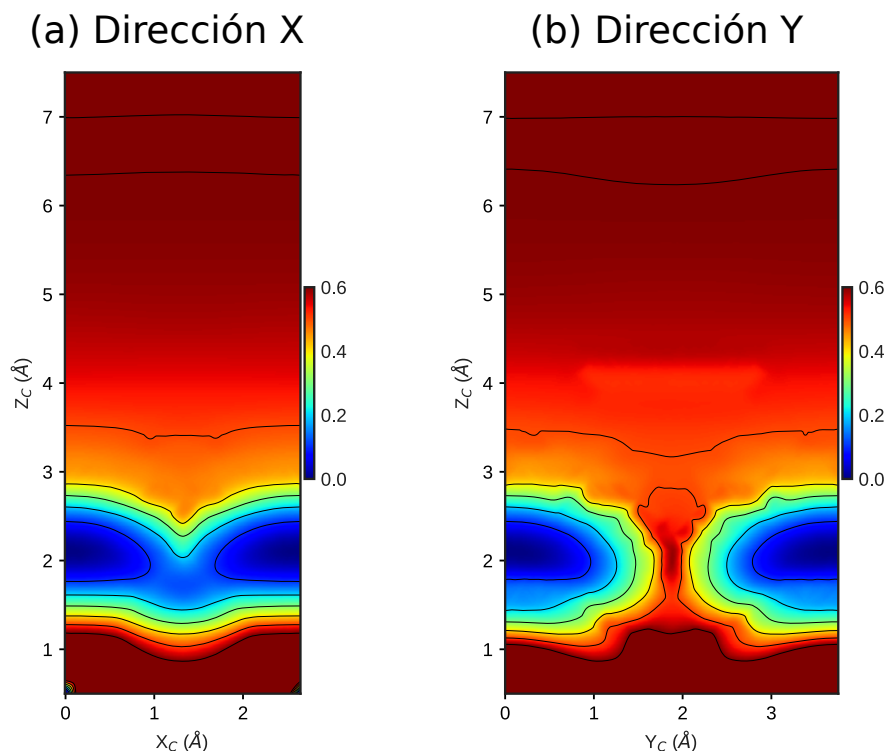


Figure 5.18: Mapas de contorno 2D de la ANN-PES para la difusión de la molécula sobre la superficie. (a) Corte del PES a lo largo de la dirección X (plano XZ). (b) Corte del PES a lo largo de la dirección Y (plano YZ). El eje Z_C representa la altura del átomo C sobre la superficie. La escala de colores indica la energía potencial, donde el azul (0.0) representa los mínimos de energía (zonas más estables) y el rojo (0.6) las barreras de energía más altas. Separación de curvas de nivel cada 0.1 eV.

La Figura 5.18 presenta dos cortes bidimensionales (2D) de la Superficie de Energía Potencial (PES), ilustrando la energía del sistema en función de las coordenadas del C (X_C , Y_C) y su altura sobre la superficie (Z_C), dejando relajar en cada punto a las posiciones de los átomos de la superficie y a las coordenadas del O. Los colores azules representan mínimos de energía (zonas estables de adsorción), mientras que los tonos naranjas y rojos indican barreras energéticas elevadas.

El panel (a), que corresponde al corte a lo largo de la dirección X_C , revela un canal de mínima energía bien definido. Este canal se sitúa a una altura constante de $Z_C \approx 2.2$ Å y es energéticamente plano (azul). Esto indica que la difusión en la dirección X_C es esencialmente no activada, permitiendo un movimiento libre de la partícula a lo largo de este eje con una barrera de energía pequeña, consistente con la barrera de 0.12 eV obtenida mediante el análisis de los NEBs.

En contraste, el panel (b) ilustra un paisaje energético más complejo para la difusión

a lo largo de la dirección Y . Un análisis detallado revela la naturaleza del camino de difusión más favorable. Aunque visualmente podría parecer que existen dos caminos para conectar los valles (uno ‘por abajo’ y uno ‘por arriba’), la trayectoria a baja altura ($Z_C < 2.0 \text{ \AA}$) está bloqueada por una barrera de energía que es más alta (zona roja intensa). Por lo tanto, el camino de mínima energía requiere un desplazamiento vertical: la partícula debe ascender desde el valle en $Z_C \approx 2.2 \text{ \AA}$ hasta $Z_C \approx 2.7 \text{ \AA}$ para cruzar la barrera en su punto más bajo (la región amarilla/verde en $Y_C \approx 1.8 \text{ \AA}$), antes de descender al siguiente sitio estable. Este comportamiento demuestra que la difusión en la dirección Y_C es un proceso activado donde la molécula debe levantarse para evitar la alta repulsión a menores alturas.

Para investigar más a fondo el comportamiento del adsorbato durante las simulaciones MD-ANN-PES, descomponemos la energía cinética media en sus contribuciones traslacional, rotacional y vibracional ($\langle K_{\text{trans}}(t) \rangle$, $\langle K_{\text{rot}}(t) \rangle$ y $\langle K_{\text{vib}}(t) \rangle$, respectivamente), como se ilustra en la Fig. 5.19.

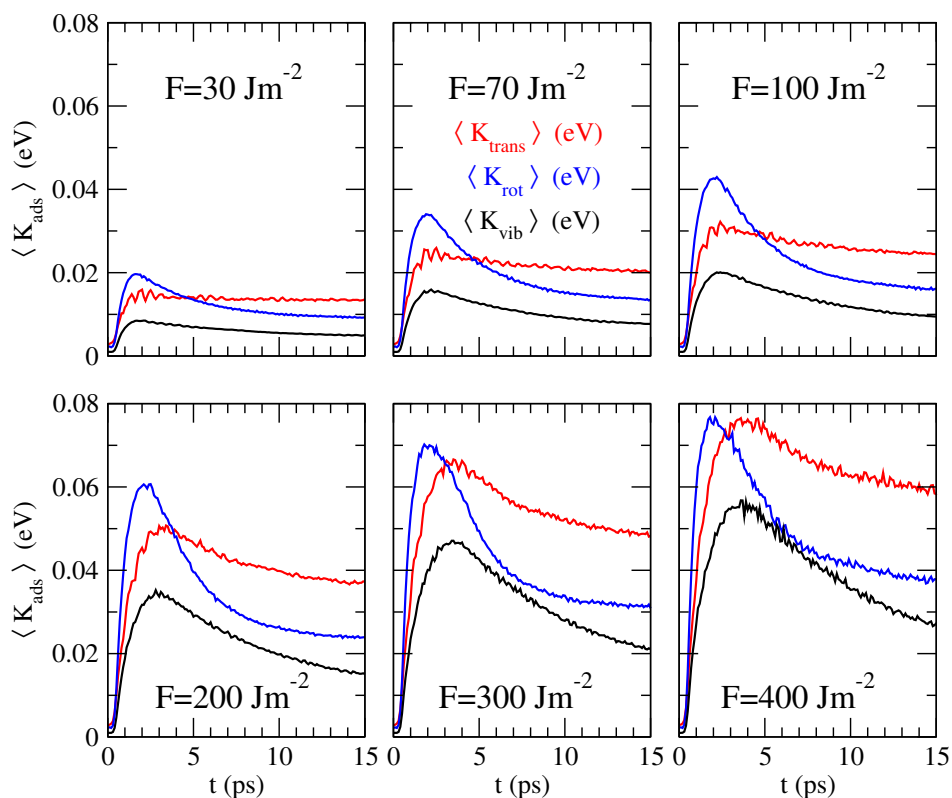


Figure 5.19: Energías cinéticas medias traslacional, rotacional y vibracional del CO para diferentes fluencias de láser.

Estas energías se calcularon usando las fórmulas habituales:

$$\begin{aligned}
\langle K_{\text{trans}}(t) \rangle &= \frac{M}{2} \langle \mathbf{V}_{\text{cm}}^2(t) \rangle \\
\langle K_{\text{vib}}(t) \rangle &= \frac{\mu}{2} \langle \dot{R}^2(t) \rangle = \frac{\mu}{2} \left\langle \left(\frac{(\mathbf{R}_C - \mathbf{R}_O)}{|\mathbf{R}_C - \mathbf{R}_O|} \cdot (\mathbf{V}_C - \mathbf{V}_O) \right)^2(t) \right\rangle \\
\langle K_{\text{rot}}(t) \rangle &= \left\langle \frac{\mathbf{L}_{\text{cm}}^2(t)}{2I_{\text{cm}}(t)} \right\rangle = \frac{\mu}{2} \left\langle \left| \frac{(\mathbf{R}_C - \mathbf{R}_O)}{|\mathbf{R}_C - \mathbf{R}_O|} \times (\mathbf{V}_C - \mathbf{V}_O) \right|^2(t) \right\rangle,
\end{aligned} \tag{5.24}$$

donde $M = m_C + m_O$ es la masa total, $\mu = m_C m_O / M$ es la masa reducida, $\mathbf{V}_{\text{cm}}$ es la velocidad del centro de masas, $R = |\mathbf{R}_C - \mathbf{R}_O|$ es la distancia internuclear, $I_{\text{cm}}(t) = \mu R^2(t)$ y $\mathbf{L}_{\text{cm}} = \sum_i (\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_{\text{cm}}) \times m_i \mathbf{V}_i$ son el momento de inercia y el momento angular con respecto al centro de masas, respectivamente. Análogamente a la Ec. ??, el promedio incluye todas las trayectorias no desorbidas y las trayectorias desorbidas, estas últimas hasta el tiempo de desorción.

Notamos que, aunque el tiempo del pico para la energía cinética rotacional media permanece casi constante a través de las diferentes fluencias (~ 1.5 ps), los tiempos del pico para las energías traslacional y vibracional aumentan visiblemente a medida que aumenta la fluencia. Consecuentemente, es evidente que estas dos últimas energías son las responsables de la tendencia observada de aumento del tiempo del pico de t_{ads} con la fluencia.

El resto de esta sección se dedica al estudio de los mecanismos de difusión y desorción. La energía cinética rotacional media en la Fig. 5.19 exhibe mayores sobrevalores ('overshoots') (relación entre los valores máximos y los de equilibrio final de la energía) en comparación con las energías traslacional y vibracional. Esto sugiere que una porción significativa de la energía adquirida por el adsorbato debido a la distribución de no equilibrio generada por el láser se manifiesta en movimiento rotacional. Por lo tanto, es evidente que la energía cinética rotacional tiene un papel importante en los procesos de difusión y desorción, como también se identificó en las Refs. [308, 309]. De hecho, se ha propuesto un mecanismo de desorción mediado rotacionalmente ('cartwheeling' o voltereta) para la desorción inducida por láser de femtosegundo de CO de Cu(100) en las Refs. [291, 292]. Más recientemente, también se encontró que una fuerte anisotropía rotacional en el potencial molécula-superficie juega un papel importante en la probabilidad de sticking del CO sobre Ru(0001), interpretándose como un efecto de reacomodamiento (steering effect) a bajas energías incidentes[217].

Para investigar los mecanismos de difusión y desorción con más detalle, clasificamos nuestras trayectorias en cuatro grupos: (1) trayectorias con al menos un evento de difusión a lo largo de $[\bar{1}10]$; (2) trayectorias con al menos un evento de difusión a lo largo de $[001]$; (3) trayectorias con eventos de desorción; y (4) trayectorias sin eventos de difusión ni desorción.

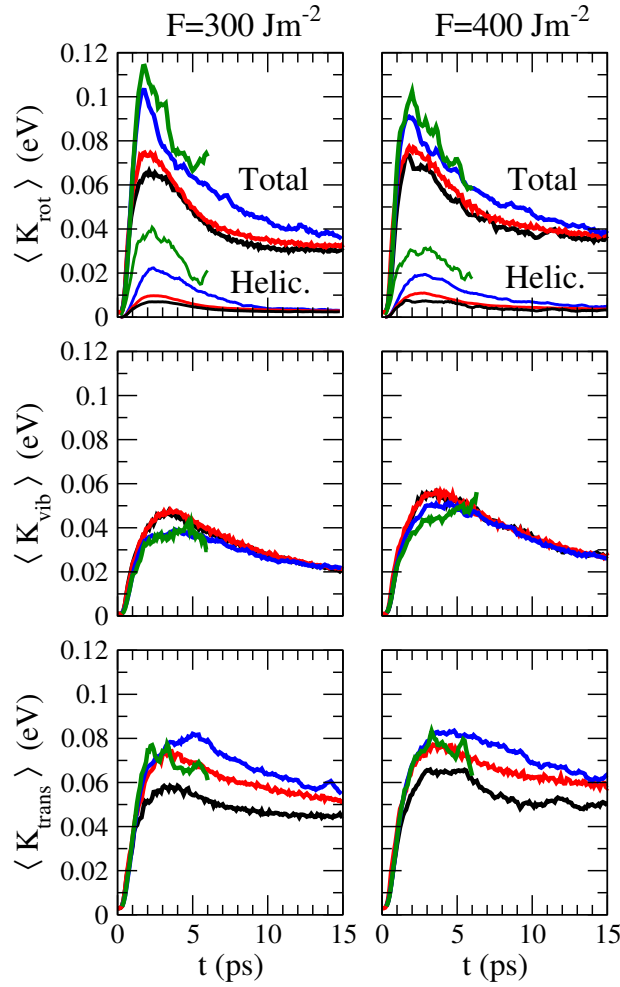


Figure 5.20: Energías cinéticas rotacional, vibracional y traslacional para los cuatro grupos de trayectorias. (1:rojo) al menos un evento de difusión a lo largo de $[\bar{1}10]$, (2:azul) al menos un evento de difusión a lo largo de $[001]$, (3:verde) con eventos de desorción, y (4:negro) sin eventos de difusión ni desorción. Paneles superiores: (líneas sólidas gruesas) energía cinética rotacional total media, (líneas sólidas finas) contribución tipo helicóptero de la energía cinética rotacional media.

La Figura 5.20 muestra las energías medias rotacional, vibracional y traslacional de la molécula de CO para cada uno de los cuatro grupos de trayectorias. Es importante mencionar que el número de términos para el cálculo del valor medio para las trayectorias desorbidas cambia con el tiempo a medida que ocurren los eventos de desorción. Consecuentemente, la precisión estadística disminuye a medida que avanza el tiempo. Como resultado, ocurren efectos no deseados por encima de 5 ps para este grupo de trayectorias. Para evitar mostrar estos efectos no deseados, las curvas para este grupo de trayectorias se truncan en 7 ps.

La mayor diferencia entre los cuatro grupos de trayectorias se encuentra en $\langle K_{\text{rot}}(t) \rangle$. Se observa que las trayectorias desorbidas y las trayectorias con al menos un salto a lo largo de $[001]$ presentan valores máximos mayores que los otros dos grupos de trayectorias (estos últimos no superan los 0.08 eV).

Para entender la disparidad en los valores de $\langle K_{\text{rot}}(t) \rangle$, la descompusimos además en: (i) contribuciones de tipo helicóptero (helicoptering), que consiste en la proyección del valor medio del momento angular a lo largo del eje Z, es decir, perpendicular a la superficie); (ii) y de tipo voltereta (cartwheeling), que consiste en la proyección del valor medio del momento angular en el plano perpendicular al eje Z. La contribución de tipo helicóptero se muestra con líneas sólidas más finas en los paneles superiores (la contribución de tipo voltereta se puede obtener restando la contribución de tipo helicóptero de $\langle K_{\text{rot}}(t) \rangle$). Estas curvas sugieren que, si bien la contribución de tipo cartwheeling domina sobre la contribución de tipo helicoptering, las diferencias entre los cuatro grupos de trayectorias provienen principalmente de esta última.

Se puede obtener una comprensión integral de la dinámica del CO representando magnitudes adicionales calculadas a partir de nuestras simulaciones. Se presentan dos figuras adicionales: la Fig. 5.21 muestra los valores medios de Z_{cm} , $|X_{\text{cm}} - X_{\text{cm}}(0)|$ y $|Y_{\text{cm}} - Y_{\text{cm}}(0)|$ para los cuatro grupos de trayectorias; y la Fig. 5.22 muestra los valores medios de $d_{\text{C-O}}$, θ , y $|\phi|$ para los cuatro grupos de trayectorias.

Cinco observaciones clave surgen de este análisis:

(i) Z_{cm} comienza a elevarse a 1.5 ps tanto para las trayectorias desorbidas como para las trayectorias con al menos un salto a lo largo de [001]. Adicionalmente, las trayectorias con al menos un salto a lo largo de [001] alcanzan un valor pico de $\sim 3.65 \text{ \AA}$ a los 3-4 ps, correspondiendo a una altura de $\sim 1 \text{ \AA}$ por encima de la posición de equilibrio $Z_{\text{cm}}^{\text{eq}} = 2.65 \text{ \AA}$ (esta última indicada por líneas discontinuas magenta). Esta altura corresponde a la zona de fisisorción según nuestros estudios previos en la Ref. 7.

(ii) Las trayectorias desorbidas y las trayectorias con al menos un salto a lo largo de [001] permanecen similares a lo largo de las direcciones X e Y hasta ~ 4 ps, momento para el cual la molécula ya ha alcanzado su altura máxima para las trayectorias con al menos un salto a lo largo de [001].

(iii) El tiempo del pico de $\langle Z_{\text{cm}} \rangle$ está retrasado en comparación con el tiempo del pico de $\langle K_{\text{rot}} \rangle$ ($\langle Z_{\text{cm}} \rangle$ comienza a elevarse después de 1.8 ps y alcanza su valor máximo a los 3-4 ps, mientras que $\langle K_{\text{rot}} \rangle$ presenta su valor máximo a los 1.8 ps). Este retraso indica que la molécula de CO rota aproximadamente alrededor de su centro de masas antes de elevarse. Este mecanismo se ve apoyado además por $\langle \theta \rangle$, que alcanza ~ 60 grados a los 1.8 ps tanto para las trayectorias con al menos un salto a lo largo de [001] como para las trayectorias desorbidas. En otras palabras, cuando la molécula de CO rota en la posición TP alcanzando ~ 60 grados (ver Fig. 5.17), la energía potencial alcanza $\sim 0.5 \text{ eV}$, que es aproximadamente la misma energía que la energía de activación para la difusión a lo largo de [001].

(iv) La distancia internuclear media $\langle d_{\text{C-O}} \rangle$ disminuye de ~ 1.158 a < 1.15 para estos grupos de trayectorias a los 3-4 ps, lo cual es consistente con la distancia de equilibrio de $1.14 \text{ \AA}$ para el sitio TS[001]. Contrariamente, las trayectorias con al menos un salto a lo

largo de $[\bar{1}10]$ y las trayectorias sin eventos de desorción ni difusión alcanzan un valor de ~ 1.16 Å, que es consistente con la distancia de equilibrio de 1.16 Å para la configuración TS $[\bar{1}10]$.

(v) El ángulo azimutal $\langle |\phi| \rangle$ está centrado en 90 grados, lo que muestra que la molécula de CO está orientada isotrópicamente para todos los grupos de trayectorias, sin mostrar una orientación de ϕ preferida.

Estas observaciones indican que la desorción y la difusión a lo largo de $[001]$ comparten un mecanismo común, el cual está mediado por el movimiento de tipo helicóptero.

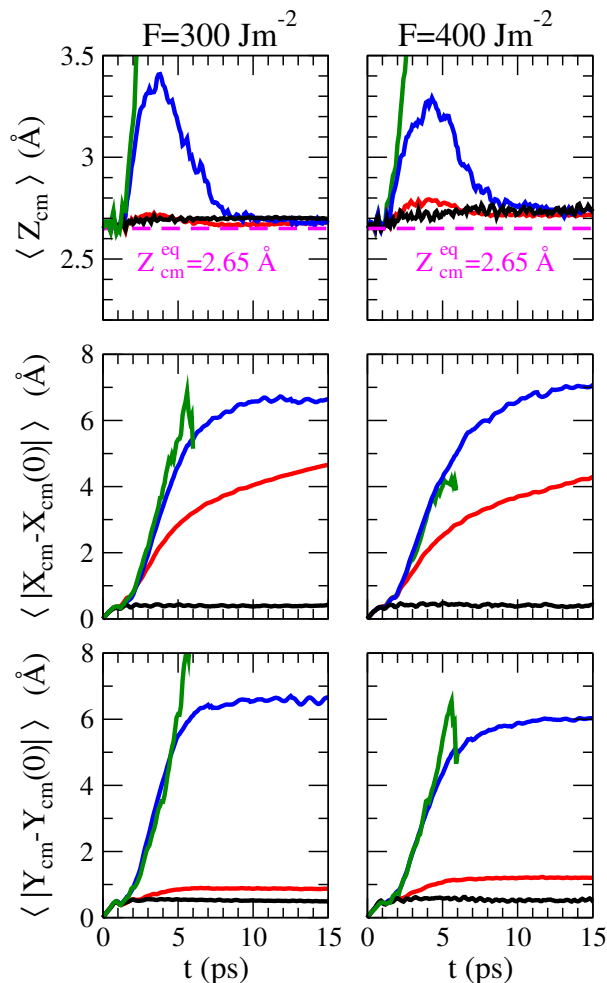


Figure 5.21: Valores medios de Z_{cm} , $|X_{cm} - X_{cm}(0)|$ y $|Y_{cm} - Y_{cm}(0)|$ para los cuatro grupos de trayectorias. (1:rojo) trayectorias con al menos un evento de difusión a lo largo de $[\bar{1}10]$, (2:azul) al menos un evento de difusión a lo largo de $[001]$, (3:verde) trayectorias con eventos de desorción, y (4:negro) trayectorias sin eventos de difusión ni desorción. Línea discontinua magenta: $z_{cm}^{eq}=2.65$ Å.

En resumen, $\langle K_{rot} \rangle$ exhibe un valor pico máximo mayor para las trayectorias que involucran desorción y eventos de difusión a lo largo de la dirección $[001]$ ($\langle K_{rot} \rangle > 0.08$ eV), mientras que no se observan diferencias aparentes en $\langle K_{vib} \rangle$ y $\langle K_{trans} \rangle$. Este aumento de la contribución de $\langle K_{rot} \rangle$ se atribuye principalmente al movimiento de tipo helicóptero,

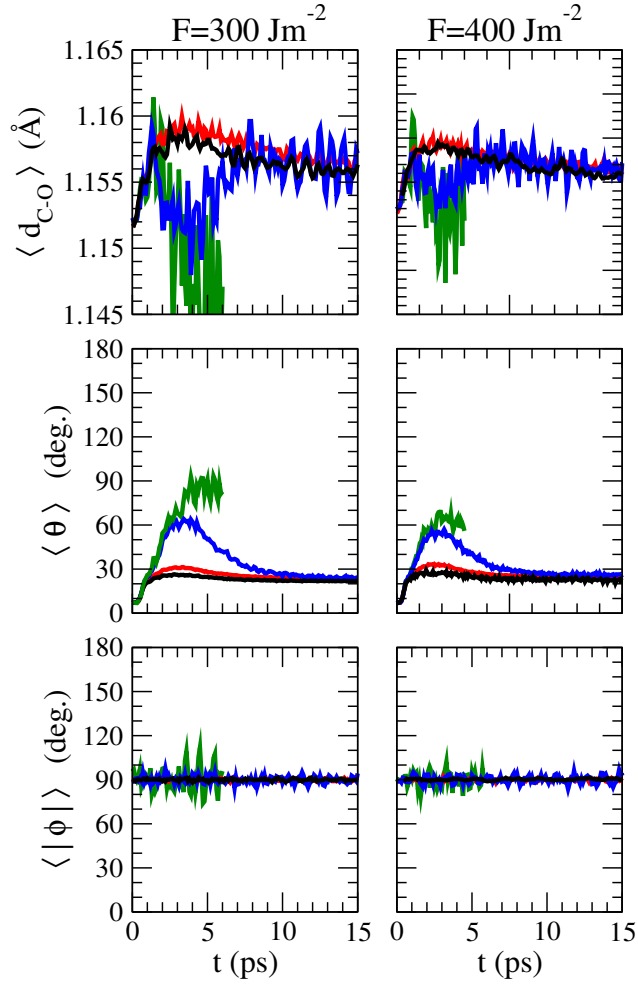


Figure 5.22: Valores medios de d_{C-O} , θ y ϕ para los cuatro grupos de trayectorias. (1:rojo) trayectorias con al menos un evento de difusión a lo largo de $[\bar{1}10]$, (2:azul) al menos un evento de difusión a lo largo de $[001]$, (3:verde) trayectorias con eventos de desorción, y (4:negro) trayectorias sin eventos de difusión ni desorción.

con su pico máximo ocurriendo a 1.8 ps. Durante este tiempo, la molécula de CO experimenta un movimiento de tipo helicóptero mientras mantiene su centro de masas fijo en el sitio TP. Posteriormente, de 1.8 a 3-4 ps, la molécula de CO se eleva a una altura correspondiente a un estado fisorbido (~ 1 Å sobre la superficie). Si la contribución rotacional inicial de tipo helicóptero es insuficiente, la molécula alcanza un ángulo de $\theta \sim 60$ grados a la altura máxima antes de regresar a la superficie (esto se debe principalmente a las fuerzas de atracción de van der Waals), resultando en un evento de salto a lo largo de la dirección [001] y alcanzando la distancia de equilibrio $Z_{\text{cm}}^{\text{eq}}$ a ~ 8 ps. Por el contrario, si la contribución inicial de tipo helicóptero es suficiente, el exceso de energía se convierte en energía traslacional a lo largo del eje Z a partir de ~ 4 ps, permitiendo a la molécula superar la energía requerida para escapar del pozo de fisorción y conduciendo finalmente a la desorción. Es importante notar que, dado que los grupos de trayectorias con eventos de desorción y con eventos de difusión a lo largo de la dirección [001] difieren principalmente en sus valores iniciales de energía rotacional de tipo helicóptero, ambos procesos están controlados por el mismo mecanismo y, por lo tanto, siguen la misma coordenada de reacción. Aunque el movimiento rotacional fue ampliamente discutido en la bibliografía como un papel importante en la dinámica de adsorción y en la difusión y desorción inducidas por láser, el mecanismo intrínseco de difusión y desorción aún era elusivo. Nuestros resultados sugieren fuertemente por primera vez que los eventos de difusión a lo largo de [001] y de desorción siguen la misma coordenada de reacción, y la diferencia entre estos dos radica principalmente en el valor máximo de la energía cinética rotacional media de tipo helicóptero.

Como $\langle K_{\text{vib}} \rangle$ comienza a diferir ligeramente a ~ 1.8 ps (que es el momento en que la molécula comienza a elevarse) para las trayectorias desorbidas y las trayectorias con al menos un salto a lo largo de [001], parece que el acoplamiento (intercoupling) entre los modos FR (Rotación Frustrada) e IS (Estiramiento Interno) podría jugar un papel en los procesos de difusión y desorción. Sin embargo, dada la discrepancia relativamente menor, anticipamos que este efecto de interacoplamiento es bastante pequeño. Adicionalmente, como $\langle K_{\text{trans}} \rangle$ es similar para los grupos con eventos de difusión a lo largo de las direcciones [001] y $[\bar{1}10]$, parece que el interacoplamiento entre FR y FT (Traslación Frustrada) tampoco juega un papel relevante. Aquí, se identifica que los mecanismos de desorción y difusión a lo largo de [001] son impulsados por la misma coordenada de reacción, que está mediada por el valor máximo de $\langle K_{\text{rot}} \rangle$. Esto contrasta con los modelos propuestos en las refs. 310, 311, 312, 313, donde las contribuciones primarias se atribuyen al interacoplamiento entre los modos FR y FT para la difusión, y entre los modos FT y SA (Adsorbato-Superficie) para la desorción.

Nuestros resultados están más alineados con los encontrados en la ref. 282 para CO/Ru(0001), donde se observó un estado precursor transitorio a partir de observaciones en tiempo real. Allí, se encontró que la molécula de CO permanecía fisorbida durante

algún tiempo, casi libre para rotar y moverse paralelamente a la superficie antes de la desorción. Sin embargo, en comparación con nuestras simulaciones, este estado de fisisorción se observa solo durante un corto intervalo de tiempo (de 2 a 5 ps), mientras la molécula de CO está ~ 1 Å por encima de la posición de equilibrio.

