

Determinación de la estructura conformacional en dímeros recolectores de energía con redes neuronales

Trabajo de investigación requerido para optar al grado de Magíster en física

Santiago Marín Agudelo

Director: Prof. Leonardo A. Pachón

Grupo de Física Teórica y Matemática Aplicada

Grupo de Física Atómica y Molecular



1 8 0 3

Instituto de física
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Universidad de Antioquia
Medellín, Colombia, 2021

a la memoria de la Tita, mi abuela...

Agradecimientos

Una vez más, tres años después, me encuentro escribiendo nuevamente un manuscrito como requisito de grado. Si quizás recuerdo un poco el anterior, personas que me acompañaban en ese momento lo siguen haciendo, mientras que otras simplemente ya partieron. Esta entrega será más especial que la anterior, todos los acontecimientos que rodean mi vida actual la hacen así; pandemia, nuevos rumbos en mi vida personal y profesional, y en general varias decisiones de importancia tomadas en los últimos días.

Escribir unos agradecimientos no es tarea sencilla, implica repensarse varios años en el pasado y ser consciente de como la vida ha cambiado, implica saber quien te ha acompañado y quien te ha apoyado, intentando al máximo no olvidar a nadie en el proceso, aún sabiendo que quizás personas importantes que mencione aquí nunca lean estas líneas.

Primero que todo quisiera recordar con cariño a una persona que ya no está y partió durante estos años de posgrado. Aunque en sus últimos años nunca pudo entenderme, ni expresar su cariño, siempre supe que estaba ahí, gracias Tita, abuelita querida por llenarme de ese cariño infinito con el que contabas.

También quisiera agradecerle al profesor Leonardo Pachón por su paciencia y disposición todos estos años para que todo llegara a buen termino, muchas gracias profe, por conducir de manera adecuada a un matemático por el mundo de la física, mundo al que muchos colegas de matemática le suelen temer. He aprendido mucho y han quedado en mi unas ganas insondables de continuar haciéndolo y seguir creciendo como científico.

Obviamente, agradecerle a Daniela Aguiar Valencia. Hace unos años escribí que esperaba en un futuro poder seguir compartiendo con ella y recordar los logros del pasado, y así es, ella continua a mi lado y en definitiva se ha convertido en la persona con la que quiero compartir mi vida. Muchas gracias Dani, siempre fuiste la encargada de darme fuerza y ánimo en los momentos que sentí desfallecer y tuve ganas de dejar todo atrás. Con tu apoyo pude llevar a feliz termino este posgrado.

Agradecimiento lleno de amor a mis padres, Jaime Arturo y Ana María, su esfuerzo y dedicación durante 28 años que llevo recorriendo el espacio-tiempo en esto que llamamos vida, han sido el motor que me ha impulsado a seguir y a dar lo mejor de mí. Su cariño, comprensión y apoyo han posibilitado en todo sentido mi crecimiento personal. Gracias a ellos por el interminable amor que me han tenido y que sé nunca dejarán de tenerme, los amo mucho y sepan qué, mis logros siempre serán vuestros logros.

Otra persona que debo mencionar y agradecerle es a mi hermana Natalia, en los meses de encierro a los que se vió obligada durante el año 2020 la humanidad, compartir con ella y conocerla un poco más fue una medicina antilocura que hizo su efecto en ese duro tiempo, gracias Nati por dejarme conocerte un poco más.

Mención especial a mis primos Carolina y Julián, para mí dos hermanos más, cuyas palabras y aprecio me han llenado de vida muchas veces. Claro sin olvidar a Máximo y Joel, quienes con sangre nueva han llegado a la vida a renovarme la energía.

Por último, muchas gracias a mi amigo de la infancia. Santiago Ortiz. Una cerveza muchas veces despejó mi cabeza de dudas y me ayudó a terminar cálculos. ¡SALUD!

Índice general

Agradecimientos	III
1. Introducción	1
2. Modelo físico: Dímero recolector de energía	5
2.1. Derivación del hamiltoniano general del sistema	6
2.2. Geometría del sistema	7
2.3. Construcción del hamiltoniano específico para el sistema de estudio	7
2.3.1. Reglas de transición	9
2.3.2. Interacción de los monómeros con la luz	9
2.3.3. Configuraciones geométricas estudiadas	11
3. Construcción del dataset y arquitectura de red neuronal convolucional	15
3.1. Introducción a redes neuronales convolucionales	15
3.1.1. Capas convolucionales	17
3.2. Construcción del dataset	17
3.2.1. Señal Double Quantum Coherence <i>DQC</i>	18
3.2.2. Señal Rephasing <i>RP</i>	18
3.2.3. Señal NoRephasing <i>NRP</i>	19
3.3. Arquitectura de red neuronal convolucional	20
3.4. Entrenamiento	22
3.5. Evaluación	22
4. Resultados y perspectivas	25
4.1. Nueve configuraciones	25
4.2. Siete configuraciones	26
4.3. Perspectivas y conclusiones	28
A. Consideraciones técnicas en la construcción del dataset	30
B. Espectros para un modelo con un solo eje de transición dipolar	33
Bibliografía	36

Capítulo 1

Introducción

La fotosíntesis es esencial para el desarrollo y permanencia de la vida en el planeta y por tanto, el entendimiento de este proceso es de gran importancia científica. La historia de su estudio se remonta hasta la Grecia clásica cuando el filósofo Aristóteles propone la interesante hipótesis acerca de que la luz solar podría estar relacionada con el color de las plantas, pero esta idea quedó un poco en el olvido y no volvió a ser retomada hasta el siglo XVII, cuando Stephen Hales, hizo mención a esta. Además de retomar la mencionada hipótesis, el mismo Hales propone que el aire que penetraba por medio de las hojas en los vegetales, era empleado por estos como fuente de alimento (ver referencia [1]).

En el mismo siglo XVII el científico Jan Val Helmont [2] formula una hipótesis bastante razonable acerca de que las plantas, para poder ganar masa y crecer, deben de obtener su alimento de algún lugar, con esto en mente Val Helmont pesa un árbol y la tierra en que lo siembra y años después comprueba que aunque el árbol ha crecido, el peso de la tierra apenas ha variado, y así concluye que el árbol debió de obtener los nutrientes del agua que utilizó para regarlo, esto era parcialmente correcto, puesto que, además del agua, el carbono y la luz solar son elementos también involucrados en este proceso.

Posteriormente, alrededor de 100 años después (1778) el botánico Jan Ingen-Housz demostró que las plantas pueden producir oxígeno usando la luz solar [3], al notar que el aire cargado de oxígeno liberado por la planta era mayor que el consumido por esta, más aún propone la innovadora idea de que usan el CO_2 presente en el ambiente para este fin.

Luego, en la última década de los años 1700 y la primera de los 1800, los botánicos Jean Senebier y Nicolas-Théodore de Saussure, demostraron que las plantas verdes consumen dióxido de carbono y liberan oxígeno en presencia de luz solar; además que, el crecimiento no se debe solo al primero, sino también a la incorporación de agua, de esta manera se empieza a entender poco a poco como las plantas producen su alimento y generan oxígeno a través del proceso de la fotosíntesis.

Un tiempo después en los años 1900, concretamente en la década de 1930, Cornelis Van Niel [4] hace descubrimientos esenciales para explicar la química de la fotosíntesis al estudiar la bacteria sulfúrica púrpura y la bacteria verde, mostrando que la fotosíntesis es una reacción dependiente de la luz, en la cual el oxígeno que se libera proviene del agua, al hidrógeno actuar como donador y efectivamente donar un electrón.

A mediados también del siglo XX Robert Emerson [5], mientras hacia tests acerca de la productividad de las plantas haciendo uso de luz con diferentes longitudes de onda, descubre dos reacciones diferentes al notar que, con solo luz roja las reacciones eran suprimidas

mientras que, si se combinaban azul y rojo las reacciones podían medirse (ver referencias [5] y [6]), es decir, existen dos sistemas, conocidos actualmente como “sistemas fotosintéticos”; uno que absorbe alrededor de los 600 nm, y otro por encima de los 700 nm. Además Emerson también demostró que se necesitan entre 8 y 12 cuantos de luz para producir una molécula de oxígeno.

Para continuar hablando sobre la transferencia de electrones mencionada fugazmente en el párrafo anterior, se debe de aclarar un poco la composición de los sistemas fotosintéticos y el concepto de excitón. Los sistemas fotosintéticos, son lugares donde se encuentran alojadas algunas proteínas y donde se pueden distinguir la antena y el centro de reacción. En la antena (antena recolectora de energía) se encuentra el pigmento donador y en el centro de reacción se encuentra el pigmento que actúa de aceptador (ver figura 1.1), es decir, se puede hablar acerca de que existe una molécula que actúa de dador o donadora de electrones y otra que los recibe (aceptador). Por otra parte, el concepto de excitón es usado actualmente para describir la dinámica y el flujo de las excitaciones en agregados moleculares, estructuras biológicas, etc.

La primera formulación de excitón fue dada en el año 1931 por J. Frenkel [7] en lo que hoy se conoce como excitón de Frenkel o excitón de radio cero. Los modelos para los excitones de gran radio fueron desarrollados posteriormente por Wannier y Mott [8] [9] y son utilizados para explicar las propiedades espectroscópicas de los cristales iónicos. Posteriormente Knox [10] demostraría que ambos excitones son tan solo casos límite de las excitaciones en un cristal bajo ciertas aproximaciones.

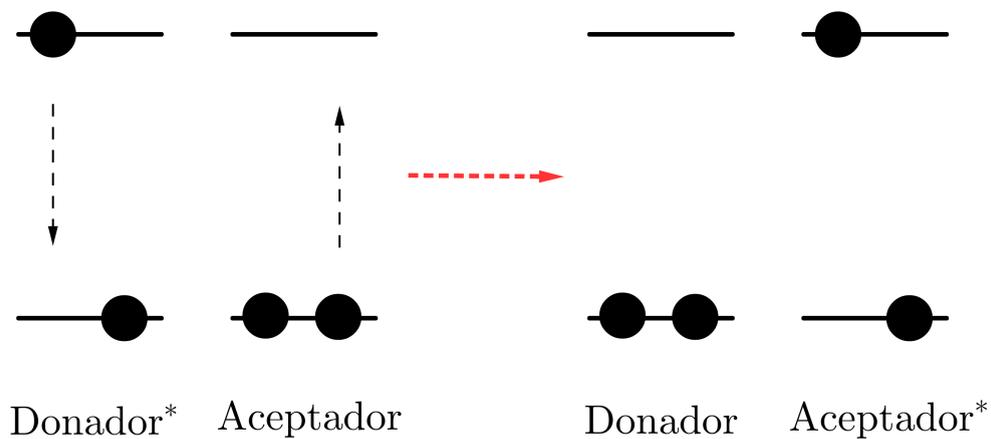


Figura 1.1: Representación intuitiva de la transferencia de energía excitónica, En esta se representa un dímero compuesto de dos monómeros como sistemas de dos niveles. Primero el donador está en un estado excitado (al interactuar con el fotón) mientras el aceptador se encuentra en el estado base. Luego, por medio de interacción entre ambos monómeros, la excitación es transferida y el aceptador queda en un estado excitado

Como se mencionó antes, la palabra excitón se suele referir a la transferencia de energía

a través de un sistema molecular, que será la forma en que se aborde en este trabajo. Este tipo de transferencia de energía se conoce como transferencia de energía excitónica (**TEE**) y su estudio es de importancia para entender como funciona el proceso de la fotosíntesis. la TEE es remarcablemente rápida y eficiente (con tasas por encima del 95 %), lo que la hace de especial interés, por ejemplo, para desarrollar nuevas tecnologías de transporte de energía tales como LEDs orgánicos, nanotubos de carbono eficientes, sistemas fotosintéticos artificiales para la conversión de energía solar, etc.

Para recolectar energía solar, los organismos fotosintéticos como fue mencionado anteriormente, están equipados con una antena recolectora de luz, la energía que es absorbida por la antena, es dirigida para ser almacenada al centro de reacción del sistema. Existen al menos cuatro características o factores que intervienen de manera significativa en el proceso de la transferencia de energía excitónica: *(i)* la coherencia de la luz. Esto es claro puesto que, pulsos láser y luz solar incoherente inducen paisajes de energía significativamente diferentes [11]; *(ii)* El solvente. El ambiente en que está inmersa la molécula, es decir, su entorno, puede modificar la velocidad de transferencia de energía [12]; *(iii)* las vibraciones internas del sistema. Estas vibraciones pueden mejorar o desmejorar la tasa de transferencia de energía entre estados. Pues el gap de energía cambia como función de $\frac{\Delta e}{\varpi}$ [13] (ver figura 1.2); y por último *(iv)* la configuración geométrica de su estructura. El mecanismo de transferencia de energía es altamente determinado por las distancias relativas y las orientaciones espaciales de los monómeros [14]. En este trabajo se abordará esta última característica, al tratar de identificar esta estructura geométrica.

