

# 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.

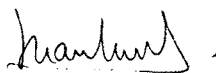
**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tesisenred.net](http://www.tesisenred.net)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente 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

IV. C A L C U L O S

## 1 Planteamiento general.

La finalidad de los cálculos que se describen, estriba en la obtención de información sobre los sistemas  $\text{CH}_5^+$ ,  $\text{CH}_5^-$  y  $\text{CH}_5^-$  empleando los métodos ya descritos, es decir, los métodos HF. En su desarrollo, se pretende establecer la geometría y energía más estable para cada una de estas moléculas, tanto en su estado fundamental como en aquellos excitados susceptibles de ser estudiados con los programas de que se disponen, información sobre su espectro electrónico y asimismo sobre la estabilidad de todas ellas frente a la disociación, especialmente cuando una de las especies que aparecen en la misma es el  $\text{CH}_4$ . En cada caso, se establece una sistemática en la búsqueda que se detalla seguidamente.

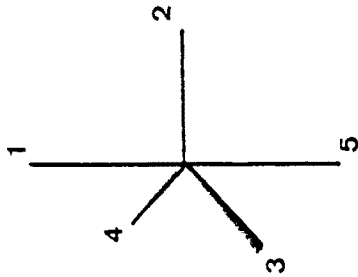
Para el caso del estudio de la geometría más estable de una de estas moléculas, representadas por el arquetipo  $\text{XY}_5$ , se procede primero a establecer las conformaciones nucleares que deben considerarse según un doble criterio: que dichas conformaciones pertenezcan a un grupo puntual de simetría de la molécula, y que presenten un mínimo en la hipersuperficie de potencial que "a priori" pueda suponerse para la molécula en sus diferentes conformaciones. Establecidas de esta manera, se definen las condiciones matemáticas que deben cumplir las coordenadas internas de

cada conformación . Manteniendo esas condiciones, se procede a la optimización de los valores de las citadas coordenadas hasta alcanzar un mínimo, en cada una de las conformaciones. Un cálculo posterior a partir de aquella conformación cuya energía en el mínimo resultase la más estable, y partiendo de la geometría del mínimo, nos llevará, si levantamos las condiciones de simetría entre las coordenadas, al mínimo absoluto de energía de la molécula. La geometría asociada al mismo, no tiene por qué pertenecer necesariamente a uno de los grupos de simetría de la molécula.

La repetición de este proceso para el estado fundamental y algunos de los excitados, permite el cálculo de algunas transiciones en el espectro electrónico de estas moléculas. Las transiciones mínimo-mínimo, se pueden establecer directamente de los cálculos previos, mientras que las que obedecen el Principio de Franck-Condon necesitan algunos cálculos adicionales.

La estabilidad frente a la disociación, puede establecerse estudiando las curvas de Morse para el proceso deseado, procediendo para ello al cálculo de la energía en una serie de puntos de la misma lo suficientemente distantes como para fijar unívocamente la forma de la citada curva.

Definido el estudio que se pretende exponer, el problema siguiente es el de la elección del método de cálculo. Dado lo extenso del estudio propuesto, se procedió a realizar un estudio previo mediante el método MINDO/3, eligiéndose por su rapidez de cálculo y la calidad contrastada de sus resultados en comparación de otros métodos semiempíricos. A partir de los resultados MINDO/3, el siguiente paso es proceder a un estudio posterior de los hechos más destacados mediante un método "ab initio". En ambos casos, el formalismo matemático es el establecido por la variedad HF elegida. Sobre este planteamiento fundamental, por motivos



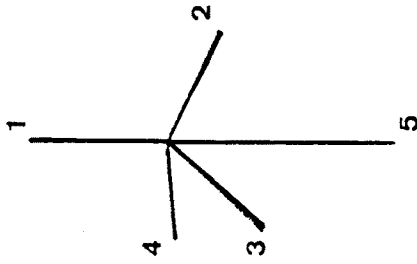
$D_{3h}$

$$r_{x1} = r_{x5}; r_{x2} = r_{x3} = r_{x4}$$

$$a_{l1x5} = 180^\circ; a_{l1x2} = a_{l1x3} = a_{l1x4} = 90^\circ$$

$$d_{l1x2-3} = 120^\circ; d_{l1x2-4} = -120^\circ$$

$$r_{x1}; r_{x2}$$



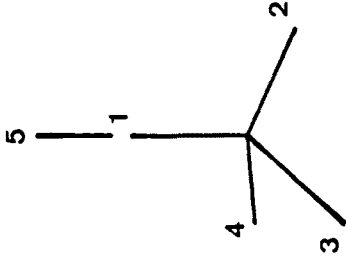
$C_{3v}(I)$

$$r_{x2} = r_{x3} = r_{x4}$$

$$a_{l1x2} = a_{l1x3} = a_{l1x4}; a_{l1x5} = 180^\circ$$

$$d_{l1x2-3} = 120^\circ; d_{l1x2-4} = -120^\circ$$

$$r_{x1}; r_{x2}; r_{x5}; a_{l1x2}$$



$C_{3v}(II)$

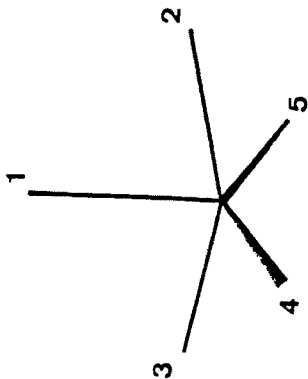
$$r_{x2} = r_{x3} = r_{x4}$$

$$a_{l1x2} = a_{l1x3} = a_{l1x4}; a_{l1x5} = 0^\circ$$

$$d_{l1x2-3} = 120^\circ; d_{l1x2-4} = -120^\circ$$

$$r_{x1}; r_{x2}; r_{x5}; a_{l1x2}$$

.../...



$C_{2v}(1) \rightarrow D_{2h} C_2$

$$r_{x2} = r_{x3} = r_{x4} = r_{x5}$$

$$a_{1x2} = a_{1x3} = a_{1x4} = a_{1x5}$$

$$d_{1x2-3} = 180^\circ; d_{1x2-4} = 90^\circ; d_{1x2-5} = 270^\circ$$

$$r_{x1}; r_{x2}; a_{1x2}$$

$$r_{x2} = r_{x3}; r_{x4} = r_{x5}$$

$$a_{1x2} = a_{1x3}; a_{1x4} = a_{1x5}$$

$$d_{1x2-3} = 180^\circ; d_{1x2-4} = 90^\circ; d_{1x2-5} = 270^\circ$$

$$r_{x1}; r_{x2}; r_{x4}; a_{1x2}; a_{1x4}$$

$$r_{x2} = r_{x4}$$

$$a_{1x4} = 180^\circ - a_{1x2}$$

----

$D_{2h}$

$\implies$

$$r_{x1}; r_{x2}; a_{1x2}$$

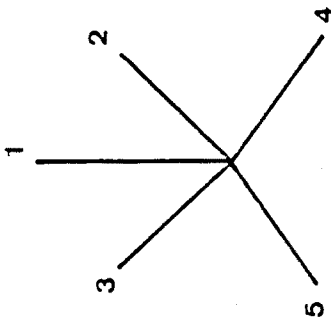
.....

$$C_2 \implies d_{1x2-4} = -d_{1x2-5}$$

$$\frac{r_{x1}; r_{x2}; a_{1x2};$$

$$d_{1x2-4}$$

.../...



$C_{2v}(II) \rightarrow D_{5h}$

$$r_{x2} = r_{x3}; r_{x4} = r_{x5}$$

$$a_{1x2} = a_{1x3}; a_{1x4} = a_{1x5}$$

$$d_{1x2-3} = 180^\circ; d_{1x2-4} = 0^\circ; d_{1x2-5} = 180^\circ$$

$$r_{x2} = r_{x4}$$

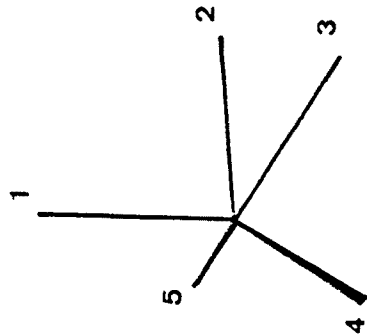
$$a_{1x4} = 180^\circ - a_{1x2}$$

-----

$D_{5h} \Rightarrow$

$$r_{x1}; r_{x2}; r_{x4}; a_{1x2}; a_{1x4}$$

$$r_{x1}; r_{x4}; a_{1x2}$$



$C_s(II)$

$$r_{x4} = r_{x5}$$

$$a_{1x4} = a_{1x5}$$

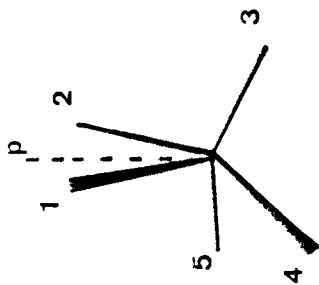
$$d_{1x2-3} = 0^\circ; d_{1x2-4} = -d_{1x2-5}$$

$$r_{x1}; r_{x2}; r_{x3}; r_{x4}; a_{1x2}; a_{1x3};$$

$$a_{1x4}; d_{1x4}$$

.../....