Se requieren estudios adicionales y más trayectorias integradas para obtener mejores estadísticas y para analizar si las distribuciones de energía siguen un comportamiento Boltzmanniano o no Boltzmanniano, como se discute en la ref. 314. Adicionalmente, podría ser interesante investigar si la inclusión de elementos fuera de la diagonal del tensor de fricción, como los proporcionados por las simulaciones MDEF basadas en el método ODF[315], conduce a los mismos mecanismos de difusión y desorción que se obtuvieron aquí.

5.4 Conclusiones

Este estudio se centra en la difusión y desorción de CO sobre Cu(110) inducidas por láser de femtosegundo utilizando simulaciones de dinámica molecular (MD). Modelamos estos procesos usando el modelo de dos temperaturas (2TM), que describe el efecto de la irradiación láser sobre la superficie a través de dos temperaturas dependientes del tiempo correspondientes a los electrones (T_e) y fonones (T_{ph}) de la superficie metálica. Luego, describimos la evolución temporal del sistema CO/Cu(110) irradiado integrando las ecuaciones clásicas de movimiento para el adsorbato y los átomos de la superficie, que interactúan entre sí a través de una superficie de energía potencial (PES) adiabática derivada de cálculos de la teoría del funcional de la densidad (DFT) y parametrizada usando redes neuronales artificiales (ANNs). Además, tenemos en cuenta la interacción de la molécula de CO con el baño de electrones de temperatura $T_e(t)$ a través de un termostato de Langevin con un coeficiente de fricción calculado usando la aproximación de fricción de densidad local (LDFA) y una fuerza aleatoria conectada a él a través del segundo teorema de fluctuación-disipación. Por otro lado, los átomos de Cu están acoplados con un termostato de Nosé-Hoover de temperatura $T_{ph}(t)$, obtenida usando el 2TM.

En concordancia con los datos experimentales disponibles, la ANN-PES adiabática para CO/Cu(110) (basada en resultados DFT-vdW-DF2) se caracteriza por una configuración de energía mínima global con CO quimisorbido en el sitio ‘top’ sobre un único átomo de Cu, con el enlace C-O perpendicular a la superficie, el átomo de C más cerca de la superficie que el O, y barreras de energía para la difusión paralela a $[\bar{1}10]$ y $[001]$ y para la desorción de 0.12, 0.49 y 0.6 eV, respectivamente.

En línea con la diferencia entre las barreras de energía para la difusión paralela a $[\bar{1}10]$ y $[001]$, nuestras simulaciones de MD predicen una difusión anisotrópica del CO, que es significativamente mayor en la primera dirección. Para una fluencia láser de 30 Jm^{-2} , la

probabilidad de encontrar una molécula de CO desplazada una constante de red de su posición inicial a $T_s=22$ K paralela a tanto $[\bar{1}10]$ como $[001]$ después de una irradiación con un pulso láser de femtosegundo está en buen acuerdo con los valores obtenidos en los experimentos.

El número de eventos de salto ('hopping') sobre la superficie y de desorción aumenta bruscamente con el aumento de la fluencia láser, F , ocurriendo la mayoría de ellos antes de ~ 10 ps después de la irradiación láser, aunque el número de eventos tardíos también aumenta con F . Se obtiene una dependencia de ley de potencias con F para la probabilidad de desorción, P_{des} , calculada para $200 \text{ Jm}^{-2} \leq F \leq 400 \text{ Jm}^{-2}$, lo que nos ha permitido extrapolar P_{des} al valor usado en los resultados experimentales disponibles, 30 Jm^{-2} , para el cual los cálculos se vuelven computacionalmente prohibitivos. En este caso, nuestras simulaciones predicen un valor de P_{des} que es dos órdenes de magnitud menor que el valor experimental.

Al examinar por separado los roles de las excitaciones de electrones y fonones, confirmamos que la dinámica inducida por láser de CO/Cu(110) es impulsada principalmente por los primeros, como se espera para una superficie con acoplamiento electrón-fonón débil como ocurre en el cobre. Nuestros resultados destacan la influencia moderadora de los fonones excitados, que actúan como un sumidero de energía, reduciendo parcialmente los eventos de difusión y desorción. Ignorar las contribuciones de los fonones lleva a una sobreestimación de estos procesos, mostrando la importancia de incluir interacciones tanto de electrones como de fonones para un modelado preciso. Así, nuestros hallazgos subrayan la complejidad de los procesos fotoinducidos ultrarrápidos y enfatizan la necesidad de incluir interacciones tanto de electrones como de fonones para capturar el alcance completo de la dinámica de superficie.

Este estudio proporciona una base computacional sólida para futuras investigaciones (tanto teóricas como experimentales) orientadas a validar y extender los mecanismos de difusión y desorción fotoinducidos tanto en el cobre como en otras superficies metálicas.

CAPÍTULO 6

Adsorción disociativa de CO₂ sobre Cu(110)

6.1 Resumen

La disociación de CO₂ sobre Cu(110), un paso clave en su conversión catalítica, presenta un comportamiento enigmático. Experimentos recientes de haces moleculares (SMB) muestran que la probabilidad de disociación (S_0) se satura a energías de incidencia (E_i) superiores a 2 eV, un fenómeno que los modelos teóricos actuales, los cuales proponen un mecanismo indirecto a través de un intermediario quimisorbido (bent), no logran reproducir. En este capítulo, abordamos esta discrepancia mediante el desarrollo de una superficie de energía potencial (PES) de alta dimensionalidad basada en redes neuronales atomísticas (ANN), entrenada sobre 81 657 configuraciones DFT (calculadas con la funcional vdW-DF2) mediante aprendizaje activo. Esta PES describe explícitamente los grados de libertad de la superficie (fonones).

Las simulaciones de dinámica cuasi-clásica (QCT) con nuestra ANN-PES revelan que, a $E_i \geq 1.75$ eV, la disociación es un proceso directo (con tiempos de disociación < 1.2 ps), promovido fuertemente por la excitación vibracional, dado que la coordenada de reacción implica tanto la flexión molecular como el estiramiento del enlace C-O. Nuestros resultados reproducen la insignificante dependencia de E_i con la temperatura de la superficie (T_s) observada experimentalmente. Atribuimos esta insensibilidad al hecho de que, si bien la relajación de la superficie disminuye la barrera (0.15 eV), la configuración del estado de transición para la disociación requiere un desplazamiento concertado y complejo de cuatro átomos de Cu, que resulta poco probable de generarse mediante fluctuaciones térmicas.

Realizamos un análisis en detalle de los efectos post-disociación que no están analizados en la literatura, describiendo procesos de modificaciones en el sustrato (los cuales se activan a $E_i > 2.0$ eV). En este régimen, una fracción significativa ($\sim 20\%$) de los eventos reactivos resulta en la creación de un adátomo de Cu. Demostramos que la formación de adátomos de Cu es estable energéticamente, y favorable con la presencia cercana de los productos de disociación (O_{ads} o CO_{ads}). Los análisis desarrollados ofrecen una nueva perspectiva atomística para entender la reestructuración de la superficie en condiciones

de reacción de alta energía.

6.2 Introducción

La interacción del CO_2 con superficies de cobre (Cu) ha atraído considerable atención debido a la aplicación de catalizadores basados en Cu en la conversión de CO_2 a productos de alto valor agregado, tales como metanol, etanol y otros compuestos $\text{C}_1\text{-C}_{2+}$ [316, 317]. Un desafío fundamental en este proceso es la activación de la molécula de CO_2 , que es termodinámicamente estable. La disociación de CO_2 sobre la superficie de Cu(110), la más activa de las caras de relativamente bajo índices de Miller [11], presenta una barrera de activación que ha sido objeto de un intenso debate. Estudios experimentales tempranos bajo condiciones de alta presión sugirieron energías de activación para la disociación de 0.69 eV [318] para Cu(110) y 0.96 eV para Cu(100) [319]. Sin embargo, experimentos realizados con haces moleculares supersónicos (SMB) en ultra alto vacío (UHV) no reportaron eventos de disociación para energías de incidencia (E_i) de hasta 1.3 eV [320].

Estudios recientes de SMB realizados por Singh y Shirhatti han arrojado nueva luz sobre esta discrepancia. En un primer trabajo, explorando E_i hasta 1.59 eV, estimaron por extrapolación una barrera de disociación en las terrazas de ~ 2.0 eV [11]. En un trabajo subsecuente, los mismos autores extendieron el rango de E_i hasta 4.6 eV, observando un comportamiento inesperado [12]. La probabilidad de sticking disociativo inicial (S_0) muestra un rápido incremento (más de 150 veces) hasta $E_i \approx 2$ eV. No obstante, para energías superiores, S_0 se satura, aumentando menos de un factor de 1.5 entre 2 eV y 4.6 eV, alcanzando un valor máximo de solo $\sim 4.1 \times 10^{-2}$ [12]. Este fenómeno de saturación a bajas probabilidades de sticking no es predicho por los modelos teóricos actuales.

Simultáneamente, un trabajo teórico reciente ha proporcionado una visión mecanicista detallada. Utilizando una superficie de energía potencial (PES) de alta dimensionalidad, parametrizada con redes neuronales artificiales (ANN) basada en datos de la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT) con la funcional optPBE-vdW [13], demostraron que la disociación es un proceso indirecto. El mecanismo indirecto involucra dos barreras de activación (TS1 y TS2) y un intermediario clave: una especie de CO_2 quimisorbida en estado *bent* [13]. Según estos resultados, la primera barrera (TS1, ~ 0.14 eV) controla la captura en el pozo de quimisorción (*bent*), mientras que la segunda barrera (TS2, ~ 0.63 eV), más alta, controla la disociación final [13]. La mayoría de las moléculas atrapadas no logran superar TS2 y se desorben, explicando las bajas probabilidades S_0 observadas. Sin embargo, estas simulaciones subestiman la reactividad para $E_i < 2$ eV y la sobreestiman para $E_i > 2$ eV, y además, tampoco reproducen la saturación experimental por encima de 2 eV.

Resulta de interés comparar estos resultados con otras funcionales de correlación intercambio (XC), como vdW-DF2, para entender la sensibilidad del mecanismo frente a diferentes descripciones de la interacción de vdW. En este trabajo, además de utilizar esta funcional, nos enfocamos en cuantificar la probabilidad de que ocurran eventos post-disociación a energías incidentes altas, específicamente la creación de adátomos de Cu, generados principalmente por el impacto molecular. Esta línea de investigación se ve motivada por los propios hallazgos experimentales [12], que reportan un aumento en la cobertura (coverage) de saturación de oxígeno (de 0.5 ML a 0.66 ML) a $E_i > 3$ eV, sugiriendo que la alta energía de impacto genera nuevos sitios o induce reestructuraciones en la superficie. Nuestro objetivo es determinar si la generación de defectos (como adátomos de Cu) se vuelve un canal probabilísticamente significativo a altas E_i . Se requerirán análisis adicionales para determinar si la acumulación de estas distorsiones en la superficie podría ser la explicación de la saturación de S_0 observada en los experimentos.

6.3 Resultados

6.3.1 Parametrización de cálculos DFT

Las energías totales para el sistema $\text{CO}_2/\text{Cu}(110)$ se calcularon utilizando el funcional de densidad no local de van der Waals vdW-DF2[37, 38], que tiene en cuenta las interacciones de van der Waals en forma no local. Se utiliza el paquete de software Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)[172, 173, 230, 174, 175, 59], que emplea un conjunto de bases de ondas planas para representar las funciones de onda electrónicas y tiene en cuenta las interacciones de los electrones de valencia con los iones (el núcleo más los electrones de core) mediante el método Projector Augmented-Wave (PAW)[53, 59].

La energía de corte para la expansión de ondas planas se fijó en 450 eV, y se utilizó el esquema de Methfessel–Paxton [231] con un ancho de ‘smearing’ de 0.4 eV. La superficie de Cu(110) se modeló como un ‘slab’ (supercelda) de cinco capas con un vacío entre slabs consecutivos de 18.77 Å en la dirección normal a la superficie.

Las superficies del ‘slab’ se construyeron con una constante de red de 3.754 Å, obtenida de un cálculo de relajación DFT previo sobre la estructura del ‘bulk’. Se realizaron cálculos en superceldas tanto de 3x2 como de 3x3 utilizando grillas de puntos-k de $7 \times 7 \times 1$ y $7 \times 5 \times 1$ en la primera zona de Brillouin, respectivamente, dentro del esquema de Monkhorst–Pack [58]. Se utilizan dos tamaños de celda diferentes para verificar la convergencia de las propiedades clave, como las barreras de reacción y las energías de adsorción, con respecto al cubrimiento y las interacciones laterales. La celda 3x2, más pequeña, se utiliza para la generación de la mayoría de los puntos de la base de datos de la ANN, mientras que la celda 3x3, más grande, se usa para cálculos de referencia y para asegurar que los efectos de tamaño de celda sean mínimos.

Las optimizaciones de geometría por relajación se realizaron utilizando un criterio de convergencia de energía de 10^{-6} eV, obteniendo mínimos locales para CO_2 y $\text{CO}+\text{O}$ sobre la superficie. En particular, la geometría del CO_2 se optimizó colocando la molécula en medio del vacío entre dos ‘slabs’ consecutivos. Las longitudes de enlace C–O y los ángulos optimizados fueron de 1.177 Å para ambos tamaños de supercelda, y 179.95 grados para la celda 3×2 y 179.99 grados para la celda 3×3 , respectivamente. Los estados de transición de la PES molécula-superficie se calcularon usando los métodos ‘nudged elastic band’ (NEB) [321, 322, 177] y dímero [115], siendo confirmados por un único modo de frecuencia imaginaria. Los cálculos NEB-DFT consistieron de 5 imágenes intermedias usando como criterio de convergencia que la fuerza perpendicular a la trayectoria en cada imagen sea menor que 0.02 eV/Å. En simultáneo se han realizado cálculos NEBs con la ANN-PES como se detalla en la próxima sección.

Se realizaron cálculos sin polarización de espín (o spin-restricted) para la mayoría de las configuraciones, ya que tanto la superficie de Cu(110) como la molécula de CO_2 son sistemas de capa cerrada (no magnéticos). Sin embargo, para describir correctamente el estado fundamental triplete (3P) del átomo de oxígeno aislado, se emplearon cálculos con polarización de espín (o spin-unrestricted). Esto fue necesario para los sistemas de productos disociados, como $\text{CO}+\text{O}$ y $\text{O}/\text{Cu}(110)$, específicamente cuando el átomo de O se encuentra lejos de la superficie (en fase gas o débilmente interactuante). En estos casos, es fundamental tener en cuenta los electrones desapareados y el momento magnético resultante para obtener la energía total correcta. Adicionalmente, se comprobó que en las regiones de interacción (la transición entre alturas lejanas y cercanas a la superficie), los cálculos con polarización de espín convergen a la misma energía total que los cálculos sin polarización. Esto verifica que el estado fundamental del sistema adsorbido es no magnético y valida el uso del método no polarizado para describir la reacción sobre la superficie.

6.3.2 Parametrización de ANN-PES

Para modelar la dinámica de dimensionalidad completa (full-dimensional) del CO_2 sobre la superficie de Cu(110), incluyendo los procesos de adsorción, desorción, disociación y post-disociación, desarrollamos una superficie de energía potencial (PES) mediante un enfoque de red neuronal atomística (ANN). Este potencial único y unificado fue construido para describir todas las especies relevantes: la molécula de CO_2 , los fragmentos disociados $\text{CO} + \text{O}$, y los adsorbatos individuales de CO y O sobre la superficie de Cu(110).

La ANN fue parametrizada utilizando la metodología de Behler-Parrinello (BP) [15, 97], según su implementación en el código Atomic Energy Network (*aenet*) [107, 108, 229]. Para el entrenamiento acelerado mediante GPU, utilizamos el paquete *aenet-Pytorch*

[323]. Dentro del enfoque BP, el entorno químico de cada átomo (Cu, C, O) se describió mediante un conjunto de funciones de simetría radiales (G^2) y angulares (G^4) con un radio de corte de $R_c = 7.0$ Å. La arquitectura de cada ANN atómica consiste en dos capas ocultas con 10 neuronas por capa, empleando la función de activación de tangente hiperbólica ($\tanh$).

El conjunto de funciones de simetría radiales (G^2) y angulares (G^4) se basó en un trabajo previo sobre CO/Cu(110) [7]. Dicho conjunto se expandió para describir las nuevas interacciones atómicas, específicamente añadiendo las siguientes funciones (G^2) para el O: η 0.05, 0.23, 1.07, 2.0 con $R_s=0.0$ y $R_c=7.0$; y las siguientes funciones G^4 para las tríadas O-Cu-C, O-Cu-O, O-C-O, C-O-O, y Cu-O-O, esenciales para la molécula de CO₂ y sus fragmentos: para C: $\eta = 0.05$, $\lambda = \{-1, 1\}$, y $R_c = 7$; para Cu y O: $\eta = 0.05$, $\lambda = \{-1, 1\}$, $\zeta = \{1, 4\}$ y $R_c = 7$.

La base de datos DFT se construyó siguiendo un procedimiento multietapa. En la primera etapa, se construyó una base de datos semilla (o inicial), de la cual se partió de un conjunto de datos de CO/Cu(110) previamente validado de 7803 configuraciones [utilizado originalmente para calcular las probabilidades de *sticking* de CO/Cu(110) [7] y la difusión fotoinducida [9]], al cual se le añadió en este trabajo un conjunto de cálculos DFT para los sistemas CO₂/Cu(110), (CO+O)/Cu(110), y O/Cu(110). Este conjunto de datos incluye:

- (i) Descensos verticales de CO₂ sobre sitios de alta simetría de la superficie (top, puente corto (*short-bridge*), puente largo (*long-bridge*), hueco (*hollow*)) y simulaciones dinámicas para diferentes coordenadas internas iniciales de la molécula (estiramiento simétrico/antisimétrico, variaciones de distintos ángulos O-C-O) a varias alturas desde la superficie.
- (ii) Configuraciones para los sistemas O/Cu(110), (CO+ O_{ads})/Cu(110) y (CO_{ads}+ O)/Cu(110), incluyendo grillas de puntos, bajadas verticales en distintos sitios de O con CO preadsorbido y viceversa, y diversas geometrías de estado final disociado. Se emplearon cálculos con polarización de espín donde fue necesario (p.ej., para átomos de O lejos de la superficie).
- (iii) Mapeo inicial de los caminos de reacción (*reaction paths*) usando cálculos Nudged Elastic Band (NEB) basados en DFT (típicamente con 5 imágenes) y búsquedas con el método del Dímero (*Dimer*) para localizar estados fisisorbidos, un estado de CO₂ quimisorbido en configuración *bent* (flexionada), y los estados de transición primarios (TS1: fisisorbido $\rightarrow$ bent; TS2: fisisorbido $\rightarrow$ CO + O).
- (iv) Cálculos de algunas configuraciones relevantes para superceldas más grandes (3×3, 4×4, 5×5, y 6×6) para asegurar la robustez y la capacidad de generalización de los resultados de la PES-ANN a cubrimientos (*coverages*) de adsorbato más bajos,

junto con cálculos del *slab* desnudo para representar con precisión la energía de la superficie cuando no existe ningún adsorbato en sus cercanías.

- (v) Simulaciones de DFT-MD (NVE) iniciadas desde la geometría del TS2 y desde configuraciones de superficie altamente deformadas para explorar eventos de disociación de alta energía y procesos poco frecuentes (raros), tales como la reconstrucción local de la superficie que conduce a la formación de adátomos de Cu y su subsecuente difusión a través de la superficie.

Esta base de datos semilla se empleó entonces para un procedimiento iterativo de aprendizaje activo (*active-learning*) para identificar y añadir automáticamente nuevas configuraciones de regiones dinámicamente relevantes. Esta etapa procedió de la siguiente manera:

- (i) Se entrenaron un conjunto de 3 a 5 instancias de la PES-ANN (un *ensemble*) con la base de datos existente, verificando que presentaran valores de RMSE bajos y comparables entre sí.
- (ii) Se seleccionó una ANN-PES del *ensemble* para generar nuevas configuraciones mediante la ejecución de dos tipos de procesos: (1) simulaciones de dinámica molecular (MD) (p.ej., trayectorias de *sticking*) y (2) cálculos de caminos de reacción. Para esto último, se realizaron cálculos CI-NEB basados en la ANN-PES (utilizando rutinas de ASE con 27 imágenes), donde las 25 imágenes intermedias de la trayectoria resultante se seleccionaron para ser recalculadas con DFT en la siguiente iteración.
- (iii) Las configuraciones provenientes de las simulaciones de MD (*sticking*) fueron evaluadas por todas las ANN-PESs del *ensemble*.
- (iv) Si la discrepancia máxima en la energía predicha (la diferencia entre la predicción más alta y la más baja del *ensemble*) excede un umbral de 50 meV, la configuración se clasifica como ‘incierto’ (*uncertain*) y se calcula con DFT.
- (v) Las nuevas configuraciones DFT se añaden a la base de datos, y el proceso se repite.

El bucle de aprendizaje activo se repite varias veces hasta obtener resultados convergentes para las principales observables, tales como la probabilidad de *sticking* (S_0) a diferentes energías de impacto y la energética de los caminos de difusión y reacción obtenidas de los cálculos NEB. Este enfoque fue especialmente útil para explorar trayectorias de alta energía ($E_i > 2.5$ eV), donde se encontraron eventos superficiales poco frecuentes, incluyendo la formación de adátomos de Cu y su difusión sobre la superficie.

Tras aplicar un filtro basado en descriptores para eliminar datos redundantes (diferencia $<0.5\%$ en descriptores y <5 meV en energía), este procedimiento multietapa

resultó en una base de datos final y exhaustiva que contiene 81 657 configuraciones DFT. Este conjunto de datos final se divide en un conjunto de 90% para entrenamiento (*training*) y un 10% para testeo (*testing*).

6.3.3 Cálculos QCT

Se realizaron simulaciones de dinámica clásica para moléculas de CO_2 inicialmente no rotantes incidiendo sobre la superficie de Cu(110) en incidencia normal. Para este fin, empleamos el código Gas-Surface Reaction Dynamics (GSRD), desarrollado en nuestro grupo y utilizado previamente con campos de fuerza (FF) de tipo Tersoff para investigar el sticking de metano [251, 249, 250, 252] y monóxido de carbono [218, 7] sobre superficies metálicas. Más recientemente, el código fue adaptado para implementar PES-ANNs para estudiar la dispersión (*scattering*) de O_2 desde Grafito Pirofítico Altamente Orientado (HOPG) [187] y sticking de $\text{CO}/\text{Cu}(110)$ [7].

Las simulaciones de dinámica para el sistema $\text{CO}_2/\text{Cu}(110)$ se realizaron integrando las ecuaciones de movimiento para conjuntos de 10 000 trayectorias, con un tiempo de propagación máximo de $t_{sup}=100$ ps y un paso de tiempo de 0.5 fs, para energías cinéticas traslacionales iniciales E_i en el rango de 0.05 eV a 4.5 eV. Se utilizó para este propósito el método de integración directo de Beeman[188] (una variante del método de velocity Verlet [253, 254]). Para cada trayectoria, la configuración inicial de la superficie (coordenadas de posición y momento para cada átomo de Cu) se muestreó aleatoriamente de un gran conjunto de fotos instantáneas (*snapshots*) generadas durante una simulación NVT de la superficie limpia a una temperatura superficial T_S preseleccionada, controlada mediante un termostato de Berendsen[72].

Para simular moléculas de CO_2 sin rotación inicial en el estado vibracional fundamental (GS) y en estados vibracionales excitados de los modos de estiramiento asimétrico (AS), estiramiento simétrico (SS) y flexión (B), las coordenadas y velocidades iniciales de sus átomos de C y O (con respecto al CM molecular) se seleccionaron siguiendo el procedimiento estándar detallado en la Ref. [255], y seleccionando aleatoriamente la orientación molecular.

Luego, el centro de masas (CM) del CO_2 se posicionó inicialmente a una distancia de 8.5 Å por encima de la capa más externa de la superficie de Cu(110) ($Z_{CM}=8.5$ Å) y las coordenadas laterales, X_{CM} e Y_{CM} , se muestrearon aleatoriamente de forma uniforme dentro de toda la supercelda de simulación. Finalmente, la velocidad inicial deseada del CM molecular (dirigida perpendicularmente hacia la superficie para condiciones de incidencia normal) se añadió a todos los átomos de la molécula.

En lo que respecta a la clasificación del estado final, si durante la simulación la coordenada Z_{CM} alcanza su distancia inicial CO_2 -superficie con el vector momento del CM apuntando hacia el vacío, la integración se termina y la trayectoria correspondiente

se etiqueta como ‘reflejada’ (*reflected*). Alternativamente, si en cualquier paso de tiempo de integración t_{step} tal que $t_{step} \leq t_{sup}$, la longitud del enlace molecular reactivo supera un umbral predefinido (en nuestro caso $d(C,O) > 1.8 \text{ \AA}$) y su longitud sigue aumentando, la integración también se termina y la molécula se clasifica como en un estado de ‘sticking disociativo’ (*dissociative sticking*). Finalmente, si ninguna de estas condiciones se cumple en t_{sup} , la trayectoria se considera que representa un evento ‘adsorbido no disociativo’ (*non-dissociative adsorbed*).

Como es bien sabido, la molécula de CO_2 presenta tres modos vibracionales distintos: estiramiento antisimétrico (AS), estiramiento simétrico (SS), y un modo de flexión (*bent*) doblemente degenerado (B). Estos estados vibracionales se describen típicamente usando una tríada de enteros ($\nu_{SS}, \nu_B, \nu_{AS}$), que representan los números cuánticos asociados con cada modo normal. En el presente trabajo, se realizaron simulaciones para moléculas en su estado vibracional fundamental (0,0,0), así como para moléculas en los estados vibracionalmente excitados (1,0,0), (0,0,1), (0,1,0) y (0,2,0).

6.3.4 Validación de la ANN-PES

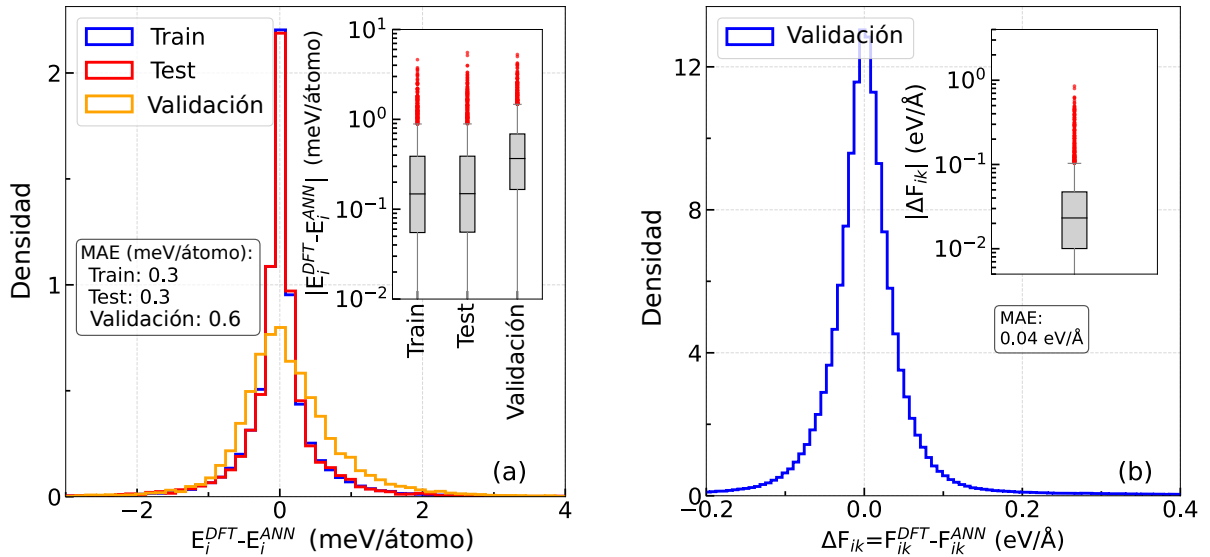


Figure 6.1: (a) Histograma de diferencias de energía ($E_{DFT} - E_{NN}$) para los conjuntos de train, test y validación. (b) Error de predicción de fuerza para el conjunto de validación.

