

Estudio teórico de los sistemas moleculares CH₅⁺, CH₅ y CH₅⁻. 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) 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.

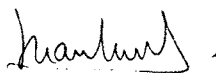
ADVERTENCIA. La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR (www.tesisenred.net) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados 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) 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 CH_5^+ , CH_5 Y 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

Luis Maria Tel Alberdi, Profesor Agregado del Departamento de Química Física de la Universidad de Salamanca y anteriormente de la de Barcelona,

CERTIFICA: Que el presente trabajo, titulado "ESTUDIO TEORICO DE LOS SISTEMAS MOLECULARES CH_5^+ , CH_5 Y CH_5^- . ENERGIA Y CONFORMACION GEOMETRICA DE DISTINTOS ESTADOS ESTACIONARIOS", ha sido realizado bajo su dirección por el Licenciado en Ciencias Químicas D. Juan José Novoa Vide y constituye su memoria de Tesis doctoral.

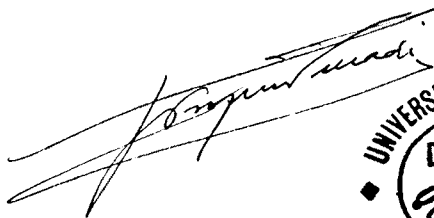
Salamanca, Junio de 1981



José Virgili Vinadé, Catedrático y
Director del Departamento de Química Física de
la Universidad de Barcelona,

CERTIFICA: Que el presente trabajo, titulado
"ESTUDIO TEORICO DE LOS SISTEMAS
MOLECULARES CH_5^+ , CH_5 Y CH_5^- . ENER-
GIA Y CONFORMACION GEOMETRICA DE
DISTINTOS ESTADOS ESTACIONARIOS",
ha sido realizado en este Departa-
mento bajo la dirección de Prof.
Dr. Luis Maria Tel Alberdi, y mi
revisión final. Constituye la
memoria de Tesis Doctoral del
Licenciado en Ciencias Químicas
D. Juan José Novoa Vide, cuya pre-
sentación se autoriza.

Barcelona, Junio de 1981



Desearía agradecer, en primer lugar, las enseñanzas, la ilusión y la ayuda recibida de mi maestro el Dr. Luis Maria Tel Alberdi. Es indudable que sin todo ello este trabajo no hubiera sido posible.

Al mismo tiempo, es fundamental la ayuda que en todo momento me dispensó el Catedrático y Director del Departamento, Dr. José Virgili Vinadé para la realización material del mismo.

Al Dr. Santiago Olivella Nello, he de agradecerle la cesión de la versión por el puesta a punto del programa MINDO, al igual que sus comentarios sobre el mismo.

No menos importante, fué el soporte físico de los cálculos, los cuales fueron realizados en el Centro de Cálculo de la Universidad Politécnica de Barcelona. Dentro del mismo, debo resaltar las facilidades y ayuda recibida de Mia, Olga, Montse y Ramoni.

Una beca del Instituto Británico, hizo posible mi estancia en el "Queen Elisabeth College" de la Universidad de Londres con el Dr. M. A. Robb, donde fueron realizados parte de los cálculos.

Por último, es inapreciable la ayuda recibida de todos mis compañeros de Departamento, que me apoyaron en los momentos difíciles. Vaya a todos ellos mi sincero agradecimiento.

A os meus pais e as miñas xentes
que con a súa ilusión fixeron
posible a miña.

A Dolors y a Ana Maria que con
paciencia y cariño me acompañaron.

I N D I C E

	<u>Pag.</u>
I. INTRODUCCION.	1
II. FUNDAMENTO TEORICO.	6
1 Descripción Cuántica de un sistema mole- cular.	7
1.1 Transformaciones de invarianza de la función de onda. Propiedades de sime- tría.	8
1.1.1 Las transformaciones de simetría del espacio de las conformaciones de la molécula.	9
1.1.1.1 Simetría del operador hamiltoniano.	9
1.1.1.2 Simetría de las funciones de onda.	10
2 Aproximaciones a la ecuación de Schrödinger. .	10
2.1 Aproximaciones en la forma del hamil- toniano.	11
2.2 Aproximaciones en la forma de la función.	13
2.3 Simetría de las funciones aproximadas. ...	15
2.4 El principio y método variacional.	16
3 Las aproximaciones monodeterminantales. El método Hartree-Fock o del campo autoconsis- tente.	19

Pag.