$C_s(II) \rightarrow C_s(III)$

$$\begin{aligned}
 r_{x1} &= r_{x2}; r_{x3} = r_{x4} = r_{x5} \\
 a_{px2} &= a_{px3}; a_{px3} = a_{px4} = a_{px5} \\
 d_{px2-1} &= 0^\circ; d_{px2-3} = 90^\circ; d_{px2-4} = 210^\circ; \\
 d_{px2-5} &= 330^\circ
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 r_{x3} &\neq r_{x4} \\
 a_{px3} &\neq a_{px4} \\
 d_{px4} &= -d_{px5} \text{ (sin restr.)}
 \end{aligned}$$

$C_s(III)$

=====>

$$r_{x1}; r_{x3}; a_{px2}; a_{px4}$$

$$r_{x1}; r_{x3}; r_{x4}; a_{px2}; a_{px3};$$

$$a_{px4}$$

TABLA IV.1.- Definición, mediante coordenadas internas, de las condiciones que han de cumplirse para que la molécula esté en una conformación de simetría. Asimismo se da la numeración de los átomos de hidrógeno que se toma como convenio a partir de ahora para su identificación.

que se establecerán durante la exposición, el cálculo con programas "ab initio" se tuvo que restringir en gran manera, utilizándose únicamente para apoyar las conclusiones que se vilumbraban al emplear el método MINDO/3. Dado el interés de algunos de los casos, se procedió a su cálculo fuera del formalismo HF, concretamente con un programa que empleaba el formalismo MCSCF.

La descripción detallada de los estudios realizados, junto con los resultados de la búsqueda bibliográfica realizada para comprobar la calidad de nuestros cálculos, se exponen en los siguientes apartados.

### 1.1 Selección de las conformaciones .

De acuerdo con los criterios ya descritos, se seleccionaron una serie de conformaciones nucleares, que incluyeran las descritas en la bibliografía, y algunas que por su estabilidad, pueden considerarse capaces de competir favorablemente con ellas. De esta forma, las conformaciones que deben optimizarse, quedaron fijadas en estos tipos:  $D_{3h}$ ,  $C_{4v}$ ,  $C_{3v}$  (I),  $C_{3v}$  (II),  $C_{2v}$  (I),  $C_{2v}$  (II),  $C_s$  (I),  $C_s$  (II) y  $C_s$  (III), más las  $D_{2h}$  y  $D_{5h}$  que pueden obtenerse de algunas de las anteriores por el levantamiento de alguna condición de simetría. En la Tabla IV.1, se representan gráficamente todas ellas, indicándose, para cada una, las condiciones matemáticas que han de cumplir las coordenadas internas para que la molécula pertenezca al grupo puntual de simetría deseado, y el número de grados de libertad en la geometría cuyo valor debe ser optimizado durante el cálculo.

Las definiciones geométricas establecidas en este apartado, se mantendrán durante el resto de la exposición sin ninguna variación, por lo cual cuando a partir de ahora se refiera una conformación cualquiera de las descritas arriba, se supone ajustada a las definiciones de la Tabla IV.1.

$CH_5^+$	$D_{3h}$	$C_{3v}(II)$	$C_{4v}$	$C_{2v}(I)$	$C_s$	BASE (MÉTODO)
J. HIGUCHI	C					
J. Chem. Phys. 31, 563 (1959)						(UAO-MO, sem.)
R. N. RUTLEDGE et al. J. Chem. Phys. 43, 597 (1965)	C	C			C (fund.)	
L. C. ALLEN* (1966)	-40.3359 (1.3)		-40.3380 (0.0)			
A. GAMBÀ et al. Chem. Phys. Letters 3, 20 (1969)	(9.7)		(4.7)		(0.0)	(CNDO/W, sem.)
S. EHRENSON Chem. Phys. Letters 3, 585 (1969)	(10.)				(0.0)	(CNDO/2, sem.)
J. L. GOLÉ Chem. Phys. Letters 3, 577 (1969)						
ibid. 4, 408 (1970)	-40.3523 (0.0)		-40.3452 (4.5)		-40.2126 (87.7)	SZ-GTO
T. YONEZAWA et al. J. Am. Chem. Soc. 90, 1239 (1968)	C					(SCMO, sem.)

....

.../...

W. Th. A. M. van DER LUFT et al.	-40.2842	-40.2892	-40.2896	E-GTO
Chem. Phys. Letters <u>4</u> , 389 (1969)	(3.5)	(0.3)	(0.0)	
J. J. <u>HÜLLER</u> et al.	-40.308	-40.314	-40.310	<u>SZ-STO</u> , exp.
	(3.8)	(0.0)	(2.5)	optim.
	-40.355	-40.360	-40.356	DZ-STO, exp.
	(3.14)	(0.0)	(2.5)	optim.
H. <u>KOIJMAR</u>				
Chem. Phys. Letters <u>5</u> , 7 (1970)	(11.)	(8.)	(0.)	(CNDO/FK)
N. L. <u>FILLINGER</u> et al.				
J. Am. Chem. Soc. <u>92</u> , 579 (1970)	(9.)		(5.)	(FNDO, sem.)
V. <u>DICZMONS</u> et al	-40.38065	-40.39158	-40.40393	E-GTO
Chem. Phys. Letters <u>5</u> , 361 (1970)	(14.61)	(7.75)	(0.0)	
W. A. <u>LATHAN</u> et al.	-40.3614	-40.3674	-40.3715	6-31G
J. Am. Chem. Soc. <u>93</u> , 808 (1971)	(6.3)	(2.6)	(0.0)	
	-39.90885	-39.91589	-39.91887	STO-3G
	(6.29)	(1.87)	(0.0)	
	-40.31508	-40.31893	-40.32207	4-31G, geom.
	(4.38)	(1.97)	(0.0)	STO-3G.
M. F. <u>GUEST</u> et al.				<u>SZ-STO</u>
Mol. Phys. <u>20</u> , 81 (1971)	(25.7)	(18.8)	(0.0)	

.../...

.../...

W. A. LATHAN et al.	-40.31571	-40.31998	-40.32715	4-31G, optim.
J. Am. Chem. Soc.	(7.2)	(4,5)	(0.0)	
<u>93,6377</u> (1971)				<u>6-31G*</u> , geom.
P. C. HARIHARAN et al	(12.9)		(0.0)	4-31G
Chem. Phys. Letters				6-31G**, geom.
<u>14,385</u> (1972)	(16.0)		(0.0)	4-31G
V. DYZMONIS et al	-40.3837	-40.3957	-40.4101	<u>PF-GTO</u>
Theoret. Chim. Acta (Berl.), <u>33,239</u> (1974)	(16.6)	(9.0)	(0.0)	
-40.6044		-40.6115	-40.6216	CI-PFGTO
(10.8)		(6.3)	(0.0)	
P. K. BISHOP et al.				
J. Am. Chem. Soc.	(11.4)	(7.5)	(0.0)	(MNDO/3, sem.)
<u>97,2278</u> (1975)				
D. POPPINGER				C
Chem. Phys. Letters				<u>STO-ng</u>
<u>34,332</u> (1975)				
D. POPPINGER			-38.77891	<u>STO-2G</u>
Chem. Phys.				
<u>12,131</u> (1976)				
J. B. COLLINS et al.			-40.32207	<u>4-31G</u>
J. Am. Chem. Soc.				
<u>98,3436</u> (1976)				

.../...

....

J. A. POPPLE

Int. J. Mass Spectrom.  
& Ion Phys., 19, 89  
(1976)

L. D. JEHMIS et al.

J. Am. Chem. Soc.,  
101, 527 (1980)

(6.3)

(4.4)

(7.2)

(6.2)

S. YAMABE et al.

J. Am. Chem. Soc.,  
102, 2268 (1980)

Revisión de los

cálculos realizados  
hasta ese momento  
sobre la molécula  
de  $\text{CH}_5^+$ .

STO-3G/geom. opt.

(RHF)

(0.0)

4-31G/geom. STO-3G

(RHF)

(0.0)

4-31G/geom. opt.

(RHF)

(0.0)

4-31G-CI/geom. 4-31G

(RHF)

(0.0)

4-31G/geo. opt.

-40.32715

....

.../...

Hartree-Fock (est.)	-40.399 (16.9)	-40.412 (8.8)	-40.417 (5.7)	-40.426 (0.0)	Dvcmoms (1974)
Energfa total (est.)	-40.703 (10.7)	-40.710 (6.3)	-40.720 (0.0)	-40.720 (0.0)	Dvcmoms (1974)



TABLA IV.2.a.- Bibliografía sobre estudios teóricos de la molécula de  $\text{CH}_5^+$ . Se expone el valor de la energía para las conformaciones nucleares en unidades atómicas, cuando dichos valores existen, así como la estabilidad relativa, en Kcal/mol. Para cada cálculo se refiere el primer autor y la reseña bibliográfica.

CH <sub>5</sub>	D <sub>3h</sub>	C <sub>3v</sub> (II)	C <sub>4v</sub>	C <sub>2v</sub> (I)	C <sub>s</sub>	BASE (METODO)
J. J. KAUFMAN et al. Int. J. Quantum Chem. Suppl. 1, 261 (1967)	-40.08006	-40.19456				STO-3G (UHF)
W. A. LATHAN et al. J. Am. Chem. Soc. 93, 6377 (1971)	(71.85)	(0.0)				
R. E. WESTON et al. Chem. Phys. Letters 9, 351 (1971)	-40.49173	-40.5566	-40.43574		-40.44006	SZ-STO (RHF, Nesbet)
	(40.71)	(0.0)	(75.84)		(73.13)	
K. MORIYAMA et al. J. Am. Chem. Soc. 94, 1060 (1972)	-40.58193	-40.63044			-40.54545	DZ-STO (RHF, Nesbet)
	(30.44)	(0.0)			(53.33)	
S. EURENSEN et al. Chem. Phys. Letters 13, 24 (1972)	-40.67897	-40.71769			-40.64322	CI-DZ-STO (RHF, Nesbet)
	(24.30)	(0.0)			(46.73)	
	-40.5520		-40.5200		-40.5162	4-31G (UHF)
	(0.0)		(20.08)		(22.46)	
	-40.5734		-40.5351		-40.5046	4-31G+d,p (UHF)
	(0.0)		(24.03)		(21.27)	
	-40.5350				-40.5046	4-31G (RHF, Segal)
	(0.0)				(19.08)	DZ+pol. (RHF)
P. BOICHVIIJA et al. Chem. Phys., 20, 43 (1977)	-40.70835					DZ+pol. (RHF)
						DZ+pol. (PNO-CEPA)
	-40.90202					.../...

.../...

