



**CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS
DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**

Unidad Mérida

DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA

“Cálculo de constantes de velocidad en *Eyringpy* a partir de datos de estructura electrónica obtenidos con *Orca*”

Tesis que presenta

Fernando José Martínez Villarino

para obtener el grado de

Maestro en Ciencias

en

Fisicoquímica

Director de tesis:

Dr. José Gabriel Merino Hernández

Mérida, Yucatán, México

Agosto de 2023

Dedicatoria

Al Dr. Gabriel Merino por haberme enseñado lo bonito que es la Química Computacional y Teórica.

A la Dra. Eugenia Dzib que con su vasta experiencia y paciencia me apoyó en la escritura de esta tesis.

Al M. en C. Alan Quintal por haberme ayudado en la parte de la programación.

A mis sinodales de tesis por su tiempo y dedicación a la revisión de la tesis, y por sus observaciones y consejos.

Al HCP Kukulcán-Cinvestav Mérida, por la asignación de recursos computacionales.

A mis compañeros de clases por haberme apoyado en el transcurso de esta.

A mis compañeros del laboratorio de Fisicoquímica Teórica.

A mi papá y a mi mamá por su amor incondicional.

A mi novia Karen Alfaro por haber sido un apoyo emocional a lo largo de la maestría.

A mis profesores de la maestría por sus enseñanzas y en especial al Dr. Román Castro por su confianza en mí.

Al Cinvestav por permitirme el uso de las instalaciones y al Conahcyt por la beca.

Contenido

LISTA DE ABREVIATURAS	4
RESUMEN	5
ABSTRACT	7
1. INTRODUCCIÓN	9
1.1. CÁLCULO DE CONSTANTES DE VELOCIDAD	9
1.2. TEORÍA DEL ESTADO DE TRANSICIÓN	11
1.3. <i>EYRINGPY</i>	16
1.4. <i>ORCA</i>	18
1.5. JUSTIFICACIÓN	22
1.6. OBJETIVOS	23
2. RESULTADOS Y DISCUSIONES	24
2.1. INTRODUCCIÓN.....	24
2.2. DESCRIPCIÓN DE LA INTERFAZ DE <i>ORCA</i> PARA <i>EYRINGPY</i>	24
2.3. VALIDACIÓN DEL PROGRAMA.....	30
2.3.1. INTRODUCCIÓN.....	30
2.3.2. REACCIÓN ENTRE EL METANO Y EL RADICAL HIDRÓGENO.....	30
2.3.3. REACCIÓN ENTRE EL FORMALDEHÍDO Y EL RADICAL HIDROXILO35	
3. CONCLUSIONES	46
4. PERSPECTIVAS	48
APÉNDICE A	49
REFERENCIAS	56

Lista de abreviaturas

CASSCF	Complete Active Space Self-Consistent Field
CASPT2	Complete Active Space second-order Perturbation Theory
CC	Coupled Cluster
DFT	Density Functional Theory
DLPNO	Domain Based Local Pair Natural Orbital
DZP	Double Zeta Polarization
HAT	Hydrogen Atom Transference
HPC	High Performance Computing
IRC	Intrinsic Reaction Coordinate
MEP	Minimum-Energy Path
MP2	second-order Møller-Plesset Perturbation Theory
MPI	Message Passing Interface
PC	Product Complex
PES	Potential Energy Surface
RAF	Radical Adduct Formation
RC	Pre-reactive Complex
SCF	Self-Consistent Field
TS	Transition State
TST	Transition State Theory
TZP	Triple Zeta Polarization
ZPE	Zero Point Energy

Resumen

En esta tesis se presenta una interfaz escrita en *Python 3.0* que permite leer y extraer datos de estructura electrónica de archivos de salida de *Orca* con *Eyringpy*. El objetivo principal fue validar la interfaz mediante el cálculo de constantes de velocidad en reacciones químicas en fase gaseosa. Para ello, se utilizaron funciones específicas que facilitaron la extracción y organización de los datos relevantes de los archivos de salida, simplificando el análisis de grandes volúmenes de información.

El algoritmo se presenta de manera estructurada a través de pseudocódigo, y se incluye un diagrama de flujo que ilustra claramente su funcionamiento dentro de *Eyringpy*. La validación se llevó a cabo mediante el estudio de las constantes de velocidad en las reacciones del metano con un átomo de hidrógeno y del formaldehído con un radical hidroxilo, utilizando el nivel de teoría de funcionales de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), en específico los funcionales BHandHLYP/aug-cc-Pvdz y M06-2X/6-311++G(d,p), respectivamente. Estos niveles de teoría se seleccionaron para reproducir los resultados esperados de estas reacciones, reportados en la literatura.

Los resultados de las constantes de velocidad obtenidas gracias a la extracción de datos de estructura electrónica de *Gaussian 16* y *Orca 5.0.1* en *Eyringpy 2.1* se compararon con datos experimentales y teóricos. Los análisis detallados de las reacciones revelaron que la transferencia atómica de hidrógeno es el camino más favorable para la reacción del formaldehído, mientras que el camino de adición contribuye mínimamente.

Se calcularon factores de variación para comparar los valores experimentales y teóricos obtenidos mediante el uso *Eyringpy 2.1*. Se observó una variabilidad significativa en bajas temperaturas dentro del intervalo de temperaturas estudiado. Además, se calcularon los *branching ratios* para la reacción del formaldehído, destacando que el camino de

abstracción es predominantemente relevante, alcanzando el 100% en todo el intervalo de temperaturas evaluado, mientras que el camino de adición tiene una contribución baja.

Este trabajo presenta una interfaz útil y precisa para la extracción de datos de estructura electrónica, validada mediante el cálculo de constantes de velocidad en reacciones químicas en fase gaseosa. Los resultados obtenidos demuestran que la interfaz es confiable y puede ser aplicada en el campo de la Cinética Química Teórica.

Abstract

This work presents an interface written in *Python 3.0* that allows reading and extracting electronic structure data from *Orca* output files with *Eyringpy*. The main objective was to validate the interface by calculating rate constants in gas-phase chemical reactions. For this purpose, specific functions were used to facilitate the extraction and organization of relevant data from the output files, simplifying the analysis of large volumes of information.

The algorithm is presented in a structured manner through pseudocode, and a flowchart is included that clearly illustrates its operation within *Eyringpy*. Validation was carried out by studying the rate constants in the reactions of methane with a hydrogen atom and formaldehyde with a hydroxyl radical, using the DFT level, specifically the functionals BHandHLYP/aug-cc-Pvdz and M06-2X/6-311++G(d,p), respectively. These levels of theory were selected to reproduce the expected results of these reactions reported in the literature.

The results of the rate constants obtained thanks to the extraction of electronic structure data from *Gaussian 16* and *Orca 5.0.1* in *Eyringpy 2.1* were compared with experimental and theoretical data. Detailed analyses of the reactions revealed that atomic hydrogen transfer is the most favorable pathway for the formaldehyde reaction, while the addition pathway contributes minimally.

Variation factors were calculated to compare experimental and theoretical values obtained using *Eyringpy 2.1*. Significant variability was observed at low temperatures within the temperature range studied. In addition, branching ratios were calculated for the formaldehyde reaction, highlighting that the abstraction pathway is predominantly relevant, reaching 100% over the entire temperature range evaluated, while the addition pathway has a low contribution.

This work presents a useful and accurate interface for the extraction of electronic structure data, validated by calculating rate constants in gas-phase chemical reactions. The results obtained demonstrate that the interface is reliable and can be applied in the field of theoretical chemical kinetics.

1. Introducción

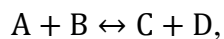
1.1. Cálculo de constantes de velocidad

De acuerdo con Upadhyay “*La Cinética Química se ocupa de las velocidades de las reacciones químicas, los factores que influyen en las velocidades y la explicación de las velocidades en términos de los mecanismos de reacción de los procesos químicos.*”¹ Así, el objetivo principal de esta disciplina es comprender cómo los reactivos se transforman en productos respecto del tiempo.²

La constante de velocidad en la Cinética Química Teórica desempeña un papel crucial al establecer una relación directa entre la velocidad de reacción y la concentración de los reactivos a través de la ecuación de velocidad. Esta medida cuantitativa permite evaluar la rapidez con la que se lleva a cabo una reacción química y proporciona información valiosa sobre los mecanismos de reacción.³ Cuanto mayor sea la constante de velocidad, más rápida será la reacción, lo que nos permite validar los mecanismos de reacción y comprender como cambia la velocidad en respuesta a cambios en la concentración de los reactivos.⁴

En un mecanismo de reacción, que es una secuencia de pasos elementales en una reacción química, uno de los pasos es particularmente relevante: el paso lento. Este paso se caracteriza por tener la menor velocidad de reacción en comparación con los demás pasos del mecanismo. Aunque puede haber múltiples pasos en un mecanismo, es el paso lento el que determina la velocidad de reacción global.⁵

Para una reacción general a 298.15K y 1atm de la forma



la ecuación de velocidad se expresa como

$$v = k[A]^a[B]^b \quad (1.1)$$

donde k es la constante de velocidad de la reacción, $[A]$ y $[B]$ son las concentraciones de los reactivos A y B , respectivamente, mientras que a y b son los órdenes de reacción.²

Esta constante determina la rapidez con la que la reacción se lleva a cabo. Cuanto mayor es el valor de k , más rápida es la reacción. Sin embargo, para el cálculo de ésta, se requiere una planificación y ejecución cuidadosa para garantizar la precisión y confiabilidad de los datos obtenidos. Es importante tomar en cuenta que los resultados experimentales también están sujetos a incertidumbres y variabilidad debido a los distintos factores que afectan la velocidad de las reacciones, tales como la temperatura, presión, luz, disolventes, catalizadores, etc.^{1, 4-5} En estos casos, la Cinética Química Teórica es una herramienta fundamental ya que proporciona una forma de proponer los mecanismos de reacción y determina constantes de velocidad en condiciones que pueden ser difíciles o imposibles de reproducir experimentalmente.

La Cinética Química Teórica se transformó de una ciencia empírica a una ciencia predictiva y confiable. Por ejemplo, en fase gaseosa las constantes de velocidad alcanzan estimaciones muy cercanas o incluso superiores al experimento.⁶⁻⁷ Esto se debe a los notables avances en la precisión de los métodos cinéticos y de estructura electrónica, así como al desarrollo y la aplicación de herramientas computacionales específicas en este campo. Estos avances juegan un papel fundamental en el fortalecimiento del conocimiento y la

1. Introducción

comprensión de las reacciones químicas, brindando una invaluable complementación al estudio experimental.

El cálculo de constantes de velocidad involucra dos pasos. Primero, la caracterización estructural y electrónica de los puntos estacionarios (reactivos, productos, estados de transición, intermediarios, complejos de reactivos y/o complejos de productos) de la superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés) mediante programas de estructura electrónica como *Gaussian*,⁸ *Orca*,⁹ *ADF*,¹⁰ *GAMESS*,¹¹⁻¹² o *MOLPRO*.¹³ Segundo, la elección de una teoría cinética para estimar las constantes de velocidad.¹⁴ La precisión de estas se relaciona intrínsecamente con la calidad del nivel de teoría usado y el método cinético. La elección del nivel de teoría se basa en la experiencia y la comparación de los datos obtenidos con las observaciones experimentales, así como en la validación de los métodos utilizados. La segunda elección depende de las características de la reacción química a estudiar (*e.g.*, energías de activaciones pequeñas, presencia de vibraciones anarmónicas en las especies participantes, transferencia de electrones o partículas ligeras, etc.).¹⁵

1.2. Teoría del estado de transición

Existen diversas teorías cinéticas que nos permiten estudiar diferentes tipos de reacciones químicas. No obstante, la teoría del estado de transición (TST, por sus siglas en inglés), desarrollada en los años treinta por Eyring,¹⁶ Evans y Polanyi,¹⁷ es una de las más usadas y útiles debido a la cantidad mínima de información que requiere. La TST se basa en dos principios básicos:

- 1) Una reacción química se desarrolla a lo largo de un camino de mínima energía (MEP, por sus siglas en inglés), el cual presenta un máximo que conecta los

1. Introducción

reactivos con los productos a lo largo de la superficie de energía potencial (PES, por sus siglas en inglés).^{5, 18} En este proceso, el estado de transición (TS, por sus siglas en inglés) se define como el punto más alto del MEP y corresponde a la superficie que separa la región de los reactivos de la región de los productos.¹⁹⁻²⁰

- 2) Todos los caminos que conducen desde los reactivos hasta los productos, a través de la superficie que los divide, cruzan solamente una vez. Este fenómeno se conoce como no recruzamiento.²¹

De acuerdo con la TST, la forma termodinámica de la constante de velocidad se define como²

$$k_{TST}(T) = \frac{k_B T}{h} e^{-\Delta G^{\ddagger, 1M}/RT}, \quad (1.2)$$

donde k_B es la constante de Boltzmann, h es la constante de Planck, R es la constante del gas ideal, T es la temperatura y $\Delta G^{\ddagger, 1M}$ es la energía de activación de Gibbs a concentración estándar ($c^\circ = 1M$). La constante de equilibrio en términos de concentraciones se puede obtener relacionándola con las presiones parciales a través de la ecuación de los gases ideales

$$K_C^\ddagger = K_P^\ddagger (V_m)^{-\Delta n^\ddagger}, \quad (1.3)$$

donde K_C^\ddagger y K_P^\ddagger son las constantes de equilibrio en términos de concentraciones molares y presiones parciales, respectivamente, Δn^\ddagger es la diferencia en moles entre el TS y los reactivos (0 para reacciones unimoleculares y -1 para bimoleculares), P es la presión estándar ($P^\circ = 1 \text{ atm}$) y es el volumen molar $V_m = \frac{V}{n}$.