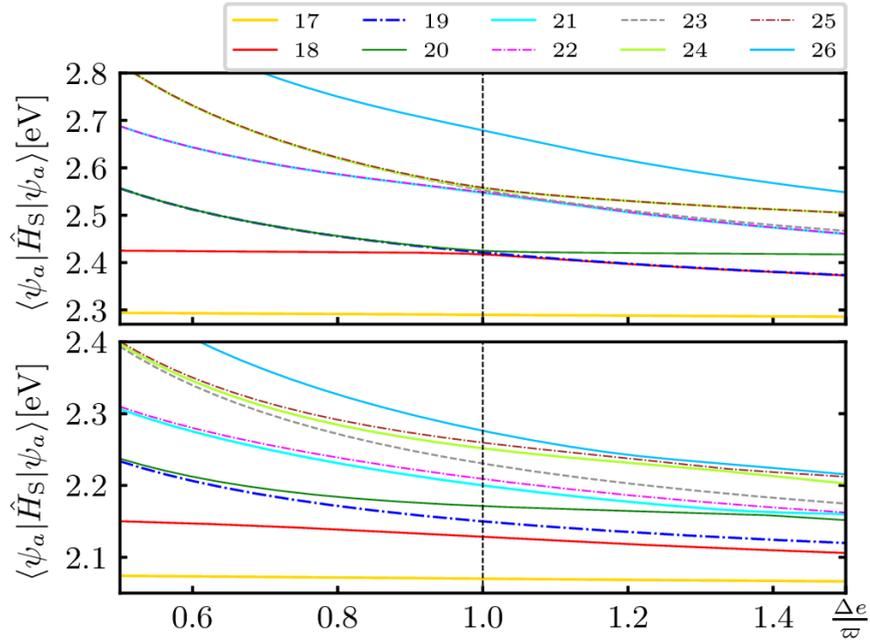


Figura 1.2: Energías para algunos estados excitónicos de vibración en dímeros PEB, como función de Δe y ϖ (Ver referencia [13]).

La habilidad para determinar estructuras tridimensionales en complejos moleculares es un área bastante desarrollada, diferentes técnicas como la cristalografía de rayos X, NMR, y espectroscopia óptica, han sido intensamente aplicadas para investigarlas. En la referencia [14] se usa la aproximación de Born-Oppenheier y técnicas de espectroscopia de fluorescencia

2D para obtener información acerca de la configuración geométrica de un dímero de meso tetrafenilporfirina de magnesio (MgTTP) (ver figura 1.3) para 9 configuraciones principales que fueron caracterizadas usando su espectro de fluorescencia [15], adicional a esto, un análisis multivariado fue realizado para obtener los parámetros óptimos del sistema. Pero estos métodos no son robustos, computacionalmente costosos y susceptibles al ruido, por tanto no son óptimos como herramientas computacionales para caracterizar la estructura geométrica.

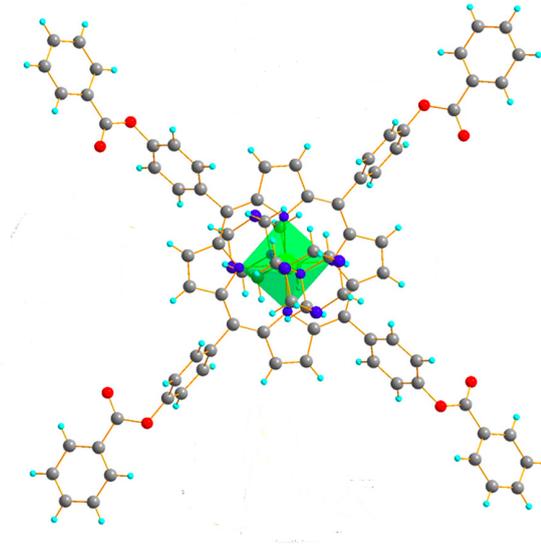


Figura 1.3: Representación en tres dimensiones de la molécula de Meso Tetrafenilporfirina de Magnesio (MgTTP). Imagen tomada de [16]

En general las porfirinas (como la estudiada en [14]) se encuentran presentes en una gran cantidad de procesos bioquímicos en los que ocurre transporte de energía, estas se han podido controlar muy bien experimentalmente [17], además se sabe que cumplen funciones similares a la clorofila en las cianobacterias, por tanto es de importancia científica el estudio de las mismas para entender el proceso de transferencia de energía excitónica y en general el de la fotosíntesis.

En este trabajo se ha ampliado el protocolo experimental propuesto en la referencia [18], calculando la señal total de la variedad de excitación individual, para un dímero compuesto por dos sistemas de tres niveles acoplado mediante interacción dipolar. Para esto se ha construido un hamiltoniano que contenga la información de la configuración geométrica del dímero, luego de construir este hamiltoniano se ha elaborado un conjunto de datos para las 9 configuraciones propuestas en [14] y con este se ha entrenado una red neuronal convolucional que busca diferenciar los espectros de cada configuración. Al entrenar la red, se ha detectado que esta solo es capaz de distinguir entre un máximo de 7 configuraciones o grupos de configuraciones diferente, puesto que algunos de los espectros construidos se hacen indistinguibles en ciertas parejas de configuraciones, al descartar esas geometrías “confusas” para la red se han obtenido mejores resultados en la identificación. Estos resultados obtenidos se mostrarán al final del presente trabajo.

Capítulo 2

Modelo físico: Dímero recolector de energía

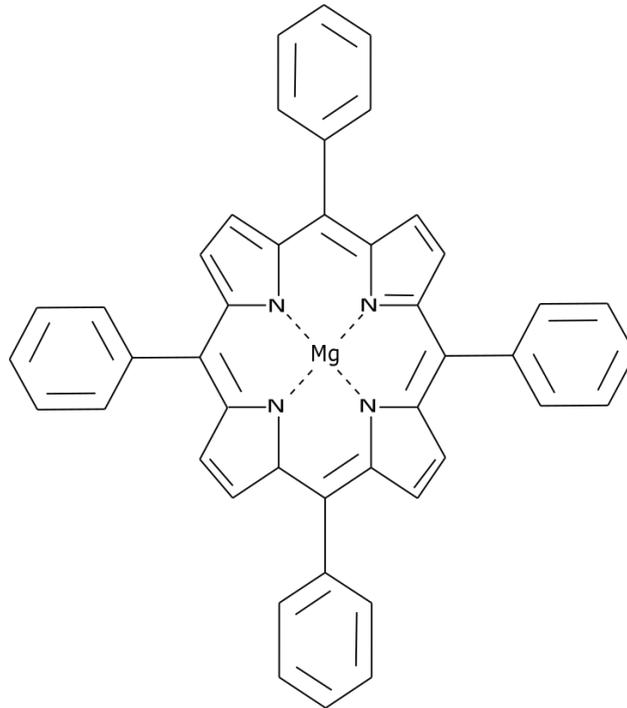


Figura 2.1: Representación plana de la molécula de Meso Tetrafenilporfirina de Magnesio. Imagen inspirada de [Imagen inspirada de https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/101.html](https://omlc.org/spectra/PhotochemCAD/html/101.html).

El sistema que se va a estudiar en este trabajo es un dímero compuesto por dos moléculas de MgTPP; las cuales están ligadas entre sí mediante interacción dipolar y bajo la aproximación de Born-Openheimer, es decir, se desprecia la contribución de las vibraciones internas de los monómeros. El modelo estudiado es tal que, cada uno de estos monómeros posee 3 niveles energéticos, puesto que cada uno de estos posee dos momentos de transición dipolar equivalentes contenidos dentro del macrociclo de la porfirina (figura 2.1), que definen dos direcciones de transición x e y entre los estados excitados de la molécula, como puede verse en

la aproximación hecha en la referencia [14]. Por tanto el dímero posee, en total, 9 niveles de energía. Además en las condiciones de la técnica espectroscópica usada, se considera la interacción electrónica entre los monómeros con el campo electromagnético como en la referencia [18]. La absorción y emisión de estos ocurre debido a la interacción del campo (se supone un ambiente controlado de laboratorio y por tanto se ha elegido perpendicular a la dirección de propagación de los fotones) con los momentos de transición dipolar de la molécula de MgTPP, como se muestra en las referencias [18] y [19]. Adicionalmente, como se muestra en [14] la interacción solo se dará con la proyección de la luz sobre el eje perpendicular al plano de cada una de las moléculas.

Al construir una expresión para el sistema de estudio, esta expresión debe de incluir información acerca de la geometría del sistema, y además, de las tres partes en las que se puede dividir el sistema, a saber, (i) el hamiltoniano electrónico de el dímero ; (ii) el hamiltoniano propio de la interacción entre los dos monómeros, es decir, la interacción dipolar entre estos, que el caso específico de la aproximación aquí tratada; y (iii) el hamiltoniano producto de la interacción del dímero con el campo electromagnético, como se describió arriba. En este capítulo, inicialmente se hará un repaso de las ideas para la construcción de un hamiltoniano general que abarque las propiedades del sistema físico objeto de estudio; posteriormente se introducirá la geometría del sistema que se estudiará; luego se muestra la construcción del hamiltoniano del mismo; y por último se introducen las configuraciones geométricas objetos de estudio de este trabajo.

2.1. Derivación del hamiltoniano general del sistema

Modelar el proceso de transferencia de energía excitónica, involucra la construcción de una expresión que contenga términos que describan las contribuciones internas de cada molécula, así como las interacciones entre cada una de ellas. En esta sección se seguirá la construcción desarrollada dentro de la referencia [20] en la obtención de una expresión de este tipo. Para el caso general del sistema de estudio de este trabajo, es decir, el caso de un sistema fotosintético de n monómeros en interacción, el hamiltoniano correspondiente H_N es.

$$H_N = \sum_{i=1}^N H_i(r_i, R_i) + \sum_{i,j \leq i} V_{ij}(r_{ij}, R_{ij}) \quad (2.1)$$

En esta expresión H_i describe las contribuciones internas del monómero i e V_{ij} describe las contribuciones de la interacción entre los monómeros i e j .

Note que la expresión H_i es dependiente de r_i e R_i , es decir, de las coordenadas electrónicas y nucleares respectivamente, luego puede ser descompuesto en las expresiones $H_i = T_i^{(nuc)} + H_i^{(el)}$. En este caso $T_i^{(nuc)}$ denotará la contribución nuclear en energía cinética.

Para el análisis realizado en este trabajo, al igual que en la referencia [20] se asume que los monómeros están lo suficientemente separados unos de otros, es decir, se está considerando que no existe transferencia de electrones entre estos (sin embargo, se debe de tener cuidado, en el caso de un acople fuerte con los grados de libertad del solvente), por tanto se puede expandir el hamiltoniano en términos de los estados adiabáticos electrónicos $\{\varphi_{ia}(r_i, R_i)\}$ que son definidos como $H_i^{(el)}(R_i)\varphi_{ia}(r_i, R_i) = U_{ia}\varphi_{ia}(r_i, R_i)$, donde a hace alusión al estado a del monómero i y $U_{ia}(R_i)$ hace referencia a la superficie de energía potencial correspondiente.

Por otro lado, la interacción entre monómeros descrita por las expresiones V_{ij} , depende de la distancia r_{ij} entre los electrones de los monómeros i e j ; así también como de la distancia R_{ij} entre los electrones y los núcleos.

Adicionalmente, se hace la restricción al caso en que el estado electrónico base $S_0 = g$ y el primer estado excitado $S_1 = g$ de los distintos monómeros son suficientes para describir la dinámica de la TEE.

Ahora, si se toma el ansatz del producto de los estados adiabáticos electrónicos $\{\prod_{i=1}^N \varphi_{iai}(r_i, R_i)\}$, por la afirmación realizada en el párrafo anterior se tiene la siguiente expresión para H_N

$$H_N = \sum_i \sum_{a=g,e} H_{ia} |\varphi_{ia}\rangle \langle \varphi_{ia}| + \sum_{i,j} J_{ij} |\varphi_{ie}\varphi_{jg}\rangle \langle \varphi_{je}\varphi_{ig}| \quad (2.2)$$

Donde los valores H_{ia} y J_{ij} corresponden a los elementos matriciales $\langle \varphi_{ia} | H_i | \varphi_{ia} \rangle$, $\langle \varphi_{ie}\varphi_{jg} | V_{ij} | \varphi_{je}\varphi_{ig} \rangle$ respectivamente. De esta última expresión es clara la dependencia de sus coordenadas nucleares. Adicionalmente, en la referencia [20] se muestra que la expresión general, depende adicionalmente del medio que rodea la molécula.

2.2. Geometría del sistema

Antes de mostrar la construcción del hamiltoniano, se abordará la geometría del sistema del dímero de MgTPP que se va a estudiar. En las referencias [21] y [22] se describe el planteamiento geométrico para un dímero compuesto por dos monómeros de tres niveles, mismo planteamiento utilizado en [14] para calcular de manera analítica los espectros de fluorescencia de dos dimensiones para una molécula de MgTPP en 9 configuraciones diferentes.

El sistema coordinado que describe la configuración geométrica está definido por el vector que une los centros de los monómeros (\vec{R}) y su orientación es relativa al monómero etiquetado como uno (la elección de este es irrelevante para el desarrollo) de acuerdo a los ángulos polar y azimutal θ , ϕ , respectivamente; además la orientación del monómero número dos está dada por los ángulos de Euler α , β y γ , la elección usual de estos es tal que β y α denoten los ángulos polar y azimutal del eje z del monómero etiquetado como dos (z'). Sin pérdida de generalidad se asume que $\gamma = 0$ puesto que todas las interacciones excitónicas son independientes de este ángulo como se aclara en las referencias [14], [21] (ver figura 2.2)

2.3. Construcción del hamiltoniano específico para el sistema de estudio

Para las expresiones de las partes (i) y (ii) mencionadas al inicio de este capítulo, se tomarán las encontradas en la referencia [14], que se muestran a continuación en las ecuaciones (2.3) y (2.4).