K. HIBLAUS et al.  
Chem. Phys., 26, 59  
(1977)  
-40.62206 -40.66756  
(28.6) (0.0)  
-40.81362 -40.85122  
(23.6) (0.0)

P. CARSKY et al.  
Int. J. Quantum Chem.,  
16, 243 (1979)

P. WALCH  
J. Chem. Phys., 72,  
4932 (1980)  
-40.64786 -40.68425  
(22.8) (0.0)  
-40.68053 -40.71457  
(21.4) (0.0)  
-40.68998 -40.72342  
(21.0) (0.0)

G. C. SCHATZ et al.  
J. Chem. Phys., 73,  
4536 (1980)

DZ+pol.  
(UIF )  
DZ+pol.  
(UIF-CI)  
Calcula barreras  
de energía a par-  
tir de datos pre-  
vios  
DZ  
(POL-CI)  
DZ+pol.  
(POL-CI)  
TZ  
(POL-CI)  
Calcula las barre-  
ras de energía de  
las reacciones de  
abstracción y susti-  
tución a partir de  
los datos de P.  
Walch.

TABLA IV.2.b.- Bibliografía sobre estudios teóricos de la molécula de  $\text{CH}_5$ . Los datos de la energía total se expresan en unidades atómicas, mientras que entre paréntesis se indica la estabilidad relativa en Kcal/mol.

CH $\bar{5}$	D $_{3h}$	C $_{3v}(II)$	C $_{4v}$	C $_{2v}(I)$	C $_s$	BASE (METODO)
T. YONEZAWA et al. J. Am. Chem. Soc. <u>90</u> , 1239 (1968)						(ASMO, semiemp.)
V. Th. P. M. Van DEF LUGT Chem. Phys. Letters <u>4</u> , 389 (1969)	-40.4659 (0.0)		-40.3793 (54.3)		-40.3754 (56.8)	DZ-CGTO
J. MULDER et al. Chem. Phys. Letters <u>5</u> , 445 (1970)	-40.479 (0.0)		-40.363 (72.79)		-40.382 (60.87)	SZ-STO
N. L. ALLINGER et al J. Am. Chem. Soc. <u>92</u> , 579 (1970)	(0.0)		-40.459 (54.5)		-40.459 (54.5)	DZ-STO
C. D. RITCHIE et al. -40.4982 J. Am. Chem. Soc. <u>92</u> , 1819 (1970)	(0.0)				(14.9)	(PND0, semiemp.)
J. P. LOTE J. Am. Chem. Soc. <u>93</u> , 301 (1971)						SZ-CGTO
A. DEDIEU et al. -40.5883 J. Am. Chem. Soc. <u>94</u> , 6730 (1972)						(CND0, semiemp.) SZ/DZ-CGTO

.../...

.../...

V. DYCZMONS et al.	-40.5819	P+E-GTO
Theoret. Chim. Acta 33, 239 (1974)	-40.8341	CI-PE-GTO
P. BAMBURTT	-40.45303	SZ/DZ-GTO
Bull. Phys. 29, 389 (1975)	-40.56322	PEGTO
	-40.58136	PEGTO+1s GTO

TABLA IV.2.c.- Datos bibliográficos sobre cálculos teóricos de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ . La energía total se expresa en unidades atómicas, y la estabilidad relativa en Kcal/mol.



SEMIEMPIRICOS CNDO/2: El orden energético de las conformaciones  $C_{5v} < C_{4v} < D_{3h}$   
 PNDO: Da este orden,  $D_{3h} < C_s$   
 MINDO/3: La ordenación es  $C_s < C_{2v} (I) < C_{4v}$

"AB INITIO"

Calidad	Conformación		
	$D_{3h}$	$C_{4v}$	$C_s (I)$
STO-3G	-39.90885 (6.3)	-39.91589 (1.9)	-39.91887 (0.0)
4-31G	-40.31508 (4.4)	-40.31893 (2.0)	-40.32307 (0.0)
4-31G	-40.31571 (7.2)	-40.31998 (4.5)	-40.32715 (0.0)
6-31G	-40.3614 (6.3)	-40.3674 (2.6)	-40.3715 (0.0)
DZ	-40.38065 (14.6)	-40.39158 (7.7)	-40.40393 (0.0)
DZ+pol.	-40.3837 (16.6)	-40.3957 (9.0)	-40.4101 (0.0)
Límite HF	-40.399	-40.412	-40.426
DZ; CI	-40.6044 (10.8)	-40.6115 (6.3)	-40.6216 (0.0)
Total	-40.703 (10.7)	-40.710 (6.3)	-40.720 (0.0)

TABLA IV.3.a.-Compendio de la bibliografía sobre la molécula de  $\text{CH}_5^+$ . Energía en a.u.



CH<sub>5</sub><sup>-</sup>

SEMIEMPIRICOS Existen cálculos CNDO/2, PNDO y ASMO de la molécula

"AB INITIO"

Calidad	Conformación		
	D <sub>3h</sub>	C <sub>4v</sub>	C <sub>s</sub> (II)
<u>SZ-STO</u>	<u>-40.479</u> (0.0)	<u>-40.363</u> (72.8)	<u>-40.382</u> (60.9)
DZ-STO	-40.546 (0.0)	-40.459 (54.5)	-40.459 (54.5)
DZ-CGTO	-40.4659 (0.0)	-40.3703 (54.3)	-40.3754 (56.8)
DZ+pol.	-40.5819		
<u>GTO</u>	-----		
DZ+pol.	-40.8341		
<u>GTO; CI</u>			

TABLA IV.3.b.- Bibliografía sobre la molécula de CH<sub>5</sub><sup>-</sup>. Compendio.

La energía se expresa en unidades atómicas.

CH<sub>5</sub>

SEMIEMPIRICOS no existen

"AB INITIO"

Calidad	D <sub>3h</sub>	C <sub>3v</sub> (II)	C <sub>s</sub> (I)	Tipo
STO-3G	-40.08006 (71.8)	-40.19456 (0.0)		UHF
SZ-STO	-40.49173 (40.7)	-40.55660 (0.0)	-40.44006 (73.1)	Nesbet, RHF
4-31G	-40.5350 (0.0)		-40.5046 (19.1)	RHF
4-31G	-40.5520 (0.0)		-40.5162 (22.5)	UHF
DZ-STO	-40.58193 (30.4)	-40.63044 (0.0)	-40.54545 (53.3)	Nesbet, RHF
DZ-STO;CI	-40.67897 (24.3)	-40.71769 (0.0)	-40.64322 (46.7)	Nesbet, RHF

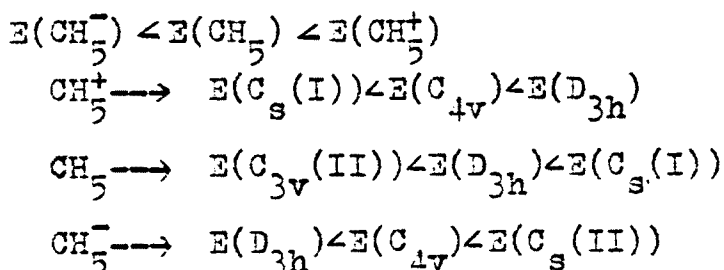
TABLA IV.3.c.-Compendio de la bibliografía sobre la molécula de CH<sub>5</sub>. La energía se expresa en unidades atómicas. Dentro del apartado Tipo, hemos indicado el tipo de método HF utilizado.

## 2 Estudio Bibliográfico.

En este apartado, se presentan los resultados de la búsqueda bibliográfica realizada sobre el tema, tanto sobre datos teóricos como experimentales.

En el caso de los cálculos teóricos previos al año 1981, las diferentes citas bibliográficas se han reunido en las Tablas IV.2.a, IV.2.b y IV.2.c. En todas ellas, se cita el nombre del autor o autores, la revista en la que se publicó el trabajo, los valores reseñados en el mismo para la energía de las diferentes conformaciones, así como una breve indicación del tipo de método empleado. Todas las citas encontradas, se refieren al estado fundamental de cada una de las moléculas, por lo cual no se refiere el estado en las citadas tablas.

Los diferentes datos, se agrupan según la calidad, en las Tablas IV.3.a a IV.3.d. De la observación de las mismas, es posible llegar a la conclusión de que, para los estados referidos, la descripción cualitativa es siempre la misma independientemente de la calidad, cumpliéndose las siguientes desigualdades en lo que se refiere a la estabilidad relativa



También puede verse que el estado fundamental de la molécula de  $\text{CH}_5^+$  está suficientemente estudiado a todos los niveles, mientras que en el caso de las otras dos moléculas, el número de citas es notoriamente inferior, en el caso del radical a causa de que sus estados presentan capas abiertas,

y para el anión por problemas intrínsecos que aparecen en el cálculo en relación con la extensión de la base y la validez de la descripción HF de la molécula, puestos ambos de manifiesto en el hecho de que el último orbital ocupado tiene energía positiva.

Además de los cálculos ya referidos para las moléculas aisladas, existe uno, para el caso del  $\text{CH}_5^+$  y  $\text{CH}_5^-$ , efectuado en condiciones semejantes a las que existen en disolución, simuladas por medio de cinco o diez moléculas de agua /90/. Para la molécula con carga negativa, la estabilidad relativa de las conformaciones, no se ve alterada por la aparición de las nuevas moléculas en ninguno de los dos casos, mientras que para la otra molécula, la conformación de simetría  $C_{4v}$  es la más estable tanto con cinco como con diez moléculas de agua, en lugar de la  $C_s(I)$  de la molécula aislada.

En cuanto a la estabilidad relativa de estas moléculas, los datos de que se dispone se reúnen en la Tabla IV.3.e para las tres moléculas. De los mismos, se deduce que mientras la molécula de  $\text{CH}_5^+$  ha de ser considerado un estado intermedio de reacción, las otras dos sólo son estados de transición.