Para evaluar la calidad de la PES-ANN, definimos los conjuntos de entrenamiento (*train*), test (*test*) y validación. Los dos primeros se seleccionan durante la etapa de entrenamiento, considerando aleatoriamente el 90% y el 10% de la base de datos, respectivamente. El conjunto de validación consiste en 12675 configuraciones escogidas utilizando dos entrenamientos diferentes sobre la base de datos final y generando simulaciones de MD para $CO_2/Cu(110)$ con la PES-ANN final. Se evaluó la energía

de las configuraciones obtenidas con ambas PES-ANNs, y cuando la energía difería en más de 30 meV (0.625 meV/átomo), seleccionamos esa configuración para ser comparada posteriormente con DFT.

Para evaluar la validación de la PES-ANN, la Fig. 6.1 (a) muestra los histogramas del error absoluto ($E_{\text{DFT}} - E_{\text{ANN}}$) para los errores de Energía de los tres conjuntos (en unidades de meV/átomo). Se puede observar que la mayoría de los valores están en el intervalo de -2 a 2 meV/átomo. Como magnitud del error, reportamos el error absoluto medio (MAE) por átomo, que se calcula mediante:

$$\text{MAE}(E) = \frac{1}{N_{\text{conf}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{conf}}} \frac{1}{N_{\text{atom},i}} |E_i^{\text{DFT}} - E_i^{\text{ANN}}|, \quad (6.1)$$

donde N_{conf} es el número de configuraciones del conjunto correspondiente y $N_{\text{atom},j}$ es el número de átomos en la supercelda para la j -ésima configuración. Estas magnitudes no representan ni muestran fácilmente los valores atípicos (*outliers*) o errores máximos, por lo que, como complemento, la figura insertada (*inset*) muestra los diagramas de caja (*boxplots*) para los tres conjuntos, implementados de forma estándar según matplotlib[324].

Estos *boxplots* muestran distribuciones de error prácticamente indistinguibles entre los conjuntos de entrenamiento, prueba y validación, con medianas alrededor de 0.1 meV/átomo. Tal comportamiento evidencia una adecuada generalización del modelo y la ausencia de sobreajuste (*overfitting*). Si bien se observan algunos *outliers* con errores más elevados (hasta ≈ 8 meV/átomo en el conjunto de validación), estos casos representan una fracción muy pequeña del total de configuraciones y su contribución al error medio es despreciable. Además, dichas configuraciones suelen corresponder a regiones energéticamente poco probables o a geometrías alejadas de los mínimos locales, donde la precisión del modelo tiene un impacto limitado en las simulaciones dinámicas. En conjunto, estos resultados indican que los errores atípicos no comprometen la exactitud global ni la fiabilidad física de la PES-ANN.

6.3.5 Mínimos locales y energías de activación

Para validar aún más la precisión de la PES-ANN más allá de los conjuntos de datos de train, test y validación, realizamos una exploración sistemática de la superficie de energía potencial (PES), incluyendo la identificación de mínimos locales relevantes y estados de transición (TSs) a lo largo de los caminos difusión y disociación de CO_2 en Cu(110). Todas las optimizaciones de geometría se convergieron hasta que las fuerzas residuales fueron inferiores a 0.01 eV/Å. Los estados de transición se localizaron usando el método *climbing image-nudged elastic band* (CI-NEB)[177, 113, 112, 178, 179, 180] con 25 imágenes intermedias, utilizando el código *atomic simulation environment* (ASE)

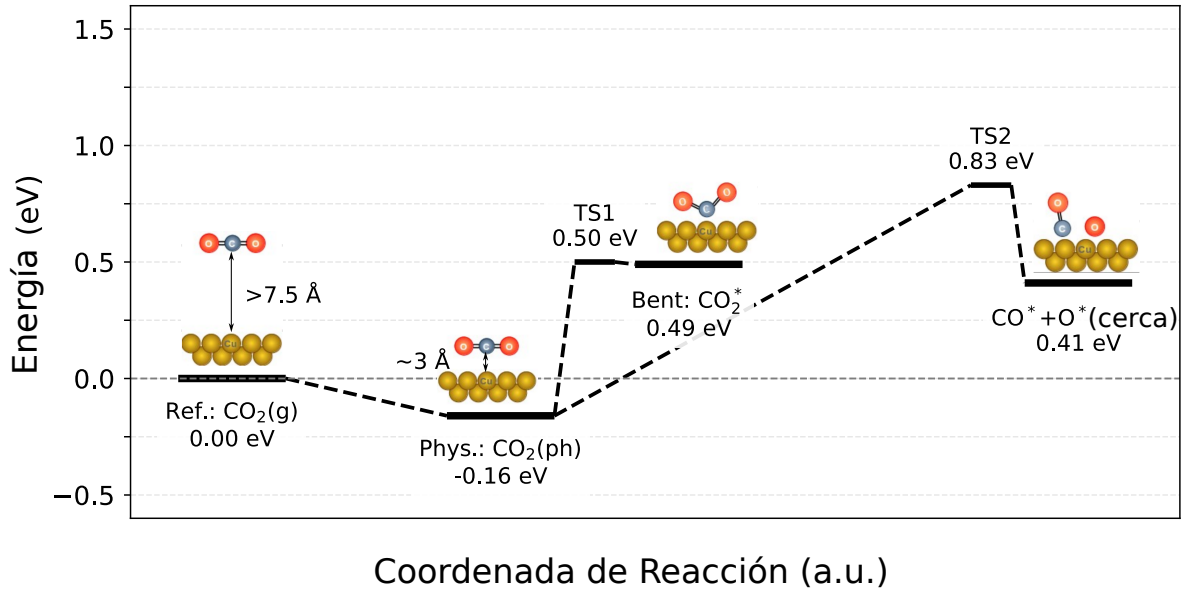


Figure 6.2: Caminos de reacción para la etapa de pre-disociación.

[185, 186]. Las energías de las configuraciones finales (imágenes extremas e intermedias) para la ANN-PES final fueron comparadas con cálculos DFT, dando desviaciones entre las energías ANN y DFT menores a 30 meV, confirmando la alta fidelidad del potencial para describir los caminos de reacción y las energías de activación.

La PES presenta cuatro mínimos locales relevantes para estados hasta la disociación: (i) la molécula en fase gas $\text{CO}_{2,g}$; (ii) el estado fisisorbido; (iii) una configuración molecular *bent* (flexionada); y (iv) el estado disociado. Se identificaron dos estados de transición, TS1 y TS2, entre el estado fisisorbido y el estado *bent*, y entre el estado fisisorbido y el estado disociado, respectivamente.

El estado fisisorbido corresponde a una configuración débilmente enlazada dominada por interacciones de van der Waals, localizada a $Z_{\text{cm}} \sim 3 \text{ \AA}$ de la capa de Cu más externa, con una energía de 0.16 eV por debajo de la configuración de referencia. Este valor es cercano, pero $\sim 60 \text{ meV}$ más bajo, que el encontrado en mediciones de TPD[325], y es consistente con la subestimación reportada en la energía de adsorción encontrada con el funcional vdW-DF2 [326].

Para caracterizar aún más el potencial en esta región de fisisorción donde las distancias molécula-superficie son relativamente grandes, la Fig. 6.3 ilustra el potencial de interacción basado en cálculos DFT para varias orientaciones moleculares y sitios de adsorción, manteniendo la superficie de Cu fija en su posición de equilibrio con $\text{CO}_{2,g}$. Cuando la molécula se orienta paralela a la superficie, la energía óptima varía ligeramente entre -0.12 y -0.17 eV dependiendo del sitio de adsorción y la orientación azimutal, ocurriendo a $Z_{\text{cm}} \sim 3.0\text{-}3.2 \text{ \AA}$. Para una orientación perpendicular, la distancia

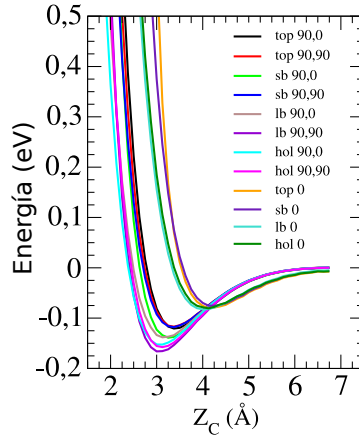


Figure 6.3: Energía total DFT-vdW-DF2 del CO_2 en función de la distancia entre la molécula y la superficie, medida por la coordenada Z del átomo de C por encima de la capa más externa de átomos de la superficie, los cuales se mantienen fijos en sus posiciones de equilibrio con CO_2 en vacío. Cada línea corresponde a un sitio de alta simetría de la superficie diferente: top, puente corto (short-bridge, sb), puente largo (long-bridge, lb) y hueco (hollow, hol), y/o a una orientación diferente, indicada mediante los valores de los ángulos polar y azimutal de la molécula. Por ejemplo, hol 90,0 (lb 0) indica que el centro de masa de la molécula está en un sitio hol (lb) y que los ángulos polar y azimutal del (el ángulo polar del) eje molecular que contiene los dos enlaces C-O son 90° y 0° respectivamente (0°).

óptima aumenta a $Z_{cm} \sim 4.2 \text{ \AA}$, con una energía de interacción correspondientemente más débil de $\sim -0.075 \text{ eV}$. Es importante notar que estas energías se calculan para una superficie rígida; si permitimos que la superficie se relaje podría resultar en energías de interacción ligeramente más fuertes. Este análisis proporciona una caracterización del pozo de fisisorción, ilustrando los rangos de energías de interacción y distancias observadas para las moléculas fisisorbidas.

El estado disociado, en el cual los fragmentos de CO y O están adsorbidos en sitios adyacentes sobre la superficie de Cu(110), corresponde al primer mínimo local después de la disociación. Se encontró que la barrera de activación asociada con TS2 es de 0.99 eV relativa al estado fisisorbido, en buen acuerdo con el valor de 0.87 eV , obtenido teóricamente usando el funcional optPBE-vdW [13].

El estado *bent* exhibe una configuración molecular tridentada, en la cual cada átomo de la especie de CO_2 está enlazado a un átomo de Cu diferente, formando un ángulo O-C-O de $\sim 123^\circ$. Esta geometría es consistente con reportes previos de especies de CO_2 activadas en superficies de Cu, que típicamente reportan valores de $120\text{--}140^\circ$ [327, 13]. Tal configuración a menudo se asocia con una transferencia de carga parcial desde la superficie hacia los orbitales antienlazantes π^* del CO_2 , facilitando así su activación hacia la disociación o reducción [328]. Aunque no calculamos explícitamente la transferencia de carga en este trabajo, las características estructurales obtenidas están en línea con estos hallazgos anteriores.

Sin embargo, en nuestra ANN-PES, la diferencia de energía entre la configuración *bent* y la energía de activación para salir de él e ir hacia el estado fisisorbido (TS1) fue de solo 10 meV, sugiriendo que la configuración *bent* no es un intermediario estable bajo el funcional vdW-DF2 empleado, sino que es un estado metaestable. Esto es consistente con observaciones experimentales que no detectaron un estado quimisorbido *bent* en Cu(110)[329, 325].

La energía de activación relativamente baja para escapar del estado *bent* está en acuerdo parcial con Yin et al. [13], quienes reportaron una barrera de 80 meV usando el funcional optPBE-vdW. Para confirmar aún más que el estado *bent* es un mínimo local superficial/inestable, realizamos cálculos NEB adicionales desde el estado fisisorbido hasta el estado disociado, inicializando algunas imágenes intermedias cerca de la configuración *bent*. En todos los casos, el sistema convergió a una transición directa desde el estado fisisorbido al disociado (vía TS2), eludiendo (*bypassing*) el mínimo *bent*.

Estos resultados confirman que la PES-ANN no solo reproduce el ordenamiento energético correcto de los mínimos locales y estados de transición, sino que también captura con precisión las características sutiles de la PES asociadas con intermediarios metaestables y débilmente enlazados. El excelente acuerdo cuantitativo con DFT (con desviaciones por debajo de 30 meV para todos los mínimos locales e imágenes intermedias) demuestra que la PES-ANN puede ser utilizada de forma fiable para simulaciones dinámicas a gran escala de la adsorción y disociación de CO₂ en Cu(110).

6.3.6 Descripción de TS2

6.3.7 Resultados QCT

En la Fig. 6.5 (a) se presenta la probabilidad de *sticking* disociativo, P_{diss} , del CO₂ sobre Cu(110) en función de la energía traslacional inicial de las moléculas, E_i , para incidencia normal. Los resultados se comparan con datos experimentales de haces moleculares supersónicos disponibles para una temperatura de superficie $T_s=300$ K [11, 12]. Nuestros resultados de QCT (para el CO₂ inicialmente en su estado fundamental roto-vibracional) se contrastan también con los publicados recientemente por Yin y Guo [13], quienes emplearon una metodología similar.

Nuestros resultados muestran una dependencia monótona creciente con E_i , comportamiento característico de un proceso de adsorción disociativa activada, lo que está en acuerdo cualitativo con los experimentos. Sin embargo, al comparar cuantitativamente, nuestros resultados subestiman la probabilidad para $E_i \lesssim 2$ eV y la sobreestiman para $E_i \gtrsim 2$ eV.

Por otro lado, para $E_i \lesssim 1.75$ eV, nuestros resultados también son inferiores a los de Yin y Guo. Esta discrepancia se debe, muy probablemente, a que nuestra PES-ANN presenta una barrera de energía mínima (MEB) para la disociación del CO₂ más alta:

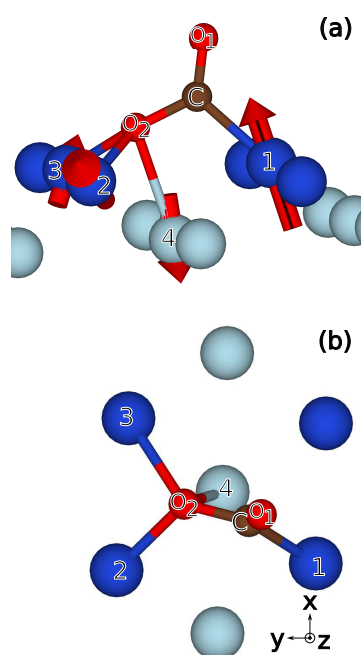


Figure 6.4: Caracterización del TS2. (azul) capa de Cu más externa, (celeste) segunda capa de Cu. (a) Vista frontal, las flechas representan la amplitud de los desplazamientos de los átomos de Cu desde la Referencia (CO₂ en medio del vacío). (b) Vista superior. $d(\text{C}-\text{O}_1)=1.39 \text{ \AA}$, $d(\text{C}-\text{O}_2)=1.21 \text{ \AA}$, $Z_{\text{cm}}=1.58 \text{ \AA}$, $d(\text{C}-\text{Cu}_1)=2.05 \text{ \AA}$, $d(\text{O}_2-\text{Cu}_2)=2.02 \text{ \AA}$, $d(\text{O}_2-\text{Cu}_3)=2.13 \text{ \AA}$, $d(\text{O}_2-\text{Cu}_4)=2.45 \text{ \AA}$, $d(\text{Cu}_1 \text{ de TS2-ref})=0.23 \text{ \AA}$, $d(\text{Cu}_2(\text{TS2-ref}))=0.24 \text{ \AA}$, $d(\text{Cu}_3(\text{TS2-ref}))=0.33 \text{ \AA}$, $d(\text{Cu}_4(\text{TS2-ref}))=0.15 \text{ \AA}$. Todos los demás átomos de Cu se mueven menos de $0.1 \text{ \AA}$ con respecto a la referencia.

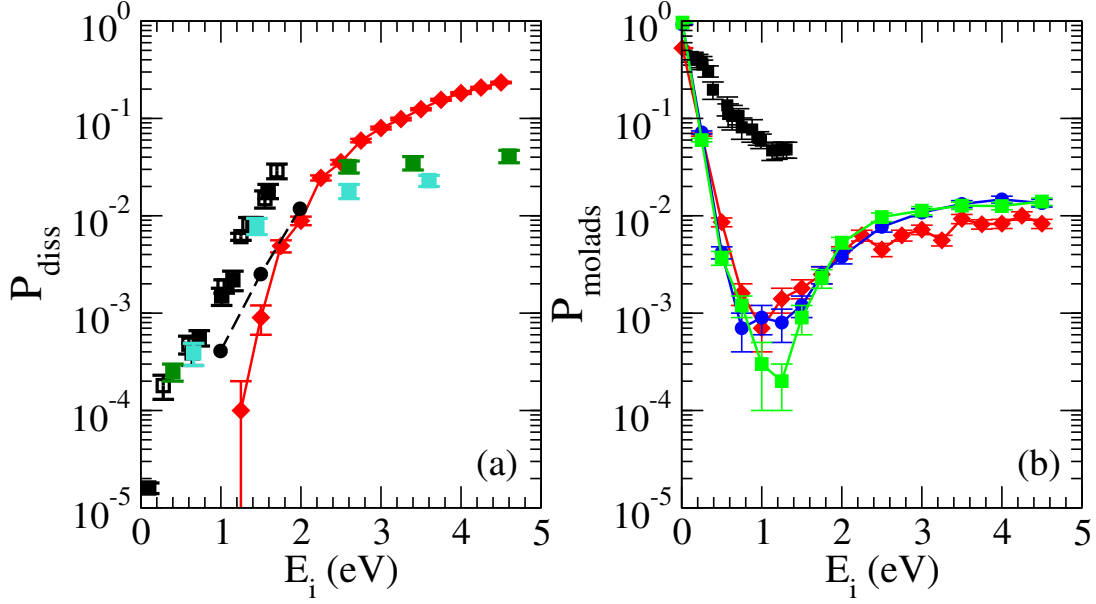


Figure 6.5: (a) Probabilidad de *sticking* disociativo, P_{diss} , como función de la energía traslacional inicial de la molécula, E_i , para una temperatura de superficie $T_S=300$ K. Rombos rojos rellenos: resultados QCT-ANN-vdW-DF2 del presente trabajo. Círculos negros rellenos: datos teóricos QCT-EANN de la Ref. [13]. Cuadrados negros rellenos y abiertos: datos experimentales de las Refs. [11, 12]. (b) Probabilidad de adsorción molecular, P_{molads} , como función de E_i . Rombos rojos, círculos azules y cuadrados verdes: resultados QCT-ANN-vdW-DF2 del presente trabajo para $T_S=300$ K, 100 K y 50 K, respectivamente. Cuadrados negros rellenos: datos experimentales de la Ref. [320].

0.83 eV frente a los 0.63 eV reportados en la Ref. [13]. A pesar de ello, ambos resultados teóricos convergen y concuerdan muy bien para valores de $E_i > 3$ eV. Esto indica que a energías de impacto tan elevadas, la probabilidad de disociación, P_{diss} , se vuelve insensible al valor exacto de la barrera mínima. Este fenómeno es esperable, ya que a energías muy por encima de la MEB, la disociación puede ocurrir a través de un número creciente de caminos de reacción, muchos de los cuales no transcurren necesariamente cerca del camino de mínima energía (minimum energy path, MEP).

Para $E_i > 2$ eV, la probabilidad de *sticking* disociativo experimental se satura y se vuelve prácticamente insensible a la energía de impacto, en marcado contraste con los resultados teóricos. No obstante, es de notar que en este rango de alta energía, la pendiente de la curva teórica $P_{diss}(E_i)$ disminuye considerablemente respecto a la región de bajas energías. Es importante destacar que en los experimentos, para $E_i \gtrsim 3$ eV, se observó una cobertura de saturación de oxígeno atómico superior a la encontrada para moléculas con menor energía de impacto (0.66 ML vs 0.5 ML, respectivamente). Esto podría ser un indicio de que los estados finales accesibles para las moléculas de CO_2 que se disocian sobre Cu(110) cambian al pasar de bajas a altas energías de impacto, un punto que discutiremos más adelante a la luz de nuestros resultados.

Transcurridos 100 ps, existen trayectorias de moléculas que no se han disociado ni

han sido reflejadas de vuelta al vacío. Estas permanecen adsorbidas de forma intacta (molecular) sobre la superficie, y su probabilidad asociada se denominará P_{molads} . La Fig. 6.5 (b) muestra que a $T_s = 300$ K, P_{molads} presenta una dependencia no monótona con E_i : primero decrece (desde un valor cercano a 1 para energías muy bajas) al aumentar E_i hasta ~ 1.0 - 1.2 eV, y luego aumenta desde su valor mínimo ($\sim 10^{-3}$) para estabilizarse en torno a 0.01 para $E_i \gtrsim 2.5$ eV. Esto indica que una fracción no despreciable de las moléculas incidentes queda atrapada de forma intacta sobre la superficie durante, al menos, 100 ps.

Nuestros cálculos predicen que la adsorción molecular es el canal dominante a bajas energías de impacto ($E_i \lesssim 0.1$ eV), y P_{molads} solo se vuelve menor que P_{diss} para $E_i \gtrsim 1.75$ eV. Curiosamente, la curva $P_{molads}(E_i)$ no muestra una dependencia significativa con la temperatura de la superficie T_s en el rango estudiado (de 50 K a 400 K).

La curva $P_{molads}(E_i)$ obtenida para $T_s = 100$ K puede compararse directamente con los resultados experimentales de haces moleculares a $T_s = 90$ K [320], un valor cercano a la temperatura de desorción del CO_2 de Cu(110) observada en experimentos de TPD [325, 320]. Los valores experimentales decrecen (exponencialmente) con E_i para energías por debajo de 1.3 eV, pero este descenso es menos pronunciado que el predicho por nuestros cálculos. Por ejemplo, para $E_i = 1.3$ eV, el valor teórico de P_{molads} es aproximadamente un factor de 50 veces menor que el valor experimental reportado. La razón de una discrepancia tan grande no está del todo clara, pero es muy improbable que se deba únicamente a la ligera subestimación de la profundidad del pozo de fisiorción en nuestra PES-ANN.

El análisis del estado final de las moléculas de CO_2 adsorbidas en $t_{max} = 100$ ps revela que todas se encuentran con su centro de masas, Z_{cm} , en un rango de alturas entre 2.8 Å y 3.5 Å, en configuraciones lineales y orientadas casi paralelamente a la superficie. Esto confirma inequívocamente que se trata de moléculas en el estado fisiorbido.

El desplazamiento lateral de estas moléculas fisiorbidas después de 100 ps para $E_i = 0.25$ eV se ilustra en la Fig. 6.6. En el panel (f) se observa que, incluso a bajas energías incidentes, las moléculas que se quedan en estado fisiorbido presentan una alta movilidad lateral dentro de la zona de fisiorción, lo cual es consistente con una corrugación energética muy baja en el plano de la superficie.

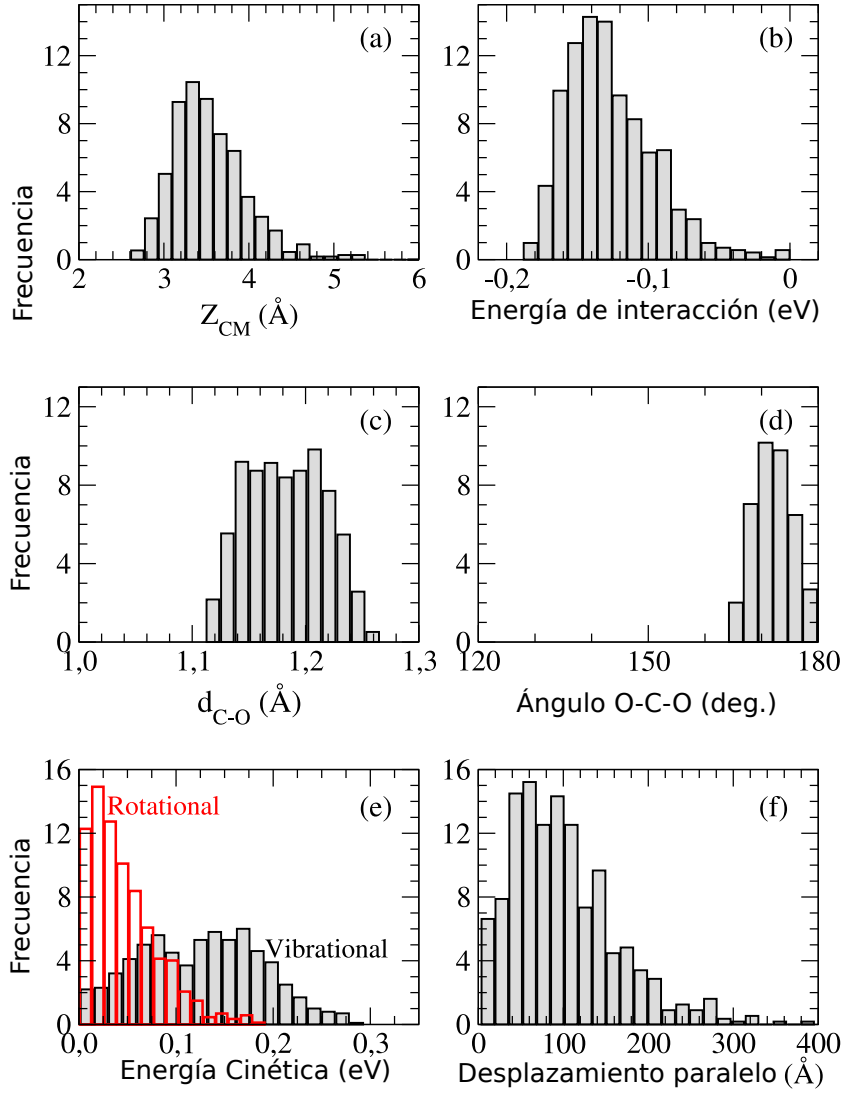


Figure 6.6: Caracterización de moléculas de CO_2 no disociadas adsorbidas en el tiempo de integración final de $t_f=100$ ps. Los resultados corresponden a cálculos hechos en un tamaño de supercelda de 6×6 , para incidencia normal con energía cinética inicial $E_i=0.25$ eV a una temperatura de superficie $T_S=300$ K. Distribuciones para: a) coordenada Z final del centro de masa molecular, Z_{CM} . b) energía de interacción final (ver texto principal para definición). c) longitud de enlace C-O final, d_{C-O} . d) ángulo de enlace O-C-O final. e) energías cinéticas rotacional (histograma rojo) y vibracional (histograma gris) finales. f) Desplazamiento del centro de masa molecular paralelo a la superficie (ver texto principal para definición).

Debe notarse que P_{molads} es mayor que P_{diss} por un factor que disminuye de 10^5 a 2 desde $E_i=0.01$ eV hasta $E_i=1.5$ eV (para $E_i \gtrsim 1.75$ eV P_{diss} se vuelve significativamente mayor que P_{molads}). Por lo tanto, si alguna fracción no nula (incluso pequeña) de moléculas fisisorbidas que viajan largas distancias paralelas a la superficie pudiera encontrar en los experimentos, defectos superficiales (p.ej. escalones o adátomos de Cu) que ofrezcan caminos de disociación con barreras de energía más bajas, la probabilidad de adsorción disociativa observada a bajas energías de impacto podría ser significativamente

mayor que la predicha por nuestros cálculos los cuales están realizados para la superficie modelo de Cu(110) sin defectos. Cuantificar el papel de los defectos ciertamente requiere modelización adicional [330, 331] que está más allá del alcance de este trabajo.

En los cálculos QCT hemos considerado que un evento de disociación ha tenido lugar cada vez que uno de los dos enlaces C–O alcanza 1.8 Å, y reflexión cuando la distancia molécula-superficie alcanza un valor mayor que en el estado inicial, es decir, 9.0 Å. En el rango de E_i en el que $P_{diss} \gg P_{molads}$ (es decir, $E_i \geq 1.75$ eV), tanto los eventos de adsorción disociativa como los de reflexión son directos, con tiempos de interacción menores que 0.6 ps y 1.2 ps respectivamente, como se muestra en la Fig. 6.7. Además, mostramos que para el 92-98 % (89-95 %) de las trayectorias reactivas (reflejadas), la disociación (reflexión) tiene lugar después de menos de tres rebotes, es decir, $N_{reb} \leq 2$. Para $E_i=1.25$ y 1.50 eV los eventos de adsorción disociativa también son rápidos (tiempos de disociación no mayores que ~ 1.0 ps) pero se necesitarían más trayectorias para realizar un análisis de la distribución de tiempos de disociación para no tener grandes incertidumbres estadísticas.