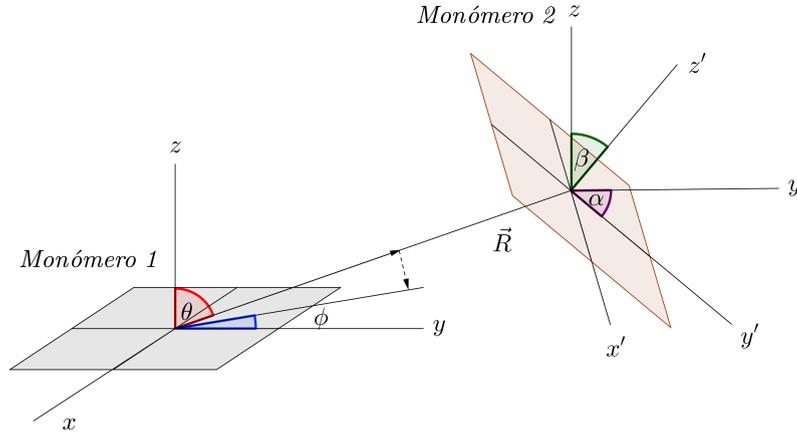


Figura 2.2: Modelo geométrico del dímero recolector de energía. Nótese los cuatro grados de libertad del modelo en los 4 ángulos que intervienen en la definición de una conformación geométrica $\phi, \theta, \alpha, \beta$.

$$H_{9 \times 9} \approx \begin{pmatrix} 0 & & & & & & & & \\ & \epsilon_1 & V_{2,3} & V_{2,4} & V_{2,5} & & & & \\ & V_{3,2} & \epsilon_1 & V_{3,4} & V_{3,5} & & & & \\ & V_{4,2} & V_{4,3} & \epsilon_1 & V_{4,5} & & & & \\ & V_{5,2} & V_{5,3} & V_{5,4} & \epsilon_1 & & & & \\ & & & & & 2\epsilon_1 & & & \\ & & & & & & 2\epsilon_1 & & \\ & & & & & & & 2\epsilon_1 & \\ & & & & & & & & 2\epsilon_1 \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$$V_{i,j} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} (\boldsymbol{\mu}_1)_{i,j} \cdot \left(1 - 3 \frac{\mathbf{R}\mathbf{R}}{R^2} \right) \cdot (\boldsymbol{\mu}_2)_{i,j}$$

$$V = \hat{V} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0 R^3} \left(\hat{\boldsymbol{\mu}}_1 \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_2 - 3 \frac{(\hat{\boldsymbol{\mu}}_1 \cdot \mathbf{R})(\mathbf{R} \cdot \hat{\boldsymbol{\mu}}_2)}{R^2} \right) \quad (2.4)$$

Nótese que la ecuación (2.4) contiene información acerca de la geometría del sistema, como las orientaciones de los monómeros y el vector que une sus centros, también incluye la información de la parte (*ij*) en que se divide el sistema y además se encuentra embebida en la sub-matriz 4×4 de la ecuación (2.3) que también contiene información de la parte (*i*).

Al realizar el cálculo de la interacción dipolar haciendo uso de la ecuación (2.4), respecto a los ejes definidos por los momentos de transición dipolar (es decir los términos $V_{i,j}$) mencionados al inicio del capítulo (y que se pueden ver en la figura 2.2) se ha asumido lo siguiente:

- Estado 2: \mathbf{x} en el monómero 1
- Estado 3: \mathbf{y} en el monómero 1

- Estado 4: x en el monómero 2
- Estado 5: y en el monomero 2

En donde al incidir la luz sobre la molécula puede provocar tanto la absorción de energía haciendo que la molécula suba un nivel como también podría inducir una emisión de energía desde la molécula haciéndole descender un nivel de energía.

2.3.1. Reglas de transición

Para el cálculo de la parte correspondiente a la interacción de los monómeros con la luz, se deben de establecer las reglas de transición entre los estados de cada una de las moléculas. Se escogen estas reglas para transiciones radiativas; tal que, estas solo pueden darse entre estados consecutivos, pues, al incidir la luz sobre la molécula esta puede inducir la absorción o emisión de energía al provocar que la molécula ascienda o descienda un nivel de energía [23], es decir, las transiciones permitidas son la siguientes.

$$|0\rangle \rightarrow |1\rangle$$

$$|1\rangle \rightarrow |2\rangle$$

$$|2\rangle \rightarrow |1\rangle$$

$$|1\rangle \rightarrow |0\rangle$$

2.3.2. Interacción de los monómeros con la luz

Para implementar esta interacción se ajusta el sistema (y el sistema de referencia) de tal forma que los pares de fotones entrelazados incidan en la molécula perpendicular a uno de los monómeros (el cual será identificado como monómero 1). Esta dirección especial, en la cual se da la incidencia de la luz, será tomada como el eje z del sistema, al ser la única dirección especial del mismo, cualquier resultado que se obtenga de este modelo debe ser invariante ante rotaciones a lo largo de este eje, por lo que la escogencia de los ejes x e y no afecta de ninguna forma el desarrollo.

Para representar esta interacción se hace uso del operador dipolar, el cual es construido según las reglas de transición establecidas para el modelo en la sección anterior, pero cada operador dipolar está escrito en una base que corresponde a su propio sistema de referencia, por lo que para escribir el operador de transiciones del monómero 2 en la base del sistema, se debe de realizar la transformación de similaridad usando la matriz de rotación dada por los ángulos de Euler. La cual se ve de la siguiente manera:

$$A = \begin{pmatrix} \cos(\gamma) & \sin(\gamma) & 0 \\ -\sin(\gamma) & \cos(\gamma) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\beta) & \sin(\beta) \\ 0 & -\sin(\beta) & \cos(\beta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \cos(\alpha) & \sin(\alpha) & 0 \\ -\sin(\alpha) & \cos(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

Note que, como se ha asumido que $\gamma = 0$ esta matriz queda como

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \text{Cos}(\beta) & \text{Sin}(\beta) \\ 0 & -\text{Sin}(\beta) & \text{Cos}(\beta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \text{Cos}(\alpha) & \text{Sin}(\alpha) & 0 \\ -\text{Sin}(\alpha) & \text{Cos}(\alpha) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Los operadores (matrices) de transición de los monómeros según la sección anterior se escriben como:

$$\mathbf{d}_1 = \begin{pmatrix} 0 & d_1^{01} & 0 \\ d_1^{10} & 0 & d_1^{12} \\ 0 & d_1^{21} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{d}_2 = \begin{pmatrix} 0 & d_2^{01} & 0 \\ d_2^{10} & 0 & d_2^{12} \\ 0 & d_2^{21} & 0 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

Para los monómeros 1 y 2 respectivamente. Como se mencionó anteriormente, para poder escribir el operador de transiciones del monómero 2 en la base correcta del sistema que se está utilizando, se debe realizar el cambio de base mediante la transformación de similaridad dada por la matriz de rotación (2.5) sobre la matriz de transición del monómero 2, es decir, la expresión (2.7). Por tanto esta queda de la siguiente manera:

$$\mathbf{d}'_2 = \mathbf{A}\mathbf{d}_2\mathbf{A}^T$$

De tal forma que la expresión correspondiente a la interacción entre la luz y las moléculas (componente *(iii)* descrita al principio del capítulo) se escribe como:

$$H_E = \mathbf{d}_1 \otimes \mathbb{I}_2 + (\mathbf{A}\mathbf{d}_2\mathbf{A}^T) \otimes \mathbb{I}_1$$

$$H_E = \mathbf{d}_1 \otimes \mathbb{I}_2 + \mathbf{d}'_2 \otimes \mathbb{I}_1 \quad (2.8)$$

Donde \otimes es el producto tensorial entre operadores (producto Kronecker en este caso) y \mathbb{I}_1 , \mathbb{I}_2 son los operadores identidad en el espacio de los monómeros 1 y 2 respectivamente. Note que, en esta última expresión está incluida únicamente información acerca de la orientación del monómero 2 respecto al campo electromagnético, pero no se incluye información acerca del vector que une los centros de ambos monómeros.

Por tanto, el hamiltoniano total del sistema dímero - luz, es decir, la expresión que contiene la información de las partes *(i)*, *(ii)* y *(iii)* mencionadas al inicio del capítulo para el sistema de referencia que se está trabajando es:

$$H = (2.3) + (2.8)$$

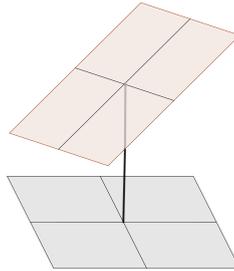
$$H = H_{9 \times 9} + H_E \quad (2.9)$$

2.3.3. Configuraciones geométricas estudiadas

A continuación se mostrarán las representaciones intuitivas espaciales de las configuraciones geométricas estudiadas en este trabajo. En el apéndice B se hace un análisis inicial de los problemas relacionados con la geometría del sistema para las diferentes configuraciones que se muestran en esta sección.

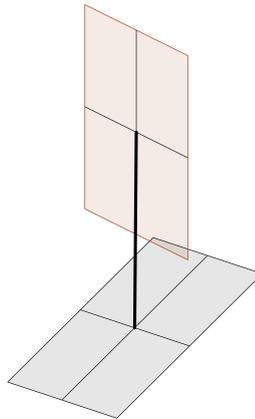
- *Bent face to face:* Para esta configuración los valores de los cuatro ángulos que definen su configuración geométrica son:

$$\theta = \phi = \alpha = 0, \beta = \frac{\pi}{4}$$



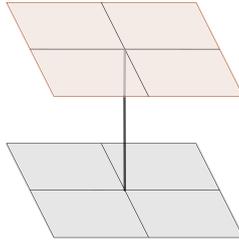
- *Bent T-Shaped:* Para esta configuración los valores de los cuatro ángulos que definen su configuración geométrica son:

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = 0, \alpha = \frac{\pi}{2}, \beta = \frac{\pi}{4}$$



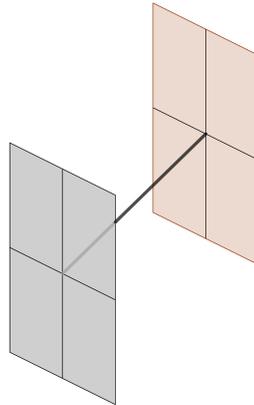
- *Face to face:* Para esta configuración los valores de los cuatro ángulos que definen su configuración geométrica son:

$$\theta = \phi = \alpha = \beta = 0$$



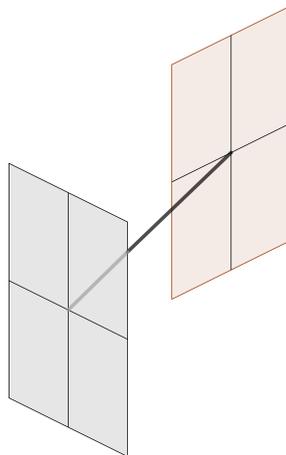
- *Sheared face to face*: Para esta configuración los valores de los cuatro ángulos que definen su configuración geométrica son:

$$\theta = \frac{\pi}{4}, \phi = \alpha = \beta = 0$$



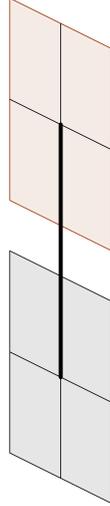
- *Sheared T-Shaped*: Para esta configuración los valores de los cuatro ángulos que definen su configuración geométrica son:

$$\theta = \frac{\pi}{4}, \phi = \alpha = 0, \beta = \frac{\pi}{2}$$



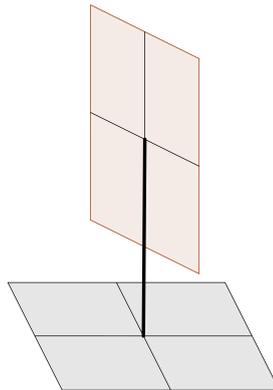
- Side to side: Para esta configuración los valores de los cuatro ángulos que definen su configuración geométrica son:

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = \alpha = \beta = 0$$



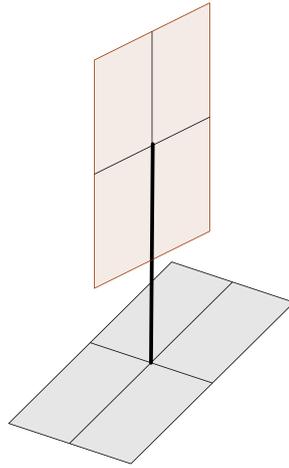
- *T-Shaped*: Para esta configuración los valores de los cuatro ángulos que definen su configuración geométrica son:

$$\theta = \phi = \alpha = 0, \beta = \frac{\pi}{2}$$



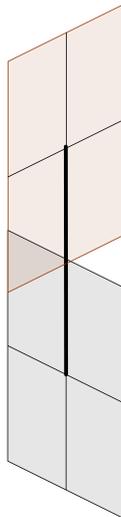
- *Twisted corner to side*: Para esta configuración los valores de los cuatro ángulos que definen su configuración geométrica son:

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = \alpha = \frac{\pi}{4}, \beta = \frac{\pi}{2}$$



- *Twisted side to side*: Para esta configuración los valores de los cuatro ángulos que definen su configuración geométrica son:

$$\theta = \frac{\pi}{2}, \phi = \alpha = 0, \beta = \frac{\pi}{2}$$



Capítulo 3

Construcción del dataset y arquitectura de red neuronal convolucional

Las técnicas y métodos de Aprendizaje de máquinas e Inteligencia Artificial (ML y AI respectivamente, por sus siglas en inglés), debido a su capacidad de aprender y clasificar complejas relaciones en cualquier tipo de dataset, han sido ampliamente utilizados en muchas áreas en los años recientes. Con el poder de estos algoritmos, existen hoy aplicaciones fascinantes como; automóviles con conducción autónoma, clasificación de imágenes y sonidos; para identificación de personas y animales, predicción de comportamientos del mercado y la bolsa, así como aplicaciones en la física. Por ejemplo en la referencia [24] se ha implementado una arquitectura de redes neuronales para corregir los efectos de la propagación de la turbulencia en instrumentos ópticos.