Los estudios sobre el proceso de formación, son bastante escasos, excepto para la molécula de  $\text{CH}_5$  para la que existen algunas hipersuperficies de potencial en función de dos coordenadas /91/.

Señalemos, por último, la buena concordancia entre los resultados "ab initio" de calidad DZ más polarización, y los MINDO/3 existentes para la molécula de  $\text{CH}_5^+$ . Bien es verdad que este tipo de moléculas se utilizan al establecer la parametrización adecuada para el MINDO/3, por lo que el resultado no es tan sorprendente.

ENERGIA DEL MINIMO

Calidad	CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>		CH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	
	CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	CH <sub>5</sub> <sup>-</sup>
STO-3G	-39.91887	-40.19456		
4-31G	-40.32715	-40.5520		
DZ	-40.2896		-40.4659	
DZ+pol.	-40.4101	-40.5734	-40.5819	
DZ;CI	-40.6216	-40.67897	-40.8341	

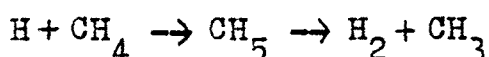
TABLA IV.3.d.- Representación del mínimo de la energía de entre todas las conformaciones de cada molécula. Las unidades de la energía son unidades atómicas.

PROCESO		(E <sup>o</sup> Especies finales - E <sup>o</sup> Especie inicial) Kcal/mol			
ESPECIE INICIAL	ESPECIES FINALES	STO-3G	DZ(CI)	MINDO/3	EXPER.
CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> + CH <sub>4</sub>	120. a	118. a	115. b	126. c
CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> <sup>+</sup>	14. a	16. a	41. b	39. d
CH <sub>5</sub>	H + CH <sub>4</sub>	-83. g	-64. (-42.) g		-35. g
CH <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub>	-36. g	-34. (-17.) g		-10. g
CH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	H <sup>-</sup> + CH <sub>4</sub>	-57.2 e	-61.2 f		
CH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	H <sub>2</sub> + CH <sub>3</sub> <sup>-</sup>	-49. f	-111.3		

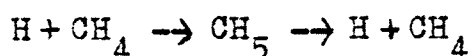
- a) W. A. Lathan, W. J. Hahre, L. A. Curtiss y J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc., 93, 808 (1971); *ibid* 93, 6377 (1971)
- b) P. K. Bishof y M. J. S. Dewar, J. Am. Chem. Soc., 97, 2273 (1975)
- c) J. L. Beauchamp y S. E. Buttrill, J. Chem. Phys., 48, 1783 (1968)
- d) F. P. Lossing y G. P. Semeluk, Canad. J. Chem., 48, 955 (1970)
- e) P. Baybutt, Mol. Phys., 29, 389 (1975)
- f) J. J. C. Mulder y J. S. Wright, Chem. Phys. Letters, 5, 445 (1970)
- g) K. Mokruma y R. E. Davis, J. Am. Chem. Soc., 94, 1060 (1972)

TABLA IV.3.e.- Estabilidad relativa de las moléculas de CH<sub>5</sub><sup>+</sup>, CH<sub>5</sub> y CH<sub>5</sub><sup>-</sup> frente a los procesos de disociación.

Con respecto a los datos experimentales, sólo los hay para las moléculas de  $\text{CH}_2^+$  y  $\text{CH}_5$ , presumiéndose la existencia de la molécula de  $\text{CH}_5^-$  en espectroscopía de masas, aunque no se observe en las condiciones usuales de trabajo. Dichos datos, indican que la molécula de  $\text{CH}_5$  es un estado de transición que aparece en algunas reacciones de choque existentes en los reactores nucleares. Concretamente, a baja energía, choques térmicos, sólo se produce la reacción de abstracción



mientras que a partir de un cierto valor de la energía, se produce también la reacción de sustitución

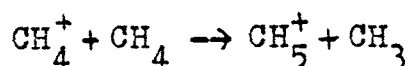


aunque en una proporción distinta /92/. Poco más se conoce sobre dicho compuesto.

La molécula de  $\text{CH}_5^+$ , es la mejor estudiada, ya que ha sido observada en fase gaseosa utilizando la espectroscopía de masas /93,94/, en fase líquida en el llamado medio superácido /95/ e incluso en fase sólida al irradiar con luz ultravioleta metano solidificado /96/. A pesar de ello, no se conoce la geometría de dicho compuesto, aunque ha sido posible establecer que la simetría a baja temperatura es del tipo  $C_{5v}(1)$  /97/.

En cuanto a los datos experimentales referentes a su estabilidad relativa, los mismos se incluyen en la última columna de la Tabla IV.3.e para el estado fundamental de las dos moléculas detectadas. En este punto, conviene señalar, sin embargo, que la molécula de  $\text{CH}_5^+$ , se sabe que no sigue ninguno de los procesos reseñados en la citada

tabla en su formación, sino que se forma en la siguiente reacción



al menos en las condiciones de trabajo empleadas en la Resonancia de Ión Ciclotrón. En dichas condiciones, se ve que la formación por ataque de un protón sobre la molécula de  $\text{CH}_4$ , nunca tiene lugar.

Para finalizar, ha de señalarse que no se conocen datos referentes a los estados excitados de las dos moléculas con entidad experimental. Sin embargo, si se ha establecido que la molécula de  $\text{CH}_5^+$  no presenta absorción en la zona del ultravioleta cercano /98/ utilizando la técnica de la fotodisociación /99/.

### 3 Cálculos con el método MINDO/3.

#### 3.1 Optimización de la geometría.

Tomando como geometría de partida la de Dyczmons /100/ para la molécula de  $\text{CH}_5^+$  en las diversas conformaciones allí estudiadas, y una derivada de los valores anteriores, para las demás a optimizar, se procede a calcular el mínimo energético para cada simetría dentro del método MINDO/3. Para ello, el programa dispone de una subrutina de optimización que lleva a cabo, de una forma automática, el proceso, conforme al algoritmo de Davidon, Fletcher y Powell según la modificación desarrollada por Weiner /101/ para este tipo de procesos geométricos.

Dos aspectos conviene comentar aquí sobre la forma en que se efectúa el proceso. En primer lugar, que cuando se imponen las condiciones de simetría, ésto se hace de forma



que se mantengan los elementos de simetría de la molécula, pero no se evita la ganancia en nuevos elementos. Esto da lugar a que como resultado de la optimización de una conformación se pueda obtener una geometría que pertenezca a otra conformación de la cual la de partida es un subgrupo. En segundo lugar, señalar que tal como se define la simetría, se ha dejado libre giro an el ángulo que distingue a las conformaciones  $C_s$ (I) y  $C_s$ (III), motivo por el cual sólo se reseña uno de las dos. La conformación  $C_s$ (II), cuando es factible calcularla, es siempre de energía superior a la  $C_s$ (I), presentando en todos los casos problemas de convergencia, motivo por el que no se reseñan.

Con esta base, partiendo de un punto en la superficie de potencial, punto completamente arbitrario en su elección, el programa procede de una manera completamente automática, según un esquema de cálculo semejante al que se describió en el capítulo III en el caso del algoritmo MS. El proceso finaliza cuando se cumplen el test sobre la energía total y el test sobre el gradiente, en el caso más favorable /102/. El punto al que se llega, imponemos que ha de ser independiente del punto inicial, cumpliéndose de esta forma el criterio de reproducibilidad.

Debido a los errores implícitos en el procedimiento de cálculo del gradiente, se observa que la reproducibilidad es menor que la precisión alcanzada por los test, con lo cual la precisión del punto según el método MINDO/3, viene definida, de hecho, por la reproducibilidad del mismo. A partir de cálculos para el  $CH_2^+$  en su conformación  $D_{3h}$ , ha sido posible establecer los criterios de reproducibilidad en un conjunto de valores, los cuales están en consonancia con los existentes en la bibliografía para el mismo

		CONFORMACIONES GEOMETRICAS									
		$D_{3h}$	$C_{4v}$	$C_{3v}(I)$	$C_{3v}(II)$	$C_{2v}(I)$	$C_{2v}(II)$	$C_s(I)$	$C_{2v}(II)$	$C_s(I)$	
SINGLETE FUNDAMENTAL	E	-198.959	-198.813	-196.947	-199.199	-198.959	-193.907	-198.959	-193.907	-198.959	
	$\Delta E$	5.5	8.9	51.9	0.0	( $D_{3h}$ )	122.0	( $D_{3h}$ )	122.0	( $D_{3h}$ )	
	g	0.129	0.022	0.171	0.522	0.352	0.766	0.766	0.766	0.766	
	I	0.640	0.581	0.042	0.912	0.641	-0.155	0.641	-0.155	0.641	
SINGLETE EXCITADO	E	-196.058	-196.189	-195.225	-196.523	-196.331	-194.372	-196.522	-194.372	-196.522	
	$\Delta E$	10.7	7.7	29.9	0.0	4.4	49.6	( $C_{3v}(II)$ )	49.6	( $C_{3v}(II)$ )	
	g	0.348	3.226	13.652	3.180	11.041	9.511	4.917	9.511	4.917	
TRIPLETE EXCITADO	E	-196.858	-196.898	-195.308	-197.121	-197.013	-195.272	-197.171	-195.272	-197.171	
	$\Delta E$	7.2	8.8	42.9	1.1	3.6	43.8	0.0	43.8	0.0	
	g	0.333	3.211	1.039	0.799	3.849	7.363	2.180	7.363	2.180	

TABLA IV.4.- Energía total (eV), estabilidad relativa (Kcal/mol), norma del gradiente ( eV/Å ó eV/radian), y potencial de ionización calculado a partir del Teorema de Koopmann ( eV), para la molécula de  $CH_5^-$  en el mínimo, empleando el método MINDO/3 DODS.