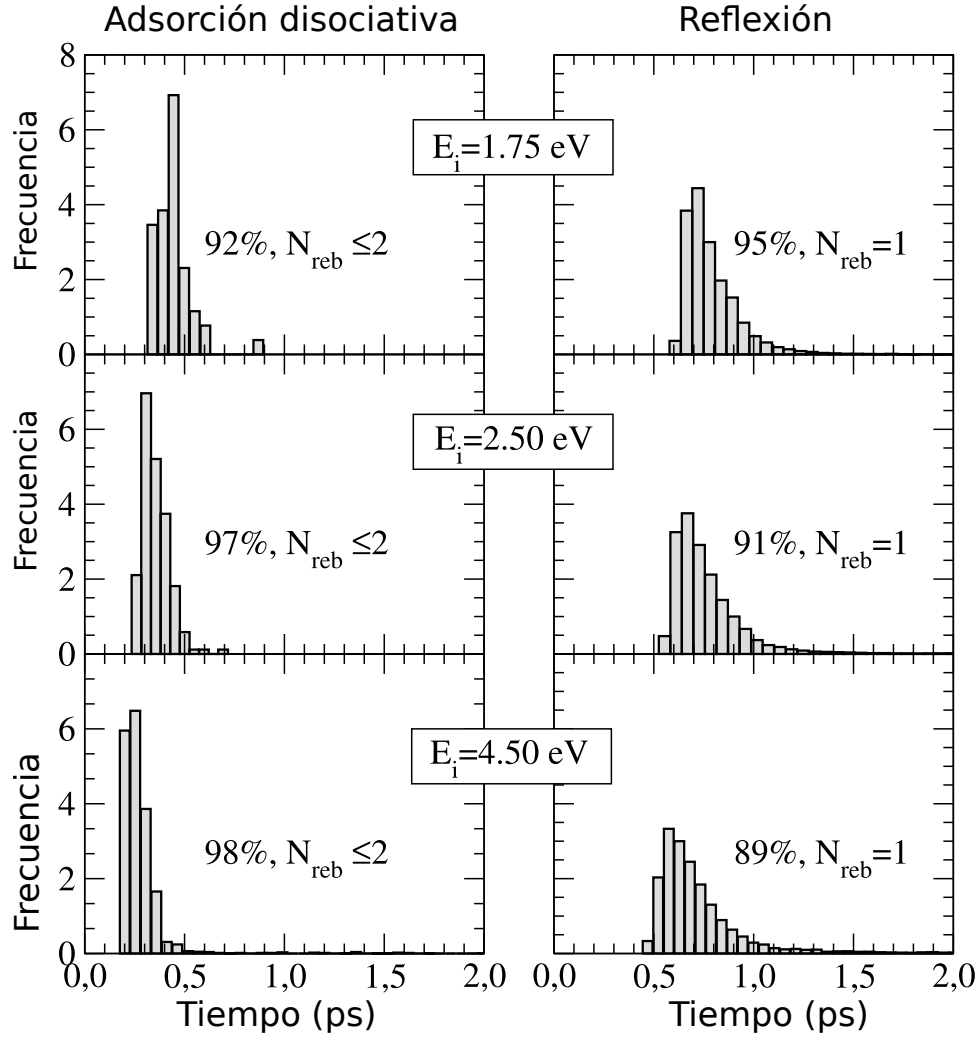


Figure 6.7: Tiempos para la adsorción disociativa ('sticking') (paneles izquierdos) y reflexión (paneles derechos) de moléculas de CO_2 en una supercelda de 6×6 a $T_s = 300$ K. Se evalúan tres valores diferentes de la energía cinética traslacional inicial de la molécula: $E_i = 1.75$ eV (paneles superiores), $E_i = 2.50$ eV (paneles centrales), $E_i = 4.50$ eV (paneles inferiores).

En la Figura 6.8 mostramos la distribución de energía transferida a la superficie por moléculas reflejadas con energías iniciales $E_i = 1.75$, 2.5 y 4.5 eV. Se observa que las moléculas no reactivas transfieren a la superficie una fracción significativa (entre 25% y 75 %) de su energía traslacional inicial, y lo hacen básicamente en un solo rebote.

La Figura 6.9 muestra que, entre 50 y 400 K, nuestros cálculos predicen una dependencia despreciable de P_{diss} con T_s en todo el rango de valores de E_i que hemos investigado, en línea con los experimentos (ver Fig. 6.5). Esto contrasta con la disociación activada para otros sistemas molécula/superficie (p.ej. CH_4 interactuando con superficies metálicas) que muestran un fuerte efecto de T_s , en particular a bajas energías de impacto [332, 333, 334]. Curiosamente, el actual comportamiento insensible a T_s de P_{diss} observado para CO_2 se da a pesar del hecho de que permitir la optimización de la geometría de

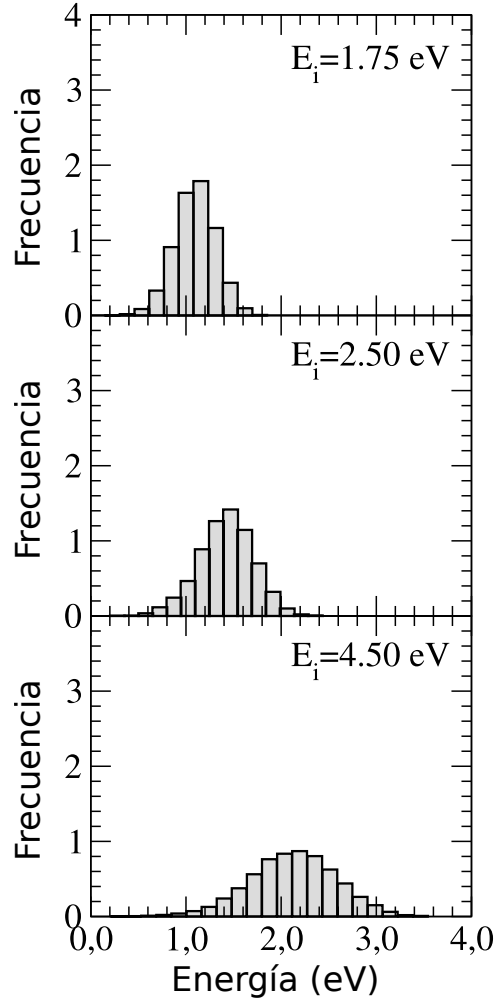


Figure 6.8: Distribución de energía transferida por moléculas reflejadas a la superficie de Cu(110).

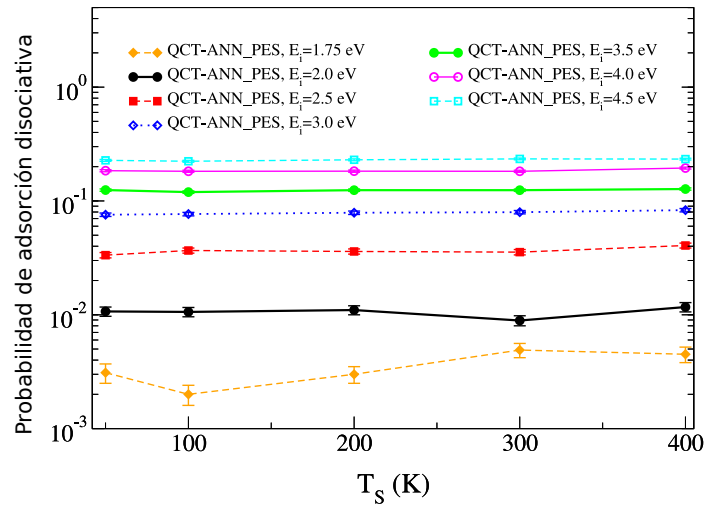


Figure 6.9: Probabilidades de adsorción disociativa para diferentes energías traslacionales iniciales E_i como función de la temperatura de la superficie.

los átomos de la superficie provoca una reducción máxima de la energía del estado de transición para la disociación de 0.15 eV en comparación con el valor obtenido con un modelo de superficie rígida.

Es de notar que un cambio similar se encuentra para sistemas CH_4 /superficie para los cuales P_{diss} aumenta fuertemente con la temperatura de la superficie (a bajas energías de impacto). Esto es debido a que a temperaturas más altas, aumenta la probabilidad de que una molécula encuentre los átomos de la superficie fuera de sus posiciones de equilibrio en configuraciones superficiales distorsionadas para las cuales la barrera de energía mínima para la disociación es significativamente más baja que en la configuración de equilibrio de la superficie. Sin embargo, debe notarse que mientras que la distorsión de la superficie que favorece la activación de CH_4 consiste simplemente en el desplazamiento hacia arriba del átomo de metal sobre el cual la molécula de CH_4 se disocia, en el caso de CO_2 , se necesita un desplazamiento sincronizado apropiado de cuatro átomos de Cu con respecto a sus posiciones de equilibrio para provocar la reducción de la barrera de energía de 0.15 eV mencionada anteriormente. Por lo tanto, la probabilidad de que una molécula de CO_2 incidente encuentre tal configuración distorsionada concertada de cuatro cuerpos particularmente favorable (inducida por fluctuaciones térmicas) debe ser mucho menor que para CH_4 , que solo necesita encontrar un único átomo de metal desplazado hacia arriba con respecto a sus vecinos. Esto podría proporcionar una posible explicación de por qué la temperatura de la superficie no es efectiva para activar CO_2 , en contraste con CH_4 .

6.3.8 Efectos vibracionales

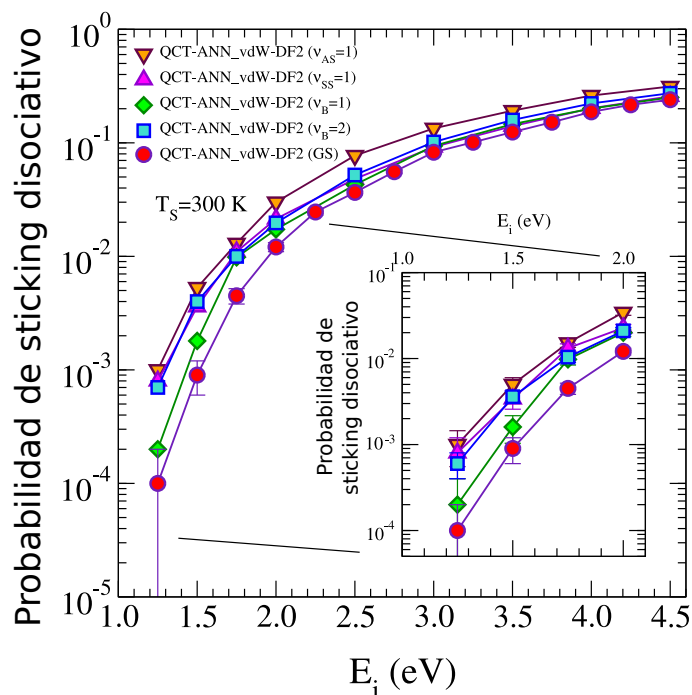


Figure 6.10: Dependencia de probabilidad de sticking disociativo para diferentes estados vibracionales excitados.

La Fig. 6.10 muestra la dependencia de P_{diss} con E_i para moléculas inicialmente en los estados vibracionalmente excitados (1,0,0) (estiramiento simétrico, SS), (0,0,1) (estiramiento antisimétrico, AS), (0,1,0) (flexión o bending, $\nu_B = 1$) y (0,2,0) (flexión o bending, $\nu_B = 2$). Estos resultados se comparan con los obtenidos para moléculas inicialmente en su estado vibracional fundamental (0,0,0) (GS).

Se observa una fuerte promoción vibracional (*vibrational enhancement*) para todos los estados excitados considerados, la cual es específica de modo (*mode-specific*). Por ejemplo, a $E_i=1.5$ eV, P_{diss} aumenta en un factor de ~ 1.8 , 3.3, 4.1, y 5.5 para las excitaciones B1, B2, SS, y AS, respectivamente.

Estos resultados y el orden es el mismo que el obtenido en la Ref. [13] usando optPBE-vdW, donde muestran que el proceso de disociación es coherente con las Reglas de Polanyi[335, 336, 337], que establecen que para un sistema con ‘barrera tardía’ (*late barrier*), la energía vibracional es más efectiva para promover la reacción que la energía traslacional, mientras que para un sistema con ‘barrera temprana’ (*early barrier*), ocurre lo contrario. En nuestro caso, la barrera (TS2) se localiza a una longitud de enlace C-O relativamente grande (1.39 Å) en comparación con la longitud de equilibrio de la molécula de CO₂ (1.177 Å), lo cual es característico de una barrera ‘tardía’. Por lo tanto, la promoción vibracional observada es consistente con las predicciones de las Reglas de Polanyi para un sistema de barrera tardía.

El hecho de que el modo AS sea el más efectivo puede racionalizarse observando la geometría del TS2 (ver Fig. 6.4). En el TS2, un enlace C-O está significativamente elongado (1.39 Å), mientras que el otro está solo ligeramente elongado (1.21 Å). Esta geometría se proyecta fuertemente sobre el modo AS, que implica el estiramiento asimétrico de los enlaces C-O. El modo SS, que implica el estiramiento simétrico de ambos enlaces C-O, también se proyecta sobre la geometría del TS2, pero en menor medida.

Los modos de flexión (B) son los menos efectivos [en comparación con los modos de stretching], aunque también muestran una promoción significativa. Esta promoción [de los modos B] es esperable, dado que en el TS2, el ángulo O-C-O es de $\sim 123^\circ$, un valor significativamente diferente del ángulo de 180° de la molécula lineal de CO₂. Esto indica que la energía vibracional en los modos de flexión también puede ser canalizada eficientemente hacia la coordenada de reacción.

El aumento no lineal de la promoción vibracional con el número de cuantos en el modo de flexión (es decir, la promoción de $\nu_B = 2$ es menor que el doble de la promoción de $\nu_B = 1$; $3.3 < 2 \times 1.8 = 3.6$) sugiere que el acoplamiento entre los modos vibracionales y la coordenada de reacción es no lineal y, en este caso, ‘sub-lineal’: el segundo cuanto vibracional [en el modo de flexión] es menos efectivo que el primero.

La pregunta clave es cómo se conecta esta promoción vibracional con la discusión anterior sobre el estado *bent*. Aquí es crucial diferenciar entre:

- (1) El estado intermediario *bent*: El mínimo local quimisorbido que encontramos en la Sec. 6.3.5 y que resultó ser cinéticamente poco relevante (muy superficial o inestable bajo vdW-DF2 pero un poco más estable y relevante para optPBE-vdW).
- (2) La geometría *bent* del TS2: La forma geométrica (ángulo O-C-O $\approx 123^\circ$) que la molécula debe adoptar para alcanzar el punto de silla de la disociación (TS2), como se muestra en la Fig. 6.4.

Nuestros resultados de QCT conectan la excitación vibracional directamente con el punto (2), la geometría del estado de transición.

El hecho de que excitar los modos de flexión (B1 y B2) aumenten la probabilidad de disociación (P_{diss}) es una evidencia dinámica directa de que la coordenada de reacción para la disociación involucra una componente de flexión significativa. En el estado fundamental (GS), la molécula lineal (180°) debe usar parte de su energía cinética de impacto (E_i) para deformarse y alcanzar el ángulo de $\approx 123^\circ$ del TS2. Sin embargo, una molécula en el estado B1 o B2 ya está vibrando en ese modo de flexión; está ‘pre-flexionada’. Al incidir, esta molécula ya ‘explora’ ángulos O-C-O significativamente distintos de 180° durante su oscilación. Por lo tanto, la energía almacenada en el modo de flexión ayuda directamente a la molécula a alcanzar la geometría crítica del TS2, reduciendo la cantidad de energía traslacional que debe convertirse en deformación

estructural. Esto explica por qué P_{diss} aumenta (es decir, se observa promoción vibracional) para los modos B.

En resumen, aunque el *intermediario* quimisorbido *bent* parece ser cinéticamente irrelevante (la reacción lo ‘saltea’ y procede directamente vía TS2), el análisis vibracional demuestra inequívocamente que la *deformación* de flexión (*bending*) es un componente fundamental y necesario de la coordenada de reacción para la disociación en este sistema.

Del mismo modo, el aumento de P_{diss} al excitar los modos de estiramiento (AS y SS) indica que la coordenada de reacción también involucra una elongación significativa de los enlaces C–O. En el estado de transición (TS2), la molécula no solo está flexionada, sino que sus enlaces C–O ya no son equivalentes, a diferencia de la molécula de CO₂ en fase gas (GS). Para la disociación ($\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$), un enlace C–O debe alargarse considerablemente para romperse, mientras que el otro enlace C–O tiende a acortarse, aproximándose a la longitud de enlace de una molécula de CO. El modo de estiramiento antisimétrico (AS), donde un enlace C–O se acorta mientras el otro se alarga, imita casi perfectamente esta configuración del TS2. Una molécula que vibra en el modo AS ya está explorando esta geometría asimétrica de forma natural. El modo de estiramiento simétrico (SS), donde ambos enlaces se alargan y acortan en fase, también promueve la disociación. Cuando la molécula está en la fase de ‘estiramiento’ de esta vibración, ambos enlaces C–O están más largos que en el equilibrio, lo cual facilita la elongación crítica de uno de los enlaces necesaria para la ruptura en el TS2. En ambos casos (AS y SS), la energía almacenada en la vibración de estiramiento ‘pre-estira’ los enlaces C–O, acercándolos a las distancias de enlace requeridas en el TS2. Esto reduce la barrera efectiva que debe superarse usando la energía traslacional E_i , resultando en una mayor probabilidad de disociación (P_{diss}).

Es fundamental diferenciar entre el estado *bent* como mínimo local y la geometría *bent* ($\angle\text{O-C-O} \approx 123^\circ$) que caracteriza al estado de transición TS2. Aunque nuestra PES-ANN identifica un mínimo local *bent*, la barrera energética para escapar de este pozo (la diferencia de energía $E(\text{TS1}) - E(\text{bent})$) es de solo ~ 10 meV. Este valor es significativamente menor que la energía térmica disponible incluso a bajas temperaturas (p.ej., $k_B T \approx 25$ meV a 300 K), lo que vuelve a dicho estado cinéticamente irrelevante. No puede actuar como un intermediario estable o un ‘pozo’ cinético capaz de atrapar la molécula. Esto contrasta con otros trabajos [13] que proponen un mecanismo indirecto (vía *bent*) basado en un pozo de quimisorción más profundo. Los análisis de las QCT y los cálculos NEB (ver Sec. 6.3.5) confirman que la trayectoria de mínima energía (MEP) desde el estado fisorbido al disociado es consistente con una disociación directa a través de TS2, eludiendo (*bypassing*) el mínimo *bent*. Por lo tanto, la promoción vibracional observada en los modos de flexión (Sec. 6.3.7) no facilita la captura en este intermediario inestable, sino que ayuda directamente a la molécula a alcanzar la geometría flexionada del TS2, que es la barrera determinante para la reacción en nuestro modelo.

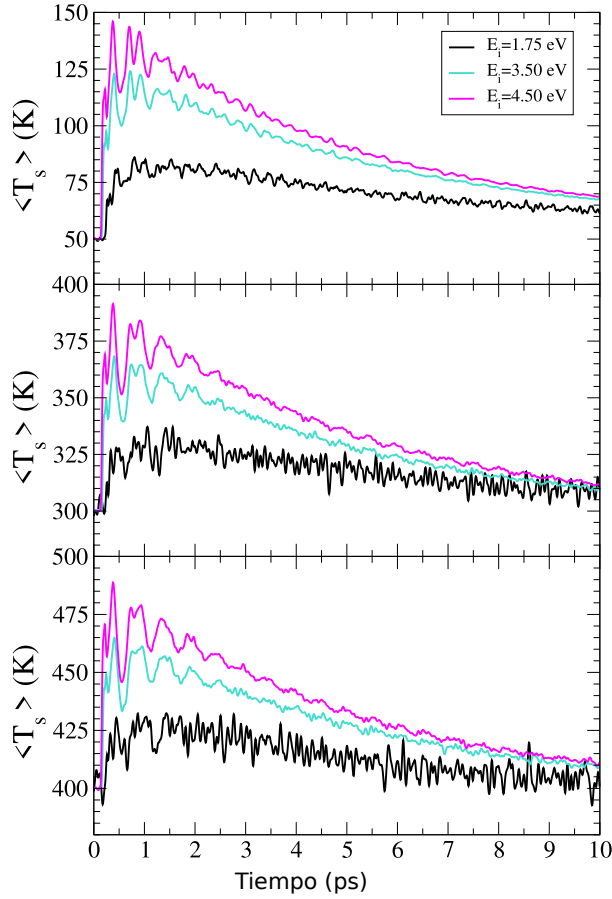


Figure 6.11: Evolución temporal de la temperatura promedio del sustrato $\langle T_{substrate} \rangle$ para temperaturas iniciales de la superficie: (a) $T_s=50$ K, (b) $T_s=300$ K, y (c) $T_s=400$ K. Cada curva corresponde a una energía cinética inicial diferente de la molécula de CO_2 .

6.3.9 Análisis de los productos de disociación

Para caracterizar el estado final de los productos de disociación del CO_2 , extendimos el tiempo de integración hasta 10 ps para las trayectorias reactivas. La elección de este tiempo de integración se justifica por la evolución temporal de la temperatura promedio del sustrato $\langle T_{substrate} \rangle$ mostrada en la Fig. 6.11. Para cinco energías de impacto de CO_2 que van desde $E_i=1.75$ eV hasta $E_i=4.50$ eV, y para diferentes temperaturas iniciales de la superficie: $T_s=50$ K (a), $T_s=300$ K (b), y $T_s=400$ K (c), $\langle T_{substrate} \rangle$ presenta un aumento abrupto en $t \sim 0.2-0.3$ ps (más pronunciado para energías de impacto más altas) debido a la transferencia de energía de las moléculas rápidas a la superficie. Después de este aumento inicial, $\langle T_{substrate} \rangle$ decae gradualmente con el tiempo hasta alcanzar en $t=10$ ps, un valor similar al T_s inicial. Por lo tanto, un tiempo de integración de 10 ps asegura que la mayor parte de la energía transferida inicialmente al sustrato por la molécula incidente, ha sido disipada.

El análisis del estado de los productos de disociación después de 10 ps de simulación (Tabla 6.1) muestra que para la gran mayoría de las trayectorias, o bien CO y O

Table 6.1: Porcentaje de diferentes estados finales post-disociación de CO_2 en Cu(110) en el tiempo de integración final $t=10$ ps, para $T_s=50, 300$, y 400 K y $E_i=1.75, 2.00, 2.50, 3.50$, y 4.50 eV. Los resultados corresponden a cálculos realizados usando una supercelda de 6×6 . La definición de cada tipo de estado final se proporciona en el texto principal.

E_i (eV)	$\text{CO}_g + \text{O}_{ads}$	$\text{CO}_{ads} + \text{O}_{ads}$	+Cu-adátomo
$T_s=50$ K			
1.75	0.00	100.00 (90.00)	0.00
2.00	0.96	95.19 (86.54)	3.85
2.50	8.84	87.56 (68.78)	3.59
3.50	31.20	60.89 (38.10)	7.23
4.50	55.84	30.88 (14.96)	12.36
$T_s=300$ K			
1.75	0.00	97.50 (85.00)	2.50
2.00	2.86	89.53 (75.24)	7.62
2.50	14.17	74.94 (51.23)	10.08
3.50	42.88	44.74 (22.25)	11.33
4.50	56.69	27.60 (10.42)	14.51
$T_s=400$ K			
1.75	2.04	81.63 (53.06)	16.33
2.00	3.54	76.39 (59.29)	19.46
2.50	16.30	66.03 (39.67)	16.58
3.50	40.53	39.09 (18.23)	19.02
4.50	56.15	21.79 (14.69)	19.72

permanecen ambos adsorbidos en la superficie (en adelante, estados $\text{CO}_{ads} + \text{O}_{ads}$) o solo el átomo de O permanece adsorbido mientras que la molécula de CO se desorbe (en adelante, estados $\text{CO}_g + \text{O}_{ads}$). Los eventos de recombinación post-disociación que conducen a moléculas de CO_2 desorbidas o fisorbidas (es decir, $\text{CO}_{2,g}$ o $\text{CO}_{2,ads}$ respectivamente) son muy escasos. Estos estados finales se han encontrado solo para $\sim 1\%$ de las moléculas disociadas en la condición más favorable de altos valores de E_i y T_s . Por esta razón, el porcentaje de eventos de recombinación para cada condición inicial (E_i , T_s) no se ha incluido en la Tabla 6.1.

Se observa que $\text{CO}_{ads} + \text{O}_{ads}$ es el tipo dominante de estados finales disociados a las energías de impacto más bajas consideradas, independientemente del valor de T_s . Cuando E_i y/o T_s aumentan, el porcentaje de estados finales $\text{CO}_{ads} + \text{O}_{ads}$ ($\text{CO}_g + \text{O}_{ads}$) disminuye (aumenta) significativamente. En la columna $\text{CO}_{ads} + \text{O}_{ads}$ de la Tabla 6.1, el primer número indica el porcentaje total de este tipo de estado final, mientras que el segundo valor (entre paréntesis) se refiere solo a los casos en los que ambos fragmentos permanecen a una distancia lateral corta, $R_{\text{CO-O}} < 4.6 \text{ \AA}$ (la diagonal de la celda unitaria 1×1). A bajas energías de impacto, la mayoría de los fragmentos CO_{ads} y O_{ads} permanecen cerca uno del otro, pero terminan más separados entre sí cuando E_i aumenta. Por ejemplo,

para $T_s=300$ K, el 85 % de los productos de disociación permanecen adsorbidos cerca uno del otro para $E_i=1.75$ eV, pero solo ~ 10 % lo hace para $E_i=4.5$ eV. Esto indica que la energía traslacional inicial del CO_2 no se disipa eficientemente antes de la disociación, siendo luego transferida en gran medida, al movimiento relativo de los productos de disociación.

Los productos de disociación de tipo $\text{CO}_{ads}+\text{O}_{ads}$ que terminan lejos uno del otro después de 10 ps no es probable que se recombinen y para T_s por encima de ~ 200 K (la temperatura de desorción del CO [338]), se espera que la mayoría de ellos se conviertan eventualmente en $\text{CO}_g+\text{O}_{ads}$ debido a la desorción térmica del CO. Por el contrario, se podría argumentar que aquellos productos de disociación $\text{CO}_{ads}+\text{O}_{ads}$ que después de 10 ps todavía están cerca uno del otro podrían eventualmente recombinarse y desorberse como CO_2 . Esto podría acercar la P_{diss} teórica a los experimentos a altas energías (ver Fig. 6.5). Sin embargo, este no es el caso, ya que para $E_i=4.5$ eV y $T_s=300$ K, solo ~ 10 % de los productos de disociación $\text{CO}_{ads}+\text{O}_{ads}$ permanecen cerca uno del otro e incluso si todos ellos se recombinaran, esto implicaría solo una reducción del $\sim 3\%$ de la P_{diss} total (ya que $\text{CO}_{ads} + \text{O}_{ads}$ es el 27.6% del total en esas condiciones).

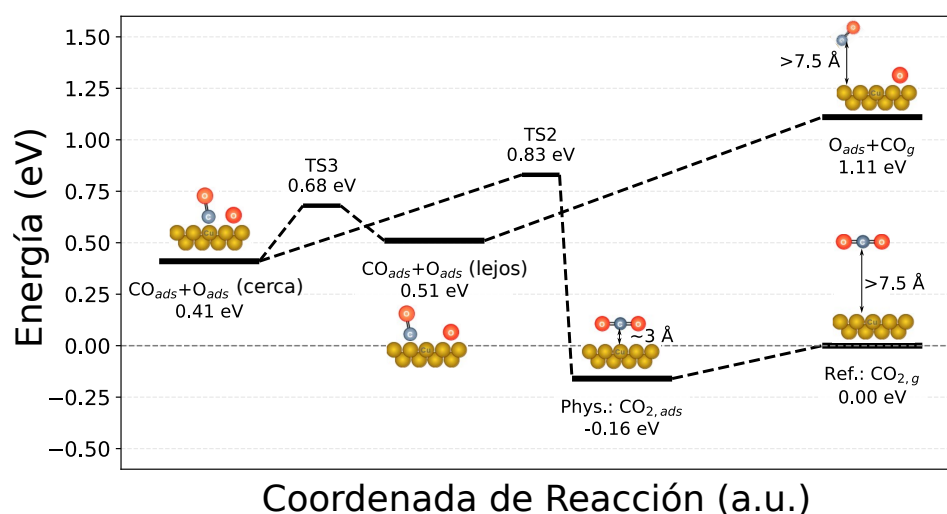


Figure 6.12: Caminos de reacción para la etapa de post-disociación.