En este trabajo se ha usado el protocolo desarrollado en la referencia [18], que ha sido basado en la técnica de espectroscopia óptica de dos dimensiones presente en [25]; Dicho protocolo ha sido desarrollado para un dímero de dos sistemas de dos niveles acoplados. Por tanto, en este capítulo inicialmente se hará una introducción corta a las redes neuronales convolucionales; luego se mostrará las asunciones y reducciones aplicadas en este trabajo sobre el sistema estudiado para construir un dataset con el citado método. Este dataset será usado para alimentar una red neuronal convolucional capaz de distinguir entre diferentes configuraciones geométricas del dímero, adicional a esto se mostrarán los espectros de dos dimensiones obtenidos para las diferentes configuraciones geométricas; por último se mostrará la arquitectura de la red neuronal que ha sido utilizada para obtener los resultados de este trabajo y el método para evaluar los resultados obtenidos.

3.1. Introducción a redes neuronales convolucionales

A mediados del siglo XIX los ganadores del premio Nobel de medicina David H. Hubel y Torsten Wiesel [26] [27] estudiaron la corteza visual, por medio de experimentos en gatos, los científicos llegaron a la conclusión de que las neuronas encargadas de reaccionar ante el estímulo visual captado por los ojos, se activaban ante los estímulos que eran recibidos en un pequeño campo visual, más aún, documentaron que, los campos de diferentes neuronas

se pueden traslapar y con la información de cada pequeño campo visual, el cerebro puede formar la imagen completa que entra por los ojos. De hecho los investigadores mostraron que existen neuronas las cuales solo reaccionan a líneas horizontales, y otras que lo hacen solo con líneas verticales y otras orientaciones. Más aún, actualmente se sabe que existen neuronas de alto nivel que construyen patrones basados en lo “visto” por otras neuronas de bajo nivel (ver figura 3.1).

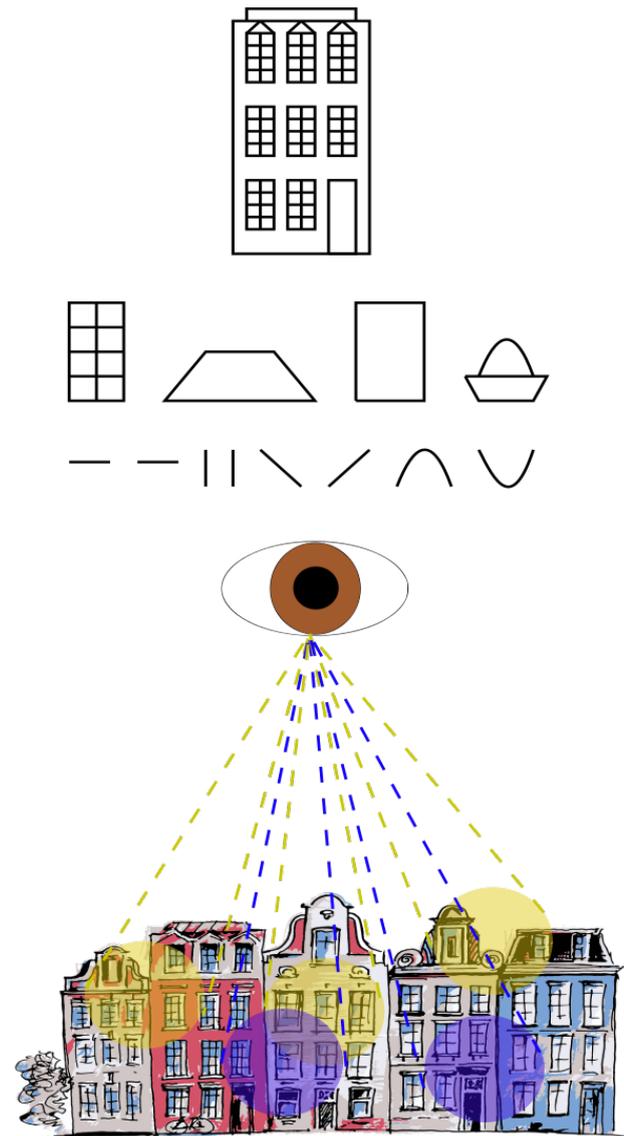


Figura 3.1: Representación gráfica de la corteza visual. Las neuronas se activan ante estímulos en pequeños campos visuales y según el patrón. Posteriormente neuronas de más alto nivel reconstruyen patrones mas complejos de la imagen hasta finalmente formar en el cerebro la imagen completa de lo que se está observando.

Gracias al acelerado avance de las tarjetas de procesamiento gráfico (GPU por sus siglas en inglés), las cuales permiten realizar cálculos y obtener resultados en tiempos computacionalmente razonables, las redes neuronales convolucionales se han convertido en el estado del arte y en un tema indispensable en la solución de problemas en los que se necesita que

la computadora pueda “ver y reconocer” imágenes con patrones cada vez mas complejos y estructurados. Esto ha motivado la aplicación de arquitecturas de redes convolucionales en diversas áreas y en todo tipo de problemas diferentes, como el que se aborda en este trabajo.

3.1.1. Capas convolucionales

Los bloques de construcción principales en las redes neuronales convolucionales, son las capas de convolución. De acuerdo a la idea introducida al inicio de esta sección, en estas capas, en particular la primera, cada neurona no se encuentra conectada a cada píxel en la imagen, sino solamente con cada píxel presente en su campo visual local, de manera análoga, en las capas superiores, cada neurona se conecta solamente a las neuronas presentes en su campo local de las capas inmediatamente anteriores (ver figura 3.2). Este tipo de estructura permite a estas redes neuronales concentrarse en características de bajo nivel en sus primeras capas convolucionales ocultas, para ensamblarlas en características de alto nivel en las capas posteriores.

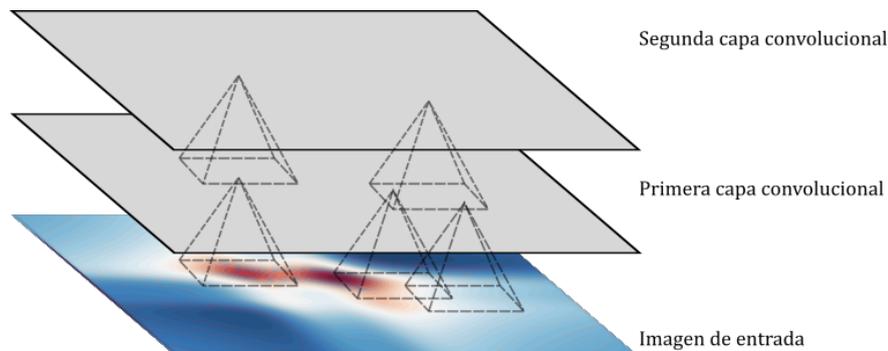


Figura 3.2: Capas convolucionales. Análogo a la idea expresada en la figura 3.1 las neuronas en las capas de convolución están conectadas a las neuronas o píxeles presentes en su rango visual.

3.2. Construcción del dataset

En el capítulo 2 de este trabajo se han mostrado las expresiones analíticas para el hamiltoniano del sistema físico en estudio. Para la interpretación de los estados y las energías de este, se escribió el hamiltoniano del sistema en una base en la que el hamiltoniano del dímero sin interacción con la luz sea diagonal, para esto se separó el sistema en dos partes.

1. El hamiltoniano del dímero sin interacción con la luz $H_{9 \times 9}$, representado en la ecuación (2.3).
2. El hamiltoniano correspondiente a la interacción con la luz, es decir, la expresión para H_E que se muestra en la ecuación (2.8)

Para obtener la mencionada expresión, se ha diagonalizado la ecuación (2.3), este proceso se hace sencillo debido a que involucra solamente el bloque 4×4 asociado a la variedad de excitación individual. Se obtienen las energías (autovalores) y los autoestados, construyendo

con estos la base en la que el hamiltoniano del dímero sin interacción con la luz es diagonal. Luego de esto el hamiltoniano total del sistema (2.9) fue reescrito en esta base para obtener una representación en la que los elementos no diagonales representan la interacción con la luz por parte del dímero.

Por la forma de las expresiones utilizadas, se obtiene una sub-matriz de tamaño 4×4 correspondiente a la primera variedad de excitación como se dijo arriba (ver la expresión (2.3)), reduciendo la expresión obtenida a esta sub-matriz, se puede hacer uso del desarrollo analítico presente en [18], para calcular las señales espectroscópicas en sus componentes real e imaginaria de la señal total para la variedad de excitación individual (S_1) en las nueve configuraciones descritas anteriormente (ver figuras 3.3 y 3.4). Por tanto, se pueden usar ambos espectros para entrenar la red neuronal convolucional a dos canales. Se calcula precisamente esta señal puesto que en el protocolo desarrollado en dicha referencia es imposible, al medir, separar una señal del resto, y esto implica que las mediciones se hacen sobre esta señal total; esta señal es simplemente la superposición cuántica de todas las señales de esta variedad, es decir, $S_1 = DQC + RP + NRP$ que son las señales *Double Quantum Coherence*, *Rephasing*, y *NoRephasing*, cuyas expresiones fueron desarrolladas en [18] y se muestran a continuación.

3.2.1. Señal Double Quantum Coherence DQC

Está compuesta por las señales γ y η

- Señal $\gamma = \gamma^+ + \gamma^-$

$$\gamma^+ = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{i(\phi_a + \phi_b)} e^{i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{k'f} \mu_{kg} \mu_{fk}]}{[\gamma_{fg} - i(\omega_{fg} - \omega_p)] [\gamma_{fk} - i(\omega_{fk} - \omega_t)] [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_\tau)]}. \quad (3.1)$$

$$\gamma^- = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{-i(\phi_a + \phi_b)} e^{-i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{k'f} \mu_{kg} \mu_{fk}]}{[\gamma_{fg} - i(\omega_{fg} - \omega_p)] [\gamma_{fk} - i(\omega_{fk} - \omega_p - \omega_\tau)] [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_p - \omega_t)]}. \quad (3.2)$$

- Señal $\eta = \eta^+ + \eta^-$

$$\eta^+ = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{i(\phi_a + \phi_b)} e^{i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{k'f} \mu_{fk} \mu_{kg}]}{[\gamma_{fg} - i(\omega_{fg} - \omega_p)] [\gamma_{kg} - i(\omega_{kg} - \omega_t)] [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_\tau)]}. \quad (3.3)$$

$$\eta^- = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{-i(\phi_a + \phi_b)} e^{-i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{k'f} \mu_{fk} \mu_{kg}]}{[\gamma_{fg} - i(\omega_{fg} - \omega_p)] [\gamma_{kg} - i(\omega_{kg} - \omega_p - \omega_\tau)] [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_p - \omega_t)]}. \quad (3.4)$$

3.2.2. Señal Rephasing RP

Está compuesta por las señales ϵ , σ y λ

- Señal $\epsilon = \epsilon^+ + \epsilon^-$

$$\epsilon^+ = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{i(\phi_a + \phi_b)} e^{i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{kg} \mu_{gk'} \mu_{k'f} \mu_{fk}]}{[\gamma_{k'k} - i(\omega_{k'k} + \omega_p - \omega_t - \omega_\tau)] [\gamma_{fk} - i(\omega_{fk} - \omega_t)] [\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} - \omega_p + \omega_t)]}. \quad (3.5)$$

$$\epsilon^- = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{-i(\phi_a + \phi_b)} e^{-i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{kg} \mu_{gk'} \mu_{k'f} \mu_{fk}]}{[\gamma_{k'k} - i(\omega_{k'k} - \omega_p - \omega_t - \omega_\tau)] [\gamma_{fk} - i(\omega_{fk} - \omega_p - \omega_\tau)] [\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} + \omega_\tau)]} \quad (3.6)$$