		CONFORMACION GEOMETRICA							
		D <sub>3h</sub>	C <sub>4v</sub>	C <sub>3v</sub> (I)	C <sub>3v</sub> (II)	C <sub>2v</sub> (I)	C <sub>2v</sub> (II)	C <sub>s</sub> (I)	C <sub>s</sub> (I)
SINGLETE FUNDAMENTAL	E	-190.699	-190.868	-188.216	-190.314	-191.042	-186.979	-191.194	-191.194
	ΔE	11.4	7.5	68.7	20.3	3.5	97.2	0.0	0.0
	g	0.015	0.015	0.353	0.135	0.253	1.051	0.343	0.343
	I	21.363	21.595	20.141	21.215	21.285	15.944	21.267	21.267
SINGLETE EXCITADO	E	-184.635	-183.544	-185.591	-185.475	-186.726	-186.482	-186.111	-186.111
	ΔE	48.2	73.3	26.2	28.8	0.0	5.6	14.1	14.1
	g	6.233	0.522	0.089	3.366	4.132	0.675	7.598	7.598
TRIPLETE EXCITADO	E	-185.488	-185.478	-185.614	-186.223	-187.186	-186.503	-186.599	-186.599
	ΔE	39.4	39.5	36.3	22.3	0.0	15.8	13.5	13.5
	g	0.609	0.101	0.808	1.905	6.223	1.606	4.753	4.753

TABLA IV.5.- Energfa total (electron-volts), estabilidad relativa ( Kcal/mol), norma del gradiente (eV/ Å ó eV/radián), y potencial de ionización calculado según el Teorema de Koopmann (eV), para la molécula de CH<sub>5</sub><sup>+</sup> en los mínimos absolutos de cada conformación. Se ha empleado el método MINDO/3 DODS.

CONFORMACIONES GEOMETRICAS									
	D <sub>3h</sub>	C <sub>4v</sub>	C <sub>3v</sub> (I)	C <sub>3v</sub> (II)	C <sub>2v</sub> (I)	C <sub>2v</sub> (II)	C <sub>s</sub> (I)	C <sub>s</sub> (I)	
DOBLETE	-198.666	-198.669	-197.266	-198.790	-198.670	-194.161	-198.652		
ΔE	2.9	2.8	35.1	0.0	2.8	106.8	3.2		
FUNDAMENTAL	3.236	0.553	1.227	0.818	3.025	6.365	6.726		
I									

TABLA IV.6.- Energía total ( eV ), estabilidad relativa (Kcal/mol), ° norma del gradiente al finalizar la minimización ( eV/Å δ eV/radian, según de la variable de la que se trate) de la molécula de CH<sub>5</sub> en el mínimo de cada conformación. El método empleado es el MINDO/3 DODS.

GEOMETRIAS MINDO/3

SIMETRIA  $D_{3h}$

-----

$r_{C1}; r_{C2}$

-----

$CH_5 (+)$

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.13;1.12	1.21;1.14	1.15;1.18

$CH_5$

DOBLETE 1

1.17;1.12

$CH_5 (-)$

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.23;1.14	1.27;1.16	1.22;1.19

TABLA IV.7.- Valor de las coordenadas internas de las conformaciones  $D_{3h}$  de las moléculas estudiadas en sus diferentes estados. Los valores se expresan en angstroms.

GEOMETRIAS MINDO/3

SIMETRIA  $C_{4v}$

=====

$r_{C1}; r_{C2}; a_{1C2}$

-----

$CH_5 (+)$

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.10;1.13;	1.16;1.16;	1.10;1.20;
113.6°	117.6°	116.2°

$CH_5$

<u>DOBLETE 1</u>
1.10;1.15;
109.0°

$CH_5 (-)$

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.13;1.19;	1.20;1.20;	1.20;1.20
104.1°	115.0°	110.0°

TABLA IV.8.- Valor de las coordenadas internas para las moléculas estudiadas, en los puntos de mínima energía. Las longitudes en angstroms; los ángulos en grados.

GEOMETRIAS MINDO/3

SIMETRIA  $C_{3v}$  (II)

$r_{C1}; r_{C2}; r_{H5}; a_{1C2}$

$CH_5$  (+)

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.26;1.10;0.79; 99.2°	1.22;1.13;0.87; 117.3°	1.29;1.14;0.81; 118.4°

$CH_5$

<u>DOBLETE 1</u>
1.23;1.10;0.86; 107.4°

$CH_5$  (-)

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.23;1.12;0.99; 114.6°	1.21;1.17;0.94; 95.5°	1.27;1.17;0.90; 95.7°

TABLA IV.9.- Valor de las coordenadas internas que se refieren al comienzo, para las conformaciones  $C_{3v}$  (II) de las moléculas estudiadas. Los ángulos se expresan en grados y las longitudes en angstroms.

GEOMETRIAS MINDO/3

SIMETRIA  $C_{2v}$  (I)

=====

$r_{C1}; r_{C2}; r_{C4}; a_{1C2}; a_{1C4}$

$CH_5$  (+)

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.19;1.15;1.10; 60.0°;121.3°	1.18;1.11;1.30; 83.7°;160.5°	1.20;1.11;1.37; 77.0°;161.5°
	*	

$CH_5$

<u>DOBLETE 1</u>
1.15;1.17;1.11; 79.4°;122.5°

$CH_5$  (-)

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
	1.34;1.20;1.16; 65.2°;125.3°	1.31;1.22;1.16; 77.0°;162.5°

\*Se encuentra otro mínimo de  $E = -186.9254$  eV y con estos parámetros geométricos: 4.82; 1.10; 1.19; 1.13; 1.4°; 108.6°; 121.6°; 189.9°; 131.1°, siendo los tres primeros ángulos del tipo plano, y los últimos diedros.

TABLA IV.10.- Valor de las coordenadas internas que se refieren al comienzo, para las conformaciones  $C_{2v}$  (I) de las tres moléculas. Los valores se dan en angstroms para longitudes, y grados para ángulos.



GEOMETRIAS MINDO/3

SIMETRIA  $C_{2v}$  (II)

-----

$r_{C1}; r_{C2}; r_{C4}; a_{1C2}; a_{1C4}$

-----

CH<sub>5</sub> (+)

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.10;1.16;1.17;	1.25;1.25;1.12;	1.25;1.26;1.12;
88.5°;139.4°	43.0°;126.1°	47.5°;126.1°

CH<sub>5</sub>

<u>DOBLETE 1</u>
1.25;1.32;1.11;
43.8°;125.8°

CH<sub>5</sub> (-)

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.23;1.51;1.09;	2.15;1.26;1.13;	1.40;1.73;1.11;
38.6°;120.6°	29.4°;129.1°	33.0°;124.2°

TABLA IV.11.- Valores de las coordenadas internas de las moléculas estudiadas en su geometría de mínima energía. Los valores se expresan en angstroms para las longitudes y grados para los ángulos.

GEOMETRIAS MINDO/3

SIMETRIA C<sub>s</sub> (I)

=====

r<sub>C1</sub>;r<sub>C2</sub>;r<sub>C3</sub>;r<sub>C4</sub>;a<sub>1C2</sub>;a<sub>1C3</sub>;

a<sub>1C4</sub>;d<sub>1C3-4</sub>

CH<sub>5</sub> (+)

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.11;1.25;1.25;1.10;	2.07;1.20;1.27;	1.20;1.68;1.47;1.11
83.2°;125.2°;110.7°;	1.11;0.0°;99.2°;	71.3°;98.9°;90.6°;
115.6°	-7.9°;118.0°;	118.5°
	90.0° (f) *	

CH<sub>5</sub>

DOBLETE 1

1.14;1.28;1.13;1.11;  
66.5°;136.2°;101.8°;  
122.9°

CH<sub>5</sub> (-)

<u>SINGLETE 1</u>	<u>SINGLETE 2</u>	<u>TRIPLETE 1</u>
1.23;1.14;1.23;1.14;	1.16;2.14;1.22;	1.38;1.38;1.15;1.14;
90.0°;179.9°;90.1°;	1.17;	48.3°;143.4°;99.2°;
120.1°	96.3°;96.2°;	126.4°
	118.5°;100.0°	

\* Para este calculo se forzó la geometria dado que el calculo normal nos llevaba a una simetria C<sub>3v</sub> (II) con estos parámetros (dados en el orden habitual):

4.16;1.09;1.19;1.13;4.4°;121.1°;117.7°;148.7°

TABLA IV.12.- Valores de las coordenadas internas óptimas para las moléculas estudiadas. Los valores se expresan en angstroms y grados.