1. Introducción

Así, la Ec. 1.3 queda como

$$e^{\frac{-\Delta G^{\ddagger,1M}}{RT}} = e^{\frac{-\Delta G^{\ddagger,1atm}}{RT}} (V_m)^{-\Delta n^{\ddagger}}. \quad (1.4)$$

Despejando $\Delta G^{\ddagger,1M}$ se obtiene la energía de activación de Gibbs a concentración estándar para reacciones bimoleculares

$$\Delta G^{\ddagger,1M} = \Delta G^{\ddagger,1atm} - RT \ln(c^\circ V_m) \quad (1.5)$$

donde $\Delta G^{\ddagger,1atm}$ es la energía de activación de Gibbs a presión estándar ($P^\circ = 1atm$) y dado que es necesario que las unidades del argumento del logaritmo sean adimensionales es necesario tomar en cuenta la concentración estándar ($c^\circ = 1M$).

Las propiedades termodinámicas necesarias para el cálculo de la energía de activación de Gibbs se obtienen mediante la función de partición canónica

$$q(V, T) = \sum_j e^{\frac{\varepsilon_j}{k_B T}}, \quad (1.6)$$

donde V es el volumen y ε_j es el j -ésimo estado de energía. Formalmente, la energía total de una molécula se calcula con la ecuación de Schrödinger. Sin embargo, debido a que la complejidad de una función de onda de un sistema cuántico crece con el número de partículas²² se utilizan aproximaciones que permiten separar la función de partición en sus componentes traslacional, rotacional, vibracional y electrónico (Eq. 1.7).^{5, 23}

1. Introducción

$$q = q_{tras}q_{rot}q_{vib}q_{elec} \quad (1.7)$$

La deducción de los componentes de la función de partición total se lleva a cabo mediante las ecuaciones estándar que se usan en Termodinámica Estadística. En la Tabla 1.1 se resumen las ecuaciones para calcular las contribuciones a la función de partición canónica.²⁴

Tabla 1.1 Contribuciones a la función de partición canónica.

Contribución	Function de partición
Translacional	$q_{trans} = \left(\frac{2\pi mk_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{k_B T}{P}$
Rotacional lineal	$q_{rot}^l = \frac{T}{\sigma \Theta_{rot}}, \quad \Theta_{rot} = \frac{\hbar^2}{2Ik_B}$
Rotacional no lineal	$q_{rot}^{nl} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \left[\frac{T^{3/2}}{(\Theta_{rotA} \Theta_{rotB} \Theta_{rotC})^{1/2}} \right], \quad \Theta_{rotj} = \frac{\hbar^2}{2I_j k_B}, \quad j = A, B, C$
Vibracional	$q_{vib}^{pol} = \prod_{i=1}^{n_v} \frac{e^{-\Theta_{vib_i}/2T}}{1 - e^{-\Theta_{vib_i}/T}}, \quad \Theta_{vib_i} = \frac{h\nu_i}{k_B}$
Electrónica	$q_{elec} = \omega_0$

*El número de modos vibracionales n_v es $3N - 5$ o $3N - 6$ para moléculas lineales y no lineales, respectivamente; donde N es el número de átomos.

La función de partición se descompone en varias componentes, cada una de las cuales describe la contribución de un tipo específico de energía al sistema. Por ejemplo, la función de partición traslacional, q_{tras} , se enfoca en la energía cinética de las partículas a presión estándar (1 atm). Esta se deduce de los niveles de energía de la partícula en una caja. La

1. Introducción

función de partición vibracional, q_{vib} , describe la energía relacionada con las vibraciones moleculares. Para estimarla, se incluye la corrección del punto cero (ZPE, por sus siglas en inglés), que representa la energía mínima que tiene la molécula en su estado vibracional más bajo. Los modos vibracionales en esta función se comportan como osciladores armónicos. Asimismo, la función de partición rotacional, q_{rot} , describe la energía asociada con la rotación de moléculas. Para calcularla se utilizan los momentos de inercia I y el número de simetría rotacional σ de la molécula, utilizando el modelo del rotor rígido. Por último, la función de partición electrónica describe la distribución de energía entre los estados electrónicos de una molécula. Esta se expresa como una suma de los niveles de energía electrónicos, pero debido a que la diferencia entre el estado basal y los estados excitados es mayor que $k_B T$, la sumatoria se reduce a la multiplicidad ω_0 del estado basal que se define como $\omega_0 = 2S + 1$, donde S es el espín total. Los electrones no apareados contribuyen con $\frac{1}{2}$, mientras que los electrones apareados no contribuyen a esta cantidad.²⁵

Por medio de las expresiones

$$H = U + nRT, \quad (1.8)$$

$$G = H - TS, \quad (1.9)$$

se puede obtener la energía libre de Gibbs. Sin embargo, se necesita las contribuciones de la energía interna y la entropía, las cuales se muestran en la Tabla 1.2.²⁴

Tabla 1.2 Contribuciones a la energía interna y la entalpía, por mol de sustancia.

	Energía interna	Entropía
Translacional	$U_{trans} = \frac{3}{2}RT$	$S_{trans} = R \left(\ln q_{trans} + \frac{5}{2} \right)$
Rotacional lineal	$U_{rot}^l = RT$	$S_{rot}^l = R(\ln q_{rot}^l + 1)$
Rotacional no lineal	$U_{rot}^{nl} = \frac{3}{2}RT$	$S_{rot}^{nl} = R \left(\ln q_{rot}^{nl} + \frac{3}{2} \right)$
Vibrational	$U_{vib}^{pol} = R \sum_i^{n_v^{[a]}} \theta_{vib_i} \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\theta_{vib_i}/T} - 1} \right)$	$S_{vib}^{pol} = R \sum_i^{n_v} \left[\frac{\theta_{vib_i}/T}{e^{\theta_{vib_i}/T} - 1} - \ln(1 - e^{-\theta_{vib_i}/T}) \right]$
	$\theta_{vib_i} = \frac{h\nu_i}{k_B}$	
Electrónica	$U_{elec} = 0$	$S_{elec} = R \ln q_{elec}$

*El número de modos vibracionales (n_v) es $3N - 5$ o $3N - 6$ para moléculas lineales y no lineales, respectivamente; donde N es el número de átomos.

1.3. Eyringpy

El cálculo de constantes de velocidad implica el análisis de una gran cantidad de datos de los archivos de salida de cálculos de estructura electrónica. Este es un proceso lento y susceptible a errores humanos. Por ello, se desarrollaron códigos para llevar a cabo los cálculos cinéticos de forma automática.¹⁵ Aunque existe una gran cantidad de programas para calcular constantes de velocidad, en general presentan algunos inconvenientes, como la falta de amigabilidad para el usuario, la necesidad de datos extensos, tiempo de cálculo prolongado, dificultad de instalación y limitaciones en sistemas operativos.

En 2018 se liberó *Eyringpy* (versión 1.0),²⁵ un programa para calcular propiedades termoquímicas y constantes de velocidad en fase gaseosa y disolución utilizando la TST. *Eyringpy* permite estudiar reacciones unimoleculares y bimoleculares con uno o dos

1. Introducción

productos, así como reacciones bimoleculares que involucren la formación de complejos de reactivos y productos. También tiene en cuenta la simetría de reacción y correcciones por tunelamiento, difusión, pH y transferencia de electrones. *Eyringpy 2.0*,²⁶ permite escanear la evolución de cambios primitivos a lo largo de la coordenada intrínseca de reacción (IRC, por sus siglas en inglés), lo que facilita un análisis detallado del mecanismo de reacción. La interfaz de este programa es fácil de usar, cuenta con un formato de entrada sencillo y está disponible para *Windows*, *macOS X* y *Linux*. *Eyringpy* se distribuye como un ejecutable, lo que significa que no se requiere instalar librerías u otros programas de terceros.

Este programa ofrece una ventaja significativa al ser de gran utilidad para usuarios que no están familiarizados con la Cinética Química Teórica. Es especialmente beneficioso para aquellos que necesitan analizar reacciones en fase gaseosa, pero carecen de conocimientos sobre conceptos como las funciones de partición o las propiedades termodinámicas.

En *Eyringpy*, las propiedades termodinámicas se calculan mediante el ensamble canónico y las constantes de velocidad usando la TST.¹⁶⁻¹⁷ Para estimar las constantes de velocidad sólo se requieren los archivos de salida de los datos de estructura electrónica de las especies que participan en la reacción química. *Eyringpy (1.0 y 2.0)* es compatible con archivos de salida de *Gaussian (09 o 16)*.

A diferencia de otros enfoques, *Eyringpy* no se basa exclusivamente en el coeficiente de transmisión para realizar correcciones. Esto se debe a que el coeficiente de transmisión no proporciona una descripción precisa del comportamiento de la reacción química o del proceso físico en cuestión. En su lugar, *Eyringpy* recurre a las correcciones de Eckart²⁷ y Wigner,²⁸ las cuales son necesarias cuando se presentan efectos de masa reducida, barreras asimétricas o efectos cuánticos. Estos factores requieren consideraciones adicionales más allá

del coeficiente de transmisión. Al tener en cuenta estos elementos, Eyringpy logra una descripción más completa y precisa de los sistemas moleculares que se estudian.

1.4. Orca

Como se mencionó, los programas de estructura electrónica son fundamentales para el cálculo de las constantes de velocidad, ya que permiten obtener los datos necesarios para el cálculo de las funciones de partición (*e.g.*, masa, simetría, momentos de inercia, frecuencias vibracionales y energía electrónica). Los programas de estructura electrónica son perfeccionados constantemente. Esto significa que estas herramientas están en constante mejora y se están explorando nuevas áreas de investigación, lo que a su vez abre nuevas posibilidades de aplicación.²⁹

En la actualidad, *Orca* ha ganado una popularidad creciente dentro de las comunidades de usuarios de la Química Computacional y Teórica. Este programa, desarrollado por el grupo de Frank Neese en el instituto Max Planck,⁹ es gratuito y cuenta con un creciente grupo de desarrolladores y colaboradores que ha empujado los límites de *Orca*. De hecho, se puede decir que se trata de una herramienta popular y en constante proceso de mejoramiento. A continuación, se describen brevemente las características más destacadas de *Orca*.

- 1) Funcionales y bases: *Orca* ofrece una variedad de funcionales y bases para el estudio de sistemas moleculares. Dentro los métodos más conocidos están la teoría del funcional de la densidad (DFT, por sus siglas en inglés), la teoría de perturbaciones de Moller-Plesset de orden (MPn, por sus siglas en inglés) y la teoría de los grupos acoplados (CC, por sus siglas en inglés).³⁰ Los conjuntos de bases más importantes en *Orca* son los conjuntos de bases de Slater,^{25, 30} de

1. Introducción

Polarización Doble Zeta (DZP, por sus siglas en inglés)³¹ y de Polarización Triple Zeta (TZP, por sus siglas en inglés).³² Estos métodos y bases permiten describir las funciones de onda electrónicas de manera adecuada y obtener resultados más precisos.²²

- 2) Métodos de campo autoconsistente: *Orca* posee métodos de campo autoconsistente (SCF, por sus siglas en inglés), los cuales son un conjunto de algoritmos que se utilizan para resolver las ecuaciones matemáticas que describen la distribución de los electrones en una molécula y la energía asociada a esta distribución. Estos métodos se basan en el concepto de la iteración, es decir, se repiten los cálculos hasta alcanzar una solución estable y precisa.^{30, 33-34}
- 3) Métodos de multireferencia: *Orca* posee técnicas avanzadas de cálculo que permiten describir sistemas moleculares de alto grado de correlación electrónica. Estos métodos se basan en la construcción de una función de onda multireferencial que incluye un determinante de Slater. Dentro de los métodos de multireferencia disponibles en *Orca* se encuentran el Campo Autoconsistente de Espacio Activo Completo (CASSCF, por sus siglas en inglés) y la Teoría Completa de la Perturbación del Espacio Activo de Segundo Orden (CASPT2, por sus siglas en inglés). Estos métodos son particularmente útiles para describir sistemas con enlaces múltiples, estados de carga múltiple o sistemas con interacciones fuertes de correlación electrónica. Estos métodos se han desarrollado para ser altamente eficientes y escalables, lo que permite el cálculo de sistemas moleculares grandes y complejos.^{30, 35-36}
- 4) Métodos de correlación electrónica localizada: Son algoritmos para tratar la correlación electrónica de en una región específica de la molécula. Se basan en la

1. Introducción

idea de que la correlación electrónica puede tratarse de manera más eficiente a nivel local, lo que reduce el costo computacional y mejora la precisión de los resultados. Estos métodos mejoran la convergencia del cálculo y producen resultados más precisos en menor tiempo, un ejemplo de estos algoritmos es el Orbitales Naturales de Pares Basados en Dominios (DLPNO, por sus siglas en inglés), el cual se usa principalmente en solvatación y para estudiar sistemas complejos de gran tamaño, como proteínas y/o síntesis de polímeros.^{30, 37-39} En el ámbito de la Cinética Química Teórica, el algoritmo DLPNO-CCSD(T) ha sido objeto de estudio en comparación con el funcional CCSD(T), debido a que ofrece una alternativa de bajo costo computacional. Un estudio reciente ha demostrado que la diferencia máxima entre las energías potenciales obtenidas con los métodos DLPNO-CCSD(T)/CBS y CCSD(T)/CBS es de tan solo 0.11 kcal mol⁻¹.⁴⁰ Otro nos menciona que DLPNO-CCSD(T) es significativamente más preciso que los métodos DFT más avanzados, incluso con bases de menor tamaño.⁴¹ En resumen, el algoritmo DLPNO-CCSD(T) es una opción confiable y eficiente para este campo de la Química Computacional.