3.1	La aproximación del campo central.	20
3.2	La aproximación y método Hartree-Fock. ...	21
3.2.1	Las ecuaciones Hartree-Fock.	22
3.2.2	Las propiedades de simetría dentro del método Hartree-Fock. ...	25
3.2.2.1	La simetría espacial.	25
3.2.2.2	La simetría de spin.	27
3.2.2.2.1	Expresión de los operadores. La iden- tidad de Dirac. ...	28
3.2.2.2.2	Las funciones pro- pias de spin.	29
3.2.2.2.3	Comportamiento de los determinantes de Slater desde el punto de vista del spin.	31
3.2.3	Variantes de la aproximación Hartree-Fock. Métodos Hartree- Fock.	33
3.2.3.1	Las restricciones de equi- valencia y simetría.	33
3.2.3.2	El método UHF.	36
3.2.3.3	El método RHF.	38
3.2.3.4	El método DCDS.	40
3.2.3.5	El método tradicional.	41
3.2.3.6	El método EHF.	42
3.2.3.7	Comparación entre los distintos métodos Hartree-Fock.	46
3.2.4	El estudio de los sistemas con capas abiertas en el método Hartree-Fock....	47
3.2.4.1	Condiciones variacionales y Teorema de Brillouin Gene-	

	<u>Pag.</u>
realizado.	49
3.2.4.2 El formalismo de los operadores de acoplamiento.	51
3.2.4.2.1 Forma del operador de acoplamiento total.	56
3.2.4.2.2 Comentarios sobre el formalismo.	58
3.2.4.3 El formalismo de las restricciones de equivalencia y simetría.	59
3.2.4.4 El formalismo "half electron".	60
3.3 La aproximación LCAO.	61
3.3.1 Expresión de las ecuaciones Hartree-Fock en el formalismo LCAO. Ecuaciones de Roothaan....	62
3.3.1.1 Las ecuaciones de Roothaan para las capas cerradas RHF.	62
3.3.1.2 Las ecuaciones de Roothaan para el método DODS.	63
3.3.1.3 Las ecuaciones de Roothaan dentro del formalismo de los operadores de acoplamiento.	64
3.3.2 La elección de la base en los cálculos LCAO.	65
3.3.2.1 Tipos de funciones de base....	66
3.3.2.2 Calidad de la base.	68
3.3.2.3 Las bases gaussianas.	69
3.3.2.3.1 Tamaño de la base....	70
3.3.2.3.2 Esquema de contracción.	71

3.3.2.3.3	Funciones de polarización.	73
3.3.2.3.4	Consideraciones que han de tenerse en cuenta en el uso de bases gaussianas. ...	74
3.4	Los métodos semiempíricos.	74
3.4.1	La aproximación ZDO.	76
3.4.2	El método MINDO.	77
3.4.3	Comentarios sobre el método MINDO/3. ...	80
III.	EL PROGRAMA INITIO.	83
1	Introducción.	84
2	Descripción del programa.	88
2.1	Organigrama.	88
2.2	Descripción de los módulos.	89
2.2.1	El módulo OPTIM.	89
2.2.2	El módulo SCAN.	92
2.2.3	El módulo POINT.	92
2.2.4	El módulo SCF.	92
2.2.5	El módulo INTGR.	93
2.2.6	El módulo ORSIM.	94
2.2.7	El módulo CINI.	95
2.2.8	El módulo CLOSED.	96
2.2.9	El módulo OPEN.	97
2.2.10	Subrutinas de cálculo matricial....	98
2.3	Descripción de los archivos usados. ...	99
2.4	Segmentación.	99
3	Precisión de los cálculos.	103
4	Aceleración de la convergencia.	104
5	Cálculo de la parte bioelectrónica del operador de Fock.	105

	<u>Pag.</u>
5.1 Clasificación de las integrales.	107
5.2 Algoritmo de generación de la matriz....	113
IV. CALCULOS.	117
1 Planteamiento general.	118
1.1 Selección de las conformaciones.	125
2 Estudio bibliográfico.	141
3 Cálculos con el método MINDO/3.	146
3.1 Optimización de la geometría.	146
3.2 Valores de los mínimos para cada con- formación.	163
3.3 Mínimos absolutos.	190
3.4 Transiciones espectrales.	227
3.5 Estudio del proceso de formación de estas moléculas a partir de la molécula de CH ₄	228
3.5.1 Método de estudio.	228
3.5.2 Resultados.	241
3.5.3 Estabilidad relativa.	282
3.5.4 Modelo de comportamiento y co- mentarios.	284
4 Los cálculos "ab initio".	290
4.1 Planteamiento de los cálculos.	290
4.2 La molécula de CH ₅ ⁺	294
4.3 Las moléculas de CH ₅ ⁻ y CH ₅ ⁻	295
V. CONCLUSIONES.	306
VI. APENDICES.	311
VII. BIBLIOGRAFIA	