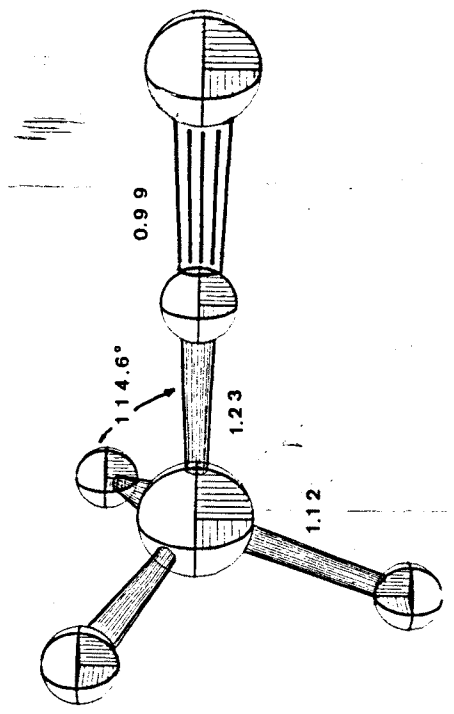
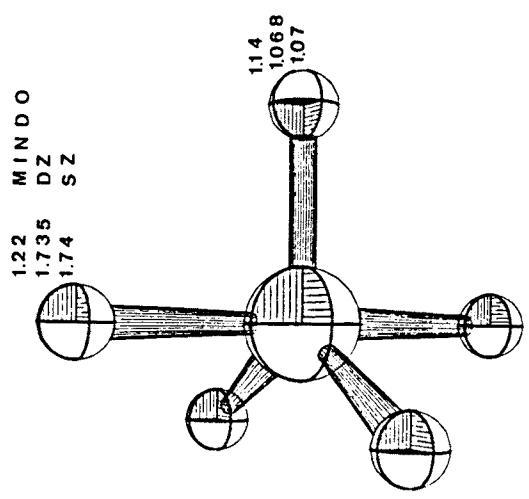
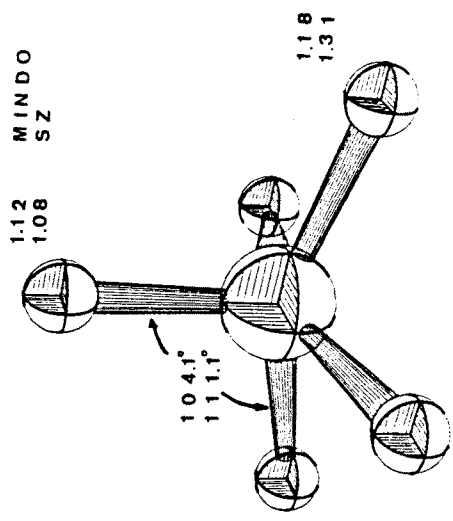
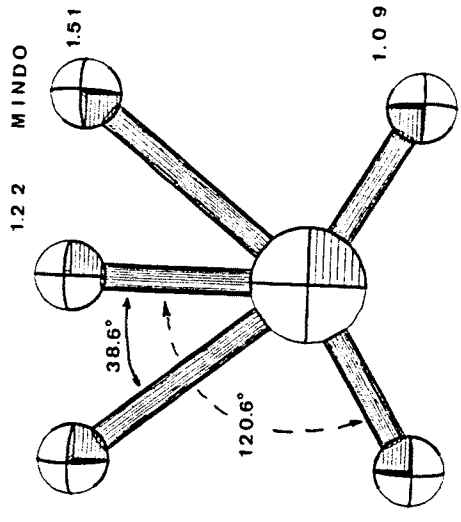
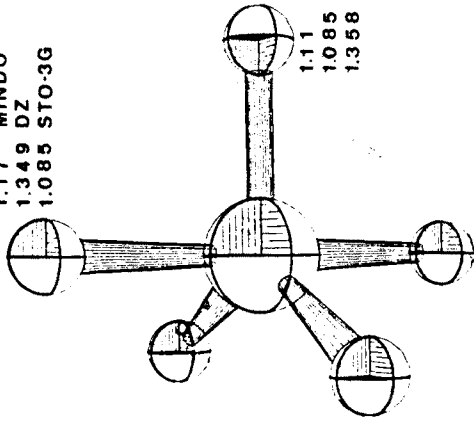


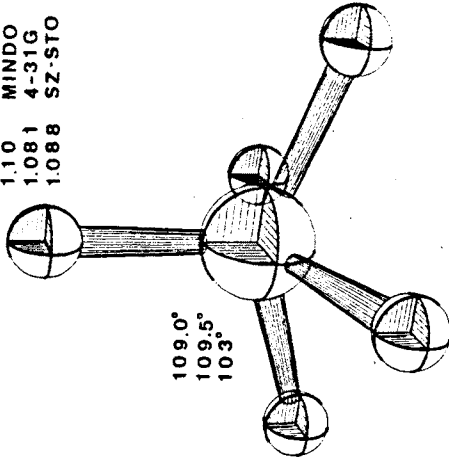
FIGURA IV.1.- Geometría de mínima energía para las diferentes conformaciones del estado fundamental de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ . Los datos se expresan en angstroms para las longitudes y grados para los ángulos.

1.17 MINDO  
1.349 DZ  
1.085 STO-3G



CH<sub>5</sub> D<sub>3h</sub>

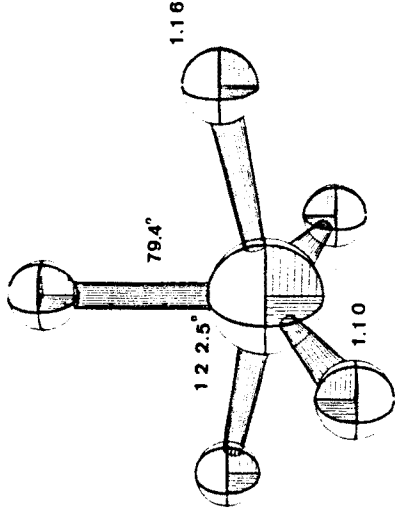
1.10 MINDO  
1.081 4-31G  
1.088 SZ-STO



CH<sub>5</sub>

C<sub>4v</sub>

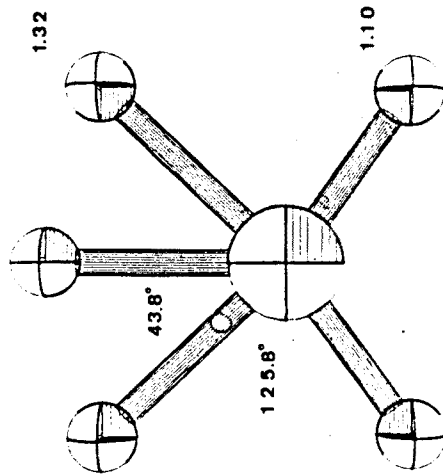
1.14 MINDO



CH<sub>5</sub>

C<sub>2v</sub>(I)

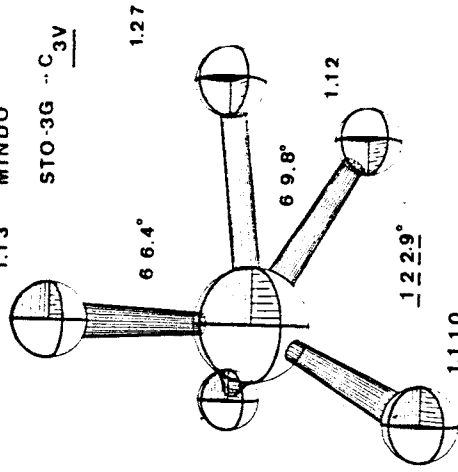
1.24 MINDO



CH<sub>5</sub>

C<sub>2v</sub>(II)

1.13 MINDO  
STO-3G --C<sub>3v</sub>

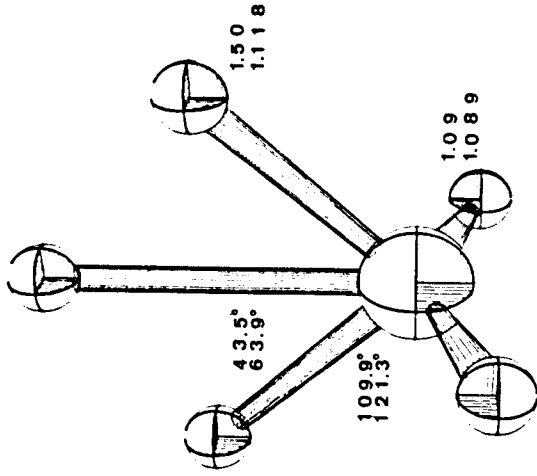


CH<sub>5</sub>

C<sub>3v</sub>

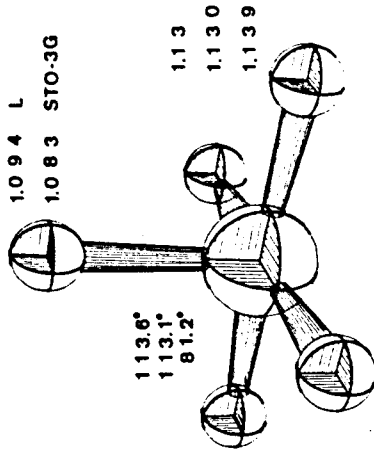
FIGURA IV.2.- Representación gráfica por ordenador, de la geometría de los puntos de mínima energía para el estado fundamental doblete de la molécula de  $\text{CH}_5$ . No se representa la conformación  $\text{C}_{3v}$  (II). Los valores de la distancia se expresan en angstroms y los de los ángulos en grados.

1.91 MINDO  
1.154 L



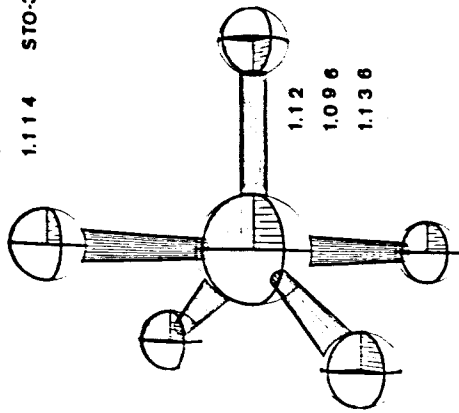
CH<sub>5</sub><sup>+</sup> C<sub>2v</sub>(1)  
S.1

1.10 MINDO  
1.094 L  
1.083 STO-3G

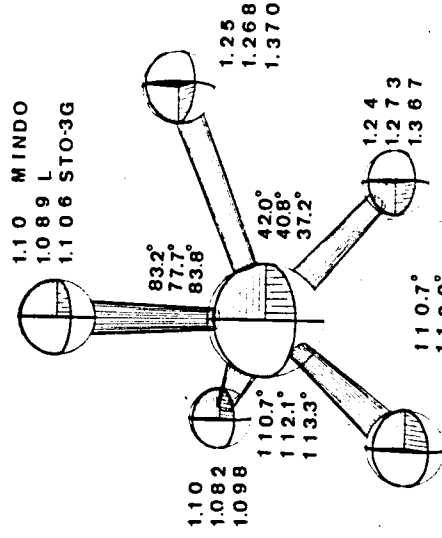


CH<sub>5</sub><sup>+</sup> C<sub>4v</sub>  
S.1

1.12 MINDO/3  
1.117 L  
1.114 STO-3G

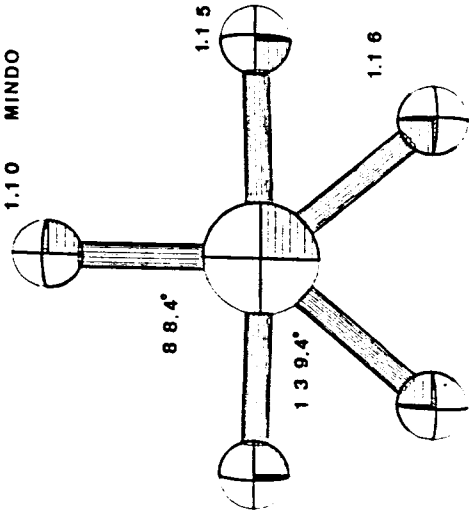


CH<sub>5</sub><sup>+</sup> D<sub>3h</sub>  
S.1



CH<sub>5</sub><sup>+</sup> C<sub>5s</sub>(1)  
S.1

1.10 MINDO



CH<sub>5</sub><sup>+</sup> C<sub>2v</sub>(11)  
S.1

FIGURA IV.3.- Geometría óptima para las conformaciones de la molécula de  $\text{CH}_5^+$  en su estado fundamental. Los valores de las longitudes se expresan en angstroms y los de los ángulos en grados.



método y el mismo algoritmo /103/:

<u>VARIABLE</u>	<u>ERROR MEDIO</u>
longitud de enlace	0.01 A
ángulo de enlace	1.0°
energía total	0.001 eV = 0.03 Kcal/mol
calores de formación	0.1 Kcal/mol

Los valores obtenidos, se referirán con esta precisión en todos los casos.