- Señal $\sigma = \sigma^+ + \sigma^-$

$$\sigma^+ = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{i(\phi_a + \phi_b)} e^{i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{kg} \mu_{k'g} \mu_{gk}]}{[\gamma_{k'k} - i(\omega_{k'k} + \omega_p - \omega_t - \omega_\tau)] [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_\tau)] [\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} - \omega_p + \omega_\tau)]} \quad (3.7)$$

$$\sigma^- = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{-i(\phi_a + \phi_b)} e^{-i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{kg} \mu_{k'g} \mu_{gk}]}{[\gamma_{k'k} - i(\omega_{k'k} - \omega_p - \omega_t - \omega_\tau)] [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_p - \omega_t)] [\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} + \omega_t)]} \quad (3.8)$$

- Señal $\lambda = \lambda^+ + \lambda^-$

$$\lambda^+ = \sum_{k,k'} \frac{i2t_w \vartheta^2 e^{i(\phi_a + \phi_b)} e^{i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{k'g} \mu_{kg} \mu_{gk}]}{(\omega_p - \omega_t - \omega_\tau) [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_\tau)] [\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} - \omega_p + \omega_\tau)]} \quad (3.9)$$

$$\lambda^- = \sum_{k,k'} \frac{-i2t_w \vartheta^2 e^{-i(\phi_a + \phi_b)} e^{-i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{k'g} \mu_{kg} \mu_{gk}]}{(\omega_p + \omega_t + \omega_\tau) [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_p - \omega_t)] [\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} + \omega_t)]} \quad (3.10)$$

3.2.3. Señal NoRephasing *NRP*

Está compuesta por las señales α, β y δ

- Señal $\alpha = \alpha^+ + \alpha^-$

$$\alpha^+ = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{i(\phi_a + \phi_b)} e^{i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{kg} \mu_{gk'} \mu_{k'g} \mu_{gk}]}{[\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} - \omega_p + \omega_t)] [\gamma_{k'k} - i(\omega_{k'k} + \omega_p - \omega_t - \omega_\tau)] [\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} - \omega_p + \omega_\tau)]} \quad (3.11)$$

$$\alpha^- = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{-i(\phi_a + \phi_b)} e^{-i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{kg} \mu_{gk'} \mu_{k'g} \mu_{gk}]}{[\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} + \omega_t)] [\gamma_{k'k} - i(\omega_{k'k} - \omega_p - \omega_t - \omega_\tau)] [\gamma_{kg} + i(\omega_{kg} + \omega_\tau)]} \quad (3.12)$$

- Señal $\beta = \beta^+ + \beta^-$

$$\beta^+ = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{i(\phi_a + \phi_b)} e^{i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{kg} \mu_{k'f} \mu_{fk}]}{[\gamma_{fk} - i(\omega_{fk} - \omega_t)] [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_\tau)] [\gamma_{k'k} - i(\omega_{k'k} + \omega_p - \omega_t - \omega_\tau)]} \quad (3.13)$$

$$\beta^- = \sum_{k,k'} \frac{2t_w \vartheta^2 e^{-i(\phi_a + \phi_b)} e^{-i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{kg} \mu_{k'f} \mu_{fk}]}{[\gamma_{fk} - i(\omega_{fk} - \omega_p - \omega_\tau)] [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_p - \omega_t)] [\gamma_{k'k} - i(\omega_{k'k} - \omega_p - \omega_t - \omega_\tau)]} \quad (3.14)$$

■ Señal $\delta = \delta^+ + \delta^-$

$$\delta^+ = \sum_{k,k'} \frac{i2t_w v^2 e^{i(\phi_a + \phi_b)} e^{i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{k'g} \mu_{gk} \mu_{kg}]}{(\omega_p - \omega_\tau - \omega_t) [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_\tau)] [\gamma_{kg} - i(\omega_{kg} - \omega_t)]} \quad (3.15)$$

$$\delta^- = \sum_{k,k'} \frac{-i2t_w v^2 e^{-i(\phi_a + \phi_b)} e^{-i\omega_p T_{\text{ex}}} [\mu_{gk'} \mu_{k'g} \mu_{gk} \mu_{kg}]}{(\omega_p + \omega_\tau + \omega_t) [\gamma_{k'g} - i(\omega_{k'g} - \omega_p - \omega_t)] [\gamma_{kg} - i(\omega_{kg} - \omega_p - \omega_\tau)]} \quad (3.16)$$

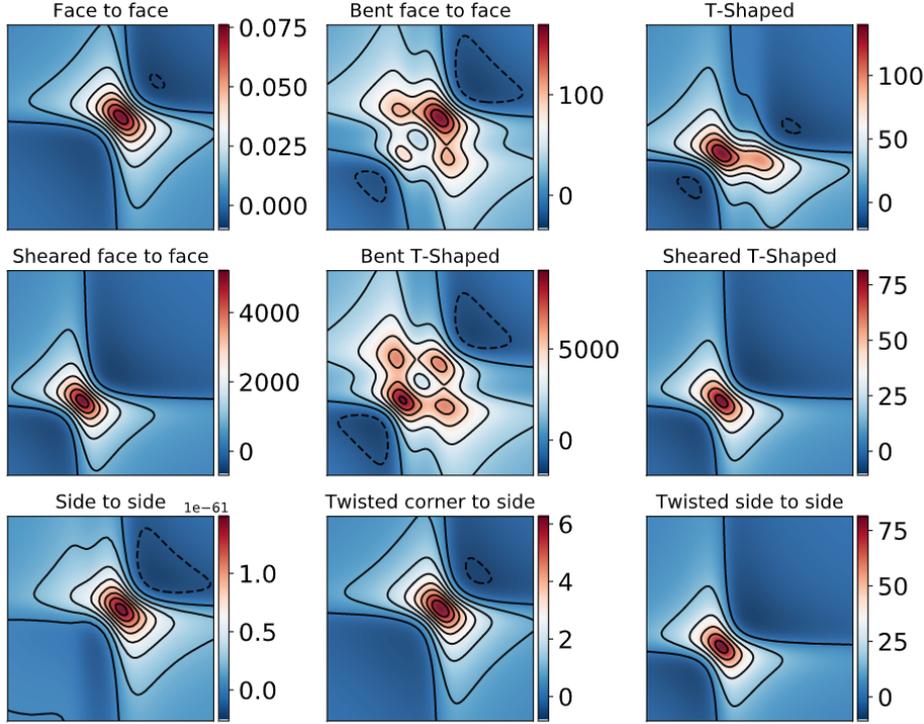


Figura 3.3: Parte real del espectro de la señal total de la variedad de excitación individual para las nueve configuraciones objeto de estudio. Nótese la similitud en forma y magnitud, entre las configuraciones Twisted corner to side y Twisted side to side con algunas otras geometrías.

3.3. Arquitectura de red neuronal convolucional

Con la capacidad de calcular los espectros mencionados para cada configuración geométrica, se ha creado un dataset de 1800 pares de espectros en formato “.dat” en total, es decir, por cada componente de la señal se tienen 200 parejas de cada configuración. Adicionalmente, en la creación del dataset, para emular las condiciones de experimentación se ha introducido ruido gaussiano con $\mu = 0$ y $\sigma = 2,5$ sobre cada uno de los 4 ángulos (descritos en el capítulo anterior) que intervienen en la geometría del sistema físico; la escogencia del tipo de ruido observado se hace tal que tiene media cero y así, este no se correlaciona con la variable original y por tanto no introducir un sesgo que pueda distorsionar la naturaleza de

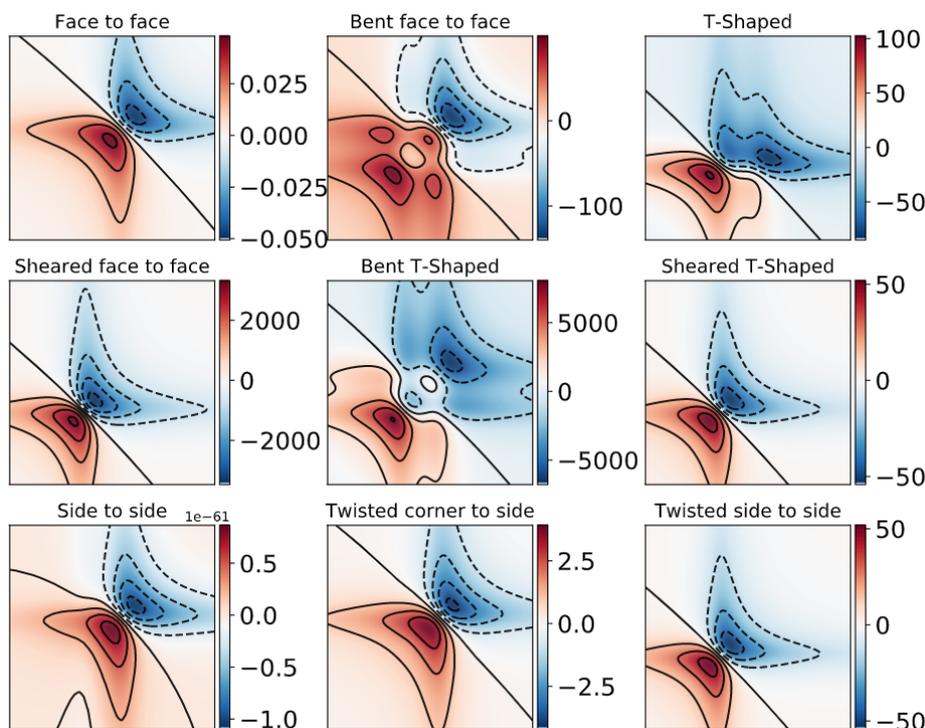


Figura 3.4: Parte imaginaria del espectro de la señal total de la variedad de excitación individual para las nueve configuraciones objeto de estudio. Nótese la similitud en forma y magnitud, entre las configuraciones Twisted corner to side y Twisted side to side con algunas otras geometrías.

la misma. Con esto la red neuronal estará en la capacidad de diferenciar los espectros según su configuración geométrica en condiciones mas similares a las de laboratorio, al considerar posibles errores que se introduzcan en la medida del espectro de la molécula.

Como se describió en el párrafo anterior, se ha construido un dataset muy estructurado a partir del hamiltoniano del sistema en estudio y las expresiones analíticas desarrolladas en la referencia [14]. Esta compleja construcción se diferencia bastante de como se obtienen las imágenes de la vida diaria que son utilizadas para entrenar y probar las arquitecturas de CNN más modernas y poderosas, por tanto, como es de esperarse; estas arquitecturas aunque efectivas, pueden ser excesivas para el tipo de imágenes que han sido construidas para entrenar la red. En esta misma línea, es sugerido utilizar arquitecturas que serán igual de efectivas, pero más sencillas de entrenar (en cuanto a capacidad computacional). Tal es el caso de la arquitectura que se observa en la figura 3.5 utilizada en este trabajo . A continuación, antes de dar paso a los resultados de entrenamiento, se hace una corta descripción de esta arquitectura.

- La primera capa es una capa convolucional de 64 filtros de 3×3 en la que se usa *padding valid* con la finalidad de introducir ceros en el borde de la imagen para que todos los píxeles de la imagen sean recorridos.
- La segunda capa convolucional es de 32 filtros del mismo tamaño de la capa anterior, de manera similar se usa *padding valid*, para que esta capa esté en la capacidad de

recorrer todos los píxeles de la imagen de salida de la capa anterior.

- Posteriormente, la salida de la capa anterior pasa a través de una capa de tipo max pooling con un tamaño de filtro de 2×2 , esta capa toma un valor representativo (el más grande) del subconjunto de píxeles, el objetivo es reducir la entrada de la siguiente capa y tomar las características más importantes reduciendo el costo computacional, puesto que, esto reduce el número de parámetros que intervienen en el problema.
- Lo siguiente es una capa convolucional de 64 filtros de tamaño 3×3 , con la opción de *padding same* que adjunta al arreglo tantos ceros como se necesiten para que la dimensión de la salida sea igual a la entrada.
- Nuevamente se aplica una capa max pooling con las características de la anterior.
- Posteriormente se ha aplicado una capa flatten, esta capa es utilizada únicamente para obtener un arreglo unidimensional para alimentar la siguiente capa.
- Por último se aplican dos capas densas (la final con nueve neuronas), la última con una función de activación tipo softmax, para representar en el arreglo final las probabilidades de pertenecer a cada una de las diferentes configuraciones.

En todas las capas convolucionales se ha usado una función de activación selu, como se ha utilizado en la referencia [28] y el campo visual de neurona a neurona avanza únicamente un píxel (*stride* = 1).

3.4. Entrenamiento

Para el entrenamiento y pruebas de la red neuronal descrita anteriormente, se ha construido un dataset de 3600 espectros de todas las nueve configuraciones en estudio (200 espectros por cada una y para sus partes real e imaginaria), este dataset ha sido separado utilizando un algoritmo aleatorio en tres conjuntos diferentes (entrenamiento, test y validación). El conjunto de entrenamiento corresponde al 64 % del total de los datos, el 16 % de los datos corresponde al conjunto de validación; usados para el ajuste de los hiperparámetros del modelo y por último, el conjunto de test corresponde al 20 % del total de espectros; que será utilizado para realizar pruebas del modelo final y presentar los resultados de este trabajo. Adicionalmente se ha encontrado que utilizando un número de épocas (*epochs*) inferior a 15 (12 es el utilizado en este trabajo) y un *batch size* de 20 espectros conduce a resultados sobresalientes en la clasificación de espectros según su configuración geométrica.