Es importante mencionar que en las columnas etiquetadas como $\text{CO}_g+\text{O}_{ads}$ y $\text{CO}_{ads}+\text{O}_{ads}$ en la Tabla 6.1 solo hemos considerado estados finales de los productos de disociación en los que la estructura de la superficie se preserva. Por el contrario, en la columna de la derecha de la Tabla 6.1 etiquetada como $+Cu\text{-adátomo}$, reportamos el porcentaje total de estados finales de los productos de disociación que se han encontrado coexistiendo con un adátomo de Cu ubicado sobre la capa más externa de la superficie de Cu(110). La presencia de adátomos de Cu en el estado final de cada trayectoria fue evaluada considerando la altura final de cada átomo de Cu con respecto a la altura

promedio de los átomos de Cu en la capa más externa de Cu(110) en la configuración inicial de la trayectoria. Consideramos que un átomo de Cu es un adátomo cuando en $t=10$ ps, su coordenada Z , $Z_{Cu} > \bar{Z}_{Cu-top}^{ini} + 0.5 d_{110}$, siendo $\bar{Z}_{Cu-top}^{ini}$ la coordenada Z promedio de todos los átomos de Cu de la capa más externa en el estado inicial de la trayectoria, y $d_{\{110\}}$ la distancia interplanar ideal (truncada del bulk) entre planos cristalográficos (110) consecutivos. También se han encontrado otros tipos de distorsiones de la red en los estados finales de los productos de disociación, pero con mucha menos frecuencia que aquellos con adátomos de Cu, por lo que los obviaremos en lo que sigue.

En la Tabla 6.1 se muestra que el porcentaje de estados finales *+Cu-adátomo* de los productos de disociación es despreciable a bajas energías de impacto, aumenta con E_i y T_s , y alcanza su valor máximo ~ 20 % para $E_i=4.5$ eV y $T_s=400$ K. Para los estados finales de tipo *+Cu-adátomo* también podemos separar aquellas configuraciones donde tanto CO como O están adsorbidos en la superficie por un lado, y aquellas en las que solo el átomo de O permanece adsorbido en la superficie debido a la desorción de CO por el otro. Estos estados finales también podrían denominarse $CO_{ads}+O_{ads}$ y CO_g+O_{ads} respectivamente, como se hizo antes. Sin embargo, para enfatizar que ahora las estructuras involucran un adátomo de Cu introducimos una nueva notación específica:

- **$CO_g+(O_{ads}+Cu)$** : estados en los que el CO está desorbido y el átomo de O permanece adsorbido en la superficie cerca (es decir, a una distancia no mayor de $4.6 \text{ \AA}$) o lejos del adátomo de Cu,
- **$CO_{ads}+Cu+O_{ads}$** : estados en los que tanto CO como O están adsorbidos en la superficie estando como máximo uno de ellos cerca del adátomo de Cu,
- **$(O-Cu-CO)_{ads}$** : estados en los que tanto CO como O están adsorbidos en la superficie cerca del adátomo de Cu, formando una agrupación (moiety) O-Cu-CO casi lineal anclada a la superficie a través del átomo de O y estando el átomo de Cu ligeramente desprendido de la superficie.

En la Tabla 6.2 reportamos los porcentajes de estos tres tipos de estados finales de productos de disociación encontrados en nuestros cálculos. En el caso de $CO_g+(O_{ads}+Cu)$ reportamos el porcentaje total de este tipo de estados, indicando entre paréntesis el porcentaje en el que el átomo de O está cerca del adátomo de Cu (es decir, a una distancia menor que $4.6 \text{ \AA}$, la longitud de la diagonal de la celda unitaria de Cu(110)). Se observa que el porcentaje de este tipo de estado final aumenta con la energía de impacto inicial de las moléculas. En la mayoría de los casos O_{ads} está cerca del adátomo de Cu, sugiriendo que el átomo de O estabiliza o incluso asiste a la formación del adátomo de Cu. La energética de la creación de un único adátomo de Cu (predicha por nuestro ANN-PES) para diferentes distancias relativas entre O_{ads} y CO_{ads} desde el adátomo de Cu se muestra en la Fig. 6.13. Se puede observar que el costo energético y la barrera para

Table 6.2: Clasificación de los canales de estado final que involucran átomos de Cu que se han desplazado hacia arriba con respecto a la capa más externa de la lámina, resultantes de la disociación de CO₂ en una celda de 6x6-Cu(110), para $T_s=50$ K, 300 K, y 400 K. En el texto principal se proporciona una descripción detallada de cada configuración.

E_i (eV)	CO _g +(O _{ads} +Cu)	CO _{ads} +Cu+O _{ads}	(O-Cu-CO) _{ads}
T _s =50 K			
1.75	0.00 (0.00)	0.00 (0.00, 0.00)	0.00
2.00	0.00 (0.00)	0.00 (0.00, 0.00)	3.85
2.50	0.28 (0.28)	0.28 (0.00, 0.28)	3.04
3.50	1.60 (1.60)	2.86 (0.93, 1.60)	2.78
4.50	6.05 (5.97)	4.00 (1.01, 2.82)	2.27
T _s =300 K			
1.75	0.00 (0.00)	0.00 (0.00, 0.00)	2.50
2.00	0.00 (0.00)	1.90 (1.90, 0.00)	5.71
2.50	0.27 (0.27)	2.99 (1.09, 0.82)	6.81
3.50	2.51 (1.94)	4.12 (1.78, 1.29)	4.61
4.50	5.68 (4.34)	5.83 (1.77, 2.68)	2.92
T _s =400 K			
1.75	0.00 (0.00)	10.20 (10.20, 0.00)	6.12
2.00	0.00 (0.00)	11.49 (7.96, 0.88)	7.96
2.50	0.82 (0.27)	9.51 (4.62, 3.26)	6.25
3.50	3.43 (2.48)	8.88 (3.52, 2.64)	6.63
4.50	7.67 (5.03)	7.84 (2.60, 2.64)	4.17

la formación de un único adátomo de Cu sin influencia de CO_{ads} y O_{ads} son 0.51 eV y 0.58 eV (TS6) respectivamente. En contraste, si O_{ads} está cerca del adátomo de Cu estos valores se reducen a 0.71 eV - 0.53 eV = 0.18 eV y 0.87 eV - 0.53 eV = 0.34 eV (TS8) respectivamente. Esto es consistente con el hecho de que en la mayoría de las estructuras finales CO_g+(O_{ads}+Cu), la especie O_{ads} está cerca del adátomo de Cu.

En la columna etiquetada como CO_{ads}+Cu+O_{ads} reportamos el porcentaje total de este tipo de estados finales de disociación seguido de dos números entre paréntesis, correspondientes a (de izquierda a derecha) configuraciones con CO_{ads} cerca de (y O_{ads} lejos de) el adátomo de Cu, y O_{ads} cerca de (y CO_{ads} lejos de) el adátomo de Cu. Aquí, hemos considerado que un producto de disociación (CO_{ads} o O_{ads}) está cerca de (lejos de) un adátomo de Cu cuando se encuentra a una distancia ≤ 4.6 Å (≥ 4.6 Å) de él. Primero, como se esperaba, el porcentaje total de este tipo de estados finales que involucran un adátomo de Cu aumenta con la temperatura de la superficie. Además, en la mayoría de los estados finales CO_{ads}+Cu+O_{ads}, o CO_{ads} o O_{ads} están cerca del adátomo de Cu, lo que indica que la presencia de CO_{ads} también estabiliza y/o asiste a la formación de adátomos de Cu. Esto es confirmado por la Fig. 6.13 donde mostramos que si CO_{ads} está cerca del adátomo de Cu, el costo energético y la barrera para la formación de un

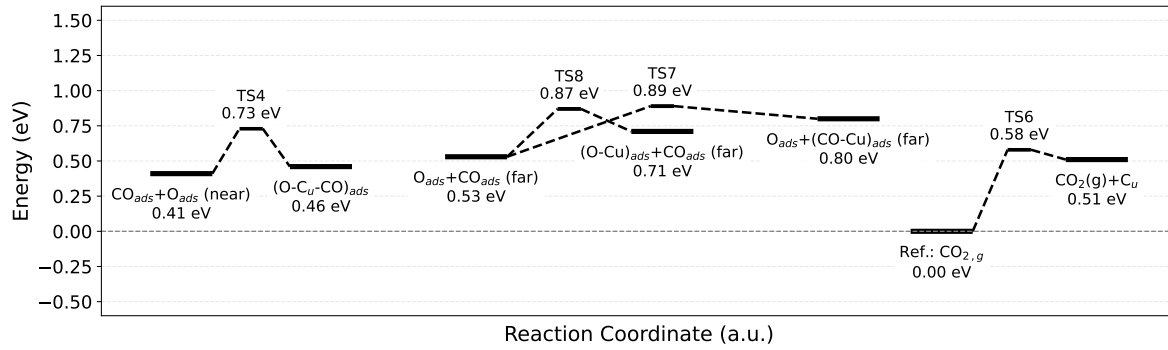


Figure 6.13: Caminos de reacción para la etapa de post-disociación con adátomos de Cu.

adátomo de Cu son $0.80 \text{ eV} - 0.53 \text{ eV} = 0.27 \text{ eV}$ y $0.89 \text{ eV} - 0.53 \text{ eV} = 0.36 \text{ eV}$ (TS7) (a comparar con 0.51 eV y 0.58 eV para la creación de un adátomo de Cu *no asistida por adsorbato*) respectivamente. Además, es importante mencionar que en la mayoría de estos estados finales con CO_{ads} cerca del adátomo de Cu, la molécula está directamente quimisorbida sobre él, con una energía de desorción de 0.8 eV (según predice nuestro ANN-PES), es decir, $\approx 0.2\text{-}0.3 \text{ eV}$ más alta que la energía de desorción de CO desde la terraza de Cu(110) sin adátomos.

Finalmente, el porcentaje de estados finales (O-Cu-CO)_{ads} también aumenta con la temperatura de la superficie. La energía de este estado final es solo 0.05 eV más alta que el estado disociado final más estable con CO_{ads} y O_{ads} quimisorbidos dentro de la misma celda unitaria de Cu(110) y la barrera de energía para la creación de esta agrupación lineal O-Cu-CO (TS4) es solo $0.73 \text{ eV} - 0.41 \text{ eV} = 0.32 \text{ eV}$ (Fig. 6.13).

6.4 Conclusiones

En este capítulo, hemos desarrollado e implementado una superficie de energía potencial (PES) de alta dimensionalidad basada en redes neuronales atomísticas (ANN) para el sistema CO₂/Cu(110). Este PES, construido mediante una metodología Behler-Parrinello y entrenado sobre una extensa base de datos DFT (81 657 configuraciones) generada mediante aprendizaje activo, describe con precisión la interacción molécula-superficie, incluyendo la fisorción, la quimisorción, y la disociación activada, tratando explícitamente los grados de libertad de la superficie (fonones).

Mediante simulaciones de dinámica cuasi-clásica (QCT) utilizando esta ANN-PES, hemos dilucidado los mecanismos fundamentales de la disociación activada. Confirmamos que la reacción es un proceso directo (que ocurre en tiempos inferiores a 1.2 ps) a energías de impacto $E_i \geq 1.75 \text{ eV}$. Nuestros resultados demuestran una fuerte selectividad

modal: la excitación vibracional de los modos (flexión B1/B2, estiramiento simétrico SS y antisimétrico AS) promueven la reactividad. Este acoplamiento vibracional directo se explica por la naturaleza de la coordenada de reacción, que involucra tanto una flexión molecular significativa (para alcanzar la geometría del TS2, $\approx 123^\circ$) como una elongación de los enlaces C-O.

Un hallazgo clave es la insignificante dependencia de la probabilidad de disociación (P_{diss}) con la temperatura de la superficie (T_s) en el rango de 50 K a 400 K, en concordancia con datos experimentales. Atribuimos esta insensibilidad al hecho de que, aunque la relajación de la superficie reduce la barrera de disociación (en 0.15 eV), esta relajación requiere un desplazamiento concertado y complejo de cuatro átomos de Cu. La baja probabilidad de encontrar esta fluctuación térmica específica en la superficie, en contraste con sistemas como CH₄/metal (donde solo un átomo de metal necesita desplazarse), explica la falta de activación térmica asistida por la superficie.

El análisis del estado final de los productos (a 10 ps) revela que, si bien la recombinación para formar CO₂ es despreciable ($< 1\%$), la partición de los productos depende fuertemente de E_i . A bajas E_i , dominan los productos $CO_{ads} + O_{ads}$, mientras que a altas E_i (y T_s), la desorción de CO asistida por la energía de impacto conduce al canal $CO_g + O_{ads}$. En este último régimen, observamos que los fragmentos adquieren una alta energía traslacional, terminando lejos unos de otros.

Notablemente, nuestros cálculos predicen un mecanismo de disociación que induce modificaciones en el sustrato, el cual no había sido reportado previamente: a altas energías de impacto ($E_i > 2.0$ eV) y T_s , una fracción significativa (hasta $\sim 20\%$) de los eventos reactivos resulta en la formación de un adátomo de Cu. El análisis energético revela que la creación de este adátomo es estabilizada (asistida) por la presencia cercana de los productos de disociación (O_{ads} o CO_{ads}), reduciendo el costo energético de la extracción del átomo de Cu de la red. Además, identificamos la formación de una estructura metaestable $(O-Cu-CO)_{ads}$ anclada a la superficie.

Este trabajo proporciona una descripción atomística completa de la dinámica de CO₂ en Cu(110), desde la molécula incidente hasta la termalización de los productos finales. El descubrimiento del mecanismo de disociación asistido por adátomos, que solo puede ser capturado por un PES de alta dimensión que incluye explícitamente los grados de libertad del sustrato, tiene implicaciones significativas para la comprensión de la catálisis en condiciones de alta energía y la modificación de superficies bajo condiciones de reacción.

CAPÍTULO 7

Conclusiones generales

Esta tesis desarrolló y aplicó potenciales interatómicos basados en aprendizaje automático (MLIPs) para modelar procesos en superficies con precisión comparable a los métodos de primeros principios, pero a un costo computacional significativamente menor. A partir de un conjunto extenso y consistente de datos obtenidos mediante cálculos de teoría del funcional de la densidad (DFT), se entrenaron MLIPs capaces de reproducir con alta fidelidad la superficie de energía potencial (PES) subyacente. Esta capacidad se extiende más allá de las configuraciones de equilibrio, abarcando caminos de reacción, estados de transición y regiones relevantes del espacio de configuraciones. De este modo, los modelos permiten describir de manera coherente propiedades tanto termodinámicas como cinéticas, aspecto esencial para simulaciones a escalas de tiempo y longitud realistas.

Los MLIPs desarrollados fueron validados rigurosamente frente a resultados de referencia obtenidos con DFT. La validación incluyó comparaciones cuantitativas de energías, fuerzas y frecuencias vibracionales, así como evaluaciones cualitativas de sitios de adsorción y caminos de mínima energía. Se prestó especial atención a la reproducción de los estados de transición, fundamentales para la determinación precisa de las velocidades de reacción. Los resultados demostraron que los MLIPs actúan como sustitutos confiables de los métodos *ab initio*, permitiendo realizar simulaciones dinámicas de interacciones gas-superficie, tales como el cálculo de probabilidades de adsorción (sticking) y la caracterización de la difusión térmica o inducida por láser.

En el Capítulo 3, se estudió la difusión térmica de H sobre Pt(211). La ANN-PES desarrollada permitió describir con precisión la movilidad del H y obtener coeficientes de difusión mediante simulaciones de dinámica molecular (MD-ANN-PES). Sin embargo, para abordar las escalas de tiempo experimentales, particularmente en el régimen de bajas temperaturas (100–200 K) donde la MD directa es computacionalmente prohibitiva, se implementó un enfoque multiescala. Este consistió en construir modelos de Monte Carlo cinético (kMC) combinando resultados de DFT y de los MLIPs. Las barreras de energía y los parámetros de los modelos kMC se derivaron de DFT, mientras que los MLIPs facilitaron la exploración eficiente del espacio configuracional y la identificación de los caminos de difusión relevantes. La comparación de los resultados

del kMC con las simulaciones de MD-ANN-PES confirmó la coherencia entre ambos enfoques y validó el uso de MLIPs para reproducir las dependencias de Arrhenius observadas experimentalmente para superficies similares, dentro del régimen experimental de comportamiento clásico (100–200 K). Además, el análisis de los efectos isotópicos y de la energía de punto cero (ZPE) reveló algunas discrepancias entre las dinámicas MD-ANN-PES y kMC, que requieren un estudio más detallado.

El Capítulo 4 analizó la adsorción de CO sobre Cu(110) mediante el desarrollo de una ANN-PES basada en el funcional vdW-DF2. Este modelo validó su capacidad para describir el proceso, obteniendo probabilidades de *sticking* (S_0) en excelente acuerdo con los resultados experimentales a incidencia normal. El estudio también abordó la incidencia no normal, reproduciendo exitosamente la observación experimental clave de que S_0 es mayor para la incidencia paralela a la dirección $[\bar{1}10]$ que a la $[001]$. No obstante, se identificó una discrepancia notable: el modelo predice un aumento (positive scaling) de S_0 a bajas energías para la incidencia $[\bar{1}10]$ que es significativamente más pronunciado que el medido experimentalmente. Esta desviación sugiere que, si bien el funcional vdW-DF2 describe bien la energética general, podría tener limitaciones para capturar con total precisión la fina corrugación de la PES, la cual es crucial para determinar las dependencias angulares de la adsorción.

En el Capítulo 5, se investigó la dinámica fotoinducida de CO sobre Cu(110) utilizando simulaciones de dinámica molecular (MD) acopladas al modelo de dos temperaturas (2TM) y una ANN-PES basada en DFT-vdW-DF2. Este enfoque permitió modelar la excitación láser describiendo la evolución temporal de las temperaturas electrónica (T_e) y fonónica (T_{ph}), e incluyendo el acoplamiento no adiabático del adsorbato con los electrones calientes mediante un termostato de Langevin basado en la aproximación de fricción de densidad local (LDFA). Las simulaciones confirmaron que la dinámica es activada principalmente por los electrones calientes. Este resultado es coherente con la física de superficies de cobre, que poseen un acoplamiento electrón-fonón (e-ph) débil, a diferencia de estudios previos en otras superficies como rutenio (con alta densidad de estados d al nivel de Fermi) donde el acoplamiento e-ph es fuerte. Precisamente por este débil acoplamiento e-ph en Cu, se observó que al incluir el intercambio de energía de la molécula con los fonones, la probabilidad de los fenómenos fotoinducidos (difusión y desorción) disminuye, demostrando que la red actúa como un sumidero de energía que compite con la molécula por la energía de los electrones calientes. En cuanto a la comparación experimental, el modelo logró reproducir con éxito la fuerte anisotropía de la difusión (significativamente mayor en la dirección $[\bar{1}10]$ que en la $[001]$) y obtuvo probabilidades de difusión (salto) en la dirección favorable $[\bar{1}10]$ en buen acuerdo con los experimentos de STM a baja fluencia (30 J m^{-2}). Para la dirección con barrera más alta $[001]$, no se pudo simular la condición experimental de baja fluencia, pero los resultados mediante extrapolación caen dentro del rango de los experimentos. El hecho de que

no se pudo simular la condición experimental se debe a que se trata de eventos muy poco probables (raros) que requerirían, p. ej., más de 10^6 trayectorias, lo que es incluso inabordable aún con la eficiencia de los MLIPs. Esta limitación pone de manifiesto que, si bien los MLIPs son una herramienta poderosa, existe un amplio espacio para mejorar su performance y disminuir aún más su costo computacional. La dificultad reside en el desarrollo de descriptores atómicos más eficientes, lo cual es un campo de investigación muy activo en la actualidad. Finalmente, y en contraste con la difusión, el acuerdo con los experimentos para la desorción no fue tan bueno; si bien se recuperó la dependencia de ley de potencias con la fluencia, la probabilidad de desorción extrapolada a 30 Jm^{-2} resultó ser dos órdenes de magnitud menor que el valor experimental, subrayando la complejidad de estos procesos ultrarrápidos que podrían requerir modelados teóricos más precisos pero, al mismo tiempo, más demandantes computacionalmente.

El Capítulo 6 abordó la adsorción disociativa de CO_2 sobre $\text{Cu}(110)$, un sistema que representa un incremento notable en complejidad respecto a los capítulos previos. La interacción de CO_2 con la superficie es mucho más rica, presentando múltiples mínimos locales no equivalentes correspondientes a diferentes posibles procesos (fisisorción, quimisorción y disociación). Para manejar esta complejidad e incluir explícitamente los grados de libertad de la superficie (fonones), se desarrolló una superficie de energía potencial (PES) de alta dimensionalidad basada en redes neuronales (ANN-PES), usando metodologías similares a los otros sistemas estudiados pero requiriendo una base de datos mucho más extensa. Este MLIP se entrenó sobre 81 657 configuraciones DFT calculada con el funcional vdW-DF2. Las simulaciones de dinámica cuasi-clásica (QCT) usando este potencial permitieron reproducir cualitativamente hallazgos experimentales clave, como el comportamiento general de la probabilidad de disociación (P_{diss}) con la energía de impacto (E_i) y, notablemente, la insignificante dependencia de la reacción con la temperatura de la superficie (T_s) en el rango de 50 a 400 K. Además, el estudio proporcionó un análisis detallado de los posibles estados finales de la disociación (p. ej., $\text{CO}_{ads} + \text{O}_{ads}$ vs. $\text{CO}_g + \text{O}_{ads}$) en función de E_i y T_s , un aspecto aún no explorado experimentalmente. Nuestros resultados además predicen altas probabilidades de formación de adátomos de Cu a altas energías, lo cual no fue considerado en los trabajos recientes, y que constituye una motivación interesante para la realización de futuros experimentos más detallados sobre los productos y estados finales de la reacción.

En conjunto, este trabajo demuestra la eficacia de un marco de modelado integrado en el que los MLIPs conectan la precisión de DFT con la eficiencia requerida para describir fenómenos que involucran largos tiempos característicos (por ej., la difusión térmica) o una gran cantidad de cálculos con tiempos característicos cortos (por ej., los cálculos de probabilidades de sticking). El marco fue aplicado a sistemas de interés en fisicoquímica de superficies, contribuyendo a comprender el papel de la morfología y temperatura de la superficie, los estados energéticos de los adsorbatos en la dinámica de adsorción, difusión

y disociación.

En resumen, esta tesis muestra que los MLIPs, cuando son entrenados y validados adecuadamente, constituyen una herramienta robusta para simulaciones predictivas en ciencia de superficies. Su integración con métodos como DFT y kMC abre nuevas posibilidades para modelar con fidelidad mecánico-cuántica procesos químicos y físicos complejos. El trabajo sienta las bases para extender este enfoque hacia la inclusión de efectos no adiabáticos, como las excitaciones electrón-hueco, y para la integración con datos experimentales mediante técnicas de aprendizaje automático orientadas a la cuantificación de incertidumbre y al refinamiento de los modelos de aprendizaje automatizado.

APÉNDICE 1

Un ejemplo modelo para obtener coeficientes de difusión y ajustes de Arrhenius

En este apéndice presentamos un modelo sencillo (toy model) para evaluar el desplazamiento cuadrático medio (mean square displacement, MSD) y, posteriormente, realizar un ajuste de Arrhenius en un sistema unidimensional (1D) y así obtener energías de activación y factores pre-exponenciales.

Simulamos el movimiento browniano de una partícula en un potencial periódico mediante dinámica de Langevin, un método que incorpora tanto fuerzas deterministas como fluctuaciones térmicas estocásticas. El sistema físico modelado consiste en una única partícula, por ejemplo un átomo de hidrógeno o un protón, moviéndose bajo la influencia de un potencial periódico de forma cosenoidal. La simulación captura cómo la partícula evoluciona en el tiempo bajo la acción de un termostato de Langevin, que impone fricción y fuerzas aleatorias para mantener una temperatura objetivo.

Para una temperatura dada, ejecutamos múltiples simulaciones independientes (trayectorias), cada una comenzando desde condiciones iniciales distintas. Para cada trayectoria determinamos la posición y el momento iniciales de la partícula, realizamos una fase de termalización y luego integramos la ecuación de movimiento en el tiempo usando un esquema velocity Verlet modificado que incorpora los términos de Langevin. Integramos 5000 trayectorias hasta un tiempo de simulación de 10 ps para cada una de las siguientes temperaturas: 1000, 1500, 2000 y 2500 K.

El potencial periódico $V(x)$ en el que se mueve la partícula está definido de la forma:

$$V(x) = \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \cos\left(\frac{2\pi x}{L}\right), \quad (1.1)$$

donde $L = 2.646 \text{ \AA}$. Esto crea un patrón periódico de pozos de energía con barreras de difusión de 1 eV entre mínimos locales. Este modelo simple representa una red cristalina o periódica, como un modelo simplificado de un átomo difundiendo en una red periódica

en una dimensión o una partícula en una trampa óptica 1D. Guardamos la posición de la partícula a lo largo del tiempo y calculamos el desplazamiento cuadrático medio (MSD), que cuantifica la distancia media recorrida por la partícula respecto a su posición inicial en función del tiempo. El MSD se promedia sobre las miles de trayectorias simuladas para obtener resultados estadísticamente significativos. Para ello usamos la siguiente expresión:

$$MSD(t) = \sum_{i=1}^{N_{traj}} \frac{[x_i(t) - x_i(0)]^2}{N_{traj}}, \quad (1.2)$$

donde N_{traj} es el número de trayectorias integradas (aquí 5000), y $x_i(0)$ es la posición inicial de la i -ésima trayectoria en el tiempo 0. Los valores de MSD para cada temperatura se muestran en la Fig. 1.1.

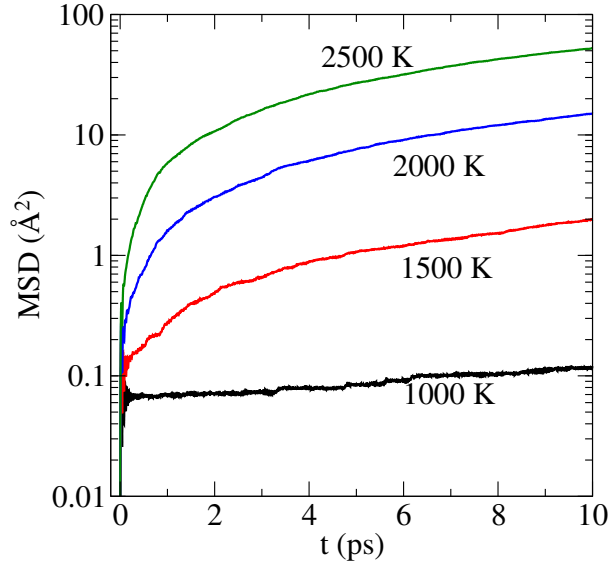


Figure 1.1: MSD values for different temperatures.

Para extraer los coeficientes de difusión a partir de los datos de MSD aplicamos una forma modificada de la relación de Einstein–Smoluchowski[125, 190, 191, 192, 193, 194]. En dicha fórmula, el valor de MSD está relacionado con el coeficiente de difusión (D) mediante:

$$MSD(t) = A + 2 D t, \quad (1.3)$$

donde A es una constante introducida para mejorar el ajuste lineal mitigando la influencia del régimen balístico inicial y de correlaciones a corto tiempo que pueden distorsionar el comportamiento de difusión térmica[195, 196]. Solo se utilizaron los datos en el rango de 1 a 10 ps para los ajustes lineales. Los resultados de los ajustes se muestran en la Fig. 1.2.