### 3.2 Valores de los mínimos para cada conformación.

Los valores obtenidos para la energía total, expresados en electrón voltio, la estabilidad relativa de las diferentes conformaciones con respecto a la más estable, en kilocalorías por mol, el gradiente en el momento en que finaliza el proceso calculado como una norma, en electrón voltio por angstrom o radian, y el potencial de ionización según el Teorema de Koopman, se reflejan en las Tablas IV.4, IV.5 y IV.6. La energía en cada punto se calcula usando la variedad RHF cuando el sistema está en un estado electrónico en capas cerradas, y la aproximación "half electron" cuando el sistema tenía capas abiertas.

El valor de los parámetros que definen la geometría para cada conformación, referidos en coordenadas internas, se muestra en las Tablas IV.7 a IV.12, respetando la asignación hecha en la Tabla IV.1. Todos los valores se expresan en angstroms y grados. Al mismo tiempo, se ha representado la geometría gráficamente, haciendo uso del programa ORTEP de dibujo automático por ordenador de estructuras /112/, para el estado fundamental de las moléculas estudiadas, Figuras

MOLECULA	CONFORMACION NUCLEAR										CALCULO
	D <sub>3h</sub>	C <sub>4v</sub>	C <sub>3v</sub> (I)	C <sub>3v</sub> (II)	C <sub>2v</sub> (I)	C <sub>2v</sub> (II)	C <sub>s</sub> (I)	C <sub>s</sub> (II)	C <sub>s</sub> (I)	C <sub>s</sub> (II)	
CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	11.4	7.5	68.7	20.3	3.5	97.2	0.0		0.0		MINDO/3
SINGLETE FUNDAMENTAL	6.3	1.9	-	-	-	-	0.0		0.0		STO-3G
	16.6	9.0	-	-	-	-	0.0		0.0		Límite HF
	10.8	6.3	-	-	-	-	0.0		0.0		CI
	10.7	6.3	-	-	-	-	0.0		0.0		Total (est.)
CH <sub>5</sub>	2.9	2.8	35.1	0.0	2.8	106.8	3.2		3.2		MINDO/3
DOBLETE FUNDAMENTAL	71.8	-	-	0.0	-	-	-		-		STO-3G
	30.4			0.0			53.3		53.3		DZ-STO
CH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	5.5	8.9	51.9	0.0	(D <sub>3h</sub> )	122.0	(D <sub>3h</sub> )		(D <sub>3h</sub> )		MINDO/3
SINGLETE FUNDAMENTAL	0.0	54.5	-	-	-	-	-		-		DZ-STO

TABLA IV.13.- Comparación entre las estabilidades relativas calculadas en este trabajo con el método MINDO/3, y las existentes en la bibliografía. Todos los valores se indican en Kcal/mol.

D<sub>3h</sub>

-28.3625	-14.2560	-13.7248	-13.7248	- 4.1008	
-0.27334	0.53213	0.00000	0.00000	-0.58320	(1s, H1)
-0.77569	0.00000	0.00000	0.00000	0.04868	(2s, C)
0.00000	-0.65846	0.00000	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	-0.19560	0.63611	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.63611	0.19560	0.00000	(2pz, C)
-0.28803	0.00000	-0.17912	0.58251	0.32527	(1s, H2)
-0.28803	0.00000	-0.41491	-0.44638	0.32527	(1s, H3)
-0.28803	0.00000	0.59403	-0.13613	0.32527	(1s, H4)
-0.27334	-0.53213	0.00000	0.00000	-0.58320	(1s, H5)

C<sub>4v</sub>

-28.3945	-14.0702	-14.0698	-13.6776	- 3.9011	
-0.28460	-0.00085	-0.00003	0.65349	-0.00007	(1s, H1)
-0.77501	-0.00005	0.00000	0.04026	-0.00001	(2s, C)
-0.01455	0.00089	0.00004	-0.66022	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00005	0.66100	0.00004	0.00000	(2py, C)
-0.00001	-0.66100	0.00005	-0.00090	-0.00001	(2pz, C)
-0.28202	0.00029	0.53061	-0.18401	-0.49998	(1s, H2)
-0.28202	0.53083	-0.00003	-0.18329	0.50004	(1s, H4)
-0.28202	0.00021	-0.53060	-0.18407	-0.49998	(1s, H3)
-0.28202	-0.53038	0.00005	-0.18466	0.50000	(1s, H5)

C<sub>3v</sub>(I)

-27.1302	-14.3565	-11.8634	-11.8634	- 6.0361	
-0.28516	0.61269	0.00000	0.00000	0.00049	(1s, H1)
-0.78302	0.13800	0.00000	0.00000	-0.00050	(2s, C)
-0.06981	-0.64633	0.00000	0.00000	-0.00057	(2px, C)
0.00000	0.00000	-0.26159	0.64887	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	-0.64887	-0.26159	0.00000	(2pz, C)
-0.31659	-0.25022	-0.21314	0.54109	-0.00002	(1s, H2)
-0.31659	-0.25022	0.57766	-0.08163	-0.00002	(1s, H3)
-0.31659	-0.25022	-0.35953	-0.45946	-0.00002	(1s, H4)
-0.00031	-0.00062	0.00000	0.00000	1.00000	(1s, H5)

... / ...

C<sub>3v</sub>(II)

-27.1718	-15.2413	-13.5494	-13.5494	- 4.3885	
-0.28829	0.60301	0.00000	0.00000	0.05598	(1s, H1)
-0.78977	-0.11711	0.00000	0.00000	0.26846	(2s, C)
-0.00253	-0.47134	0.00000	0.00000	-0.63377	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.36957	-0.56023	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.56023	0.36957	0.00000	(2pz, C)
-0.30122	-0.17732	0.33330	-0.50525	-0.14176	(1s, H2)
-0.30122	-0.17732	-0.60421	-0.03602	-0.14176	(1s, H3)
-0.30122	-0.17732	0.27091	0.54127	-0.14176	(1s, H4)
-0.14471	0.55333	0.00000	0.00000	-0.68032	(1s, H5)

C<sub>2v</sub>(I)

-28.3768	-14.1852	-13.9554	-13.6440	- 3.9506	
-0.28733	0.00000	0.55709	0.00000	-0.48271	(1s, H1)
-0.77522	0.00000	-0.03948	0.00000	-0.03504	(2s, C)
0.01391	0.00000	-0.65828	0.00000	0.03345	(2px, C)
0.00000	-0.65832	0.00000	0.00000	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00000	0.66656	0.00000	(2pz, C)
-0.27558	-0.53195	0.10375	0.00000	0.56442	(1s, H2)
-0.27558	0.53195	0.10375	0.00000	0.56442	(1s, H3)
-0.28669	0.00000	-0.34149	-0.52711	-0.25248	(1s, H4)
-0.28669	0.00000	-0.34149	0.52711	-0.25248	(1s, H5)

C<sub>2v</sub>(II)

-27.7459	-15.9753	-14.5404	- 3.2061	- 4.0997	
-0.34533	0.44672	0.00000	0.00000	0.00000	(1s, H1)
-0.74625	-0.25027	0.00000	0.00000	0.00000	(2s, C)
0.07360	-0.55294	0.00000	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.64359	-0.08835	0.08762	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00934	-0.60844	-0.79344	(2pz, C)
-0.29503	0.30526	0.34069	0.46733	-0.35752	(1s, H2)
-0.29503	0.30526	-0.34069	-0.46733	0.35752	(1s, H3)
-0.26866	-0.35049	0.42045	-0.30430	0.23145	(1s, H4)
-0.26866	-0.35049	-0.42045	0.30430	-0.23145	(1s, H5)

.../...

c<sub>s</sub>(I)

-28.3323	-14.3083	-14.0576	-13.5880	- 3.5303	
-0.29154	0.29016	-0.48163	0.00149	0.45157	(1s, H1)
-0.77570	-0.07013	-0.00576	-0.00001	0.06936	(2s, C)
0.01006	-0.33291	0.56927	-0.00195	-0.01311	(2px, C)
-0.02077	0.54538	0.34371	-0.00297	0.00577	(2py, C)
-0.00012	0.00159	0.00315	0.66557	-0.00015	(2pz, C)
-0.25680	0.48210	0.06135	-0.00182	-0.71383	(1s, H2)
-0.29242	0.11834	0.56027	-0.00336	0.42609	(1s, H3)
-0.28395	-0.35973	-0.06639	-0.52608	-0.22385	(1s, H4)
-0.28404	-0.35607	-0.06080	0.52937	-0.22330	(1s, H5)

TABLA IV.14.- Coeficientes y valores propios asociados a cada una de las conformaciones de mínima energía de la molécula de CH<sub>5</sub>. El valor de la energía se expresa en electronvolts. El número de cada átomo, corresponde a la numeración de la Tabla IV.1. Entre paréntesis, se ha indicado a qué función corresponde cada coeficiente.