3.5. Evaluación

Para la evaluación de los resultados de este trabajo se ha hecho uso de la medida de matriz de confusión, concepto que será abordado brevemente en esta sección.

La matriz de confusión es un método de evaluación ampliamente utilizado en los problemas de clasificación y de aprendizaje supervisado como el abordado aquí, este método permite visualizar el desempeño del modelo obtenido, en su capacidad de diferenciar entre distintas clases de las instancias objeto de análisis (por ejemplo, diferentes tipos de espectro

Valores reales \ Valores predichos	Clase A	Clase B
	Clase A	8
Clase B	3	7

Tabla 3.1: Matriz de confusión ejemplo para dos clases A y B

de dos dimensiones). Por ejemplo, para un problema de clasificación entre objetos de dos clases diferentes, llámense **clase A** y **clase B**, es de esperarse que existan objetos de la clase A que el modelo clasifique como objetos del tipo de la clase B y viceversa. Ahora, considere un experimento en el que se usa un modelo capaz de diferenciar entre las dos mencionadas clases, suponga que en este experimento se han pasado 10 instancias de cada clase y se tienen los siguientes resultados, de las instancias de clase A, 8 de estas han sido clasificadas de manera correcta, mientras, 2 el modelo las ha clasificado de manera errónea como objetos del tipo de la clase B; además, de las 10 instancias de la clase B, 3 han sido clasificadas como del tipo de la clase A. La matriz de confusión de este experimento luce como la que se muestra en la tabla 3.1.

Por tanto, como se ve, en la matriz de confusión, las filas indican la clase verdadera a la que pertenece la instancia que se ha pasado al modelo; mientras que, las columnas indican la clase que el modelo ha predicho.

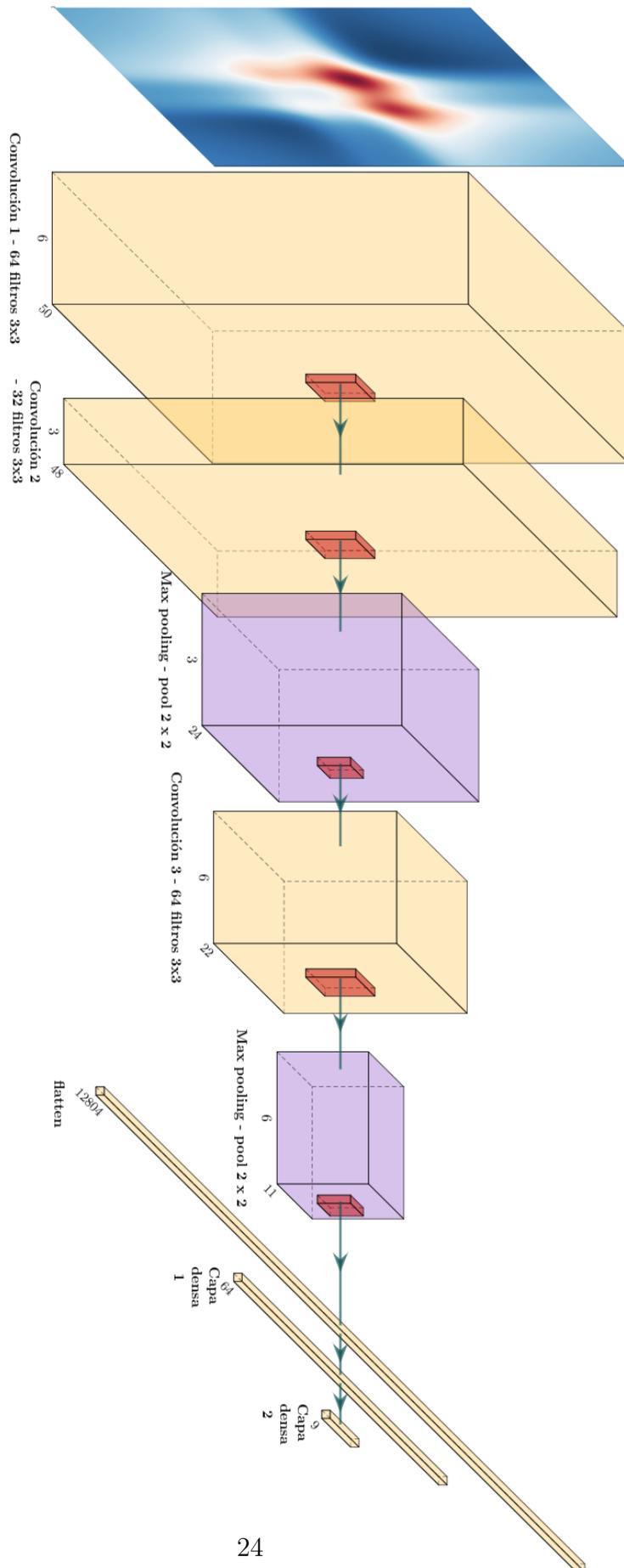


Figura 3.5: Arquitectura red neuronal convolucional utilizada para clasificar los espectros según su configuración geométrica, las componentes de esta han sido descritas en la sección 3.3

Capítulo 4

Resultados y perspectivas

El resultado principal de este trabajo de investigación, ha sido el diseño del protocolo para la construcción del dataset que ha sido utilizado para el entrenamiento de la red neuronal convolucional descrita en el capítulo anterior. De esto, se resalta la aproximación que se ha realizado con el subsistema de 4×4 que se ve en la ecuación (2.3) para extraer características de la conformación geométrica de dos monómeros de 3 niveles de energía acoplados por interacción dipolar, a través de su variedad de excitación individual. Esta aproximación y la forma de construir los espectros podrán ser utilizadas en adelante para continuar investigando las características geométricas que interfieren en la transferencia de energía excitónica, por ejemplo aumentando los términos del hamiltoniano del sistema agregando información que haga al modelo más preciso, como lo es, eliminar la aproximación de Born-Oppenheimer; o agregar los términos del medio en el que se encuentra la molécula.

Adicionalmente, también es necesario resaltar los resultados observados en el entrenamiento de la red neuronal. Para esto dividiremos los resultados obtenidos en dos partes; a saber, clasificación de nueve (9) y siete (7) configuraciones distintas. Para medir los resultados de la arquitectura convolucional utilizada, se ha utilizado

4.1. Nueve configuraciones

Inicialmente, la arquitectura convolucional descrita ha sido entrenada con un dataset construido haciendo uso de las nueve configuraciones en estudio. Al entrenar se han obtenido los siguientes valores de precisión para entrenamiento y pruebas (accuracy, train y test por su nombre en inglés respectivamente).

$$\text{Train accuracy} = 0,69$$

$$\text{Test accuracy} = 0,68$$

Como se puede observar, la red no ha obtenido resultados muy precisos, puesto que en la construcción del dataset se ha detectado que existen configuraciones muy similares entre sí, como se puede evidenciar en las figuras 3.3 y 3.4 con las configuraciones Twisted corner to side (Face to face) y Twisted side to side (Sheared T-shaped), lo que conlleva a que la red neuronal se confunda y realice clasificaciones incorrectas entre estas, esto puede apreciarse

con mayor facilidad en la matriz de confusión correspondiente a las nueve configuraciones y que se puede ver en la figura 4.1.

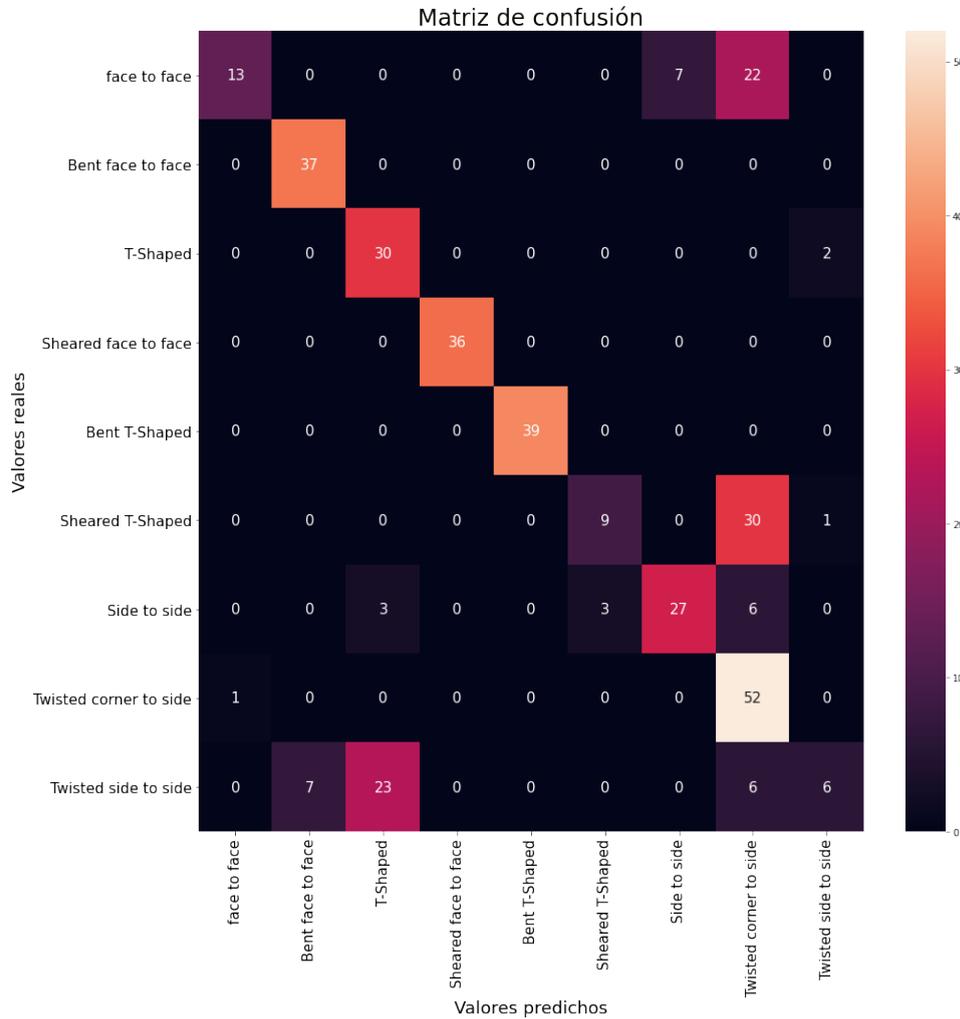


Figura 4.1: Matriz de confusión para las nueve configuraciones geométricas en estudio usadas para entrenar la red neuronal

Como se ve en los elementos no diagonales, la red se le dificulta distinguir entre las configuraciones twisted side to side y twisted corner to side con algunas otras configuraciones, por ejemplo 23 instancias de la configuración twisted side to side han sido clasificadas de manera errónea como T-shaped. Esto sugiere el la reconfiguración de la red neuronal, tal que, pueda distinguir entre las otras siete configuraciones con una mejor efectividad que la presentada para las nueve en su totalidad.

4.2. Siete configuraciones

Luego de concluir que existen pares de configuraciones entre los que la red neuronal es incapaz de distinguir, esta ha sido entrenada omitiendo las configuraciones twisted side to side y twisted corner to side. Para hacer esto, la arquitectura mostrada en la figura 3.5 sufre

un cambio en la última capa densa, ahora esta última capa pasa a ser de siete neuronas para representar nuevamente la probabilidad de pertenecer a una de las configuraciones finales. Con la red neuronal entrenada para identificar entre las siete configuraciones se han obtenido valores de precisión mejorados, este resultado puede observarse en la matriz de confusión correspondiente (Figura 4.3).