- 5) Métodos semiempíricos y campos de fuerza: *Orca* ofrece una amplia gama de métodos semiempíricos para el estudio de sistemas moleculares a nivel electrónico. De hecho, *Orca* se basó inicialmente en métodos semiempíricos, los cuales utilizan parámetros empíricos para aproximar la energía y estructura molecular. Entre los métodos semiempíricos que ofrece *Orca* se encuentran INDO/S, INDO/1, MNDO y NDDO, que se pueden combinar con otros métodos como CASSCF, MRCI y CCSD(T). Además, *Orca* cuenta con un módulo de campos de fuerza clásicos para calcular la energía potencial de interacciones entre

1. Introducción

átomos y moléculas. Estos se basan en parámetros empíricos que describen la interacción entre átomos y sirven para simular la dinámica molecular. Para facilitar su uso, *Orca* cuenta con su propio formato de entrada de campos de fuerza y ofrece rutinas de conversión para otros formatos.^{30, 42-43}

- 6) Integrales: Las integrales y sus aproximaciones son una parte importante dentro de *Orca*, ya que estas se calculan mediante algoritmos eficientes y precisos, mientras que, sus aproximaciones reducen la complejidad de los cálculos. Una utilidad que recientemente se agregó a las nuevas versiones de *Orca* es la librería *Shark*, la cual mejora el rendimiento y el uso de integrales. Esta librería permite realizar simulaciones moleculares complejas de manera rápida y eficiente.^{9, 30}
- 7) Procesos en paralelo: *Orca* posee la virtud de hacer procesos en paralelo con bibliotecas de interfaz de transmisión de mensajes (MPI, por sus siglas en inglés) como Open MPI (para *Linux* y *macOS*) o MS-MPI (para *Windows*). Esto permite a los procesos de *Orca* comunicarse entre sí, compartiendo datos y resultados para ejecutar cálculos en paralelo y reducir el tiempo de cómputo. Es decir, un sólo cálculo puede ejecutarse en varios nodos de un clúster de alto rendimiento (HPC, por sus siglas en inglés) de forma simultánea.^{9, 44}
- 8) Otras características importantes: *Orca* es un software multiplataforma y de código abierto en constante evolución. Se puede utilizar en diversos sistemas operativos, incluyendo *Linux*, *macOS* y *Windows*, y está disponible de forma gratuita para fines académicos e investigativos. Además, se mantiene actualizado de manera continua para ofrecer nuevas funcionalidades y mejoras.

1.5. Justificación

En definitiva, *Orca* es un programa de estructura electrónica capaz de realizar cálculos complejos para predecir y explicar estructuras y propiedades fisicoquímicas moleculares. Además, este código se encuentra en constante desarrollo y mejora, lo que lo hace cada vez más robusto y confiable. Por esta razón, se ha decidido desarrollar una interfaz entre *Orca* y *Eyringpy*. Esta se incorporará al módulo de cinética de *Eyringpy* para aprovechar la capacidad de *Orca* para llevar a cabo cálculos precisos y avanzados en el estudio de la Cinética Química Teórica. La combinación de estas dos herramientas altamente eficientes permitirá una mejor comprensión y predicción de las propiedades termodinámicas y cinéticas de las reacciones químicas, lo que contribuirá significativamente al avance de la investigación en el campo de Química Computacional y Teórica.

Esta tesis se divide en tres Capítulos. En este primero se describen los conceptos básicos para entender cómo calcular una constante de velocidad, se explicó la teoría del estado de transición y también se describen las principales características de *Eyringpy* y *Orca*. En el siguiente Capítulo se presenta el algoritmo para la lectura y extracción de datos de estructura electrónica de archivos de salida de *Orca*, así como la validación de este código usando las reacciones en fase gaseosa $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}^*(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3^*(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ y $\text{CH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{OH}^*(\text{g}) \rightarrow \text{COH}^*(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$. En el Capítulo 3 se dan las conclusiones y perspectivas para el trabajo futuro.

1.6. Objetivos

- Desarrollar un módulo (llamado *orca_parser*) para la lectura y extracción de datos de estructura electrónica de archivos de salida de *Orca*.
- Incorporar el módulo *orca_parser* en *Eyringpy*.
- Validar el funcionamiento del código utilizando la reacción del metano (CH_4) con un átomo de hidrógeno y la del formaldehído (CH_2O) con el radical hidroxilo (HO^\bullet).

2. Resultados y discusiones

2.1. Introducción

En este Capítulo se presenta el módulo *orca_parser*, escrito en *Python 3.0*, para extraer datos de estructura electrónica de archivos de salida de *Orca* (versión 5.0 en adelante). Este código es una interfaz entre *Eyringpy* y *Orca*, es decir, permite obtener la cinética de una reacción usando *Eyringpy* con base en información de estructura electrónica obtenida con *Orca* de forma automática y sencilla. Asimismo, para validar, depurar (eliminar errores de programación) e ilustrar el funcionamiento de *orca_parser* se eligieron dos reacciones en fase gaseosa ampliamente estudiadas teórica y experimentalmente: 1) $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{H}^*(\text{g}) \rightarrow \text{CH}_3^*(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g})$ y 2) $\text{CH}_2\text{O}(\text{g}) + \text{OH}^*(\text{g}) \rightarrow \text{COH}^*(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g})$.

2.2. Descripción de la interfaz de *Orca* para *Eyringpy*

El desarrollo de esta interfaz requirió de un proceso conocido como *parsing*, el cual consiste en analizar una cadena de caracteres en un lenguaje de programación específico para determinar su estructura sintáctica y semántica.⁴⁵ La finalidad del *parsing* es convertir una cadena de entrada en una representación estructurada que pueda ser manipulada y utilizada por el programa. La cadena de entrada se analiza mediante un conjunto de reglas y patrones sintácticos. En resumen, el algoritmo para leer y extraer una cadena requiere la organización y planificación coherente de las instrucciones necesarias para ejecutar el programa con éxito.⁴⁶ El código consiste en funciones de primera clase que tienen la capacidad de ser tratadas como cualquier otro objeto. Esto implica que se pueden asignar a variables, pasar como argumentos a otras funciones, devolver como valores de otras funciones y almacenar en estructuras de datos.

2. Resultados y discusiones

En la Figura 2.1 se muestra el pseudocódigo del algoritmo de extracción de datos de archivos de salida de *Orca* (*.out). El pseudocódigo permite explicar de forma general la lógica del código mediante la combinación de un lenguaje natural y elementos semejantes al lenguaje de programación.

```
1. INICIO DE LA FUNCION
2.   get_data(filename): #Toma como entrada los archivos de salida de Orca
3.   all_data = [ ]
4.   por cada archivo en filename:
5.     si el archivo NO existe:
6.       imprime "Error: The file", archivo, "does not exist!"
7.       sale del programa con error
8.     sino:
9.       data = "valor_por_defecto" #Coloca un valor por defecto
10.      abrir el archivo en modo lectura como f:
11.        por cada línea en f:
12.          lin = line.split() #Separa la cadena usando
13.            un delimitador (en general el espacio vacío)
14.          si la longitud de lin es mayor que 0:
15.            si "string" esta en line: #¿La cadena
16.              está en la línea?
17.                data = float(lin[n]) #Convierte
18.                  la línea en el tipo
19.                    requerido (e.g.,float, int, str)
20.          agregar data a la lista all_data
21.   retornar la lista all_data
22. FIN DE LA FUNCIÓN
```

Figura 2.1 Pseudocódigo del algoritmo del módulo *orca_parser*.

El primer paso consiste en verificar si existen los archivos de salida de *Orca* (*.out) de los que se requiere extraer información (e.g., reactivos, productos, estado de transición, etc.). En caso de no existir alguno de los archivos, *orca_parser* se detiene e imprime en pantalla un error al usuario. En el segundo paso, *orca_parser* abre un archivo y divide cada línea en un conjunto de cadenas usando un delimitador (generalmente es un espacio vacío, pero en ocasiones también se usa un carácter como el símbolo #). Cada conjunto de cadenas se guarda en una lista. En el tercer paso se localiza la información de interés por medio de cadenas de caracteres clave (e.g., en el caso de la masa molecular se usa "Total Mass"). La

2. Resultados y discusiones

información requerida se convierte al tipo de variable deseada (*e.g.*, cadena, entero o flotante).

En algunos casos, es necesario agregar sentencias a las funciones de *orca_parser* para entregarlos datos de una forma adecuada. Por ejemplo, en el caso de las constantes rotacionales *Orca* proporciona tres constantes rotacionales si la molécula es lineal, de los cuales el primer valor es cero y los otros dos valores son el dato repetido dos veces. En este caso, *orca_parser* sólo toma el último dato. También, es importante destacar que, para cada dato a extraer, como la masa o las frecuencias vibracionales, se diseñó una función específica con la finalidad de hacer el código reutilizable.

Asimismo, *orca_parser* extrae datos para verificar si los cálculos de *Orca* terminaron correctamente, si son de cálculos de optimización y frecuencias y el nivel de teoría se ha empleado en los mismos. También es posible conocer la versión de *Orca* utilizada en el cálculo de los datos de estructura electrónica.

Orca_parser se compone de 16 funciones (Tabla 2.1) que reciben uno o varios archivos de entrada y devuelven los datos extraídos en variables o listas, lo que ayuda a mantener el código más organizado.

Tabla 2.1 Operaciones desempeñadas por las funciones de *orca_parser*.

Nombre de la función	Tarea
<code>get_mass</code>	Extrae la masa molecular
<code>get_symmetry</code>	Extrae el número de simetría rotacional
<code>get_point_group</code>	Extrae el grupo puntual
<code>get_rotational_constants</code>	Extrae las constantes rotacionales
<code>get_rotational_temperatures</code>	Calcula las temperaturas rotacionales a partir de las constantes rotacionales
<code>get_freq</code>	Extrae las frecuencias vibracionales
<code>get_vibrational_temperatures</code>	Calcula las temperaturas vibracionales a partir de las frecuencias vibracionales
<code>get_multiplicity</code>	Extrae la multiplicidad
<code>get_energy</code>	Extrae la energía electrónica
<code>get_charge</code>	Extrae la carga de la especie
<code>get_temperature</code>	Extrae la temperatura a la que se llevó a cabo el cálculo
<code>is_version</code>	Extrae la versión de <i>Orca</i>
<code>if_normal_termination</code>	Extrae la terminación de los cálculos de <i>Orca</i>
<code>get_level</code>	Extrae el nivel de teoría
<code>thermo_exist</code>	Permite conocer si se realizaron cálculos termodinámicos
<code>get_thermo</code>	Extrae las propiedades termodinámicas (<i>i.e.</i> , entropía, entalpía, energía interna y energía libre de Gibbs)

2. Resultados y discusiones

El módulo *orca_parser* se insertó en el código principal de *Eyringpy*. El diagrama de flujo de *Eyringpy* se muestra en la Figura 2.2.

