

# Estudio teórico de los sistemas moleculares CH<sub>5</sub><sup>+</sup>, CH<sub>5</sub> y CH<sub>5</sub><sup>-</sup>. Energía y conformación geométrica de distintos estados estacionarios

Novoa Vide, Juan José

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

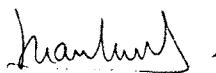
**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tesisenxarxa.net](http://www.tesisenxarxa.net)) service has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading and availability from a site foreign to the TDX service. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service is not authorized (framing). This rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.

UNIVERSIDAD DE BARCELONA

ESTUDIO TEORICO DE LOS SISTEMAS  
MOLECULARES  $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{CH}_5$  Y  $\text{CH}_5^-$ .  
ENERGIA Y CONFORMACION GEOMETRICA  
DE DISTINTOS ESTADOS ESTACIONARIOS.

Memoria presentada para  
optar al Grado de Doctor en  
Ciencias Químicas por el  
Licenciado  
Juan José Novoa Vide



Barcelona, Junio de 1931

V. C O N C L U S I O N E S

- 1.- Se ha programado y puesto apunto el método Hartree-Fock para capas cerradas, variedad RHF, y para capas abiertas, formalismo de los operadores de acoplamiento. Se ha comprobado el correcto funcionamiento para una amplia variedad de casos.
  
- 2.- Empleando el método MINDO/3, se ha realizado el cálculo de los mínimos energéticos de las conformaciones  $D_{3h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{3v}(I)$ ,  $C_{3v}(II)$ ,  $C_{2v}(I)$ ,  $C_{2v}(II)$ ,  $C_s(I)$ ,  $C_s(II)$  y  $C_s(III)$ , de las moléculas de  $CH_5^+$ ,  $CH_5^-$  y  $CH_5^-$ , en su estado fundamental, empleando la variedad RHF, y en algunos de los excitados, empleando el formalismo "half electron". Los resultados indican que la conformación  $C_s(I)$ , para la molécula de  $CH_5^+$ , y  $C_{3v}(II)$  para las otras dos, son las más estables en el estado fundamental. Para los excitados, en el caso del singlete y triplete de la molécula de  $CH_5^+$  es la  $C_{2v}(I)$ , mientras que para la de  $CH_5^-$  es la  $C_{3v}(II)$  para el singlete y  $C_s(I)$  para el triplete. No se han calculado datos para otros estados excitados.  

En todos los casos, el proceso de optimización se ha detenido al encontrar un mínimo.
  
- 3.- La estabilidad relativa de las conformaciones calculadas coincide, para el  $CH_5^+$ , con los cálculos parciales realizados previamente con el mismo método. En todo caso, los mínimos encontrados coinciden con los "ab initio" existentes en la bibliografía de estas moléculas, excepto en el caso de la molécula de  $CH_5^-$  donde

la conformación  $C_{3v}$  (II) no se había estudiado antes. La geometría de los mínimos, coincide con los datos de que se dispone.

- 4.- La estabilidad relativa de las tres moléculas, sigue, en un orden creciente de estabilidad, la secuencia  $CH_5^+$ ,  $CH_5$ ,  $CH_5^-$ . La proximidad energética entre las moléculas de  $CH_5$  y  $CH_5^-$  justificaría la inexistencia experimental de la última.
  
- 5.- Se ha procedido al cálculo de los mínimos absolutos optimizando totalmente la geometría de las moléculas en sus conformaciones de mínima energía. Como consecuencia, se observa que tanto las moléculas de  $CH_5^+$  como la de  $CH_5^-$  poseen mínimos estables frente a la disociación, según el método MINDO/3-RHF y MINDO/3-DOBS, pero no sucede lo mismo con la de  $CH_5$  que disocia en  $CH_3$  y  $H_2$ . Sin embargo, para esta última, si se inicia el proceso desde la conformación  $D_{3h}$  de mínima energía, no se disocia, apareciendo un mínimo estable. Los cálculos RHF o "half electron", y DOBS, coinciden plenamente en su información, variando ligeramente la energía para el último de los casos, encontrándose una ligera contaminación de spin para el estado triplete.
  
- 6.- Se ha establecido la transición de mínima energía del espectro electrónico de las moléculas de  $CH_5^+$  y  $CH_5^-$ . Dichas transiciones se producen para valores de las longitudes de onda de 165.04 nm y 268.66nm, respectivamente, para la transición vertical, lo que coincide con el hecho experimental de que la molécula de  $CH_5^+$

- no absorbe en el ultravioleta cercano.
- 7.- La observación de las cargas localizadas, nos permite indicar que las mismas tienen signos opuestos a los obtenidos en los cálculos "ab initio" de la bibliografía de las moléculas de  $\text{CH}_5^+$  y  $\text{CH}_5^-$ .
- 8.- Se ha establecido, empleando el método MINDO/3-DODS, la forma de la curva de energía potencial para el proceso de formación de las tres moléculas en su estado fundamental y primer excitado, a partir del metano por aproximación de las especies  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}$  y  $\text{H}^-$ , y según los modelos coaxial, lateral y frontal. En todos los casos, se encuentra un mínimo en la curva, lo cual coincide con la bibliografía de los cálculos "ab initio" para la molécula de  $\text{CH}_5^+$ , pero no así para las otras dos moléculas, en el estado fundamental.
- 9.- Los caminos energéticamente más estables, son el coaxial y el frontal en los que se optimiza totalmente la geometría molecular. En ambos casos, el camino no pasa por la conformación  $\text{D}_{3h}$ , por lo cual, el método, podemos afirmar que predice que no se producirá inversión de Walden para estas moléculas.
- 10.- Se ha calculado la energía para la molécula de  $\text{CH}_5^+$  en las geometrías optimizadas MINDO, con un programa "ab initio" empleando una base SZ. Se ve que no se respeta la ordenación energética MINDO. Se deduce que ello es debido a la no optimización geométrica, de especial importancia en aquellas conformaciones en las que aparecen muchos ángulos entre sus grados de liber-

tad. Además, se llega a la conclusión de que las mejores concordancias entre las geometrías MINDO/3 optimizadas y las "ab initio" se producen con bases DZ incluyendo orbitales de polarización, e inclusión de la correlación electrónica.

11.- Por último, se ha procedido a calcular la energía de las conformaciones  $D_{3h}$  y  $C_{3v}$  (II) para las moléculas de  $CH_5$  y  $CH_5^-$  según un método MCSCF, empleando una base DZ en él. Se observa que la ordenación energética de las dos conformaciones en cada molécula, se respeta en relación a la que aparece en los cálculos MINDO/3, lo que indica la validez de la predicción MINDO/3 de la estabilidad relativa de las conformaciones de la molécula de  $CH_5^-$ .

Handwritten signature