Train accuracy = 0,84

Test accuracy = 0,93

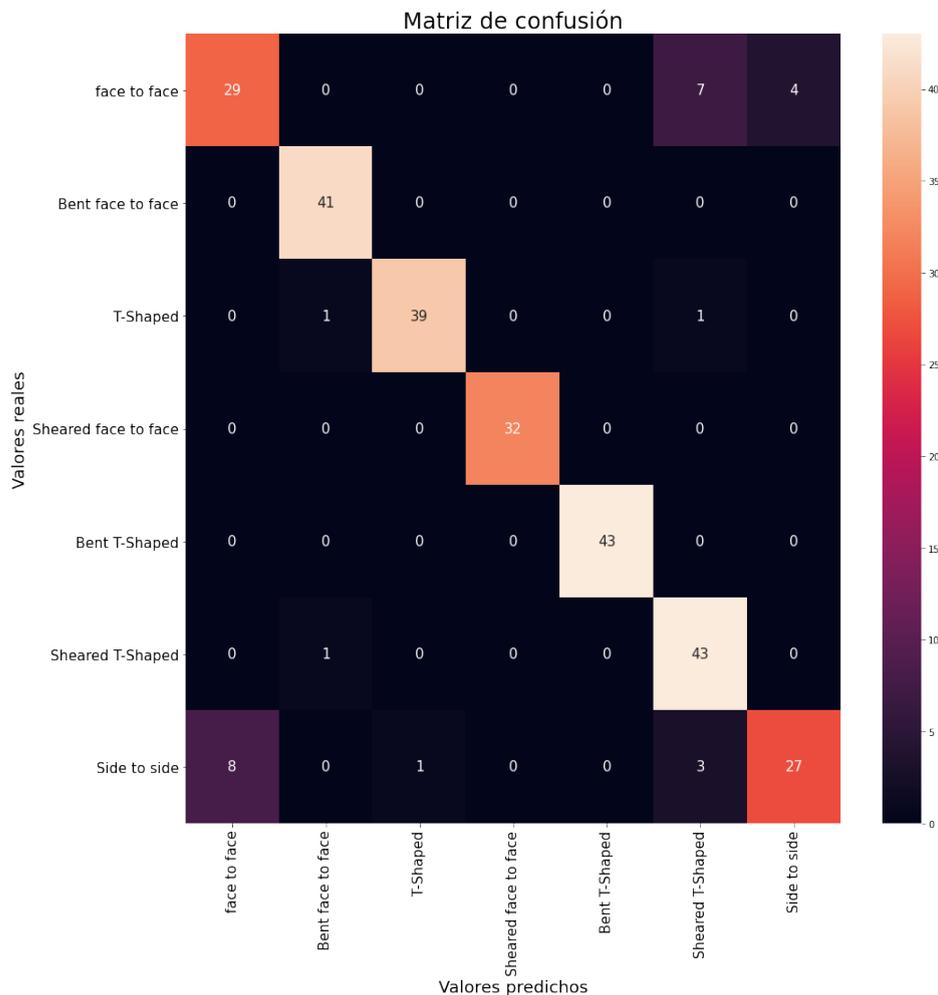


Figura 4.2: Matriz de confusión para las 7 configuraciones geométricas seleccionadas para entrenar la red neuronal

Claramente la red puede distinguir mucho mejor estas siete configuraciones en un conjunto de datos que no ha sido observado por la red con anterioridad, más aún, luego de haber adicionado el ruido blanco en cada uno de los cuatro grados (los ángulos que intervienen) de libertad del modelo durante la generación de los espectros.

4.3. Perspectivas y conclusiones

Ya se ha mencionado que el resultado principal de este trabajo es el protocolo desarrollado para construir un dataset y extraer información de un dímero compuesto por dos moléculas de tres niveles en interacción dipolar, a través de su variedad de excitación individual (ver ecuación (2.3)). En este trabajo se ha investigado la estructura geométrica de un dímero de Meso Tetrafenilporfirina de Magnesio (MgTPP), pero este protocolo puede ser ampliado y usado con otros dímeros como los abordados en la tabla 2 de la referencia [21]. Pues, en el capítulo dos se mostró que esta estructura geométrica del dímero se caracteriza exclusivamente por su distancia centro a centro y los cuatro ángulos θ , ϕ , α y β .

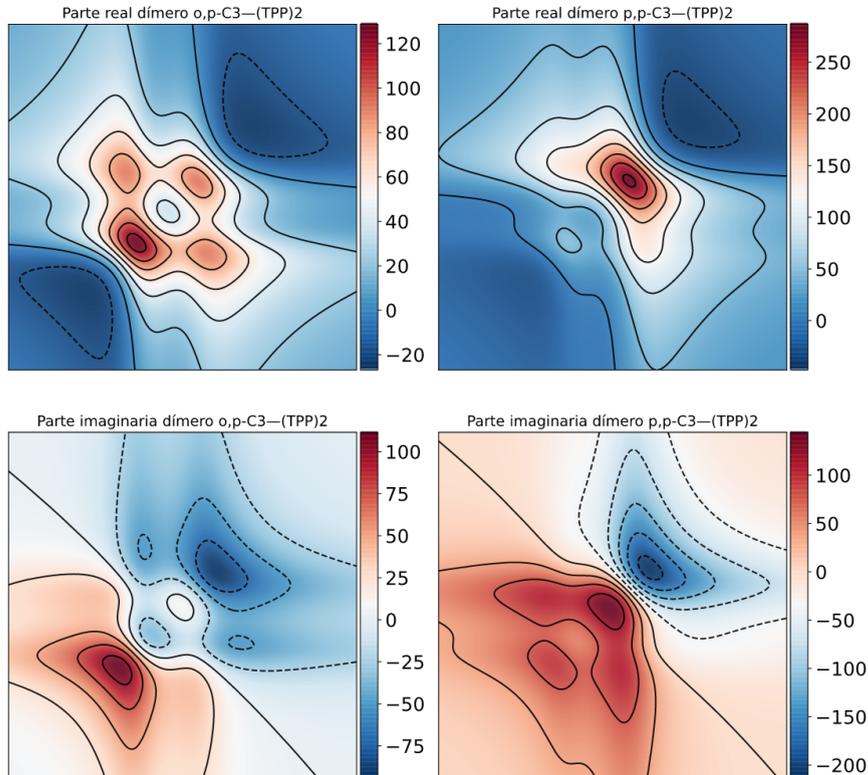


Figura 4.3: Parte real e imaginaria de los espectros para las configuraciones geométricas estudiadas en la referencia [21] de los dímeros $o,p-C_3-(TPP)_2$ y $o,p-C_3-(TPP)_2$ utilizando el método descrito en este trabajo

De hecho, el protocolo de construcción del dataset y la arquitectura convolucional utilizada pueden ser ajustados para entrenar y reconocer entre diferentes tipos de geometrías y dímeros mientras se posea la información necesaria en cuanto a la geometría de los mismos. Un ejemplo de esto, fue la construcción de un dataset de espectros (ver figura 4.3) para moléculas que tengan geometrías como las de los dímeros $o,p-C_3|(TPP)_2$ y $p,p-C_3|(TPP)_2$ referenciados en la tabla 2 de la referencia [21]. Este dataset contó con 50 instancias de cada configuración y fue utilizado para alimentar la arquitectura convolucional, la cual fue modificada en su capa de salida, en este caso para representar la probabilidad de pertenecer a una u otra configuración. Este último entrenamiento tuvo buenos resultados como lo muestran la precisión y la matriz de confusión mostrados a continuación.

Train accuracy = 0,93

Test accuracy = 0,95

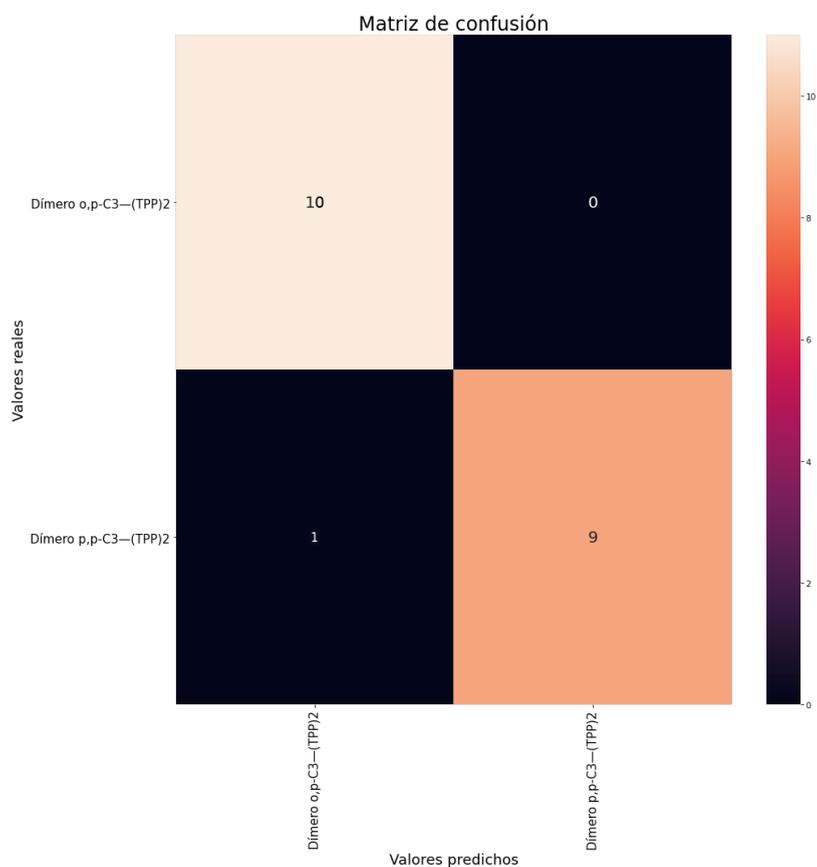


Figura 4.4: Matriz de confusión para las configuraciones geométricas estudiadas en la referencia [21] de los dímeros $o,p-C_3|(TPP)_2$ y $p,p-C_3|(TPP)_2$ usadas para entrenar una nueva red neuronal

Estos últimos resultados muestran la capacidad del método desarrollado y sus posibles aplicaciones experimentales en la identificación y caracterización de la configuración geométrica de la molécula.

Apéndice A

Consideraciones técnicas en la construcción del dataset

En este apéndice se abordan algunos aspectos generales en la del resultado principal de este trabajo, es decir, la construcción del dataset de entrenamiento. El total del código desarrollado para este trabajo de investigación ha sido implementado en lenguaje python, específicamente, toda esta construcción puede hacerse utilizando únicamente la librería numpy [29], a continuación se muestra parte del mismo implementado para la construcción del dataset utilizado para el entrenamiento de la red neuronal convolucional que se desarrolla en la siguiente sección.

Se apunta a la construcción de la expresión (2.9), para esto se deben de desarrollar primero las expresiones (2.3) y (2.8).

Inicialmente, para la construcción de la expresión (2.3), se necesitan varias funciones útiles que se muestran a continuación.

```
import numpy as np
```

```
...Setup de variables utilizadas...
```

```
def Coupling(mui, muj, R):
```

```
    a = (1/(4*(np.pi)*Epsilon0*((np.sqrt(sum(R**2)))**3)))
```

```
    b = np.dot(mui, muj)
```

```
    c = 3*((np.dot(R, mui))*(np.dot(muj, R)))/((np.sqrt(sum(R**2)))**2)
```

```
    return a*(b - c)
```

```
def rotation_matrix(alpha, beta):
```

```
    c = np.matrix([
        [1, 0, 0],
        [0, np.cos(beta), np.sin(beta)],
        [0, -np.sin(beta), np.cos(beta)]
    ])
```

```

d = np.matrix([
    [np.cos(alpha), np.sin(alpha), 0],
    [-np.sin(alpha), np.cos(alpha), 0],
    [0, 0, 1]
])
b = np.matrix([
    [1, 0, 0],
    [0, 1, 0],
    [0, 0, 1]
])

```

```

return b.dot(c.dot(d))

```

Ahora se puede construir un arreglo con los valores de los ángulos de la configuración geométrica que se está analizando, como por ejemplo para la configuración *face to face*.

```

config = {
    'theta':0, 'phi':0, 'alpha':0, 'beta':0, 'gamma':0
}

```

Y ahora se pueden calcular todas las expresiones necesarias para el cálculo de la expresión buscada, es decir, la ecuación (2.3). La mayor parte estas expresiones se muestran a continuación.

```

theta = config['theta'] + deg2rad(np.random.normal(0,2.5))
phi = config['phi'] + deg2rad(np.random.normal(0,2.5))
alpha = config['alpha'] + deg2rad(np.random.normal(0,2.5))
beta = config['beta'] + deg2rad(np.random.normal(0,2.5))

```

```

A = rotation_matrix(alpha, beta, gamma)

```

```

R = np.array([
    np.sin(theta)*np.cos(phi),
    np.sin(theta)*np.sin(phi),
    np.cos(theta)
])

```

```

H99 = np.matrix([
    [0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0, 0],
    [0, Epsilon, Coupling(...), ...],
    ...
])

```

Por otro lado, para el cálculo de la expresión (2.8), y así poder obtener el hamiltoniano (2.9), basta con las siguientes expresiones.

```

d1 = np.matrix([[0, d10b, 0], [d10b, 0, d10b], [0, d10b, 0]])

```

```
d2 = np.dot(A, np.dot(d1, np.transpose(A)))
HE = np.kron(d1, np.eye(3)) + np.kron(np.eye(3), d2)
```

```
H = H99 + HE
```

Continuando, con estas expresiones puede calcularse por tanto el procedimiento mencionado en la sección 3.2, es decir, primero se hace la diagonalización de la expresión (2.3) y luego se reescribe (2.9).

```
from numpy import linalg
```

```
AutovalH99, AutovectH00 = linalg.eig(H99)
```

```
InvAutovectH99 = linalg.inv(AutovectH99)
```

```
H99d = np.dot(AutovectH99, np.dot(H99, InvAutovectH99))
```

```
HEd = np.dot(AutovectH99, np.dot(HE, InvAutovectH99))
```

```
H = H99d + HEd
```

Por último, se procede a calcular la señal buscada utilizando las expresiones (3.1) - (3.16) reseñadas en este trabajo y replicadas en lenguaje python.

Apéndice B

Espectros para un modelo con un solo eje de transición dipolar

En la referencia [14] se han calculado los espectros de fluorescencia 2D (2DFS) para la molécula de MgTTP para un modelo con tan solo un eje de transición dipolar electrónica, bajo la aproximación punto dipolo.