2. Resultados y discusiones

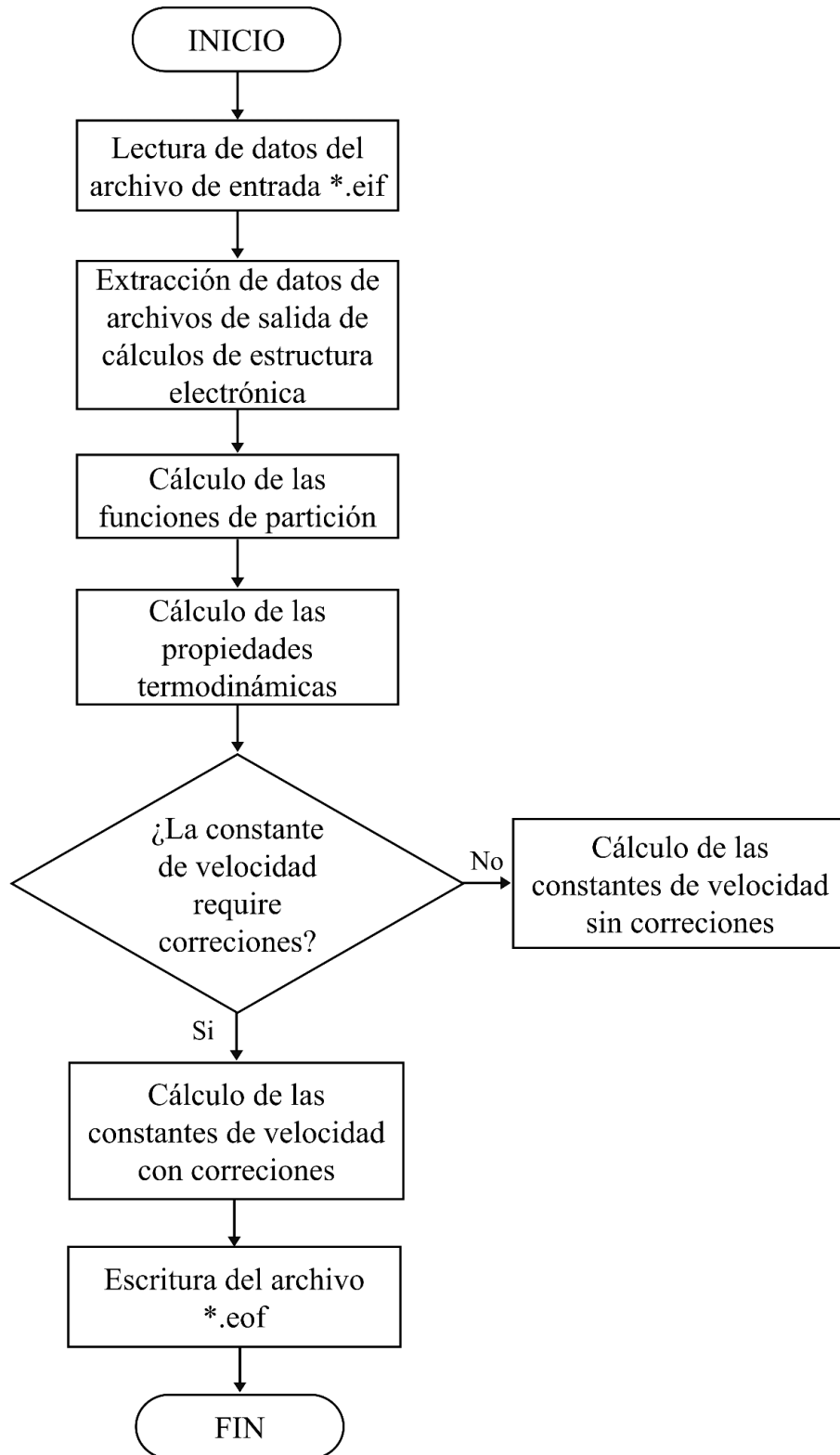


Figura 2.2 Diagrama de flujo del algoritmo para calcular las constantes de velocidad en *Eyringpy*.

2.3. Validación del programa

2.3.1. Introducción

La validación del código es fundamental y requiere comparar los resultados obtenidos mediante el *parser* de *Orca* con los obtenidos mediante el de *Gaussian*, así como con los resultados experimentales de referencia. Esta comparación nos permite evaluar la precisión del código y detectar posibles limitaciones y errores de programación que puedan afectar la calidad de los resultados. Durante el proceso de validación, se identificaron problemas de programación y se realizaron ajustes para mejorar la calidad y precisión de los resultados.

Para la validación del código, se llevaron a cabo pruebas en reacciones bimoleculares en fase gaseosa en diferentes intervalos de temperatura. Estas pruebas permitieron evaluar el desempeño del *parser* de *Orca* en la predicción de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas y validar su precisión y fiabilidad.

2.3.2. Reacción entre el metano y el radical hidrógeno

Detalles computacionales

Las optimizaciones se llevaron a cabo utilizando el nivel DFT, en específico el funcional BHandHLYP⁴⁷/aug-cc-pVDZ.⁴⁸ La naturaleza de cada punto estacionario se estableció por medio del análisis armónico de las frecuencias vibracionales al mismo nivel. Los mínimos locales y los estados de transición se identificaron por medio de frecuencias imaginarias (0 y 1, respectivamente). El formalismo no restringido se empleó para los sistemas de capa abierta. El funcional BHandHLYP ha sido recomendado debido a su bajo costo computacional y capacidad para producir una correlación más precisa entre las constantes de velocidad experimentales y las calculadas. Se hizo uso de la base aug-cc-pVDZ debido a que es de tamaño mediano y proporciona una buena combinación de precisión y

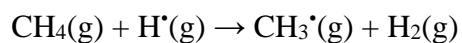
2. Resultados y discusiones

eficiencia computacional. Además, se utilizó el prefijo “aug” para mejorar la descripción de la densidad electrónica mediante la inclusión de funciones de polarización difusa adicionales.⁴⁹ El cálculo de IRC se llevó a cabo para garantizar que los estados de transición conectan los reactivos con los productos. El MEP se calculó partiendo del TS y moviéndose hacia abajo a lo largo de la región de reactivos y productos usando coordenadas internas ponderadas en masa. Todos los cálculos se llevaron a cabo con *Gaussian 16*⁸ y *Orca 5.0.1*.⁹

Las constantes de velocidad se calcularon utilizando la TST¹⁶⁻¹⁷ en combinación con el tunelamiento de Eckart.²⁷ Las energías de reacción y activación se estimaron con la aproximación del oscilador armónico, incluyendo la ZPE. Los cálculos cinéticos se realizaron utilizando *Eyringpy2.1*.⁵⁰

Resultados y discusiones

La reacción del metano con el átomo de hidrógeno ocurre por medio de un mecanismo de abstracción de hidrógeno. En la Figura 2.3 se muestra el perfil de energía de esta reacción.



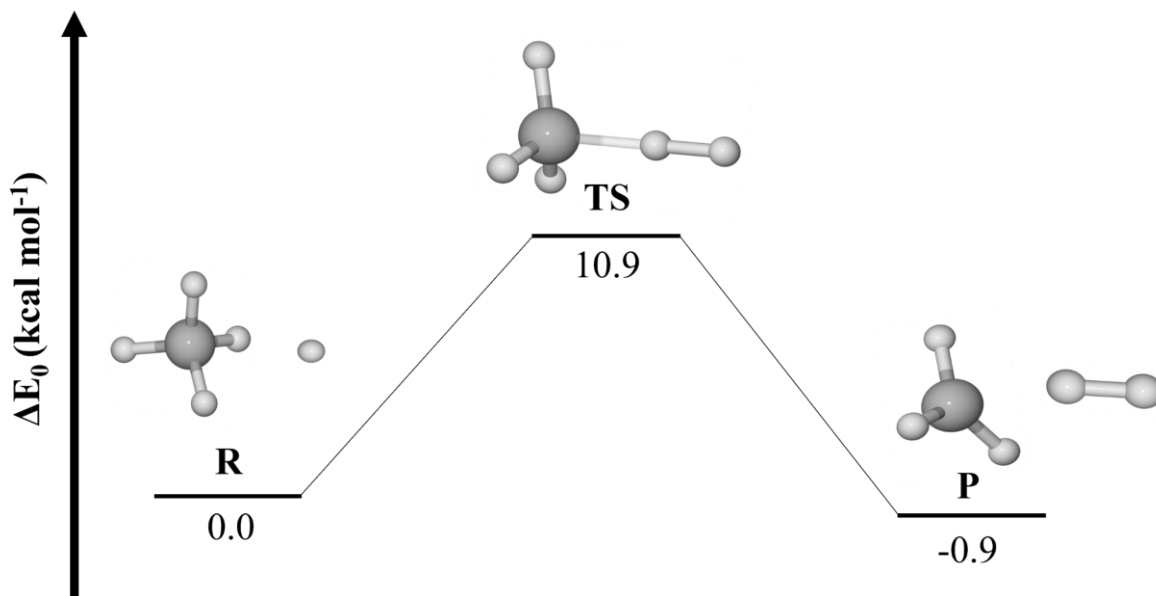


Figura 2.3 Perfil de energía (electrónica + ZPE) en kcal mol⁻¹ de la reacción del metano con el átomo de hidrógeno.

Las geometrías optimizadas de las especies participantes en la reacción $\text{CH}_4 + \text{H}^\bullet$ se dan en la Figura A1 (Apéndice A). Los ángulos y enlaces de los reactivos y productos tienen una concordancia excelente con los valores observados en el experimento. Las constantes de velocidad, calculadas usando *Eyringpy2.1*, en el intervalo de temperaturas de 298.15-700K, y los correspondientes datos experimentales y teóricos reportados en la literatura se dan en la Tabla 2.2 y se ilustran en la Figura 2.4. La elección de este intervalo se basó los datos experimentales⁵¹ y teóricos⁵²⁻⁵³ disponibles en la base de datos de la NIST *Chemical Kinetics Database*.⁵⁴

2. Resultados y discusiones

Tabla 2.2 Constantes de velocidad (en $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) de la reacción $\text{CH}_4 + \text{H}^\bullet$ en el intervalo 298.15-700 K.

T(K)	<i>Eyringpy-Orca</i>	<i>Eyringpy-Gaussian</i>	Exp⁵¹	Teo⁵²	Teo⁵³
298.15	5.5E-18	7.7E-18	2.3E-20	5.0E-24	3.4E-19
300.00	6.0E-18	8.4E-18	2.7E-20	5.9E-24	3.9E-19
350.00	4.6E-17	6.2E-17	7.3E-19	3.4E-22	6.3E-18
400.00	2.4E-16	3.2E-16	8.7E-18	7.0E-21	5.1E-17
450.00	9.4E-16	1.2E-15	6.0E-17	7.5E-20	2.6E-16
500.00	2.9E-15	3.6E-15	2.8E-16	4.9E-19	9.6E-16
550.00	7.5E-15	9.2E-15	9.8E-16	2.3E-18	2.8E-15
600.00	1.7E-14	2.1E-14	2.8e-15	8.3E-18	6.8E-15
650.00	3.5E-14	4.2E-14	6.8E-15	2.5E-17	1.4E-14
700.00	6.5E-14	7.7E-14	1.5E-14	6.3E-17	2.7E-14

2. Resultados y discusiones

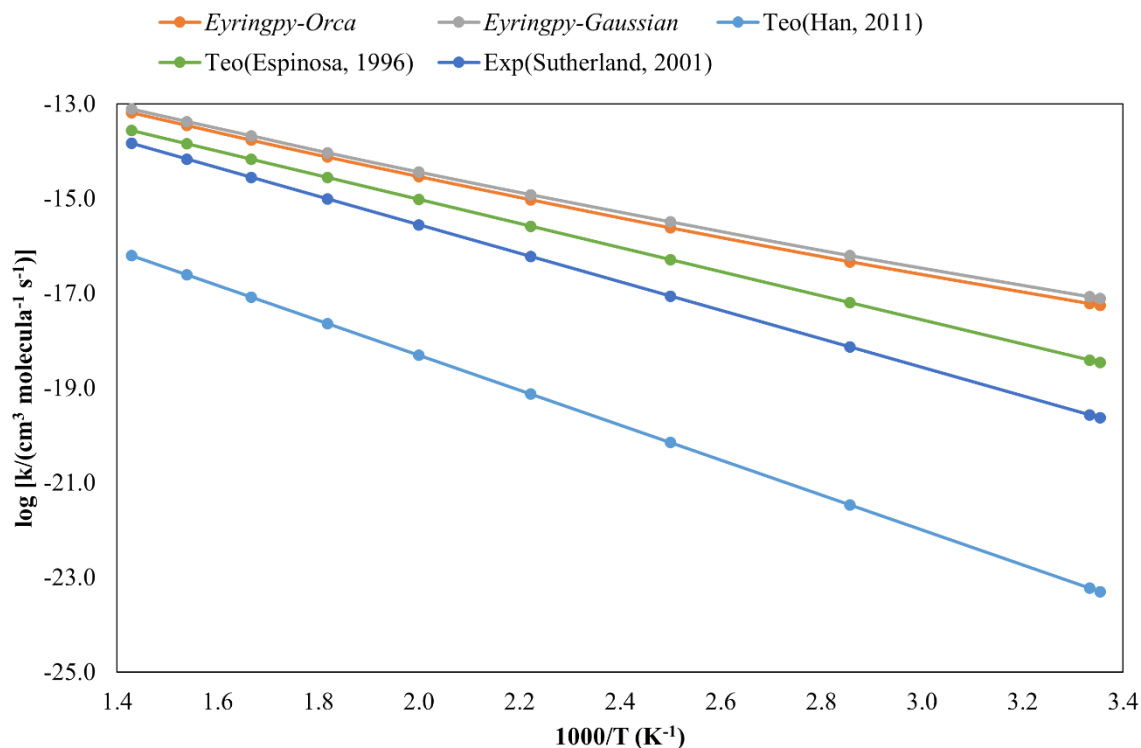


Figura 2.4 Constantes de velocidad de la reacción $\text{CH}_4 + \text{H}^\bullet$ en el intervalo de 298.15-700K al nivel BHandHLYP/aug-cc-pVDZ.