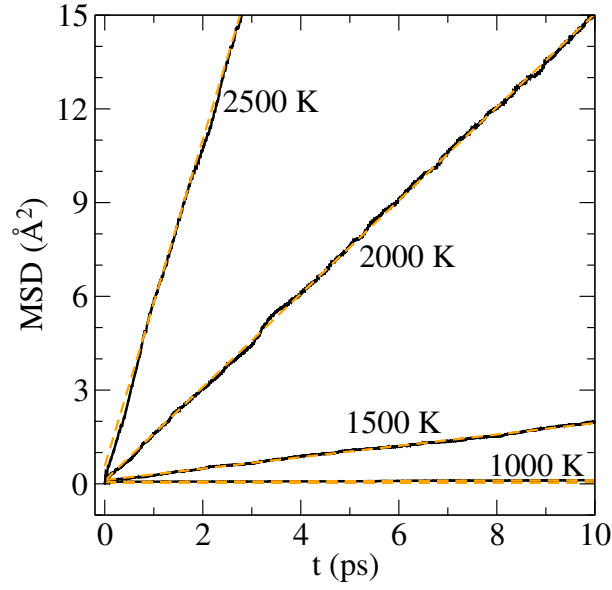


Figure 1.2: Ajustes lineales de los valores de MSD para obtener los coeficientes de difusión. Los coeficientes de difusión resultantes son: 0.00285, 0.091, 0.745, 2.613 Å² ps⁻¹ para las temperaturas 1000, 1500, 2000 y 2500 K, respectivamente.

Ajustando los coeficientes de difusión con la expresión estándar de Arrhenius:

$$D = D_0 \cdot \exp \left[-\frac{E_a}{k_B T} \right], \quad (1.4)$$

donde E_a es la energía de activación aparente para difusión, k_B es la constante de Boltzmann y D_0 es el coeficiente de difusión en el límite de alta temperatura, obtuvimos los resultados mostrados en la Fig. 1.3.

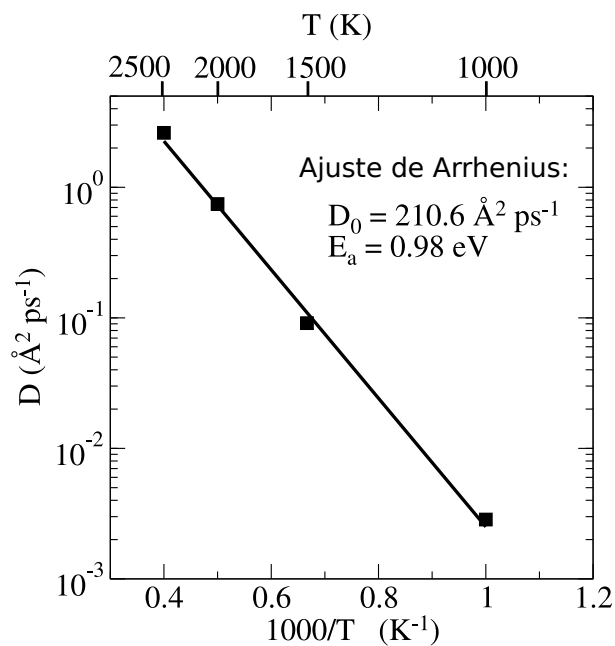


Figure 1.3: Ajuste de Arrhenius usando los coeficientes de difusión calculados a cada temperatura.

Obtenemos una energía de activación para la difusión de 0.98 eV, que concuerda bien con la barrera de 1 eV del potencial cosenoidal.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Katherine Calvin, Dipak Dasgupta, Gerhard Krinner, Aditi Mukherji, Peter W. Thorne, Christopher Trisos, José Romero, Paulina Aldunce, Ko Barrett, Gabriel Blanco, William W.L. Cheung, Sarah Connors, Fatima Denton, Aïda Diongue-Niang, David Dodman, Matthias Garschagen, Oliver Geden, Bronwyn Hayward, Christopher Jones, Frank Jotzo, Thelma Krug, Rodel Lasco, Yune-Yi Lee, Valérie Masson-Delmotte, Malte Meinshausen, Katja Mintenbeck, Abdalah Mokssit, Friederike E.L. Otto, Minal Pathak, Anna Pirani, Elvira Poloczanska, Hans-Otto Pörtner, Aromar Revi, Debra C. Roberts, Joyashree Roy, Alex C. Ruane, Jim Skea, Priyadarshi R. Shukla, Raphael Slade, Aimée Slangen, Youba Sokona, Anna A. Sörensson, Melinda Tignor, Detlef van Vuuren, Yi-Ming Wei, Harald Winkler, Panmao Zhai, Zinta Zommers, Jean-Charles Hourcade, Francis X. Johnson, Shonali Pachauri, Nicholas P. Simpson, Chandni Singh, Adelle Thomas, Edmond Totin, Andrés Alegría, Kyle Armour, Birgit Bednar-Fiedl, Kornelis Blok, Guéladio Cissé, Frank Dentener, Siri Eriksen, Erich Fischer, Gregory Garner, Céline Guivarch, Marjolijn Haasnoot, Gerrit Hansen, Mathias Hauser, Ed Hawkins, Tim Hermans, Robert Kopp, Noémie Leprince-Ringuet, Jared Lewis, Debora Ley, Chloé Ludden, Leila Niamir, Zebedee Nicholls, Shreya Some, Sophie Szopa, Blair Trewin, Kaj-Ivar van der Wijst, Gundula Winter, Maximilian Witting, Arlene Birt, and Meeyoung Ha. *IPCC, 2023: Climate Change 2023: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, H. Lee and J. Romero (eds.)]. IPCC, Geneva, Switzerland.* July 2023.
- [2] Alain Goeppert, Miklos Czaun, John-Paul Jones, G. K. Surya Prakash, and George A. Olah. Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products – closing the loop. *Chem. Soc. Rev.*, 43(23):7995–8048, June 2014.
- [3] Sayan Kar, Raktim Sen, Alain Goeppert, and G. K. Surya Prakash. Integrative CO₂ Capture and Hydrogenation to Methanol with Reusable Catalyst and Amine: Toward a Carbon Neutral Methanol Economy. *Journal of the American Chemical Society*, 140(5):1580–1583, January 2018.
- [4] Davide Migliorini, Helen Chadwick, Francesco Nattino, Ana Gutiérrez-González, Eric Dombrowski, Eric A. High, Han Guo, Arthur L. Utz, Bret Jackson, Rainer D. Beck, and Geert-Jan Kroes. Surface Reaction Barriometry: Methane Dissociation on Flat and Stepped Transition-Metal Surfaces. *J. Phys. Chem. Lett.*, 8(17):4177–4182, 2017.
- [5] Helen Chadwick, Han Guo, Ana Gutiérrez-González, Jan Paul Menzel, Bret Jackson, and Rainer D. Beck. Methane dissociation on the steps and terraces of

- Pt(211) resolved by quantum state and impact site. *J. Chem. Phys.*, 148(1):014701, 2018.
- [6] C. Z. Zheng, C. K. Yeung, M. M. T. Loy, and Xudong Xiao. Quantum Diffusion of H on Pt(111): Step Effects. *Phys. Rev. Lett.*, 97:166101, Oct 2006.
 - [7] Federico J. Gonzalez, Giulia N. Seminara, Miranda I. López, Juan M. Lombardi, Maximiliano Ramos, Carmen A. Tachino, Alejandra E. Martínez, and H. Fabio Busnengo. Assessing the dynamics of CO adsorption on Cu(110) using the vdW-DF2 functional and artificial neural networks . *J. Chem. Phys.*, 159(22):224709, 12 2023.
 - [8] M Kunat, Ch Boas, Th Becker, U Burghaus, and Ch Wöll. Adsorption dynamics of CO on Cu(110): a molecular beam study. *Surf. Sci.*, 474(1–3):114–128, March 2001.
 - [9] Federico J. Gonzalez, Alberto S. Muzas, J. Iñaki Juaristi, Maite Alducin, and H. Fabio Busnengo. Femtosecond laser-induced diffusion and desorption of CO adsorbed on a weak electron–phonon coupling surface: Cu(110). *J. Chem. Phys.*, 162(17):174701, 05 2025.
 - [10] Ludwig Bartels, Feng Wang, Dietmar Möller, Ernst Knoesel, and Tony F. Heinz. Real-Space Observation of Molecular Motion Induced by Femtosecond Laser Pulses. *Science*, 305(5684):648–651, 2004.
 - [11] Saurabh Kumar Singh and Pranav R. Shirhatti. The curious case of CO₂ dissociation on Cu(110). *J. Chem. Phys.*, 160(2):024702, 01 2024.
 - [12] Saurabh Kumar Singh and Pranav R. Shirhatti. Dissociation Dynamics of CO₂ on Cu(110) Studied over a Wide Range of Incident Energies. *J. Phys. Chem. C*, 128(49):20841–20848, 2024.
 - [13] Rongrong Yin and Hua Guo. Multidimensional Dynamics of CO₂ Dissociative Chemisorption on Cu(110). *J. Phys. Chem. C*, 128(23):9483–9491, 2024.
 - [14] W. Kohn and L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev.*, 140:A1133–A1138, Nov 1965.
 - [15] Jörg Behler and Michele Parrinello. Generalized Neural-Network Representation of High-Dimensional Potential-Energy Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 98:146401, Apr 2007.
 - [16] Jörg Behler. Four Generations of High-Dimensional Neural Network Potentials. *Chemical Reviews*, 121(16):10037–10072, March 2021.
 - [17] Oliver T. Unke, Stefan Chmiela, Huziel E. Saucedo, Michael Gastegger, Igor Poltavsky, Kristof T. Schütt, Alexandre Tkatchenko, and Klaus-Robert Müller. Machine Learning Force Fields. *Chemical Reviews*, 121(16):10142–10186, March 2021.
 - [18] Sergei I. Anisimov, B. L. Kapeliovich, and T. L. Perelman. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses. *J. Exp. Theor. Phys.*, 39:375–377, 1974.

- [19] J. I. Juaristi, M. Alducin, R. Díez Muiño, H. F. Busnengo, and A. Salin. Role of Electron-Hole Pair Excitations in the Dissociative Adsorption of Diatomic Molecules on Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100:1–4, Mar 2008.
- [20] Simon P. Rittmeyer, Jörg Meyer, J. Iñaki Juaristi, and Karsten Reuter. Electronic Friction-Based Vibrational Lifetimes of Molecular Adsorbates: Beyond the Independent-Atom Approximation. *Physical Review Letters*, 115(4), July 2015.
- [21] P. Hohenberg and W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev.*, 136:B864–B871, Nov 1964.
- [22] M. Levy. Universal Variational Functionals of Electron Densities, First-Order Density Matrices, and Natural Spin-Orbitals and Solution of the v -Representability Problem. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 76(12):6062–6065, 1979.
- [23] Susi Lehtola. Assessment of Initial Guesses for Self-Consistent Field Calculations. Superposition of Atomic Potentials: Simple yet Efficient. *J. Chem. Theory Comput.*, 15(3):1593–1604, January 2019.
- [24] Bence Hégely and Mihály Kállay. Multilevel approach to the initial guess for self-consistent field calculations. *Int. J. Quantum Chem.*, 122(8):e26782, 2022.
- [25] L. D. Marks. Predictive Mixing for Density Functional Theory (and Other Fixed-Point Problems). *J. Chem. Theory Comput.*, 17(9):5715–5732, 2021. PMID: 34398610.
- [26] Mohammed Benaissa, Tarik Ouahrani, Keisuke Hatada, Kazuki Yoshikawa, and Didier Sébilleau. Simple approach to more efficient density functional theory simulations. *Computational Condensed Matter*, 42:e01012, 2025.
- [27] Julien Toulouse. *Review of Approximations for the Exchange-Correlation Energy in Density-Functional Theory*, page 1–90. Springer International Publishing, December 2022.
- [28] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, Oct 1996.
- [29] A. D. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, Sep 1988.
- [30] Jianwei Sun, Adrienn Ruzsinszky, and John P. Perdew. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *Phys. Rev. Lett.*, 115:036402, Jul 2015.
- [31] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.*, 58(8):1200–1211, 1980.
- [32] Chengteh Lee, Weitao Yang, and Robert G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37(2):785–789, January 1988.

- [33] Axel D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.*, 98(7):5648–5652, April 1993.
- [34] Carlo Adamo and Vincenzo Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110(13):6158–6170, 04 1999.
- [35] Jiří Klimeš, David R. Bowler, and Angelos Michaelides. Van der Waals density functionals applied to solids. *Phys. Rev. B*, 83:195131, May 2011.
- [36] K. Berland, V. R. Cooper, K. Lee, E. Schröder, T. Thonhauser, P. Hyldgaard, and B. I. Lundqvist. Van der Waals forces in density functional theory: A review of the vdW-DF method. *Rep. Prog. Phys.*, 78(6):066501, 2015.
- [37] M. Dion, H. Rydberg, E. Schröder, D. C. Langreth, and B. I. Lundqvist. Van der Waals Density Functional for General Geometries. *Phys. Rev. Lett.*, 92:246401, Jun 2004.
- [38] Kyuho Lee, Éamonn D. Murray, Lingzhu Kong, Bengt I. Lundqvist, and David C. Langreth. Higher-accuracy van der Waals density functional. *Phys. Rev. B*, 82:081101, Aug 2010.
- [39] Ikutaro Hamada. van der Waals density functional made accurate. *Phys. Rev. B*, 89(12), March 2014.
- [40] Per Hyldgaard, Yang Jiao, and Vivekanand Shukla. Screening nature of the van der Waals density functional method: a review and analysis of the many-body physics foundation. *J. Phys. Condens. Matter.*, 32(39):393001, June 2020.
- [41] D. Chakraborty, K. Berland, and T. Thonhauser. Next-Generation Nonlocal van der Waals Density Functional. *J. Chem. Theory Comput.*, 16(9):5893–5911, 2020. PMID: 32786912.
- [42] Oleg A. Vydrov and Troy Van Voorhis. Nonlocal van der Waals density functional: The simpler the better. *J. Chem. Phys.*, 133(24), December 2010.
- [43] Riccardo Sabatini, Tommaso Gorni, and Stefano de Gironcoli. Nonlocal van der Waals density functional made simple and efficient. *Phys. Rev. B*, 87:041108, Jan 2013.
- [44] Haowei Peng, Zhen-Yu Zhang, Ping Xu, Guang-Cong Guo, and Xin-Gao Gong. SCAN+rVV10: A Promising van der Waals Density Functional. *Phys. Rev. X*, 6(4):041005, 2016.
- [45] Jinliang Ning, Manish Kothakonda, James W. Furness, Aaron D. Kaplan, Sebastian Ehlert, Jan Gerit Brandenburg, John P. Perdew, and Jianwei Sun. Workhorse minimally empirical dispersion-corrected density functional with tests for weakly bound systems: r²SCAN + rVV10. *Phys. Rev. B*, 106:075422, Aug 2022.
- [46] Stefan Grimme. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction. *J. Comput. Chem.*, 27(15):1787–1799, September 2006.

- [47] Stefan Grimme, Jens Antony, Stephan Ehrlich, and Helge Krieg. A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J. Chem. Phys.*, 132(15), April 2010.
- [48] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang. Norm-Conserving Pseudopotentials. *Phys. Rev. Lett.*, 43:1494–1497, Nov 1979.
- [49] Warren E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 9(3):115–197, 1989.
- [50] N. Troullier and José Luís Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 43:1993–2006, Jan 1991.
- [51] Martin Fuchs and Matthias Scheffler. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Comput. Phys. Commun.*, 119(1):67–98, 1999.
- [52] David Vanderbilt. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B*, 41:7892–7895, Apr 1990.
- [53] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50:17953–17979, Dec 1994.
- [54] F. Bloch. Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. *Z. Phys.*, 52:555–600, 1929.
- [55] Jörg Neugebauer and Matthias Scheffler. Adsorbate-substrate and adsorbate-adsorbate interactions of Na and K adlayers on Al(111). *Phys. Rev. B*, 46:16067–16080, Dec 1992.
- [56] G. Makov and M. C. Payne. Periodic boundary conditions in ab initio calculations. *Phys. Rev. B*, 51:4014–4022, Feb 1995.
- [57] Hannu-Pekka Komsa, Tapio T. Rantala, and Alfredo Pasquarello. Finite-size supercell correction schemes for charged defect calculations. *Phys. Rev. B*, 86:045112, Jul 2012.
- [58] Hendrik J. Monkhorst and James D. Pack. Special Points for Brillouin-Zone Integrations. *Phys. Rev. B*, 13:5188–5192, Jun 1976.
- [59] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59:1758–1775, Jan 1999.
- [60] Pandu Wisesa, Kyle A. McGill, and Tim Mueller. Efficient generation of generalized Monkhorst-Pack grids through the use of informatics. *Phys. Rev. B*, 93:155109, Apr 2016.
- [61] Wiley S. Morgan, John E. Christensen, Parker K. Hamilton, Jeremy J. Jorgensen, Branton J. Campbell, Gus L.W. Hart, and Rodney W. Forcade. Generalized regular k-point grid generation on the fly. *Comput. Mater. Sci.*, 173:109340, 2020.
- [62] G. Lehmann and M. Taut. On the Numerical Calculation of the Density of States and Related Properties. *physica status solidi (b)*, 54(2):469–477, 1972.

- [63] Kamal Choudhary and Francesca Tavazza. Convergence and machine learning predictions of Monkhorst-Pack k-points and plane-wave cut-off in high-throughput DFT calculations. *Comput. Mater. Sci.*, 161:300–308, 2019.
- [64] François Gygi. All-Electron Plane-Wave Electronic Structure Calculations. *J. Chem. Theory Comput.*, 19(4):1300–1309, 2023. PMID: 36757291.
- [65] Emanuele Bosoni, Louis Beal, Marnik Bercx, Peter Blaha, Stefan Blügel, Jens Bröder, Martin Callsen, Stefaan Cottenier, Augustin Degomme, Vladimir Dikan, Kristjan Eimre, Espen Flage-Larsen, Marco Fornari, Alberto Garcia, Luigi Genovese, Matteo Giantomassi, Sebastiaan P. Huber, Henning Janssen, Georg Kastlunger, Matthias Krack, Georg Kresse, Thomas D. Kühne, Kurt Lejaeghere, Georg K. H. Madsen, Martijn Marsman, Nicola Marzari, Gregor Michalicek, Hossein Mirhosseini, Tiziano M. A. Müller, Guido Petretto, Chris J. Pickard, Samuel Poncé, Gian-Marco Rignanese, Oleg Rubel, Thomas Ruh, Michael Sluydts, Danny E. P. Vanpoucke, Sudarshan Vijay, Michael Wolloch, Daniel Wortmann, Aliaksandr V. Yakutovich, Jusong Yu, Austin Zadoks, Bonan Zhu, and Giovanni Pizzi. How to verify the precision of density-functional-theory implementations via reproducible and universal workflows. *Nature Reviews Physics*, 6(1):45–58, November 2023.
- [66] Dominik Marx and Jürg Hutter. *Ab initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods*. Cambridge University Press, 2009.
- [67] Radu Iftimie, Peter Minari, and Mark E. Tuckerman. *Ab initio* molecular dynamics: Concepts, recent developments, and future trends. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 102(19):6654–6659, 2005.
- [68] Joost Frenken and Bas Hendriksen. The Reactor-STM: A Real-Space Probe for Operando Nanocatalysis. *MRS Bulletin*, 32(12):1015–1021, December 2007.
- [69] M. Born and R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389(20):457–484, 1927.
- [70] Robert N. Barnett and Uzi Landman. Born-Oppenheimer molecular-dynamics simulations of finite systems: Structure and dynamics of (H₂O)₂. *Phys. Rev. B*, 48:2081–2097, Jul 1993.
- [71] Anders M. N. Niklasson. Extended Lagrangian Born–Oppenheimer molecular dynamics: from density functional theory to charge relaxation models. *Eur. Phys. J. B*, 94(8), August 2021.
- [72] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak. Molecular dynamics with coupling to an external bath. *J. Chem. Phys.*, 81(8):3684–3690, 10 1984.
- [73] Hans C. Andersen. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72(4):2384–2393, 02 1980.
- [74] Shuichi Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.*, 81(1):511–519, 07 1984.

- [75] William G. Hoover. Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, Mar 1985.
- [76] Giovanni Bussi, Davide Donadio, and Michele Parrinello. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 126(1):014101, 01 2007.
- [77] R. Car and M. Parrinello. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. *Phys. Rev. Lett.*, 55:2471–2474, Nov 1985.
- [78] John C. Tully. Molecular dynamics with electronic transitions. *J. Chem. Phys.*, 93(2):1061–1071, 07 1990.
- [79] Xiaosong Li, John C. Tully, H. Bernhard Schlegel, and Michael J. Frisch. Ab initio Ehrenfest dynamics. *J. Chem. Phys.*, 123(8):084106, 08 2005.
- [80] Ivano Tavernelli. Nonadiabatic Molecular Dynamics Simulations: Synergies between Theory and Experiments. *Accounts of Chemical Research*, 48(3):792–800, 2015. PMID: 25647401.
- [81] Basile F. E. Curchod and Todd J. Martínez. Ab Initio Nonadiabatic Quantum Molecular Dynamics. *Chemical Reviews*, 118(7):3305–3336, 2018. PMID: 29465231.
- [82] Lionel Lacombe and Neepa T. Maitra. Minimizing the Time-Dependent Density Functional Error in Ehrenfest Dynamics. *J. Phys. Chem. Lett.*, 12(35):8554–8559, August 2021.
- [83] Christian Frischkorn and Martin Wolf. Femtochemistry at Metal Surfaces: Nonadiabatic Reaction Dynamics. *Chemical Reviews*, 106(10):4207–4233, 2006. PMID: 17031984.
- [84] Zhibin Lin, Leonid V. Zhigilei, and Vittorio Celli. Electron-phonon coupling and electron heat capacity of metals under conditions of strong electron-phonon nonequilibrium. *Phys. Rev. B*, 77:075133, Feb 2008.
- [85] Robert Scholz, Steven Lindner, Ivor Lončarić, Jean Christophe Tremblay, J. I. Juaristi, M. Alducin, and Peter Saalfrank. Vibrational response and motion of carbon monoxide on Cu(100) driven by femtosecond laser pulses: Molecular dynamics with electronic friction. *Phys. Rev. B*, 100:245431, 12 2019.
- [86] P. Debye. Zur Theorie der spezifischen Wärmen. *Annalen der Physik*, 344(14):789–839, January 1912.
- [87] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. Wiley, 8 edition, 2004.
- [88] John A. Dean, editor. *Lange’s Handbook of Chemistry*. McGraw-Hill, New York, 14th edition, 1992.
- [89] John. Emsley. *The elements / written and compiled by John Emsley*. Clarendon Press, Oxford, 3rd ed. edition, 1998.
- [90] J. Hohlfeld, S.-S. Wellershoff, J. Güdde, U. Conrad, V. Jähnke, and E. Matthias. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals. *Chemical Physics*, 251(1):237–258, 2000.

- [91] Lean L Dasallas and Wilson O Garcia. Numerical simulation of femtosecond pulsed laser ablation of copper for oblique angle of incidence through two-temperature model. *Materials Research Express*, 5(1):016518, jan 2018.
- [92] M. Alducin, R. Díez Muiño, and J.I. Juaristi. Non-adiabatic effects in elementary reaction processes at metal surfaces. *Prog. Surf. Sci.*, 92(4):317–340, 2017.
- [93] Nick Gerrits, J. Iñaki Juaristi, and Jörg Meyer. Electronic friction coefficients from the atom-in-jellium model for $Z = 1 - -92$. *Phys. Rev. B*, 102:155130, Oct 2020.
- [94] Xuan Luo, Bin Jiang, J. Iñaki Juaristi, Maite Alducin, and Hua Guo. Electron-hole pair effects in methane dissociative chemisorption on Ni(111). *J. Chem. Phys.*, 145(4):044704, 2016.
- [95] Alfredo Serrano Jiménez, Alberto P. Sánchez Muzas, Yaolong Zhang, Juraj Ovčar, Bin Jiang, Ivor Lončarić, J. Iñaki Juaristi, and Maite Alducin. Photoinduced Desorption Dynamics of CO from Pd(111): A Neural Network Approach. *J. Chem. Theory Comput.*, 17(8):4648–4659, 2021. PMID: 34278798.
- [96] Ivor Lončarić, M. Alducin, P. Saalfrank, and J. I. Juaristi. Femtosecond-laser-driven molecular dynamics on surfaces: Photodesorption of molecular oxygen from Ag(110). *Phys. Rev. B*, 93:014301, Jan 2016.
- [97] Jörg Behler. Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials . *J. Chem. Phys.*, 134(7):074106, 02 2011.
- [98] Jörg Behler. First Principles Neural Network Potentials for Reactive Simulations of Large Molecular and Condensed Systems. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 56(42):12828–12840, 2017.
- [99] Albert P. Bartók, Risi Kondor, and Gábor Csányi. On representing chemical environments. *Phys. Rev. B*, 87:184115, May 2013.
- [100] Haoyan Huo and Matthias Rupp. Unified representation of molecules and crystals for machine learning. *Machine Learning: Science and Technology*, 3(4):045017, November 2022.
- [101] Lauri Himanen, Marc O.J. Jäger, Eiaki V. Morooka, Filippo Federici Canova, Yashasvi S. Ranawat, David Z. Gao, Patrick Rinke, and Adam S. Foster. DScript: Library of descriptors for machine learning in materials science. *Comput. Phys. Commun.*, 247:106949, 2020.
- [102] K. T. Schütt, H. E. Sauceda, P.-J. Kindermans, A. Tkatchenko, and K.-R. Müller. SchNet – A deep learning architecture for molecules and materials. *J. Chem. Phys.*, 148(24):241722, 03 2018.
- [103] Oliver T. Unke and Markus Meuwly. PhysNet: A Neural Network for Predicting Energies, Forces, Dipole Moments, and Partial Charges. *J. Chem. Theory Comput.*, 15(6):3678–3693, 2019. PMID: 31042390.
- [104] Yaolong Zhang, Junfan Xia, and Bin Jiang. REANN: A PyTorch-based end-to-end multi-functional deep neural network package for molecular, reactive, and periodic systems. *J. Chem. Phys.*, 156(11):114801, 03 2022.

- [105] Simon Batzner, Albert Musaelian, Lixin Sun, Mario Geiger, Jonathan P. Mailoa, Mordechai Kornbluth, Nicola Molinari, Tess E. Smidt, and Boris Kozinsky. E(3)-equivariant graph neural networks for data-efficient and accurate interatomic potentials. *Nat. Commun.*, 13(1), May 2022.
- [106] Lukas Hörmann, Wojciech G. Stark, and Reinhard J. Maurer. Machine Learning and Data-Driven Methods in Computational Surface and Interface Science, 2025.
- [107] Nongnuch Artrith and Alexander Urban. An implementation of artificial neural-network potentials for atomistic materials simulations: Performance for TiO₂. *Comput. Mater. Sci.*, 114:135–150, 2016.
- [108] Nongnuch Artrith, Alexander Urban, and Gerbrand Ceder. Efficient and accurate machine-learning interpolation of atomic energies in compositions with many species. *Phys. Rev. B*, 96:014112, Jul 2017.
- [109] Henry Eyring. The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.*, 3(2):107–115, February 1935.
- [110] M. G. Evans and M. Polanyi. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Transactions of the Faraday Society*, 31:875, 1935.
- [111] S. Glasstone, K. J. Laidler, and H. Eyring. *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, 1941.
- [112] Graeme Henkelman, Blas P. Uberuaga, and Hannes Jónsson. A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *J. Chem. Phys.*, 113(22):9901–9904, 12 2000.
- [113] Graeme Henkelman and Hannes Jónsson. Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *J. Chem. Phys.*, 113(22):9978–9985, 12 2000.
- [114] Weinan E, Weiqing Ren, and Eric Vanden-Eijnden. String method for the study of rare events. *Phys. Rev. B*, 66:052301, Aug 2002.
- [115] Graeme Henkelman and Hannes Jónsson. A dimer method for finding saddle points on high dimensional potential surfaces using only first derivatives. *J. Chem. Phys.*, 111(15):7010–7022, 10 1999.
- [116] Daniel T. Gillespie. Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions. *J. Phys. Chem.*, 81(25):2340–2361, 1977.
- [117] Graeme Henkelman and Hannes Jónsson. Long time scale kinetic Monte Carlo simulations without lattice approximation and predefined event table. *J. Chem. Phys.*, 115(21):9657–9666, 12 2001.
- [118] Arthur F. Voter. Introduction to the kinetic Monte Carlo method . In Kurt E. Sickafus, Eugene A. Kotomin, and Blas P. Uberuaga, editors, *Radiation Effects in Solids*, pages 1–23, Dordrecht, 2007. Springer Netherlands.