Inicialmente se han calculado los espectros bajo este modelo para las nueve configuraciones geométricas estudiadas en este trabajo y con la técnica espectroscópica allí descrita, con el fin de estudiar su desempeño en la clasificación de los espectros según su configuración geométrica, utilizando la arquitectura de red neuronal convolucional propuesta en este trabajo. El método utilizado consistió en aplicar la transformación de rotación para los ángulos de Euler descrita en el capítulo 2 para definir el vector de transición dipolar del segundo monómero, posteriormente todo el cálculo fue realizado exactamente igual. Sin embargo, luego de calcular los espectros se ha detectado que existen cinco grupos de configuraciones para los cuales sus espectros son exactamente el mismo. Estos grupos son los siguientes:

- Bent face to face, face to face, T shaped
- Sheared face to face, sheared T shaped
- Side to side, twisted side to side
- Twisted corner to side
- Bent T shaped

Por ejemplo, en la figura B.1 se muestran los espectros real e imaginario para las configuraciones Side to Side y Twisted side to side.

Este resultado puede explicarse debido a que como se ve en la figura B.2, en la simplificación del modelo, en este caso, para un solo eje de transición dipolar, la configuración geométrica ya no depende del valor del ángulo β , es decir, como se muestra en la referencia [14], se ha intentado otra reducción diferente del problema de un dímero conformado por dos monómeros con dos niveles electrónicos cada uno.

Por tanto, al observar la tabla B.1 se comprende los grupos en los que se distribuyen las configuraciones con espectros iguales, es decir, son aquellas en las que los valores de sus ángulos solamente difieren en el valor del ángulo β .

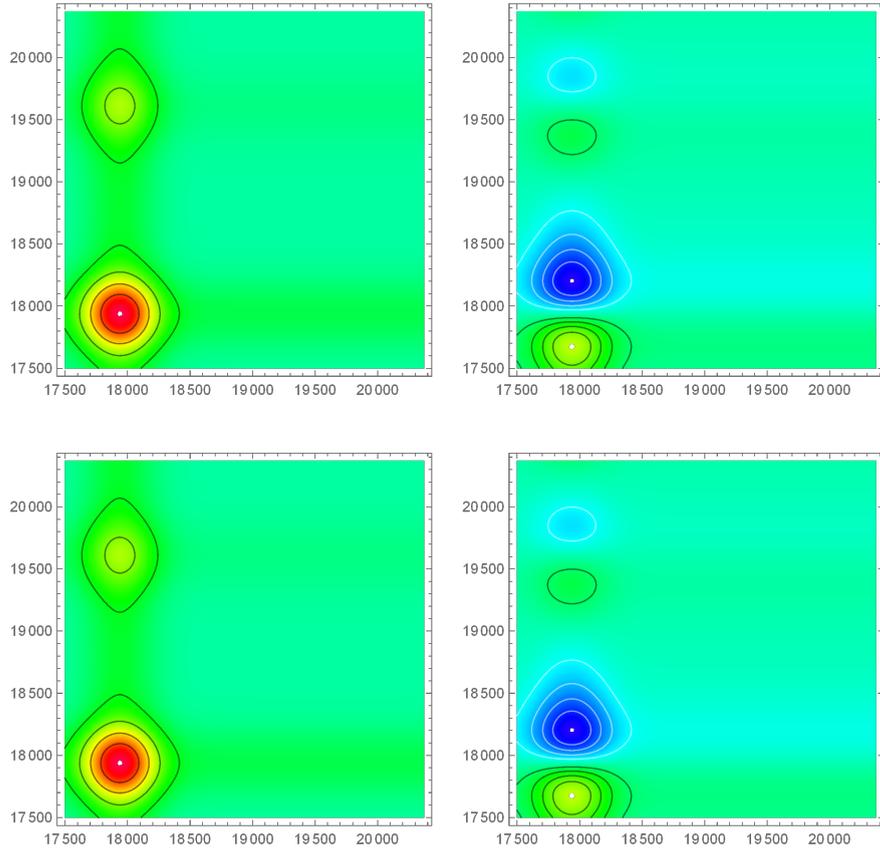


Figura B.1: Parte real e imaginaria del espectro 2DFS de correlación total para las configuraciones Side to side y Twisted side to side. Nótese que los espectros son exactamente el mismo en forma y magnitud utilizando esta técnica

Además note que, se podría diferenciar fácilmente entre dos configuraciones (Twisted corner to side, Bent T shaped). Más aún, se podría ampliar el espectro hasta el reconocimiento de 5 posibles grupos de configuraciones geométricas, pero se tendría el problema de la indistinguibilidad entre los espectros que se obtienen de los tres primeros grupos con 3, 3 y 2 configuraciones cada uno.

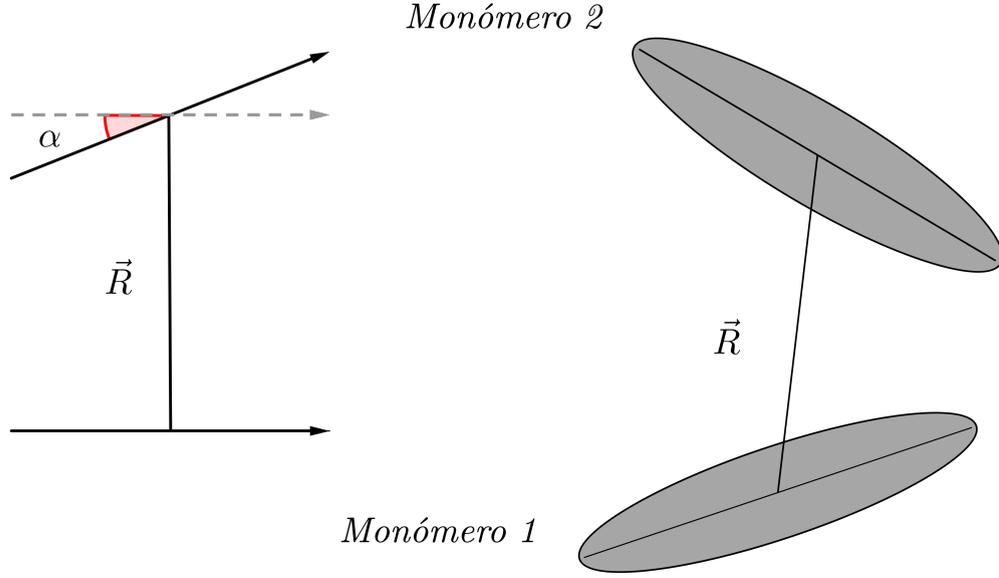


Figura B.2: Modelo geométrico del dímero recolector para un solo eje de transición dipolar, nótese que en este caso el modelo se vuelve independiente del ángulo β y por tanto algunas configuraciones tendrán el mismo espectro.

Configuración	θ	ϕ	α	β
Face to face	0	0	0	0
Bent face to face	0	0	0	45
T shaped	0	0	0	90
Sheared face to face	45	0	0	0
Betn T shaped	90	0	90	45
Sheared T shaped	45	0	0	90
Side to side	90	0	0	0
Twisted corner to side	90	45	45	90
Twisted side to side	90	0	0	90

Tabla B.1: Valores de los ángulos para las nueve configuraciones geométricas en estudio. Los valores se encuentran en grados sexagesimales.

Bibliografía

- [1] Stephen Hales, Simon Gribelin, John Innys, William Innys, Thomas Woodward, W., J. Innys., and T. Woodward. *Vegetable staticks*. London: Printed for W., J. Innys and T. Woodward., 1727.
- [2] David R. Hershey. Digging Deeper into Helmont's Famous Willow Tree Experiment. *The American Biology Teacher*, 53(8):458–460, 11 1991.
- [3] Jan Ingenhousz. *Experiments upon vegetables : discovering their great power of purifying the common air in the sun-shine, and of injuring it in the shade and at night : to which is joined, a new method of examining the accurate degree of salubrity of the atmosphere*. London :Printed for P. Elmsly and H. Payne, 1779.
- [4] C. B. Niel. On the morphology and physiology of the purple and green sulphur bacteria. *Archiv für Mikrobiologie*, 3:1–112, 2004.
- [5] R Emerson. The quantum yield of photosynthesis. *Annual Review of Plant Physiology*, 9(1):1–24, 1958.
- [6] Robert Emerson and Charlton M. Lewis. The dependence of the quantum yield of chlorella photosynthesis on wave length of light. *American Journal of Botany*, 30(3):165–178, 1943.
- [7] Herbert van Amerongen, Rienk van Grondelle, and Leonas Valkunas. *Photosynthetic Excitons*. WORLD SCIENTIFIC, 2000.
- [8] Gregory H. Wannier. The structure of electronic excitation levels in insulating crystals. *Phys. Rev.*, 52:191–197, Aug 1937.
- [9] N. F. Mott. Conduction in polar crystals. ii. the conduction band and ultra-violet absorption of alkali-halide crystals. *Trans. Faraday Soc.*, 34:500–506, 1938.
- [10] RS Knox. Solid state phys.(suppl. vol. s), 1963.
- [11] Leonardo A Pachón, Juan D Botero, and Paul Brumer. Open system perspective on incoherent excitation of light-harvesting systems. *Journal of Physics B: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 50(18):184003, sep 2017.
- [12] Gregory D. Scholes, Carles Curutchet, Benedetta Mennucci, Roberto Cammi, and Jacopo Tomasi. How solvent controls electronic energy transfer and light harvesting. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(25):6978–6982, 2007. PMID: 17550286.

- [13] Leonardo F. Calderón and Leonardo A. Pachón. Nonadiabatic sunlight harvesting. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 22:12678–12687, 2020.
- [14] Alejandro Perdomo-Ortiz, Julia R. Widom, Geoffrey A. Lott, Alán Aspuru-Guzik, and Andrew H. Marcus. Conformation and electronic population transfer in membrane-supported self-assembled porphyrin dimers by 2d fluorescence spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116(35):10757–10770, 2012. PMID: 22882118.
- [15] Patrick F. Tekavec, Geoffrey A. Lott, and Andrew H. Marcus. Fluorescence-detected two-dimensional electronic coherence spectroscopy by acousto-optic phase modulation. *The Journal of Chemical Physics*, 127(21):214307, 2007.
- [16] Nesrine Amiri, Melek Hajji, Fadia Ben Taheur, Sylviane Chevreux, Thierry Roisnel, Gilles Lemerrier, and Habib Nasri. Two novel magnesium(ii) meso-tetraphenylporphyrin-based coordination complexes: Syntheses, combined experimental and theoretical structures elucidation, spectroscopy, photophysical properties and antibacterial activity. *Journal of Solid State Chemistry*, 258:477–484, 2018.
- [17] Teruyuki Komatsu, Miho Moritake, and Eishun Tsuchida. Molecular energy and electron transfer assemblies made of self-organized lipid-porphyrin bilayer vesicles. *Chemistry - A European Journal*, 9(19):4626–4633, 2003.
- [18] Luis Miguel Hincapié. Espectroscopía clásica y cuántica en sistemas moleculares individuales. Master’s thesis, Universidad de Antioquia, 2018.
- [19] Richard P Feynman, Robert B Leighton, and Matthew Sands. *The Feynman lectures on physics*. Addison-Wesley Iberoamericana, 1963.
- [20] Leonardo A. Pachón and Paul Brumer. Computational methodologies and physical insights into electronic energy transfer in photosynthetic light-harvesting complexes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(29):10094, 2012.
- [21] Stomphorst. Regien G., Rob B. M. Koehorst, Gert Van Der Zwan, Bert Benthem, and Tjeerd J. Schaafsma. Excitonic interactions in covalently linked porphyrin dimers with rotational freedom. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 03(05):346–354, 1999.
- [22] M. Koolhaas, G. van der Zwan, F. van Mourik, and R. van Grondelle. Spectroscopy and structure of bacteriochlorophyll dimers. i. structural consequences of nonconservative circular dichroism spectra. *Biophysical journal*, 72 4:1828–41, 1997.
- [23] Jasper Knoester and Frank C. Spano. Unusual behavior of two-photon absorption from three-level molecules in a one-dimensional lattice. *Phys. Rev. Lett.*, 74:2780–2783, Apr 1995.
- [24] Sanjaya Lohani and Ryan T. Glasser. Turbulence correction with artificial neural networks. *Opt. Lett.*, 43(11):2611–2614, Jun 2018.
- [25] S. Mukamel. Principles of nonlinear optical spectroscopy. 1995.

- [26] D. Hubel. Single unit activity in striate cortex of unrestrained cats. *The Journal of Physiology*, 147, 1959.
- [27] D. Hubel and T. Wiesel. Receptive fields of single neurones in the cat's striate cortex. *The Journal of Physiology*, 148, 1959.
- [28] Günter Klambauer, Thomas Unterthiner, Andreas Mayr, and Sepp Hochreiter. Self-normalizing neural networks. *Advances in Neural Information Processing Systems (NIPS)*, 2017.
- [29] Charles R. Harris, K. Jarrod Millman, Stéfan J van der Walt, Ralf Gommers, Pauli Virtanen, David Cournapeau, Eric Wieser, Julian Taylor, Sebastian Berg, Nathaniel J. Smith, Robert Kern, Matti Picus, Stephan Hoyer, Marten H. van Kerkwijk, Matthew Brett, Allan Haldane, Jaime Fernández del Río, Mark Wiebe, Pearu Peterson, Pierre Gérard-Marchant, Kevin Sheppard, Tyler Reddy, Warren Weckesser, Hameer Abbasi, Christoph Gohlke, and Travis E. Oliphant. Array programming with NumPy. *Nature*, 585:357–362, 2020.