Finalmente, se calcularon factores de variación (*i.e.*, la relación k_{exp}/k_{orca}) que representan la discrepancia o diferencia entre los valores experimentales⁵¹ y los calculados con *Eyringpy2.1*.⁵⁰ (Ver Tabla A1, Apéndice A). Los factores de variación son menores que uno, lo que indica que los datos teóricos son menores que los datos experimentales en todos los puntos del intervalo de temperaturas estudiado. Esta discrepancia puede atribuirse a varias razones, como las limitaciones de los modelos teóricos utilizados, las aproximaciones realizadas en los cálculos o las incertidumbres experimentales. Estos resultados destacan la importancia de continuar investigando y refinando los modelos teóricos para lograr una mejor concordancia con los datos experimentales. Además, hay que considerar las incertidumbres

2. Resultados y discusiones

y limitaciones inherentes tanto a los datos experimentales como a los cálculos teóricos al realizar comparaciones y análisis en el cálculo de constantes de velocidad.

2.3.3. Reacción entre el formaldehído y el radical hidroxilo

Detalles computacionales

Las optimizaciones se llevaron a cabo usando el nivel de teoría M06-2X⁵⁵/6-311++G(d,p).⁵⁶ La naturaleza de los puntos estacionarios se determinó mediante el análisis armónico de las frecuencias vibracionales al mismo nivel. Los mínimos locales y los estados de transición se identificaron por medio del número de frecuencias imaginarias (0 y 1, respectivamente). Los sistemas de capa abierta se optimizaron utilizando el formalismo no-restringido. El funcional M06-2X ha sido recomendado para cálculos termoquímicos, cinéticos, interacciones no covalentes, energías de excitación, entre otras aplicaciones.^{55, 57} El cálculo de IRC se llevó a cabo para garantizar que los estados de transición conectan los reactivos con los productos esperados. El MEP se calculó partiendo del TS y moviéndose cuesta abajo a lo largo de la región de reactivos y productos usando coordenadas internas ponderadas en masa. Todos los cálculos se llevaron a cabo con *Gaussian 16*⁸ y *Orca 5.0.1*.⁹

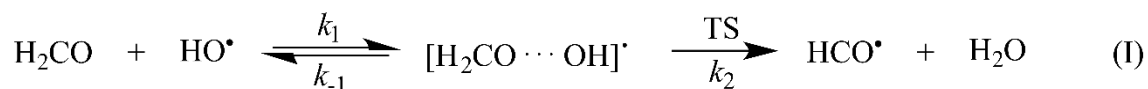
Las constantes de velocidad se calcularon utilizando la TST¹⁶⁻¹⁷ en combinación con el tunelamiento de Eckart.²⁷ Las energías de reacción y activación se estimaron con la aproximación del oscilador armónico, incluyendo la ZPE. Los cálculos cinéticos se realizaron utilizando *Eyringpy 2.1*.⁵⁰

Resultados y discusión

La reacción entre el formaldehído y el radical hidroxilo involucra dos posibles caminos: I) La transferencia del átomo de hidrógeno (HAT, por sus siglas en inglés) y II) la

2. Resultados y discusiones

formación de aductos radicalarios (RAF, por sus siglas en inglés). En la Figura A2 (Apéndice A) se muestran las geometrías optimizadas de los reactivos y productos de ambos caminos de reacción, sus parámetros geométricos concuerdan bien con los valores teóricos⁵⁸⁻⁵⁹ y experimentales⁶⁰⁻⁶³ disponibles en la base de datos de la NIST *Chemical Kinetics Database*.⁵⁴



Utilizando *Eyringpy 2.1*,⁵⁰ se generaron archivos de salida (*.eof) para analizar el intervalo de temperatura de 100-550K. Durante el análisis, se observaron comportamientos distintos de los complejos de pre-reactivo y de producto en función de la temperatura. Específicamente, se determinó que estos complejos son estables y desempeñan un papel relevante en el rango de bajas temperaturas (100-150 K), con una energía de estabilización de Gibbs en el intervalo de 0.9-11.1 kcal mol⁻¹. Con el objetivo de explorar más a fondo el comportamiento del complejo de pre-reactivo y de producto en diferentes intervalos de temperatura, se realizaron cálculos adicionales en *Eyringpy 2.1*.

Transferencia atómica de hidrógeno. Se produce la transferencia de un átomo de hidrógeno del formaldehído al radical hidroxilo, generando un complejo de pre-reactivos (RC-I). Luego, se forma un estado de transición (TS-I), seguido por la formación del complejo de productos (PC-I), que finalmente se descompone en los productos deseados (P-I): radical formilo y agua. Es importante destacar que el intervalo de temperaturas en el que RC-I es estable abarca de 0 a 150 K. Por lo tanto, al calcular las barreras de energía, es necesario considerar tanto a

2. Resultados y discusiones

RC-I como a PC-I, teniendo en cuenta los efectos de tunelamiento de Eckart en el intervalo de temperatura de 0 a 150 K. A partir de 200 K en adelante, solo se utiliza la TST para calcular las constantes de velocidad. Durante el análisis, se observaron comportamientos distintos de los complejos de pre-reactivo y de producto en función de la temperatura. En el rango de bajas temperaturas (100-150 K), se determinó que estos complejos son estables y desempeñan un papel relevante. Esto se evidencia por la energía de estabilización de Gibbs necesaria para que los reactivos atraviesen el TS, que oscila entre 0.9 y 11.1 kcal mol⁻¹ dentro de dicho intervalo. Sin embargo, a temperaturas superiores (200-550 K), se decidió omitir los complejos de reactivos (RC-I) y de productos (PC-I) en el análisis. Los archivos de salida generados (*.out), que contienen los datos de estructura electrónica necesarios para *Eyringpy*, se obtuvieron utilizando los programas *Orca 5.0.1* y *Gaussian 16*. Estos archivos proporcionaron valiosa información acerca de las geometrías de las especies involucradas en la reacción.

Se realizaron dos conjuntos de cálculos en *Eyringpy 2.1*: en la primera serie se incluyeron RC-I y PC-I, y se llevó a cabo un análisis de temperatura desde 100-150 K con incrementos de 50 K. En la segunda serie, se excluyeron RC-I y PC-I, y se analizó el intervalo de temperatura desde 200-550 K, también con incrementos de 50 K. Posteriormente, se fusionaron ambas series para completar el intervalo general de 100 a 550 K con pasos de 50K.

Para determinar la energía necesaria para que los reactivos alcancen el estado de transición (TS), se analizó la energía libre de Gibbs, la cual proporcionó valores pequeños en temperaturas altas. Por lo tanto, solo se tuvo en cuenta en el intervalo de bajas temperaturas (de 100-150 K). El mecanismo de reacción de este camino se ilustra en la Figura 2.5 y muestra una gran similitud con el reportado previamente por Álvarez-Idaboy.⁶⁴

2. Resultados y discusiones

Formación de aducto radicalario. En este camino se produce la adición del radical hidroxilo al átomo de carbono del formaldehído. Se mostró que la formación del aducto radicalario (P-II) ocurre simplemente a través de la formación de un estado de transición (TS-II). La formación de los complejos de reactivos no afectó las constantes de velocidad ya que no hay efecto de tunelamiento por ser una reacción de adición, por tanto, el cálculo de las constantes de velocidad en *Eyringpy 2.1* se hizo sin efectos de tunelamiento y solo tomando en cuenta R, TS-II y P-II. También se puede notar que la energía de activación es positiva ($5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$) lo que implica que este camino no es favorable y la reacción se produce principalmente por el camino de abstracción.

Para una referencia detallada de los parámetros geométricos relevantes, como distancias de enlace y ángulos, se incluye en el Apéndice A (Tabla A4 y Tabla A5) de este trabajo la presentación de dicha información.

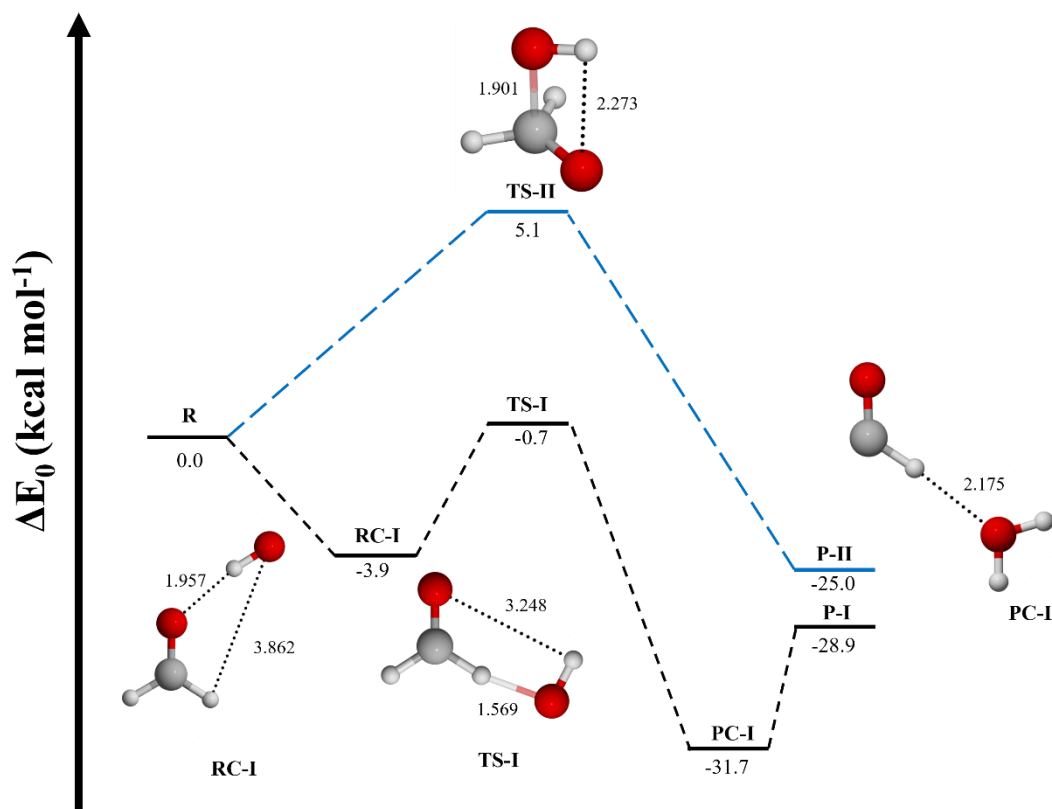


Figura 2.5 Perfiles de energía electrónica + ZPE (en kcal mol^{-1}) de los caminos de abstracción de hidrógeno (I) y formación de aductos radicalarios (II) de la reacción del formaldehído + $\cdot\text{OH}$ al nivel de teoría M06-2X/6-311++G(d,p). Las longitudes de enlace se dan en Ångstrom.

La Figura 2.5 presenta la energía total de los estados de transición y los complejos intermedios a lo largo de la reacción, revelando una clara disparidad en las barreras de energía entre los caminos de reacción. En el caso de RAF, se obtuvo una barrera de energía de $5.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, mientras que en HAT la barrera fue de $-0.7 \text{ kcal mol}^{-1}$. Estas diferencias reflejan los distintos requerimientos energéticos para la formación de los productos en cada camino.

Es importante destacar que la Figura 2.5 se enfoca en las barreras de energía y los estados de transición, los cuales se representan de manera más adecuada en un diagrama de perfil de energía electrónica. Este tipo de diagrama permite una visualización clara de las

2. Resultados y discusiones

diferencias en las barreras de energía entre los caminos de reacción, así como una evaluación de su relevancia en la determinación de la cinética y el mecanismo de la reacción. Además, facilita la identificación intuitiva de los estados de transición en los caminos de reacción. Aunque la energía libre de Gibbs es una medida termodinámica que considera tanto la energía como la entropía del sistema, en este trabajo se centra en las barreras de energía y los estados de transición, los cuales se representan de manera más adecuada en el diagrama de perfil de energía electrónica.

El uso del perfil de energía electrónica en conjunto con la corrección del punto cero de energía es beneficioso, ya que resalta las diferencias en las barreras de energía entre los caminos de reacción. Esto resulta fundamental para comprender el mecanismo y la cinética de la reacción en cuestión.