- [119] Mie Andersen, Chiara Panosetti, and Karsten Reuter. A Practical Guide to Surface Kinetic Monte Carlo Simulations. *Frontiers in Chemistry*, 7, April 2019.
- [120] David A. King. Thermal desorption from metal surfaces: A review. *Surf. Sci.*, 47(1):384–402, 1975. Proceedings of the Third Symposium on Surface Physics University of Utrecht, The Netherlands 26–28 June 1974.
- [121] John L. Falconer and James A. Schwarz and. Temperature-Programmed Desorption and Reaction: Applications to Supported Catalysts. *Catalysis Reviews*, 25(2):141–227, 1983.
- [122] P.A. Redhead. Thermal desorption of gases. *Vacuum*, 12(4):203–211, 1962.
- [123] K. Christmann, G. Ertl, and O. Schober. LEED intensities from clean and hydrogen covered Ni(100) and Pd(111) surfaces. *Surf. Sci.*, 40(1):61–70, 1973.
- [124] P. Auger. Sur les rayons β secondaires produits dans un gaz par des rayons X. *C.R.A.S.*, 177:169–171, 1923.
- [125] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 322(8):549–560, 1905.
- [126] H. Ibach. *Physics of Surfaces and Interfaces*. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- [127] P. Vishnu Kamath, D. D. Sarma, and C. N. R. Rao. Adsorption of carbon monoxide and oxygen on transition metal surfaces: A comparative study of the results from electron spectroscopy and theoretical calculations. *Proceedings / Indian Academy of Sciences*, 93(3):335–355, April 1984.
- [128] William G. Golden, David D. Saperstein, Mark W. Severson, and John Overend. Infrared reflection-absorption spectroscopy of surface species: a comparison of Fourier transform and dispersion methods. *J. Phys. Chem.*, 88(3):574–580, 1984.
- [129] Y.J. Chabal. Surface infrared spectroscopy. *Surf. Sci. Rep.*, 8(5):211–357, 1988.
- [130] H. Ibach. Electron energy loss spectroscopy: the vibration spectroscopy of surfaces. *Surf. Sci.*, 299–300:116–128, 1994.
- [131] Roy F. Willis. *Vibrational Spectroscopy of Adsorbates*. Springer Berlin Heidelberg, 1980.
- [132] H. Ibach and D.L. Mills. *Electron Energy Loss Spectroscopy and Surface Vibrations*. Elsevier, 1982.
- [133] Antonio Politano. On the fate of high-resolution electron energy loss spectroscopy (HREELS), a versatile probe to detect surface excitations: will the Phoenix rise again? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 23(46):26061–26069, 2021.
- [134] Prashant Shekhar, Marek Malac, Vaibhav Gaiind, Neda Dalili, Al Meldrum, and Zubin Jacob. Momentum-Resolved Electron Energy Loss Spectroscopy for Mapping the Photonic Density of States. *ACS Photonics*, 4(4):1009–1014, 2017.

- [135] Joachim Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Berlin Heidelberg, 1992.
- [136] Erwin W. Müller. Das Feldionenmikroskop. *Zeitschrift für Physik*, 131(1):136–142, March 1951.
- [137] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and E. Weibel. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57–61, Jul 1982.
- [138] J. Bardeen. Tunnelling from a Many-Particle Point of View. *Phys. Rev. Lett.*, 6:57–59, Jan 1961.
- [139] J. Tersoff and D. R. Hamann. Theory of the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. B*, 31:805–813, Jan 1985.
- [140] G. Binnig, C. F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930–933, Mar 1986.
- [141] R. Butz and H. Wagner. Surface diffusion of Pd and Au on W single crystal planes: II. Anisotropy of Pd surface diffusion due to the influence of substrate structure. *Surf. Sci.*, 87(1):85–100, 1979.
- [142] Søren Dahl, Áshildur Logadóttir, R. C. Egeberg, Jane Hvolbæk Larsen, Ib Chorkendorff, Eric Törnqvist, and Jens K. Nørskov. Role of Steps in N₂ Activation on Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.*, 83:1814–1817, 1999.
- [143] K. Svensson, L. Bengtsson, J. Bellman, M. Hassel, M. Persson, and S. Andersson. Two-Dimensional Quantum Rotation of Adsorbed H₂. *Phys. Rev. Lett.*, 83:124–127, Jul 1999.
- [144] L. Savio, L. Vattuone, and M. Rocca. Role of Steps and of Terrace Width in Gas-Surface Interaction: O₂/Ag(410). *Phys. Rev. Lett.*, 87:276101, Dec 2001.
- [145] Manuel J. Kolb, Anna L. Garden, Cansin Badan, José A. Garrido Torres, Egill Skúlason, Ludo B. F. Juurlink, Hannes Jónsson, and Marc T. M. Koper. Elucidation of temperature-programmed desorption of high-coverage hydrogen on Pt(211), Pt(221), Pt(533) and Pt(553) based on density functional theory calculations. *PCCP*, 21(31):17142–17151, 2019.
- [146] T. Vehviläinen, P. Salo, T. Ala-Nissila, and S. C. Ying. Electronic properties of H on vicinal Pt surfaces: First-principles study. *Phys. Rev. B*, 80(3), July 2009.
- [147] R.A. Olsen, D.A. McCormack, and E.J. Baerends. How molecular trapping enhances the reactivity of rough surfaces. *Surf. Sci.*, 571(1–3):L325–L330, November 2004.
- [148] Qiquan Luo, Tao Wang, Matthias Beller, and Haijun Jiao. Hydrogen generation from formic acid decomposition on Ni(211), Pd(211) and Pt(211). *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 379:169–177, November 2013.
- [149] Tetsuya Koido, Ko Tomarikawa, Shigeru Yonemura, and Takashi Tokumasu. Molecular dynamics study of the effects of translational energy and incident angle on dissociation probability of hydrogen/deuterium molecules on Pt(111). *J. Appl. Phys.*, 110(2):024301, July 2011.

- [150] Jeffery Ludwig, Dionisios G. Vlachos, Adri C. T. van Duin, and William A. Goddard III. Dynamics of the Dissociation of Hydrogen on Stepped Platinum Surfaces Using the ReaxFF Reactive Force Field. *J. Phys. Chem. B*, 110(9):4274–4282, 2006.
- [151] D. Cao, G.-Q. Lu, A. Wieckowski, S. A. Wasileski, and M. Neurock. Mechanisms of Methanol Decomposition on Platinum: a combined experimental and ab initio approach. *J. Phys. Chem. B*, 109(23):11622–11633, May 2005.
- [152] Peter Ferrin, Shampa Kandoi, Anand Udaykumar Nilekar, and Manos Mavrikakis. Hydrogen adsorption, absorption and diffusion on and in transition metal surfaces: A DFT study. *Surf. Sci.*, 606(7-8):679–689, April 2012.
- [153] Joanne Fearon and Graeme W. Watson. Hydrogen adsorption and diffusion on Pt {111} and PtSn {111}. *J. Mater. Chem.*, 16(20):1989, 2006.
- [154] Elham Nour Ghassemi, Egidius W. F. Smeets, Mark F. Somers, Geert-Jan Kroes, Irene M. N. Groot, Ludo B. F. Juurlink, and Gernot Fuchs. Transferability of the Specific Reaction Parameter Density Functional for $\text{H}_2 + \text{Pt}(111)$ to $\text{H}_2 + \text{Pt}(211)$. *J. Phys. Chem. C*, 123(5):2973–2986, 2019.
- [155] C. Díaz, E. Pijper, R. A. Olsen, H. F. Busnengo, D. J. Auerbach, and G. J. Kroes. Chemically Accurate Simulation of a Prototypical Surface Reaction: H_2 Dissociation on $\text{Cu}(111)$. *Science*, 326(5954):832–834, 2009.
- [156] L. Vattuone, L. Savio, and M. Rocca. Influence of Defects on Adsorption—Model Studies With Stepped Surfaces. In Klaus Wandelt, editor, *Encyclopedia of Interfacial Chemistry*, pages 138–165. Elsevier, Oxford, 2018.
- [157] Can Doğan Vurdu. The Adsorption and Diffusion Manners of Hydrogen Atoms on Pt (100), Pt (110), and Pt (111) Surfaces. *Adv. Condens. Matter Phys.*, 2018:1–10, September 2018.
- [158] Sabine V. Auras, Richard Lent, Dima Bashlakov, Jessika M. Piñeiros Bastidas, Tycho Roorda, Rick Spierenburg, and Ludo B. F. Juurlink. Scaling Platinum-Catalyzed Hydrogen Dissociation on Corrugated Surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 59(47):20973–20979, September 2020.
- [159] Manuel J. Kolb, Federico Calle-Vallejo, Ludo B. F. Juurlink, and Marc T. M. Koper. Density functional theory study of adsorption of H_2O , H, O, and OH on stepped platinum surfaces. *J. Chem. Phys.*, 140(13):134708, 2014.
- [160] Takashi Tokumasu and Daigo Ito. The dynamic effects on dissociation probability of H_2 –Pt(111) system by embedded atom method. *J. Appl. Phys.*, 109(6):063509, 2011.
- [161] R. A. Olsen, D. A. McCormack, M. Luppi, and E. J. Baerends. Six-dimensional quantum dynamics of H_2 dissociative adsorption on the Pt(211) stepped surface. *J. Chem. Phys.*, 128(19):194715, May 2008.
- [162] Marcello Luppi, Drew A. McCormack, Roar A. Olsen, and Evert Jan Baerends. Rotational effects in the dissociative adsorption of H_2 on the Pt(211) stepped surface. *J. Chem. Phys.*, 123(16):164702, October 2005.

- [163] M. Mašín, I. Vattulainen, T. Ala-Nissila, and Z. Chvoj. Nonequilibrium effects in diffusion of interacting particles on vicinal surfaces. *J. Chem. Phys.*, 122(21):214728, June 2005.
- [164] Drew A. McCormack, Roar A. Olsen, and Evert Jan Baerends. Mechanisms of H₂ dissociative adsorption on the Pt(211) stepped surface. *J. Chem. Phys.*, 122(19):194708, May 2005.
- [165] A. Gutiérrez-González, M. Torio, H. Busnengo, and R. Beck. Site Selective Detection of Methane Dissociation on Stepped Pt Surfaces. *Top. Catal.*, 62:859–873, 04 2019.
- [166] María Eugenia Torio and Heriberto Fabio Busnengo. Site-Specific Product Selectivity of Stepped Pt Surfaces for Methane Dehydrogenation. *J. Phys. Chem. C*, 124(36):19649–19654, 2020.
- [167] Harmina Vejjayan, Ana Gutiérrez-González, María E. Torio, H. Fabio Busnengo, and Rainer D. Beck. Methylidyne Adsorption on Pt(211) Probed by Reflection Absorption Infrared Spectroscopy (RAIRS). *J. Phys. Chem. C*, 126(49):20886–20891, 2022.
- [168] R. A. Olsen, S. C. Badescu, S. C. Ying, and E. J. Baerends. Adsorption and diffusion on a stepped surface: Atomic hydrogen on Pt(211). *J. Chem. Phys.*, 120(24):11852–11863, 2004.
- [169] E.G. Seebauer and L.D. Schmidt. Surface diffusion of hydrogen on Pt(111): laser-induced thermal desorption studies. *Chem. Phys. Lett.*, 123(1–2):129–133, January 1986.
- [170] Jörg Behler. Perspective: Machine learning potentials for atomistic simulations. *J. Chem. Phys.*, 145(17):170901, 2016.
- [171] Federico J. Gonzalez, Oihana Galparsoro, Maximiliano Ramos, and H. Fabio Busnengo. Diffusion dynamics of Atomic H on Pt(211) from Molecular Dynamics and kinetic Monte Carlo simulations. *Work in progres*, 2025.
- [172] G. Kresse and J. Hafner. *Ab initio* molecular dynamics for liquid metals. *Phys. Rev. B*, 47:558–561, Jan 1993.
- [173] G. Kresse and J. Hafner. Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251–14269, May 1994.
- [174] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of Ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mater. Sci.*, 6(1):15 – 50, 1996.
- [175] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficient Iterative Schemes for Ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, Oct 1996.

- [176] Matthias Ernzerhof and Gustavo E. Scuseria. Assessment of the Perdew–Burke–Ernzerhof exchange–correlation functional. *J. Chem. Phys.*, 110(11):5029–5036, 1999.
- [177] H. Jónsson, G. Mills, and K. W. Jacobsen. *Nudged elastic band method for finding minimum energy paths of transitions. In Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations, edited by B. J. Berne and G. Ciccotti and D. F. Coker*. World Scientific, Singapore, 1998.
- [178] Søren Smidstrup, Andreas Pedersen, Kurt Stokbro, and Hannes Jónsson. Improved initial guess for minimum energy path calculations. *J. Chem. Phys.*, 140(21):214106, 06 2014.
- [179] Esben L. Kolsbjerg, Michael N. Groves, and Bjørk Hammer. An automated nudged elastic band method. *J. Chem. Phys.*, 145(9):094107, 09 2016.
- [180] Stela Makri, Christoph Ortner, and James R. Kermode. A preconditioning scheme for minimum energy path finding methods. *J. Chem. Phys.*, 150(9):094109, 03 2019.
- [181] Andreas Heyden, Alexis T. Bell, and Frerich J. Keil. Efficient methods for finding transition states in chemical reactions: Comparison of improved dimer method and partitioned rational function optimization method. *J. Chem. Phys.*, 123(22), December 2005.
- [182] Michael S. Chen, Tobias Morawietz, Hideki Mori, Thomas E. Markland, and Nongnuch Artrith. AENET–LAMMPS and AENET–TINKER: Interfaces for accurate and efficient molecular dynamics simulations with machine learning potentials. *J. Chem. Phys.*, 155(7):074801, 08 2021.
- [183] April M Miksch, Tobias Morawietz, Johannes Kästner, Alexander Urban, and Nongnuch Artrith. Strategies for the construction of machine-learning potentials for accurate and efficient atomic-scale simulations. *Mach. Learn.: Sci. Technol.*, 2(3):031001, July 2021.
- [184] Burr Settles. Active learning literature survey. Computer Sciences Technical Report 1648, University of Wisconsin–Madison, 2009.
- [185] S. R. Bahn and K. W. Jacobsen. An object-oriented scripting interface to a legacy electronic structure code. *Comput. Sci. Eng.*, 4(3):56–66, MAY-JUN 2002.
- [186] Ask Hjorth Larsen, Jens Jørgen Mortensen, Jakob Blomqvist, Ivano E Castelli, Rune Christensen, Marcin Dułak, Jesper Friis, Michael N Groves, Bjørk Hammer, Cory Hargus, Eric D Hermes, Paul C Jennings, Peter Bjerre Jensen, James Kermode, John R Kitchin, Esben Leonhard Kolsbjerg, Joseph Kubal, Kristen Kaasbjerg, Steen Lysgaard, Jón Bergmann Maronsson, Tristan Maxson, Thomas Olsen, Lars Pastewka, Andrew Peterson, Carsten Rostgaard, Jakob Schiøtz, Ole Schütt, Mikkel Strange, Kristian S Thygesen, Tejs Vegge, Lasse Vilhelmsen, Michael Walter, Zhenhua Zeng, and Karsten W Jacobsen. The atomic simulation environment—a Python library for working with atoms. *J. Condens. Matter Phys.*, 29(27):273002, 2017.

- [187] Alejandro Rivero Santamaría, Maximiliano Ramos, Maite Alducin, Heriberto Fabio Busnengo, Ricardo Díez Muíño, and J. Iñaki Juaristi. High-Dimensional Atomistic Neural Network Potential to Study the Alignment-Resolved O₂ Scattering from Highly Oriented Pyrolytic Graphite. *J. Phys. Chem. A.*, 125(12):2588–2600, 2021.
- [188] P. Schofield. Computer simulation studies of the liquid state. *Comput. Phys. Commun.*, 5(1):17–23, 1973.
- [189] David Beeman. Some Multistep Methods for Use in Molecular Dynamics Calculations. *J. Comput. Phys.*, 20:130–139, 1976.
- [190] M. von Smoluchowski. Zur kinetischen Theorie der Brownschen Molekularbewegung und der Suspensionen. *Ann. Phys. (Leipzig)*, 326(14):756–780, 1906.
- [191] T. Ala-Nissila, R. Ferrando, and S. C. Ying. Collective and single particle diffusion on surfaces. *Adv. Phys.*, 51(3):949–1078, 2002.
- [192] Grazyna Antczak and Gert Ehrlich. *Surface Diffusion: Metals, Metal Atoms, and Clusters*. Cambridge University Press, 2010.
- [193] J. V. Barth. Transport of adsorbates at metal surfaces: from thermal migration to hot precursors. *Surf. Sci. Rep.*, 40(3):75–149, 2000.
- [194] R Gomer. Diffusion of adsorbates on metal surfaces. *Rep. Prog. Phys.*, 53(7):917–1002, jul 1990.
- [195] Saman Alavi. *Molecular Simulations: Fundamentals and Practice*. Wiley-VHC, 06 2020.
- [196] Jing-Dong Bao. Generalization of the Kubo relation for confined motion and ergodicity breakdown. *Phys. Rev. E*, 101:062131, Jun 2020.
- [197] K. D. Dobbs and D. J. Doren. Dynamics of molecular surface diffusion: Origins and consequences of long jumps. *J. Chem. Phys.*, 97(5):3722–3735, September 1992.
- [198] G. H. Vineyard. Frequency factors and isotope effects in solid state rate processes. *J. Phys. Chem. Solids.*, 3(1-2):121–127, 1957.
- [199] M. M. Maslov, L. A. Openov, and A. I. Podlivaev. On the vineyard formula for the pre-exponential factor in the Arrhenius law. *Physics of the Solid State*, 56(6):1239–1244, June 2014.
- [200] Michail Stamatakis and Dionisios G. Vlachos. A graph-theoretical kinetic Monte Carlo framework for on-lattice chemical kinetics. *J. Chem. Phys.*, 134(21):214115, 06 2011.
- [201] Jens Nielsen, Mayeul d’Avezac, James Hetherington, and Michail Stamatakis. Parallel kinetic Monte Carlo simulation framework incorporating accurate models of adsorbate lateral interactions. *J. Chem. Phys.*, 139(22):224706, 12 2013.
- [202] Srikanth Ravipati, Giannis D. Savva, Ilektra-Athanasia Christidi, Roland Guichard, Jens Nielsen, Romain Réocreux, and Michail Stamatakis. Coupling the time-warp algorithm with the graph-theoretical kinetic Monte Carlo framework for distributed simulations of heterogeneous catalysts. *Comput. Phys. Commun.*, 270:108148, 2022.

- [203] Raz L. Benson, Sai Sharath Yadavalli, and Michail Stamatakis. Speeding up the Detection of Adsorbate Lateral Interactions in Graph-Theoretical Kinetic Monte Carlo Simulations. *J. Phys. Chem. A*, 127(48):10307–10319, 2023. PMID: 37988475.
- [204] Giacomo M. Lari, Ewa Nowicka, David J. Morgan, Simon A. Kondrat, and Graham J. Hutchings. The use of carbon monoxide as a probe molecule in spectroscopic studies for determination of exposed gold sites on TiO₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17:23236–23244, 2015.
- [205] Charuni M. Gunathunge, Jingyi Li, Xiang Li, and Matthias M. Waegle. Surface-Adsorbed CO as an Infrared Probe of Electrocatalytic Interfaces. *ACS Catalysis*, 10(20):11700–11711, 2020.
- [206] Anna Winiwarter, Michael J. Boyd, Soren B. Scott, Drew C. Higgins, Brian Seger, Ib Chorkendorff, and Thomas F. Jaramillo. CO as a Probe Molecule to Study Surface Adsorbates during Electrochemical Oxidation of Propene. *ChemElectroChem*, 8(1):250–256, 2021.
- [207] Peter J. Feibelman, B. Hammer, J. K. Nørskov, F. Wagner, M. Scheffler, R. Stumpf, R. Watwe, and J. Dumesic. The CO/Pt(111) Puzzle. *J. Phys. Chem. B.*, 105(18):4018–4025, 2001.
- [208] B. Hammer, L. B. Hansen, and J. K. Nørskov. Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Phys. Rev. B*, 59:7413–7421, 1999.
- [209] L. Schimka, J. Harl, A. Stroppa, A. Grüneis, M. Marsman, F. Mittendorfer, and G. Kresse. Accurate surface and adsorption energies from many-body perturbation theory. *Nature Materials*, 9(9):741–744, July 2010.
- [210] Patanachai Janthon, Francesc Viñes, Jakkapan Sirijaraensre, Jumras Limtrakul, and Francesc Illas. Adding Pieces to the CO/Pt(111) Puzzle: The Role of Dispersion. *J. Phys. Chem. C*, 121(7):3970–3977, 2017.
- [211] Pranav R. Shirhatti, Igor Rahinov, Kai Golibrzuch, Jörn Werdecker, Jan Geweke, Jan Altschäffel, Sumit Kumar, Daniel J. Auerbach, Christof Bartel, and Alec M. Wodtke. Observation of the adsorption and desorption of vibrationally excited molecules on a metal surface. *Nat. Chem.*, 10:592–598, 2018.
- [212] Ivor Lončarić, M. Alducin, J. I. Juaristi, and D. Novko. CO Stretch Vibration Lives Long on Au(111). *J. Phys. Chem. Lett.*, 10(5):1043–1047, 2019. PMID: 30776894.
- [213] Meng Huang, Xueyao Zhou, Yaolong Zhang, Linsen Zhou, Maite Alducin, Bin Jiang, and Hua Guo. Adiabatic and nonadiabatic energy dissipation during scattering of vibrationally excited CO from Au(111). *Phys. Rev. B*, 100:201407, Nov 2019.
- [214] Dmitriy Borodin, Igor Rahinov, Pranav R. Shirhatti, Meng Huang, Alexander Kandratsenka, Daniel J. Auerbach, Tianli Zhong, Hua Guo, Dirk Schwarzer, Theofanis N. Kitsopoulos, and Alec M. Wodtke. Following the microscopic pathway to adsorption through chemisorption and physisorption wells. *Science*, 369(6510):1461–1465, 2020.

- [215] Axel Groß. *Theoretical Surface Science* . Springer, New York, 2009.
- [216] Matteo Bonfanti and Rocco Martinazzo. Classical and quantum dynamics at surfaces: Basic concepts from simple models. *Int. J. Quantum Chem.*, 116(21):1575–1602, 2016.
- [217] Ivor Lončarić, Gernot Fuchs, J. I. Juaristi, and Peter Saalfrank. Strong Anisotropic Interaction Controls Unusual Sticking and Scattering of CO at Ru(0001). *Phys. Rev. Lett.*, 119:146101, Oct 2017.
- [218] Giulia N. Seminara, Iván F. Peludhero, Wei Dong, Alejandra E. Martínez, and H. Fabio Busnengo. Molecular Dynamics Study of Molecular and Dissociative Adsorption Using System-Specific Force Fields Based on Ab Initio Calculations: CO/Cu(110) and CH₄/Pt(110). *Top. Catal.*, 62(12):1044 – 1052, 2019.
- [219] James T. Kindt and John C. Tully. Dynamical corrugation: simulations of the sticking of CO on Cu(100) . *Surf. Sci.*, 477(2-3):149–162, 2001.
- [220] John P. Perdew and Yue Wang. Accurate and Simple Analytic Representation of the Electron-Gas Correlation Energy. *Phys. Rev. B*, 45:13244–13249, Jun 1992.
- [221] S. Kneitz, J. Gemeinhardt, H. Koschel, G. Held, and H.-P. Steinrück. Energy and temperature dependent sticking coefficients of CO on ultrathin copper layers on Ru(001). *Surf. Sci.*, 433-435:27–31, 1999.
- [222] S. Kneitz, J. Gemeinhardt, and H.-P. Steinrück. A molecular beam study of the adsorption dynamics of CO on Ru(0001), Cu(111) and a pseudomorphic Cu monolayer on Ru(0001). *Surf. Sci.*, 440(3):307–320, 1999.
- [223] C. Harendt, J. Goschnick, and W. Hirschwald. The interaction of Co with copper (110) studied by TDS and LEED . *Surf. Sci.*, 152-153:453 – 462, 1985.
- [224] Xiufang Ma, Alexander Genest, Leonardo Spanu, and Notker Rösch. Structures and vibrational frequencies of CO adsorbed on transition metals from calculations using the vdW-DF2 functional. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1069:147–154, 2015.
- [225] K Horn, M Hussain, and J Pritchard. The adsorption of CO on Cu(110). *Surf. Sci.*, 63:244–253, 1977.
- [226] M. Christiansen, E.V. Thomsen, and J. Onsgaard. Coadsorption of K and CO on Cu(110). *Surf. Sci.*, 261(1):179–190, 1992.
- [227] Joachim Ahner, Dan Mocuta, R. D. Ramsier, and John T. Yates. Adsorbate–adsorbate repulsions—the coverage dependence of the adsorption structure of CO on Cu(110) as studied by electron-stimulated desorption ion angular distribution. *J. Chem. Phys.*, 105(15):6553–6559, 1996.
- [228] Marcus Doering, Jörg Buisset, Hans-Peter Rust, Beat G. Briner, and Alexander M. Bradshaw. Adsorption site determination with scanning tunnelling microscopy . *Faraday Discuss.*, 105:163–175, 1996.

- [229] April M. Cooper, Johannes Kästner, Alexander Urban, and Nongnuch Artrith. Efficient training of ANN potentials by including atomic forces via Taylor expansion and application to water and a transition-metal oxide. *npj Computational Materials*, 6, 2020.
- [230] G Kresse and J Hafner. Norm-conserving and ultrasoft pseudopotentials for first-row and transition elements. *J. Phys.: Condens. Matt.*, 6(40):8245–8257, October 1994.
- [231] M. Methfessel and A. T. Paxton. High-Precision Sampling for Brillouin-Zone Integration in Metals. *Phys. Rev. B*, 40:3616–3621, Aug 1989.
- [232] D.R. Lide. *CRC Handbook of Chemistry Physics, 79th ed.* . CRC Press, Boca Raton, Ohio, 1998.
- [233] Richard H. Byrd, Peihuang Lu, Jorge Nocedal, and Ciyu Zhu. A Limited Memory Algorithm for Bound Constrained Optimization. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 16(5):1190–1208, 1995.
- [234] Fabian L Thiemann, Niamh O’Neill, Venkat Kapil, Angelos Michaelides, and Christoph Schran. Introduction to machine learning potentials for atomistic simulations. *J. Phys. Condens. Matter.*, 37(7):073002, December 2024.
- [235] Amir Omranpour, Jan Elsner, K. Nikolas Lausch, and Jörg Behler. Machine Learning Potentials for Heterogeneous Catalysis. *ACS Catalysis*, 15(3):1616–1634, 2025.
- [236] Xiang Fu, Zhenghao Wu, Wujie Wang, Tian Xie, Sinan Keten, Rafael Gomez-Bombarelli, and Tommi Jaakkola. Forces are not Enough: Benchmark and Critical Evaluation for Machine Learning Force Fields with Molecular Simulations, 2023.
- [237] Yunsheng Liu, Xingfeng He, and Yifei Mo. Discrepancies and error evaluation metrics for machine learning interatomic potentials. *npj Computational Materials*, 9(1), September 2023.
- [238] Joe D. Morrow, John L. A. Gardner, and Volker L. Deringer. How to validate machine-learned interatomic potentials. *J. Chem. Phys.*, 158(12), March 2023.
- [239] M. Morin, N. J. Levinos, and A. L. Harris. Vibrational energy transfer of CO/Cu(100): Nonadiabatic vibration/electron coupling . *J. Chem. Phys.*, 96(5):3950–3956, 03 1992.
- [240] C. J. Hirschmugl, Y. J. Chabal, F. M. Hoffmann, and G. P. Williams. Low-frequency dynamics of CO/Cu breakdown of Born–Oppenheimer approximation . *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 12(4):2229–2234, 07 1994.
- [241] Joachim Ahner, Dan Mocuta, R. D. Ramsier, and John T. Yates. Measurement of Anisotropy in the Lateral Momentum of a Vibrating Adsorbed Molecule: CO/Cu(110). *Phys. Rev. Lett.*, 79:1889–1892, Sep 1997.