Cinética y *branching ratios*. La constante de velocidad global de la reacción es obtenida sumando las constantes de velocidad de cada camino:

$$k_{global} = k_{HAT} + k_{RAF} \quad (2.1)$$

En la Tabla 2.3 se dan las constantes de velocidad globales obtenidas para ambos intervalos de temperatura utilizados con los datos de estructura electrónica obtenidos de *Orca 5.0.1* y *Gaussian 16*. También se muestran constantes de velocidad de experimentos dentro del intervalo de temperatura analizado.

2. Resultados y discusiones

Tabla 2.3 Constantes de velocidad global (en $\text{cm}^3 \text{molecula}^{-1} \text{s}^{-1}$) en fase gaseosa del formaldehído por $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}^{\bullet}$ en el intervalo 100-550 K.

T(K)	<i>Eyringpy-Orca</i>	<i>Eyringpy-Gaussian</i>	Teo ⁵⁸	Teo ⁵⁹	Exp ⁶⁰	Exp ⁶¹	Exp ⁶²	Exp ⁶³
100.00	1.2E-09	6.9E-09						
150.00	7.2E-11	2.5E-10						
200.00	1.5E-11	4.2E-11	1.6E-13				1.1E-11	
250.00	1.3E-11	3.2E-11	2.2E-13				8.9E-12	
298.15	1.2E-11	2.9E-11	2.9E-13				1.2E-11	8.5E-12
300.00	1.2E-11	2.9E-11	3.5E-13	1.3E-12	9.3E-12	1.2E-11	8.5E-12	6.2E-12
350.00	1.2E-11	2.8E-11	4.2E-13	2.1E-12	9.7E-12	1.3E-11	8.6E-12	8.7E-12
400.00	1.3E-11	2.8E-11	4.9E-13	3.2E-12	1.0E-11	1.3E-11	8.9E-12	1.1E-11
450.00	1.3E-11	2.9E-11	5.6E-13	4.5E-12		1.4E-11		1.4E-11
500.00	1.4E-11	3.1E-11	6.3E-13	6.0E-12		1.4E-11		1.6E-11
550.00	1.6E-11	3.3E-11	7.0E-13	7.8E-12		1.4E-11		1.8E-11

Los factores de variación entre las constantes de velocidad globales obtenidas con *Eyringpy 2.1* y los valores experimentales reportados en la literatura proporcionan

2. Resultados y discusiones

información importante sobre la concordancia entre ambos conjuntos de datos. Estos se ilustran en la Tabla A.2 (Apéndice A).

El primer experimento reportado por Atkinson,⁶⁰ los factores de variación obtenidos oscilan entre 0.77 y 0.81 en un intervalo de temperatura de 300-400 K. Estos valores sugieren una buena correspondencia entre los datos teóricos y experimentales, ya que los factores están cercanos a 1. Esto indica que los cálculos teóricos son consistentes con los resultados experimentales en este intervalo de temperaturas. En el segundo experimento reportado por Zabarnick,⁶¹ los factores varían entre 0.89 y 1.08 en un intervalo de temperaturas de 298.15-550K. Aquí, observamos una mayor dispersión en los factores de variación, lo que indica una discrepancia más pronunciada entre los datos teóricos y experimentales. Los valores por debajo de 1 sugieren que los cálculos teóricos subestiman los valores experimentales en algunos casos, mientras que los valores por encima de 1 indican una sobreestimación. En el tercer experimento reportado por Sivakumaram,⁶² los valores obtenidos se sitúan entre 0.69 y 0.72 en un intervalo de temperaturas de 200-400K. Estos valores muestran una consistencia razonable entre los datos teóricos y experimentales, con ligeras variaciones. Esto sugiere que los cálculos teóricos se ajustan bien a los datos experimentales en este intervalo de temperaturas. Por último, en el experimento reportado por Vandooren,⁶³ los factores de variación oscilan entre 0.52 y 1.13 en un intervalo de temperaturas de 300-550K. Aquí se observa una mayor discrepancia entre los datos teóricos y experimentales, con factores de variación que se alejan más de 1. En general, al comparar los factores de variación entre los datos teóricos y experimentales, se observa que la concordancia varía dependiendo del experimento y el intervalo de temperaturas considerado. En algunos casos, los valores de los factores de variación se acercan a 1, lo que indica una buena correlación entre los datos teóricos y experimentales. Sin embargo, en otros casos se observa una mayor discrepancia,

2. Resultados y discusiones

con factores de variación que se alejan de 1, indicando posibles limitaciones en los cálculos teóricos.

En la Tabla A3 del Apéndice A se encuentran los *branching ratios* expresados como porcentajes para ambos caminos de reacción. Estos valores relativos reflejan la proporción de la velocidad total que corresponde a cada camino de reacción, indicando la fracción de especies reactivas que siguen cada uno de ellos. Los resultados muestran que el camino de abstracción, analizado mediante *orca_parser* y *gaussian_parser*, es predominantemente relevante, alcanzando un 100% en todo el intervalo de temperaturas evaluado. Por otro lado, el camino de adición realizado con ambos *parsers* contribuye de manera mínima en todo el intervalo de temperaturas, con valores muy bajos.

A continuación, se discutirá parte de la literatura del estudio de esta reacción a nivel teórico. Según se mostró en el trabajo de Alvarez-Idaboy,⁶⁴ el complejo de reactivos es esencial para determinar la altura de la barrera y los factores de tunelamiento. Se ha encontrado que este complejo es necesario para el cálculo de la constante de velocidad, sin embargo, se difiere que este mecanismo sólo es aplicable al camino de abstracción de hidrógeno. Por otro lado, Machado⁵⁸ utilizó varios niveles de teoría para optimizar las geometrías de los puntos estacionarios y calculó las frecuencias vibracionales de las moléculas. Los resultados mostraron una excelente concordancia con valores experimentales y de igual manera mostró que el camino que más aporta a la cinética es el de abstracción.

Varios autores citados en la literatura han llevado a cabo estudios experimentales sobre la reacción del formaldehído y han llegado a conclusiones interesantes que nos permiten confirmar la precisión de *Eyringpy 2.1* para el cálculo de las constantes de velocidad.

2. Resultados y discusiones

En primer lugar, se ha observado que las constantes de velocidad para las reacciones del formaldehído aumentan con la temperatura.⁶⁰ Además, se ha descubierto que algunas de las constantes de velocidad de reacción del formaldehído a alta temperatura son más bajas de lo que se utilizan actualmente en los cálculos de modelado.⁶⁵ En otro experimento, se midió la constante de velocidad a 298K de la reacción y se obtuvo un valor similar al obtenido con *Eyringpy*, aunque se encontraron dificultades para medir con precisión debido a posibles reacciones secundarias no identificadas.⁶⁶

Otro estudio se centró en las reacciones implicadas en la producción de agua y la eliminación de formaldehído en llamas de hidrocarburos. Se determinó que la eliminación del formaldehído está controlada por la concentración total de los radicales OH^{*} y que la descomposición bimolecular del formaldehído es esencial. Esto nos proporcionó valores cercanos a los obtenidos con *Eyringpy 2.1*.

Por último, una reacción se estudió por medio de la técnica de fotólisis láser para modelar las reacciones del formaldehído⁶¹ y presentó una constante de velocidad que se aproxima a los resultados de *Eyringpy 2.1*.⁵⁰ En resumen, estos estudios proporcionan información valiosa sobre las reacciones del formaldehído y su papel en la Cinética Química.

De acuerdo con la literatura, podemos afirmar que los datos obtenidos con *Eyringpy 2.1* son precisos debido al nivel de teoría utilizado y al intervalo de temperatura evaluado, lo que nos proporciona valores correctos. La Figura 2.6 nos muestra las constantes de velocidad obtenidas con la ayuda del *parser* de *Orca* y *Gaussian* y las reportadas en la literatura.⁵⁸⁻⁶³

2. Resultados y discusiones

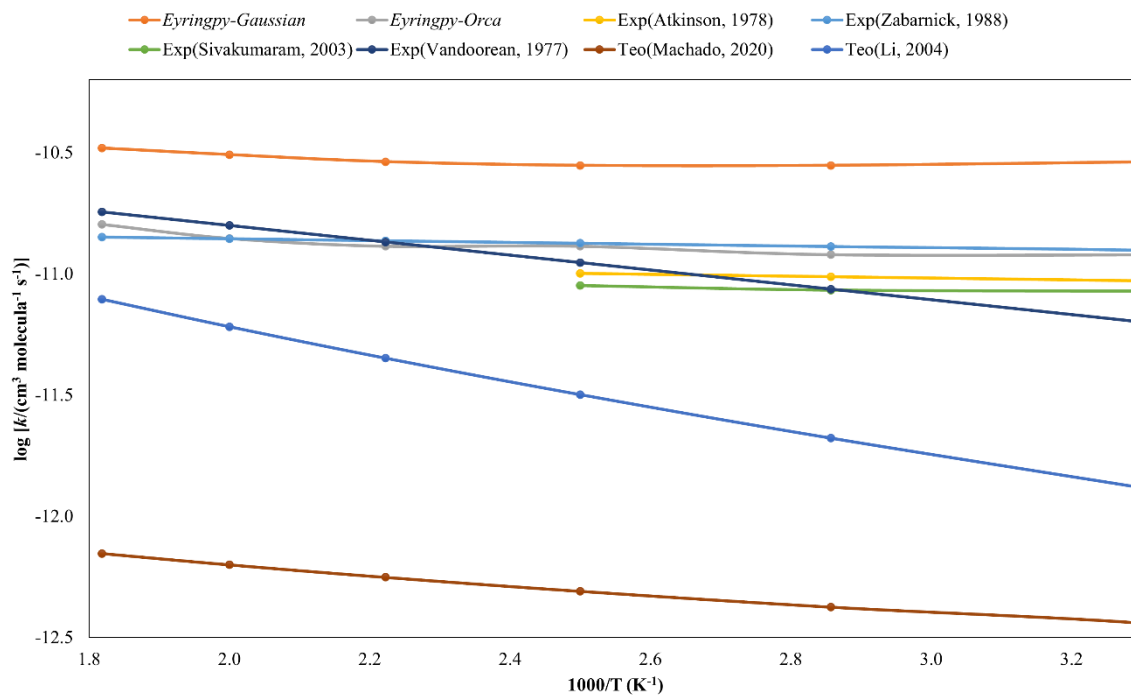


Figura 2.6 Constantes de velocidad de la reacción $\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH}$ en el intervalo de 100-550K al nivel M06-2X/6-311++G(d,p).

3. Conclusiones

Durante el transcurso de esta investigación, se logró desarrollar un *parser* en *Python 3.0* con la capacidad de leer y extraer datos de estructura electrónica de archivos de salida de *Orca*. Esto ha permitido autorizar y simplificar el proceso de análisis de grandes volúmenes de datos generados por dichos archivos. La implementación exitosa de este *parser* en *Eyringpy* ha mostrado ser altamente efectiva para el cálculo de constantes de velocidad utilizando la TST. No solo ha ahorrado tiempo computacional, sino que también ha evitado errores humanos asociados con la extracción y análisis manual de datos.

La precisión del cálculo de las constantes de velocidad se verificó mediante la reacción del metano con el radical H, donde los valores obtenidos utilizando *orca_parser* resultaron ser precisos y confiables en comparación con los valores obtenidos con *gaussian_parser* y los valores reportados en la literatura. Por otro lado, al examinar la reacción del formaldehído con el radical hidroxilo, se notaron diferencias en las constantes de velocidad entre los caminos evaluados, principalmente debido a la alta barrera de energía del camino RAF. El análisis de esta reacción proporcionó información detallada sobre los mecanismos de reacción estudiados y sus características termodinámicas y cinéticas. Estos hallazgos han contribuido al avance del conocimiento sobre la química involucrada en el sistema estudiado y tienen el potencial de influir en la optimización de reacciones químicas.

Además, los factores de variación obtenidos han mostrado que las constantes de velocidad generadas con *Eyringpy 2.1* son precisas y confiables para la reacción del formaldehído, considerando el nivel de teoría utilizado y el intervalo de temperaturas evaluado, en comparación con los datos experimentales reportados en la literatura. Estos resultados respaldan la confiabilidad de los cálculos teóricos realizados y brindan un respaldo sólido a las conclusiones obtenidas.

3. Conclusiones

Los resultados obtenidos mediante la utilización de este código son prometedores y sugieren que pueden ser una herramienta valiosa para futuras investigaciones en el campo de la Cinética Química Teórica. El uso de *orca_parser* ha permitido una mejor comprensión de las reacciones estudiadas en este trabajo y ha contribuido significativamente a la comprensión de los fenómenos involucrados. La nueva versión de *Eyringpy* se presenta como una herramienta de investigación destacada y su aplicación puede ser de gran relevancia para el desarrollo en esta área de estudio

4. Perspectivas

Se tiene previsto implementar nuevos módulos en futuras versiones de *Eyringpy*, con el fin de permitir la realización de análisis IRC a partir de la extracción de datos de archivos de salida de *Orca* y *Gaussian*. Además, se tiene planificado desarrollar una interfaz en *Python 3.0* para el cálculo de constantes de velocidad en disolución. También se está trabajando en la creación de código que permita generar archivos de entrada para *Orca* a partir de archivos de coordenadas y archivos de salida. Estas mejoras en la funcionalidad de *Eyringpy* buscarán optimizar su rendimiento y ampliar su alcance para beneficio de la comunidad científica y académica.

Apéndice A

Información suplementaria del Capítulo 2

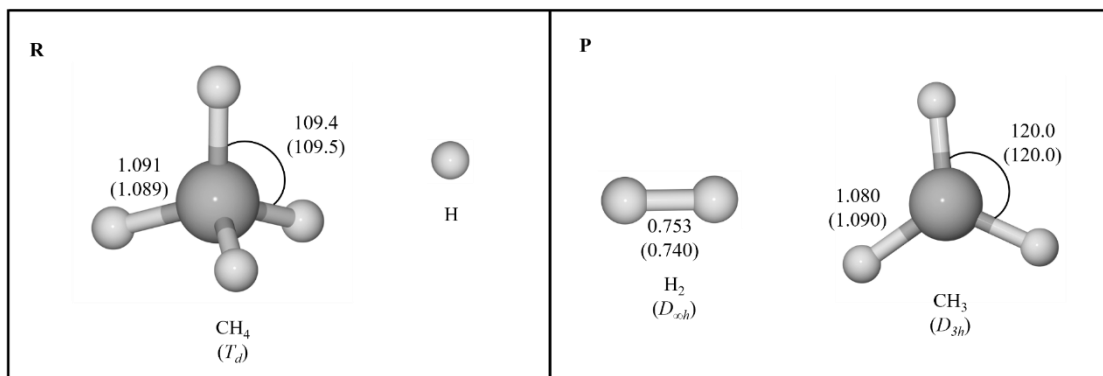


Figura A1. Geometrías de los reactivos (R) y productos (P) de la abstracción de hidrógeno del metano por el átomo de hidrógeno optimizados con el nivel de teoría BHandHLYP/aug-cc-pVDZ. Los valores experimentales están entre paréntesis. Las distancias de enlace están en Ångstrom y los ángulos en grados.

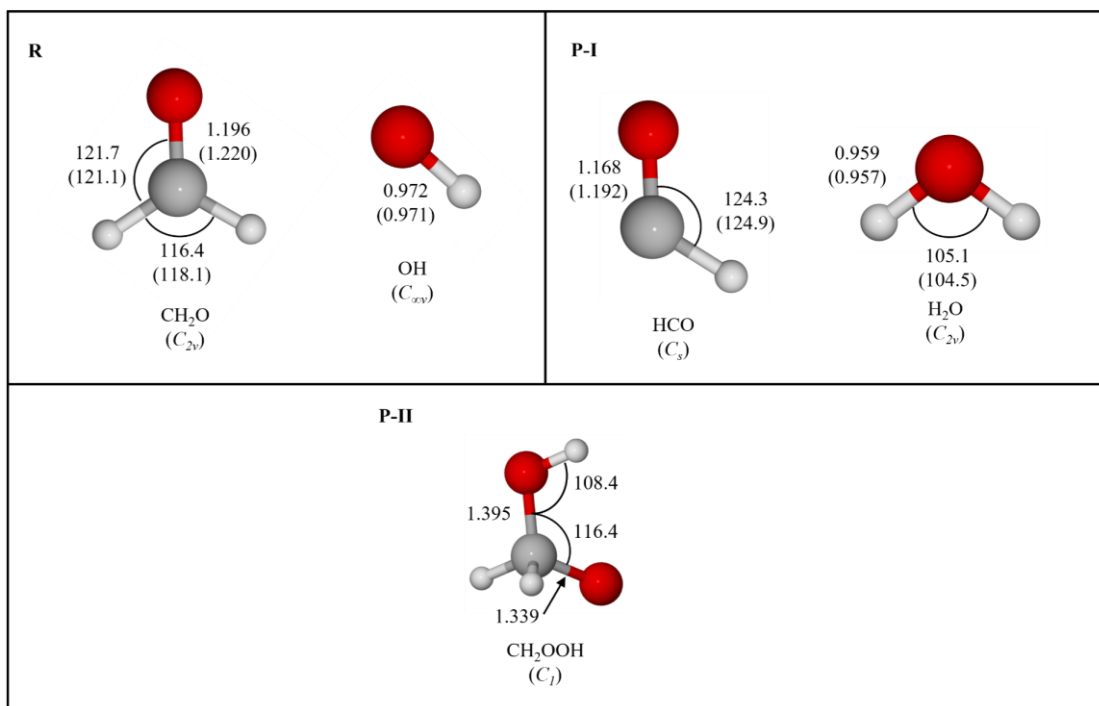


Figura A2. Geometrías de los reactivos (R), productos de abstracción (P-I) y productos de adición (P-II) de la reacción del formaldehído con el radical hidroxilo optimizadas al nivel de teoría M06-2X/6-311++G(d,p). Los valores experimentales están entre paréntesis. Las distancias de enlace están en Ångstrom y los ángulos en grados.

Tabla A1. Factor de variación (relación k_{exp}/k_{orca}) en fase gaseosa de la abstracción de hidrógeno del metano con el átomo de hidrógeno en el intervalo de 298.15-700K.

T (K)	Factor de variación (k_{exp}/k_{orca})
298.15	0.01
300.00	0.01
350.00	0.02
400.00	0.04
450.00	0.06
500.00	0.10
550.00	0.13
600.00	0.17
650.00	0.20
700.00	0.23

Tabla A2. Factor de variación (relación k_{exp}/k_{orca}) entre las constantes de velocidad teóricas generales ($k_{HAT} + k_{RAF}$) obtenidas con *Eyringpy-Orca* y las experimentales reportadas en la literatura en fase gaseosa de la reacción del formaldehído con el radical hidroxilo en el intervalo de temperaturas de 100-550K.

T (K)	Exp⁶⁰	Exp⁶¹	Exp⁶²	Exp⁶³
100.00				
150.00				
200.00			0.72	
250.00			0.69	
298.15		0.98	0.71	
300.00	0.78	1.04	0.71	0.52
350.00	0.81	1.08	0.71	0.72
400.00	0.77	1.03	0.69	0.86
450.00		1.05		1.04
500.00		1.00		1.13
550.00		0.89		1.12

Tabla A3. *Branching ratios* en porcentaje de la reacción entre el formaldehído y el OH en el intervalo de temperatura de 100-550 K.

T (K)	$\Gamma_{Orca-HAT}$	$\Gamma_{Orca-RAF}$	$\Gamma_{Gaussian-HAT}$	$\Gamma_{Gaussian-RAF}$
100.00	100.0	5.0E-13	100.0	1.6E-13
150.00	100.0	3.3E-08	100.0	1.5E-08
200.00	99.9	1.0E-05	99.9	5.2E-06
250.00	99.9	1.3E-04	99.9	7.8E-05
298.15	99.9	7.3E-04	99.9	4.1E-04
300.00	99.9	7.7E-04	99.9	4.5E-04
350.00	99.9	2.6E-03	99.9	1.5E-03
400.00	99.9	6.0E-03	99.9	3.9E-03
450.00	99.9	1.3E-02	99.9	7.6E-03
500.00	99.9	2.2E-02	99.9	1.3E-02
550.00	99.9	3.2E-02	99.9	2.1E-02

Tabla A4. Parámetros geométricos de las estructuras optimizadas de los reactivos, productos, estado de transición, complejo de reactivo y de productos del camino de abstracción de hidrógeno de la reacción de $\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH} \rightarrow \cdot\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$ en el nivel de teoría M06-2X/6-311++G(d,p).

Reactivos, productos y TS					Complejo de pre-reactivo y de producto				
Estructura	Parámetro	Este trabajo	Teo ⁵⁸	Teo ⁶⁴	Estructura	Parámetro	Este trabajo	Teo ⁵⁸	Teo ⁶⁴
CH ₂ O (C _{2v})	r(C=O)	1.196		1.220	RC-I (C ₁)	r(C=O)	1.200		1.220
	r(C-H)	1.105		1.110		r(C-H)	1.102		1.110
	∠(H-C-H)	116.4		116.5		r(O--H)	1.195		1.980
OH (C _{∞v})	r(O-H)	0.972		0.980		r(O-H)	0.977		0.980
HOC (C _s)	r(C=O)	1.168		1.190		∠(H-C-H)	117.0		117.1
	r(C-H)	1.122		1.130		∠(O--H-O)	170.5		167.8
	∠(H-C=O)	124.3		124.6	PC-I (C ₁)	r(O--H)	2.174		2.269
H ₂ O (C _{2v})	r(H-O)	0.959		0.960		∠(H-O--H)	128.7		125.2
	∠(H-OH)	105.1		14.1		∠(H-C-O)	175.0		170.0
TS-I (C ₁)	r(C=O)	1.188	1.192	1.200		∠(H-C--O)	124.8		124.9
	r(C-H)	1.107	1.109	1.120					
	r(C--H)	1.145	1.178	1.180					
	r(H--O)	1.560	1.412	1.470					
	r(O-H)	0.970		0.980					
	∠(H-C--H)	114.7	112.8	114.0					
	∠(C--H--O)	167.8	173.7	176.0					
	∠(H--O-H)	97.5	95.5	95.5					

Tabla A5. Parámetros geométricos de las estructuras optimizadas del estado de transición y producto del camino de adición de la reacción de $\text{CH}_2\text{O} + \cdot\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{COOH}$ en el nivel de teoría M06-2X/6-311++G(d,p).

Estructura	Parámetro	Este trabajo	Teo⁶⁴	Teo⁵⁸
TS-II (C ₁)	r(C=O)	1.235	1.251	1.230
	r(C-H)	1.097	1.098	
	r(C--O)	1.901	1.874	1.826
	r(O-H)	0.973	0.970	
	∠(C--O-H)	102.5		103.94
	∠(O--C-O)	93.0		91.71
	r(HCHO-OH)	1.395		
P-II	r(C=O)	1.339		
H ₂ COOH (C ₁)	∠(O-C-O)	116.4		
	∠(C-O-H)	108.4		

Referencias

1. Upadhyay, S. K., *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics* 2006, 1-256.
2. Levine, I. N., Ureña, Á. G., & Gayo, A. R. *Fisicoquímica. Mc Graw Hill* **2004**.
3. Houston, P. L., *Chemical Kinetics and Reaction Dynamics*. Courier Corporation: 2006; p 330.
4. Razdan, N. K.; Lin, T. C.; Bhan, A., Concepts Relevant for the Kinetic Analysis of Reversible Reaction Systems. *Chem. Rev.* **2023**, *123* (6), 2950-3006.
5. Jensen, F., *Introduction to Computational Chemistry*, 2nd ed.; Wiley: The UK, 2006.
6. Wagner, A. F.; Slagle, I. R.; Sarzynski, D.; Gutman, D., Experimental and theoretical studies of the ethyl + oxygen reaction kinetics. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94* (5), 1853-1868.
7. Shaw, J. T.; Rickard, A. R.; Newland, M. J.; Dillon, T. J., Rate coefficients for reactions of OH with aromatic and aliphatic volatile organic compounds determined by the multivariate relative rate technique. *Atmos. Chem. Phys.* **2020**, *20* (16), 9725-9736.
8. Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; Li, X.; Caricato, M.; Marenich, A. V.; Bloino, J.; Janesko, B. G.; Gomperts, R.; Mennucci, B.; Hratchian, H. P.; Ortiz, J. V.; Izmaylov, A. F.; Sonnenberg, J. L.; Williams-Young, D.; Ding, F.; Lipparini, F.; Egidi, F.; Goings, J.; Peng, B.; Petrone, A.; Henderson, T.; Ranasinghe, D.; Zakrzewski, V. G.; Gao, J.; Rega, N.; Zheng, G.; Chi-Hsiu, W. L.; Hada, M.; Ehara, M.; Toyota, K.; Fukuda, R.; Hasegawa, J.; Ishida, M.; Nakajima, T.; Honda, Y.; Kitao, O.; Nakai, H.; Vreven, T.; Throssell, K.; Montgomery, J., J. A.; Peralta, J. E.; Ogliaro, F.; Bearpark, M. J.; Heyd, J. J.; Brothers, E. N.; Kudin, K. N.; Staroverov, V. N.; Keith, T. A.; Kobayashi, R.; Normand, J.; Raghavachari, K.; Rendell, A. P.; Burant, J. C.; Iyengar, S. S.; Tomasi, J.; Cossi, M.; Millam, J. M.; Klene, M.; Adamo, C.; Cammi, R.; Ochterski, J. W.; Martin, R. L.;

Morokuma, K.; Farkas, O.; Foresman, J. B.; Fox, D. J. *Gaussian 16*, Revision B.01; *Gaussian Inc.*: Wallingford, CT, 2016.

9. Neese, F., Software update: The *ORCA* program system—Version 5.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2022**, *12* (5).