- [242] J. Braun, J. Weckesser, J. Ahner, D. Mocuta, Jr. Yates, J. T., and Ch. Wöll. The frustrated translational mode of CO on Cu(110): Azimuthal anisotropy studied by helium atom scattering—A comparison with time-of-flight electron stimulated desorption of ion angular distribution measurements . *J. Chem. Phys.*, 108(13):5161–5164, 04 1998.
- [243] Andrew P Graham. The low energy dynamics of adsorbates on metal surfaces investigated with helium atom scattering. *Surf. Sci. Rep.*, 49(4):115–168, 2003.
- [244] Norio Okabayashi, Thomas Frederiksen, Alexander Liebig, and Franz J. Giessibl. Energy dissipation of a carbon monoxide molecule manipulated using a metallic tip on copper surfaces. *Phys. Rev. B*, 108:165401, Oct 2023.
- [245] Norio Okabayashi, Thomas Frederiksen, Alexander Liebig, and Franz J. Giessibl. Dynamic Friction Unraveled by Observing an Unexpected Intermediate State in Controlled Molecular Manipulation. *Phys. Rev. Lett.*, 131:148001, Oct 2023.
- [246] Martin Head-Gordon and John C. Tully. Molecular-orbital calculations of the lifetimes of the vibrational modes of CO on Cu(100). *Phys. Rev. B*, 46:1853–1856, Jul 1992.
- [247] George E. Ewing. Infrared Spectra of Liquid and Solid Carbon Monoxide. *J. Chem. Phys.*, 37:2250–2256, 11 1962.
- [248] A. D. May, J. C. Stryland, and G. Varghese. Collisional narrowing of the vibrational Raman band of nitrogen and carbon monoxide. *Can. J. Phys.*, 48(19):2331–2335, 1970.
- [249] A. Lozano, X.J. Shen, R. Moiraghi, W. Dong, and H.F. Busnengo. Cutting a chemical bond with demon’s scissors: Mode- and bond-selective reactivity of methane on metal surfaces . *Surf. Sci.*, 640:25 – 35, 2015. Reactivity Concepts at Surfaces: Coupling Theory with Experiment.
- [250] Raquel Moiraghi, Ariel Lozano, Eric Peterson, Arthur Utz, Wei Dong, and H. Fabio Busnengo. Nonthermalized Precursor-Mediated Dissociative Chemisorption at High Catalysis Temperatures. *J. Phys. Chem. Lett.*, 11(6):2211–2218, 2020.
- [251] X. J. Shen, A. Lozano, W. Dong, H. F. Busnengo, and X. H. Yan. Towards Bond Selective Chemistry from First Principles: Methane on Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 112:046101, Jan 2014.
- [252] I. F. Peludhero, A. Gutiérrez-González, W. Dong, R. D. Beck, and H. F. Busnengo. Dissociative Sticking Probability of Methane on Pt(110)-(2×1). *J. Phys. Chem. C.*, 125(22):11904–11915, 2021.
- [253] Loup Verlet. Computer ”Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.*, 159:98–103, Jul 1967.
- [254] Loup Verlet. Computer ”Experiments” on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions. *Phys. Rev.*, 165:201–214, Jan 1968.
- [255] Thomas D. Sewell and Donald L. Thompson. Classical Trajectory Methods for Polyatomic Molecules. *Int. J. Mod. Phys. B*, 11(09):1067–1112, 1997.

- [256] Ce Hu, Qidong Lin, Hua Guo, and Bin Jiang. Influence of supercell size on Gas-Surface Scattering: A case study of CO scattering from Au(111). *Chem. Phys.*, 554:111423, 2022.
- [257] B. G. Briner, M. Doering, H.-P. Rust, and A. M. Bradshaw. Microscopic Molecular Diffusion Enhanced by Adsorbate Interactions. *Science*, 278(5336):257–260, 1997.
- [258] José A. Garrido-Torres, Kirsten L. Finley, Herbert A. Früchtl, Paul B. Webb, and Renald Schaub. Strong Substrate Mediation of Attractive Lateral Interactions of CO on Cu(110). *Langmuir*, 35(3):608–614, 2019.
- [259] M. Blanco-Rey, J. I. Juaristi, R. Díez Muiño, H. F. Busnengo, G. J. Kroes, and M. Alducin. Electronic Friction Dominates Hydrogen Hot-Atom Relaxation on Pd(100). *Phys. Rev. Lett.*, 112:103203, Mar 2014.
- [260] L. Vattuone, C. Boragno, M. Pupo, P. Restelli, M. Rocca, and U. Valbusa. Azimuthal dependence of sticking probability of O₂ on Ag(110). *Phys. Rev. Lett.*, 72:510–513, Jan 1994.
- [261] James T. Kindt, John C. Tully, Martin Head-Gordon, and Maria A. Gomez. Electron-hole pair contributions to scattering, sticking, and surface diffusion: CO on Cu(100) . *J. Chem. Phys.*, 109(9):3629–3636, 09 1998.
- [262] Siyuan Fang and Yun Hang Hu. Thermo-photo catalysis: a whole greater than the sum of its parts . *Chem. Soc. Rev.*, 51:3609–3647, 2022.
- [263] Peter Saalfrank. Quantum Dynamical Approach to Ultrafast Molecular Desorption from Surfaces. *Chemical Reviews*, 106(10):4116–4159, 2006. PMID: 17031982.
- [264] J. A. Prybyla, T. F. Heinz, J. A. Misewich, M. M. T. Loy, and J. H. Glowia. Desorption induced by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. Lett.*, 64:1537–1540, Mar 1990.
- [265] F. Budde, T. F. Heinz, M. M. T. Loy, J. A. Misewich, F. de Rougemont, and H. Zacharias. Femtosecond time-resolved measurement of desorption. *Phys. Rev. Lett.*, 66:3024–3027, Jun 1991.
- [266] D. G. Busch, Shiwu Gao, R. A. Pelak, M. F. Booth, and W. Ho. Femtosecond Desorption Dynamics Probed by Time-Resolved Velocity Measurements. *Phys. Rev. Lett.*, 75:673–676, Jul 1995.
- [267] Paul Szymanski, Alex L. Harris, and III Camillone, Nicholas. Adsorption-state-dependent subpicosecond photoinduced desorption dynamics. *J. Chem. Phys.*, 126(21):214709, 06 2007.
- [268] D. N. Denzler, C. Frischkorn, C. Hess, M. Wolf, and G. Ertl. Electronic Excitation and Dynamic Promotion of a Surface Reaction. *Phys. Rev. Lett.*, 91:226102, Nov 2003.
- [269] A. C. Luntz, M. Persson, S. Wagner, C. Frischkorn, and M. Wolf. Femtosecond laser induced associative desorption of H₂ from Ru(0001): Comparison of “first principles” theory with experiment . *J. Chem. Phys.*, 124(24):244702, 06 2006.

- [270] Tijo Vazhappilly, Tillmann Klamroth, Peter Saalfrank, and Rigoberto Hernandez. Femtosecond-Laser Desorption of H₂ (D₂) from Ru(0001): Quantum and Classical Approaches. *J. Phys. Chem. C*, 113(18):7790–7801, 2009.
- [271] Gernot Füchsel, Tillmann Klamroth, Jean Christophe Tremblay, and Peter Saalfrank. Stochastic Approach to Laser-Induced Ultrafast Dynamics: The Desorption of H₂/D₂ from Ru(0001). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 12:14082–14094, 2010.
- [272] G. Fuchsel, T. Klamroth, S. Monturet, and P. Saalfrank. Dissipative dynamics within the electronic friction approach: the femtosecond laser desorption of H₂/D₂ from Ru(0001). *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 13:8659, 2011.
- [273] J. I. Juaristi, M. Alducin, and P. Saalfrank. Femtosecond laser induced desorption of H₂, D₂, and HD from Ru(0001): Dynamical promotion and suppression studied with ab initio molecular dynamics with electronic friction. *Phys. Rev. B*, 95:125439, Mar 2017.
- [274] Steven Lindner, Ivor Lončarić, Lovro Vrček, Maite Alducin, J. Iñaki Juaristi, and Peter Saalfrank. Femtosecond Laser-Induced Desorption of Hydrogen Molecules from Ru(0001): A Systematic Study Based on Machine-Learned Potentials. *J. Phys. Chem. C*, 127(30):14756–14764, 2023.
- [275] Paul Szymanski, Alex L. Harris, and Nicholas Camillone. Temperature-Dependent Femtosecond Photoinduced Desorption in CO/Pd(111). *J. Phys. Chem. A*, 111(49):12524–12533, 2007. PMID: 17975899.
- [276] Sung-Young Hong, Pan Xu, Nina R. Camillone, Michael G. White, and Nicholas Camillone. Adlayer Structure Dependent Ultrafast Desorption Dynamics in Carbon Monoxide Adsorbed on Pd (111). *J. Chem. Phys.*, 145(1):014704, 2016.
- [277] Pan Xu, Shizhong Liu, Sung-Young Hong, Ping Liu, Michael G. White, and Nicholas Camillone. Periodic domain boundary ordering in a dense molecular adlayer: Sub-saturation carbon monoxide on Pd(111). *Surf. Sci.*, 658:46–54, 2017.
- [278] Maite Alducin, Nicholas Camillone, Sung-Young Hong, and J. Iñaki Juaristi. Electrons and Phonons Cooperate in the Laser-Induced Desorption of CO from Pd(111). *Phys. Rev. Lett.*, 123:246802, Dec 2019.
- [279] Alberto S. Muzas, Alfredo Serrano Jiménez, Yaolong Zhang, Bin Jiang, J. Iñaki Juaristi, and Maite Alducin. Multicoverage Study of Femtosecond Laser-Induced Desorption of CO from Pd(111). *J. Phys. Chem. Lett.*, 15(9):2587–2594, 2024. PMID: 38416783.
- [280] S. Funk, M. Bonn, D. N. Denzler, Ch. Hess, M. Wolf, and G. Ertl. Desorption of CO from Ru(001) induced by near-infrared femtosecond laser pulses. *J. Chem. Phys.*, 112(22):9888–9897, 06 2000.
- [281] J. Gladh, T. Hansson, and H. Öström. Electron- and phonon-coupling in femtosecond laser-induced desorption of CO from Ru(0001). *Surf. Sci.*, 615:65–71, 2013.

- [282] M. Dell’Angela, T. Anniyev, M. Beye, R. Coffee, A. Föhlisch, J. Gladh, T. Katayama, S. Kaya, O. Krupin, J. LaRue, A. Møgelhøj, D. Nordlund, J. K. Nørskov, H. Öberg, H. Ogasawara, H. Öström, L. G. M. Pettersson, W. F. Schlotter, J. A. Sellberg, F. Sorgenfrei, J. J. Turner, M. Wolf, W. Wurth, and A. Nilsson. Real-Time Observation of Surface Bond Breaking with an X-ray Laser. *Science*, 339(6125):1302–1305, 2013.
- [283] M. Bonn, S. Funk, Ch. Hess, D. N. Denzler, C. Stampfl, M. Scheffler, M. Wolf, and G. Ertl. Phonon- Versus Electron-Mediated Desorption and Oxidation of CO on Ru(0001). *Science*, 285(5430):1042–1045, 1999.
- [284] H. Öberg, J. Gladh, K. Marks, H. Ogasawara, A. Nilsson, L. G. M. Pettersson, and H. Öström. Indication of non-thermal contribution to visible femtosecond laser-induced CO oxidation on Ru(0001). *J. Chem. Phys.*, 143(7):074701, 08 2015.
- [285] H. Öström, H. Öberg, H. Xin, J. b. LaRue, M. b. Beye, M. Dell’Angela, J. Gladh, M. L. Ng, J. A. a. Sellberg, S. Kaya, G. Mercurio, D. Nordlund, M. Hantschmann, F. Hieke, D. Kühn, W. F. Schlotter, G. L. Dakovski, J. J. Turner, M. P. Minitti, A. Mitra, S. P. Moeller, A. d. Föhlisch, M. Wolf, W. e. Wurth, M. Persson, J. K. b. Nørskov, F. Abild-Pedersen, H. Ogasawara, L. G. M. Pettersson, and A. a. Nilsson. Probing the transition state region in catalytic CO oxidation on Ru. *Science*, 347(6225):978–982, Feb 2015.
- [286] Auguste Tetenoire, Christopher Ehlert, J. I. Juaristi, Peter Saalfrank, and M. Alducin. Why Ultrafast Photoinduced CO Desorption Dominates over Oxidation on Ru(0001). *J. Phys. Chem. Lett.*, 13(36):8516–8521, 2022. PMID: 36067002.
- [287] Auguste Tetenoire, J. Iñaki Juaristi, and Maite Alducin. Disentangling the role of electrons and phonons in the photoinduced co desorption and co oxidation on (o,co)-ru(0001). *Frontiers in Chemistry*, 11, 2023.
- [288] Auguste Tetenoire, J. Iñaki Juaristi, and Maite Alducin. Photoinduced CO Desorption Dominates over Oxidation on Different O + CO Covered Ru(0001) Surfaces. *J. Phys. Chem. C*, 127(21):10087–10096, 2023.
- [289] Ivan Žugec, Auguste Tetenoire, Alberto S. Muzas, Yaolong Zhang, Bin Jiang, Maite Alducin, and J. Iñaki Juaristi. Understanding the Photoinduced Desorption and Oxidation of CO on Ru(0001) Using a Neural Network Potential Energy Surface. *JACS Au*, 4(5):1997–2004, May 2024.
- [290] J. A. Prybyla, H. W. K. Tom, and G. D. Aumiller. Femtosecond time-resolved surface reaction: Desorption of Co from Cu(111) in <325 fsec. *Phys. Rev. Lett.*, 68:503–506, Jan 1992.
- [291] Clayton Springer, Martin Head-Gordon, and John C. Tully. Simulations of femtosecond laser-induced desorption of CO from Cu(100). *Surf. Sci.*, 320(1):L57–L62, 1994.
- [292] Clayton Springer and Martin Head-Gordon. Simulations of the femtosecond laser-induced desorption of CO from Cu(100) at 0.5 ML coverage. *Chemical Physics*, 205(1):73–89, 1996. Surface Reaction Dynamics.

- [293] Lisa M. Struck, Lee J. Richter, Steven A. Buntin, Richard R. Cavanagh, and John C. Stephenson. Femtosecond Laser-Induced Desorption of CO from Cu(100): Comparison of Theory and Experiment. *Phys. Rev. Lett.*, 77:4576–4579, Nov 1996.
- [294] A.S. Muzas, Alfredo Serrano Jiménez, Juraj Ovčar, Ivor Lončarić, Maite Alducin, and J. Iñaki Juaristi. Absence of isotope effects in the photo-induced desorption of CO from saturated Pd(111) at high laser fluence. *Chem. Phys.*, 558:111518, 2022.
- [295] Robert Scholz, Gereon Floß, Peter Saalfrank, Gernot Fuchs, Ivor Lončarić, and J. I. Juaristi. Femtosecond-laser induced dynamics of CO on Ru(0001): Deep insights from a hot-electron friction model including surface motion. *Phys. Rev. B*, 94(16), October 2016.
- [296] Stefan Vollmer, Gregor Witte, and Christof Wöll. Determination of Site Specific Adsorption Energies of CO on Copper. *Catal. Lett.*, 77(1–3):97–101, November 2001.
- [297] Alexander Nuhnen and Christoph Janiak. A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal–organic frameworks, MOFs. *Dalton Trans.*, 49:10295–10307, 2020.
- [298] Maite Alducin, Ricardo Díez Muiño, and J. Iñaki Juaristi. *Nonadiabatic Effects in Gas-Surface Dynamics*, pages 929–965. Springer International Publishing, Cham, 2020.
- [299] Nosé Shuichi. Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 103:1–46, 01 1991.
- [300] Daan Frenkel and Berend Smit, editors. *Understanding Molecular Simulation*. Academic Press, San Diego, second edition edition, 2002.
- [301] John C. Tully, George H. Gilmer, and Mary Shugard. Molecular dynamics of surface diffusion. I. The motion of adatoms and clusters. *J. Chem. Phys.*, 71(4):1630–1642, August 1979.
- [302] Sergei I. Anisimov and Baerbel Rethfeld. Theory of ultrashort laser pulse interaction with a metal. In Vitali I. Konov and Mikhail N. Libenson, editors, *Nonresonant Laser-Matter Interaction (NLMI-9)*, volume 3093, pages 192 – 203. International Society for Optics and Photonics, SPIE, 1997.
- [303] D. Novko, M. Blanco-Rey, M. Alducin, and J. I. Juaristi. Surface electron density models for accurate ab initio molecular dynamics with electronic friction. *Phys. Rev. B*, 93:245435, Jun 2016.
- [304] Reinhard J Maurer, Mikhail Askerka, Victor S Batista, and John C Tully. Ab initio tensorial electronic friction for molecules on metal surfaces: Nonadiabatic vibrational relaxation. *Phys. Rev. B*, 94:115432, 2016.
- [305] D. Novko, M. Alducin, and J. I. Juaristi. Electron-Mediated Phonon-Phonon Coupling Drives the Vibrational Relaxation of CO on Cu(100). *Phys. Rev. Lett.*, 120:156804, Apr 2018.

- [306] Philippe H. Hünenberger. *Thermostat Algorithms for Molecular Dynamics Simulations*, pages 105–149. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2005.
- [307] Ivor Lončarić, Maite Alducin, Peter Saalfrank, and J. Iñaki Juaristi. Femtosecond laser pulse induced desorption: A molecular dynamics simulation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 382:114–118, 2016. The 21st International workshop on Inelastic Ion Surface Collisions (IISC-21).
- [308] Ellen H. G. Backus, Andreas Eichler, Aart W. Kleyn, and Mischa Bonn. Real-Time Observation of Molecular Motion on a Surface. *Science*, 310(5755):1790–1793, 2005.
- [309] B. N. J. Persson and H. Ueba. Heat transfer at surfaces exposed to short-pulsed laser fields. *Phys. Rev. B*, 76:125401, Sep 2007.
- [310] H. Ueba and B. N. J. Persson. Heating of adsorbate by vibrational-mode coupling. *Phys. Rev. B*, 77:035413, Jan 2008.
- [311] H. Ueba, M. Hayashi, M. Paulsson, and B. N. J. Persson. Adsorbate hopping via vibrational-mode coupling induced by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 78:113408, Sep 2008.
- [312] H. Ueba, Y. Ootsuka, M. Paulsson, and B. N. J. Persson. Lateral hopping of CO on Cu(111) induced by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 82:121411, Sep 2010.
- [313] H. Ueba and Y. Ootsuka. Lateral hopping and desorption of a single CO molecule on a Cu(110) surface induced by femtosecond laser pulses. *Phys. Rev. B*, 87:205403, May 2013.
- [314] Ken-ichi Inoue, Kazuya Watanabe, Toshiki Sugimoto, Yoshiyasu Matsumoto, and Tomokazu Yasuike. Disentangling Multidimensional Nonequilibrium Dynamics of Adsorbates: CO Desorption from Cu(100). *Phys. Rev. Lett.*, 117:186101, Oct 2016.
- [315] Mikhail Askerka, Reinhard J. Maurer, Victor S. Batista, and John C. Tully. Role of Tensorial Electronic Friction in Energy Transfer at Metal Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 116:217601, May 2016.
- [316] M. Gattrell, N. Gupta, and A. Co. A review of the aqueous electrochemical reduction of CO₂ to hydrocarbons at copper. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 594(1):1–19, 2006.
- [317] Evgenii V. Kondratenko, Guido Mul, Jonas Baltrusaitis, Gastón O. Larrazábal, and Javier Pérez-Ramírez. Status and perspectives of CO₂ conversion into fuels and chemicals by catalytic, photocatalytic and electrocatalytic processes. *Energy & Environmental Science*, 6(11):3112, 2013.
- [318] J Nakamura, J A Rodriguez, and C T Campbell. Does CO₂ dissociatively adsorb on Cu surfaces? *J. Phys. Condens. Matter.*, 1(SB):SB149–SB160, October 1989.
- [319] P.B. Rasmussen, P.A. Taylor, and I. Chorkendorff. The interaction of carbon dioxide with Cu(100). *Surf. Sci.*, 269-270:352–359, 1992.

- [320] S. Funk, B. Hokkanen, J. Wang, U. Burghaus, G. Bozzolo, and J.E. Garcés. Adsorption dynamics of CO₂ on Cu(110): A molecular beam study. *Surf. Sci.*, 600(3):583–590, 2006.
- [321] Greg Mills and Hannes Jónsson. Quantum and thermal effects in H₂ dissociative adsorption: Evaluation of free energy barriers in multidimensional quantum systems. *Phys. Rev. Lett.*, 72:1124–1127, Feb 1994.
- [322] Gregory Mills, Hannes Jónsson, and Gregory K. Schenter. Reversible work transition state theory: application to dissociative adsorption of hydrogen. *Surf. Sci.*, 324(2–3):305 – 337, 1995.
- [323] Jon López-Zorrilla, Xabier M. Aretxabala, In Won Yeu, Iñigo Etxebarria, Hegoi Manzano, and Nongnuch Artrith. ænet-PyTorch: A GPU-supported implementation for machine learning atomic potentials training. *J. Chem. Phys.*, 158(16), April 2023.
- [324] J. D. Hunter. Matplotlib: A 2d graphics environment. *Comput. Sci. Eng.*, 9(3):90–95, 2007.
- [325] Karl-Heinz Ernst, Dirk Schlatterbeck, and Klaus Christmann. Adsorption of carbon dioxide on Cu(110) and on hydrogen and oxygen covered Cu(110) surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 1:4105–4112, 1999.
- [326] Fahdzi Muttaqien, Yuji Hamamoto, Ikutaro Hamada, Kouji Inagaki, Yuichiro Shiozawa, Kozo Mukai, Takanori Koitaya, Shinya Yoshimoto, Jun Yoshinobu, and Yoshitada Morikawa. CO₂ adsorption on the copper surfaces: van der Waals density functional and TPD studies. *J. Chem. Phys.*, 147(9):094702, 09 2017.
- [327] Ubong J. Etim, Chenchen Zhang, and Ziyi Zhong. Impacts of the Catalyst Structures on CO₂ Activation on Catalyst Surfaces. *Nanomaterials*, 11(12):3265, November 2021.
- [328] Michael D. Higham, Matthew G. Quesne, and C. Richard A. Catlow. Mechanism of CO₂ conversion to methanol over Cu(110) and Cu(100) surfaces. *Dalton Transactions*, 49(25):8478–8497, 2020.
- [329] Sabrina S. Fu and Gabor A. Somorjai. Interactions of O₂, CO, CO₂, and D₂ with the stepped Cu(311) crystal face: Comparison to Cu(110). *Surf. Sci.*, 262(1–2):68–76, February 1992.
- [330] Jeongjin Kim, Youngseok Yu, Tae Won Go, Jean-Jacques Gallet, Fabrice Bournel, Bongjin Simon Mun, and Jeong Young Park. Revealing CO₂ dissociation pathways at vicinal copper (997) interfaces. *Nat. Commun.*, 14(1), June 2023.
- [331] Sigmund Jensen, Raffaele Cheula, Martin Hedevarang, Mie Andersen, and Jeppe V. Lauritsen. Role of Cu Oxide and Cu Adatoms in the Reactivity of CO₂ on Cu(110). *Angewandte Chemie International Edition*, 63(33):e202405554, 2024.
- [332] H. Mortensen, L. Diekhöner, A. Baurichter, and A. C. Luntz. CH₄ dissociation on Ru(0001): A view from both sides of the barrier. *J. Chem. Phys.*, 116(13):5781–5794, 04 2002.

- [333] Francesco Nattino, Davide Migliorini, Geert-Jan Kroes, Eric Dombrowski, Eric A. High, Daniel R. Killelea, and Arthur L. Utz. Chemically Accurate Simulation of a Polyatomic Molecule-Metal Surface Reaction. *J. Phys. Chem. Lett.*, 7(13):2402–2406, 2016. PMID: 27284787.
- [334] Han Guo and Bret Jackson. Mode-selective chemistry on metal surfaces: The dissociative chemisorption of CH₄ on Pt(111). *J. Chem. Phys.*, 144(18), May 2016.
- [335] J. C. Polanyi and W. H. Wong. Location of Energy Barriers. I. Effect on the Dynamics of Reactions A + BC. *J. Chem. Phys.*, 51(4):1439–1450, August 1969.
- [336] M. H. Mok and J. C. Polanyi. Location of Energy Barriers. II. Correlation with Barrier Height. *J. Chem. Phys.*, 51(4):1451–1469, August 1969.
- [337] M. H. Mok and J. C. Polanyi. Location of Energy Barriers. III. Effect on the Dynamics of Reactions AB + CD → AC + BD. *J. Chem. Phys.*, 53(12):4588–4604, December 1970.
- [338] Jose A. Rodriguez, William D. Clendening, and Charles T. Campbell. Adsorption of carbon monoxide carbon dioxide on clean and cesium-covered copper(110). *J. Phys. Chem.*, 93(13):5238–5248, June 1989.

Publicaciones

Trabajos relacionados con esta tesis:

- F. J. Gonzalez, G. N. Seminara, M. I. López, J. M. Lombardi, M. Ramos, C. A. Tachino, A. E. Martínez, and H. F. Busnengo. Assessing the dynamics of CO adsorption on Cu(110) using the vdW-DF2 functional and artificial neural networks. *J. Chem. Phys.*, 159(22):224709, 12 (2023).
- F. J. Gonzalez, A. S. Muzas, J. I. Juaristi, M. Alducin, and H. F. Busnengo. Femtosecond laser-induced diffusion and desorption of CO adsorbed on a weak electron-phonon coupling surface: Cu(110). *J. Chem. Phys.*, 162(17):174701, 05 (2025).
- [En preparación] F. J. Gonzalez, O. Galparsoro, M. Ramos, and H. F. Busnengo. Diffusion dynamics of Atomic H on Pt(211) from Molecular Dynamics and kinetic Monte Carlo simulations. (2025).
- [En preparación] F. J. Gonzalez, C. A. Tachino, and H. F. Busnengo. CO₂ Dissociative Sticking on Cu(110): post-dissociative dynamics. (2025).
- [En preparación] C. A. Tachino, F. J. Gonzalez, A. S. Muzas, J. I. Juaristi, M. Alducin, and H. F. Busnengo. Role of electronic friction on CO adsorption on Cu(110). (2025).
- [En preparación] F. J. Gonzalez, A. S. Muzas, J. I. Juaristi, M. Alducin, and H. F. Busnengo. Mechanism of laser-induced desorption of CO on Cu(110). (2025).

Participación en congresos

- Exposición oral: 3er encuentro regional sobre Física y Química de Superficies y temas relacionados: MolSuff2025. Simulaciones atomísticas de procesos “lentos” o “poco frecuentes”: difusión y desorción de adsorbatos. Instituto de Física de Rosario, (2025).
- X Encuentro de Física y Química de Superficies. Presentación de tres pósters: 1) Diffusion of atomic Hydrogen on Pt(211) with Molecular Dynamics and kinetic Monte Carlo using Artificial Neural Networks; 2) Laser induced diffusion and desorption of CO on Cu(110); 3) Integration of Machine Learning Techniques and Ab Initio Calculations for the Dynamic Study of CO and CO₂ on Cu(110). Instituto Balseiro, Bariloche, (2024)
- Póster presentado en: IX Reunión Nacional de Sólidos, Simulaciones atomísticas utilizando redes neuronales en ciencia de superficies. Centro Cultural Roberto Fontanarrosa, Rosario, (2023).

- Póster presentado en: X Workshop on Novel Methods for Electronic Structure Calculations, La Plata, 2023 Presentación de Póster: IX Reunión Nacional de Sólidos, Simulaciones atomísticas utilizando redes neuronales en ciencia de superficies, Rosario, (2023)
- Asistencia: Atomic Collisions and Applications (ACAPP), Rosario, (2019)

Presentación de seminarios

- Seminario presentado en el Instituto de Física de Rosario. Simulaciones atomísticas utilizando redes neuronales (2023)
- Seminario presentado en el Centro de Física de Materiales, San Sebastián, España. Diffusion of adsorbates on a stepped surface by using Molecular Dynamics with Neural Network Potentials and kinetic Monte Carlo (2022)