10. Te Velde, G.; Bickelhaupt, F. M.; Baerends, E. J.; Fonseca Guerra, C.; van Gisbergen, S. J. A.; Snijders, J. G.; Ziegler, T., Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22* (9), 931-967.

11. Gordon, M. S.; Schmidt, M. W., Advances in electronic structure theory: GAMESS a decade later. *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First Forty Years* **2005**, 1167-1189.

12. Schmidt, M. W.; Baldridge, K. K.; Boatz, J. A.; Elbert, S. T.; Gordon, M. S.; Jensen, J. H.; Koseki, S.; Matsunaga, N.; Nguyen, K. A.; Su, S.; Windus, T. L.; Dupuis, M.; Montgomery, J. A., General atomic and molecular electronic structure system. *J. Comput. Chem.* **1993**, *14* (11), 1347-1363.

13. Werner, H. J.; Knowles, P. J.; Manby, F. R.; Black, J. A.; Doll, K.; Heßelmann, A.; Kats, D.; Köhn, A.; Korona, T.; Kreplin, D. A.; Ma, Q.; Miller, T. F.; Mitrushchenkov, A.; Peterson, K. A.; Polyak, I.; Rauhut, G.; Sibaev, M., The MOLPRO quantum chemistry package. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (14).

14. Galano, A.; Alvarez-Idaboy, J. R.; Vivier-Bunge, A., Computational Quantum Chemistry: A Reliable Tool in the Understanding of Gas-Phase Reactions. *J. Chem. Educ.* **2006**, *83* (3), 481-487.

15. Eugenia V. Dzib Reyes, "La teoría variacional del estado de transición con el modelo del rotor impedido en *Eyringpy*", Tesis de Doctorado, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional - Unidad Mérida, 2022, pp. 6-14.

16. Eyring, H., The Activated Complex in Chemical Reactions. *J. Chem. Phys.* **2004**, *3* (2), 107.
17. Evans, M. G; Polanyi, M. Some applications of the transition state method to the calculation of reaction velocities, especially in solution. *Trans. Faraday Soc.* **1935**, *31*, 875.
18. Henriksen, N. E.; Hansen, F. Y.; Camargo, P. H. C., Theories of molecular reaction dynamics: the microscopic foundation of chemical kinetics. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54* (15), 10595-10599.
19. Arnaut, L. G.; Formosinho, S. J.; Burrowa, H., Chemical Kinetics: From Molecular Structure to Chemical Reactivity, 1st ed.; Elsevier: The Netherlands, 2007.
20. Laidler, K. J., Chemical kinetics. **1987**, 531.
21. Duncan, W. T.; Bell, R. L.; Truong, T. N., TheRate: Program for Ab Initio Direct Dynamics Calculations of Thermal and Vibrational-State-Selected Rate Constants. *J. Comput. Chem.* **1998**, *19* (9).
22. McArdle, S.; Endo, S.; Aspuru-Guzik, A.; Benjamin, S. C.; Yuan, X., Quantum computational chemistry. *Rev. Mod. Phys.* **2020**, *92* (1), 015003.
23. Christopher J, C., Essentials of Computational Chemistry. *John Wiley & Sons* **2004**, 1-624.
24. McQuarrie, D. A., *Statistical Thermodynamics*, Harper & Row: The USA, 1973.
25. Dzib, E.; Cabellos, J. L.; Ortíz-Chi, F.; Pan, S.; Galano, A.; Merino, G., *Eyringpy*: A program for computing rate constants in the gas phase and in solution. *Int. J. Quantum Chem.* **2019**, *119* (2), e25686.
26. Quintal, A.; Dzib, E.; Ortíz-Chi, F.; Jaque, P.; Restrepo, A.; Merino, G. Automating the IRC-Analysis within *Eyringpy*. *Int. J. Quantum Chem.* **2021**, 121, e26684

27. Eckart, C., The Penetration of a Potential Barrier by Electrons. *Phys. Rev.* **1930**, *35* (11), 1303-1309.
28. Wigner, E. P., On the Quantum Correction for Thermodynamic Equilibrium. In *Part I: Physical Chemistry. Part II: Solid State Physics*, Wightman, A. S., Ed. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1997; pp 110-120.
29. Sherrill, C. D.; Manolopoulos, D. E.; Martínez, T. J.; Michaelides, A., Electronic structure software. *J. Chem. Phys.* **2020**, *153* (7), 070401.
30. Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C., The *ORCA* quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152* (22), 224108.
31. Neto, A. C.; de Oliveira, A. Z.; Jorge, F. E.; Camiletti, G. G., ZORA all-electron double zeta basis sets for the elements from H to Xe: application in atomic and molecular property calculations. *J. Mol. Model.* **2021**, *27* (8), 1-9.
32. Canal Neto, A.; Ferreira, I. B.; Jorge, F. E.; de Oliveira, A. Z., All-electron triple zeta basis sets for ZORA calculations: Application in studies of atoms and molecules. *Chem. Phys. Lett.* **2021**, *771*, 138548.
33. Ganyushin, D.; Neese, F., A fully variational spin-orbit coupled complete active space self-consistent field approach: application to electron paramagnetic resonance g-tensors. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138* (10), 104113.
34. Feldmann, R.; Baiardi, A.; Reiher, M., Second-Order Self-Consistent Field Algorithms: From Classical to Quantum Nuclei. *J. Chem. Theory Comput.* **2023**, *19* (3), 856-873.
35. Kollmar, C., Sivalingam, K., Helmich-Paris, B., Angeli, C., & Neese, F. A perturbation-based super-Cl approach for the orbital optimization of a CASSCF wave function. *J. Comput. Chem.* **2019**, *40*(14), 1463-1470.

36. De Araújo, A. V. S.; Marques, L. R.; Borin, A. C.; Ando, R. A., Simulation of charge-transfer, UV-VIS and resonance Raman spectra of push-pull systems: a TDDFT and CASPT2 comparison. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, *24* (46), 28522-28529.
37. Matsubara, K.; Chou, L. C.; Amii, H.; Kakuchi, R., Fast-track computational access to reaction mechanisms provides comprehensive insights into aminolysis postpolymerization modification reactions. *Molecular Systems Design & Engineering.* **2022**, *7* (10), 1263-1276.
38. Kumar, K.; Woo, S. M.; Siu, T.; Cortopassi, W. A.; Duarte, F.; Paton, R. S., Cation- π interactions in protein-ligand binding: theory and data-mining reveal different roles for lysine and arginine. *Chem. Sci.* **2018**, *9* (10), 2655-2665.
39. Garcia-Ratés, M.; Becker, U.; Neese, F., Implicit solvation in domain based pair natural orbital coupled cluster (DLPNO-CCSD) theory. *J. Comput. Chem.* **2021**, *42* (27), 1959-1973.
40. Sun, Y.; Somers, K. P.; Wang, Q.-D.; Farrell, C.; Curran, H. J., Hindered rotor benchmarks for the transition states of free radical additions to unsaturated hydrocarbons. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (46), 27241-27254.
41. Liakos, D. G.; Neese, F., Is It Possible To Obtain Coupled Cluster Quality Energies at near Density Functional Theory Cost? Domain-Based Local Pair Natural Orbital Coupled Cluster vs Modern Density Functional Theory. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (9), 4054-4063.
42. Dewar, M. J. S.; Thiel, W., Ground states of molecules. 38. The MNDO method. Approximations and parameters. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99* (15), 4899-4907.
43. Zerner, M. C.; Loew, G. H.; Kirchner, R. F.; Mueller-Westerhoff, U. T., An intermediate neglect of differential overlap technique for spectroscopy of transition-metal complexes. Ferrocene. *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102* (2), 589-599.

44. Graham, R. L.; Woodall, T. S.; Squyres, J. M., Open MPI: A Flexible High Performance MPI. In *Parallel Processing and Applied Mathematics*, Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2006; pp 228-239.
45. Grune, D.; Jacobs, C. J. H., Parsing Techniques: A Practical Guide (Monographs in Computer Science). **2008**.
46. Aho, A.; Ullman, J.; Sethi, R.; Lam, M., *Compilers: Principles, Techniques, and Tools*. **2020**.
47. Becke, A. D., A new mixing of Hartree–Fock and local density-functional theories. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (2), 1372-1377.
48. Dunning, T. H.; Dunning, T. H., Gaussian basis sets for use in correlated molecular calculations. I. The atoms boron through neon and hydrogen. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90* (2), 1007-1023.
49. Pearce, B. K. D.; Ayers, P. W.; Pudritz, R. E., A Consistent Reduced Network for HCN Chemistry in Early Earth and Titan Atmospheres: Quantum Calculations of Reaction Rate Coefficients. *J. Phys. Chem. A* **2019**, *123* (9), 1861-1873.
50. Dzib, E.; Quintal, A.; Villarino, F.; Ortíz-Chi, F.; Merino, G. *Eyringpy*, 2.1; Cinvestav: Mérida, Yucatán, 2023.
51. Sutherland, J. W., Su, M. C., & Michael, J. V. Rate constants of H + CH₄, CH₃ + H₂ and CH₄ dissociation at high temperature. *Int. J. Chem. Kinet.*, 2001, *33*(11), 669-684.
52. Han, P.; Su, K.; Liu, Y.; Wang, Y.; Wang, X.; Zeng, Q.; Cheng, L.; Zhang, L., Reaction rate of propene pyrolysis. *J. Comput. Chem.* **2011**, *32* (13), 2745-2755.
53. Espinosa-García, J.; Corchado, J. C., Recalibration of two earlier potential energy surfaces for the CH₄ + H → CH₃ + H₂ reaction. Application of variational transition-state

theory and analysis of the kinetic isotope effects using rectilinear and curvilinear coordinates.

J. Phys. Chem. **1996**, *100* (41), 16561-16567.

54. Manion, J.; Huie, R.; Levin, R.; Burgess, D. J.; Orkin, V.; Tsang, W.; McGivern, W.; Hudgens, J.; Knyazev, V.; Atkinson, D.; Chai, E.; Tereza, A.; Lin, C.-Y.; Allison, T.; Mallard, W.; Westley, F.; Herron, J.; Hampson, R.; Frizzell, D., NIST Chemical Kinetics Database. National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, Maryland, 2015.

55. Zhao, Y.; Truhlar, D. G., The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: Two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functionals. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, *120* (1-3), 215-241.

56. Krishnan, R.; Binkley, J. S.; Seeger, R.; Pople, J. A., Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72* (1), 650-654.

57. Olsen, S. T.; Elm, J.; Storm, F. E.; Gejl, A. N.; Hansen, A. S.; Hansen, M. H.; Nikolajsen, J. R.; Nielsen, M. B.; Kjaergaard, H. G.; Mikkelsen, K. V., Computational methodology study of the optical and thermochemical properties of a molecular photoswitch. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (5), 896-904.

58. De Souza Machado, G.; Martins, E. M.; Baptista, L.; Bauerfeldt, G. F., Prediction of Rate Coefficients for the $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$ Reaction at Combustion, Atmospheric and Interstellar Medium Conditions. *J. Phys. Chem. A* **2020**, *124* (11), 2309-2317.

59. Li, H.-Y.; Pu, M.; Ji, Y.-Q.; Xu, Z.-F.; Feng, W.-L., Theoretical study on the reaction path and rate constants of the hydrogen atom abstraction reaction of CH_2O with CH_3/OH . *Chem. Phys.* **2004**, *307* (1), 35-43.

Referencias

60. Atkinson, R.; Pitts, J. N., Kinetics of the reactions of the OH radical with HCHO and CH₃CHO over the temperature range 299–426°K. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68* (8), 3581-3584.
61. Zabarnick, S.; Fleming, J. W.; Lin, M. C., Kinetics of hydroxyl radical reactions with formaldehyde and 1,3,5-trioxane between 290 and 600 K. *Int. J. Chem. Kinet.* **1988**, *20* (2), 117-129.
62. Sivakumaran, V.; Hölscher, D.; Dillon, T. J.; Crowley, J. N., Reaction between OH and HCHO: temperature dependent rate coefficients (202–399 K) and product pathways (298 K). *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (21), 4821-4827.
63. Vandooren, J.; Van Tiggelen, P. J., Reaction mechanisms of combustion in low pressure acetylene-oxygen flames. *Symp. Combust.* **1977**, *16* (1), 1133-1144.
64. Alvarez-Idaboy, J. R.; Mora-Diez, N.; Boyd, R. J.; Vivier-Bunge, A., On the importance of prereactive complexes in molecule-radical reactions: Hydrogen abstraction from aldehydes by OH. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (9), 2018-2024.
65. Dean, A. M.; Johnson, R. L.; Steiner, D. C., Shock-tube studies of formaldehyde oxidation. *Combust. Flame* **1980**, *37* (C), 41-62.
66. Smith, R. H., Rate constant and activation energy for the gaseous reaction between hydroxyl and formaldehyde. *Int. J. Chem. Kinet.* **1978**, *10* (5), 519-527.