D<sub>3h</sub>

-36.4149	-22.1716	-21.3634	-21.3634	
-0.28292	0.50407	0.00000	-0.00000	(1s, H1)
-0.78147	0.00000	0.00000	0.00000	(2s, C)
0.00000	-0.70131	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.60654	0.37243	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.37243	-0.60654	(2pz, C)
-0.27642	0.00000	0.48875	0.30010	(1s, H2)
-0.27642	0.00000	-0.50427	0.27322	(1s, H3)
-0.27642	0.00000	0.01552	-0.57332	(1s, H4)
-0.28292	-0.50407	0.00000	0.00000	(1s, H5)

C<sub>4v</sub>

-36.5573	-21.7707	-21.7707	-21.5950	
-0.25491	0.00000	0.00000	0.59559	(1s, H1)
-0.77654	0.00000	0.00000	0.11594	(2s, C)
-0.04426	0.00000	0.00000	-0.70527	(2px, C)
0.00000	0.48143	0.50495	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.50495	-0.48143	0.00000	(2pz, C)
-0.28725	0.34957	0.36664	-0.13332	(1s, H2)
-0.28725	-0.36664	0.34957	-0.13332	(1s, H4)
-0.28725	-0.34957	-0.36664	-0.13332	(1s, H3)
-0.28725	0.36664	-0.34957	-0.13332	(1s, H5)

C<sub>3v</sub>(I)

-37.0988	-23.9752	-20.1414	-20.1414	
-0.22047	-0.55098	0.00000	0.00000	(1s, H1)
-0.72421	-0.34410	0.00000	0.00000	(2s, C)
-0.12836	0.59095	0.00000	0.00000	(2px, C)
-0.00000	0.00000	0.58456	-0.36361	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.36361	0.58456	(2pz, C)
-0.31440	0.13616	0.50287	-0.31279	(1s, H2)
-0.31440	0.13616	-0.52232	-0.27910	(1s, H3)
-0.31440	0.13616	0.01945	0.59139	(1s, H4)
-0.33748	0.35331	0.00000	0.00000	(1s, H5)

.../...

C<sub>3v</sub> (II)

-35.0937	-22.8752	-21.2153	-21.2153	
-0.30775	0.64448	0.00000	0.00000	(1s, H1)
-0.79203	-0.21316	0.00000	0.00000	(2s, C)
0.03853	-0.40438	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	-0.19062	-0.66969	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.66969	-0.19062	(2pz, C)
-0.28909	-0.15409	-0.16044	-0.56366	(1s, H2)
-0.28909	-0.15409	-0.40792	0.42077	(1s, H3)
-0.28909	-0.15409	0.56336	0.14238	(1s, H4)
-0.16054	0.55141	0.00000	0.00000	(1s, H5)

C<sub>2v</sub> (I)

-36.7471	-22.7179	-21.5692	-21.2848	
-0.32057	0.47838	0.00000	0.00000	(1s, H1)
-0.76571	-0.20213	0.00000	0.00000	(2s, C)
0.07037	-0.63713	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.68639	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00000	0.72246	(2pz, C)
-0.29638	0.21322	-0.51423	0.00000	(1s, H2)
-0.29638	0.21322	0.51423	0.00000	(1s, H3)
-0.25522	-0.33847	0.00000	-0.48890	(1s, H4)
-0.25522	-0.33847	0.00000	0.48890	(1s, H5)

C<sub>2v</sub> (II)

- 35.8043	-23.9789	-21.7314	-15.9444	
-0.26107	0.00000	0.53474	0.00000	(1s, H1)
-0.74964	0.00000	0.12893	0.00000	(2s, C)
-0.04046	0.00000	-0.68699	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.61001	0.00000	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	(2pz, C)
-0.29755	0.44126	-0.00142	0.00000	(1s, H2)
-0.29755	-0.44126	-0.00142	0.00000	(1s, H3)
-0.30916	0.34531	-0.33577	0.00000	(1s, H4)
-0.30916	-0.34531	-0.33577	0.00000	(1s, H5)

.../...

C<sub>s</sub> (I)

-36.5019	-23.2858	-21.4572	-21.2667	
-0.27173	-0.17909	0.56491	-0.00035	(1s, H1)
-0.76680	-0.22397	-0.00983	-0.00002	(2s, C)
-0.00902	0.11672	-0.69363	0.00042	(2px, C)
-0.06347	0.55129	0.15347	0.00003	(2py, C)
0.00002	-0.00018	0.00040	0.71670	(2pz, C)
-0.31396	0.49774	0.12571	0.00013	(1s, H2)
-0.31164	0.49010	-0.17827	0.00028	(1s, H3)
-0.26306	-0.23674	-0.25374	-0.49310	(1s, H4)
-0.26302	-0.23714	-0.25324	0.49315	(1s, H5)

TABLA IV.15.- Valores y vectores propios para la molécula de  $\text{CH}_5^+$ , singlete fundamental. La energía se expresa en electronvolts. Los coeficientes se asocian a las funciones que aparecen entre paréntesis. La numeración de los átomos, es la presentada en la Tabla IV.1.



D<sub>3h</sub>

-36.2388	-22.1229	-21.6675	-17.9135	-11.6681	
-0.25593	0.50587	0.00738	0.00000	-0.58833	(1s, H1)
-0.79795	0.00161	0.01336	0.00000	0.04313	(2s, C)
-0.00089	-0.69733	-0.00060	0.00000	-0.00089	(2px, C)
-0.00152	0.00028	-0.35445	0.58822	-0.01548	(2py, C)
-0.00263	0.00049	-0.61393	-0.33961	-0.02681	(2pz, C)
-0.23028	0.00140	-0.29636	0.51897	0.32470	(1s, H2)
-0.27167	0.00065	0.56703	0.00000	0.31408	(1s, H3)
-0.23028	0.00140	-0.29636	-0.51898	0.32470	(1s, H4)
-0.25853	-0.50707	0.00652	0.00000	-0.58391	(1s, H5)

C<sub>4v</sub>

-36.4661	-22.1026	-21.9024	-17.7997	-11.2914	
-0.24058	0.60663	0.00000	0.00000	0.00000	(1s, H1)
-0.78927	0.13455	0.00000	0.00000	0.00000	(2s, C)
-0.05922	-0.63722	0.00000	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	-0.48530	0.48524	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	-0.48630	-0.48524	0.00000	(2pz, C)
-0.23092	-0.13817	-0.36265	0.36369	0.50000	(1s, H2)
-0.23092	-0.13817	0.36265	0.36369	-0.50000	(1s, H4)
-0.23092	-0.13817	0.36265	-0.36369	0.50000	(1s, H3)
-0.23092	-0.13817	-0.36265	-0.36369	-0.50000	(1s, H5)

C<sub>3v</sub>(II)

-35.4425	-22.9667	-20.2437	-16.2975	- 3.3359	
-0.25305	0.56363	-0.01529	0.00000	-0.00089	(1s, H1)
-0.30017	0.16150	0.00915	0.00000	0.00117	(2s, C)
-0.07211	-0.67695	0.02253	0.00000	0.00064	(2px, C)
-0.00126	-0.00603	-0.36330	0.61415	0.00004	(2py, C)
-0.00213	-0.01045	-0.63011	-0.35453	0.00006	(2pz, C)
-0.30969	-0.26171	-0.27303	0.49354	-0.00062	(1s, H2)
-0.30143	-0.23434	0.56136	0.00000	-0.00053	(1s, H3)
-0.30969	-0.26171	-0.27303	-0.49354	-0.00062	(1s, H4)
-0.00013	-0.00029	0.00001	0.00000	-1.00000	(1s, H5)

.../...

C<sub>3v</sub>(II)

-34.7145	-22.9255	-20.6502	-16.8139	-11.9276	
-0.26867	0.61200	-0.01791	0.00000	0.15938	(1s, H1)
-0.80828	-0.03117	0.01728	0.00000	-0.37026	(2s, C)
-0.03797	-0.54676	0.01773	0.00000	0.55750	(2px, C)
-0.00144	-0.00787	-0.35444	0.59107	-0.00895	(2py, C)
-0.00250	-0.01363	-0.61391	-0.34125	-0.01551	(2pz, C)
-0.29645	-0.20703	-0.28827	0.51681	0.17805	(1s, H2)
-0.28732	-0.17757	0.57454	0.00000	0.17381	(1s, H3)
-0.29645	-0.20703	-0.28827	-0.51681	0.17805	(1s, H4)
-0.12135	0.45610	-0.01602	0.00000	0.65784	(1s, H5)

C<sub>2v</sub>(I)

-35.8413	-24.0625	-22.2954	-13.2347	-12.4059	
-0.24665	-0.41721	0.00000	0.00000	0.62653	(1s, H1)
-0.77879	-0.14971	0.00000	0.00000	-0.21141	(2s, C)
-0.03354	0.57966	0.00000	0.00000	-0.31563	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.69565	0.00000	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00000	0.92090	0.00000	(2pz, C)
-0.28699	-0.12220	0.50797	0.00000	-0.32295	(1s, H2)
-0.28699	-0.12220	-0.50797	0.00000	-0.32295	(1s, H3)
-0.28880	0.46779	0.00000	-0.27564	0.35676	(1s, H4)
-0.28880	0.46779	0.00000	0.27564	0.35676	(1s, H5)

C<sub>2v</sub>(II)

-36.2988	-23.6567	-22.8603	-12.6404	-11.8531	
-0.33225	0.45759	0.00000	0.00000	0.00000	(1s, H1)
-0.75900	-0.24181	0.00000	0.00000	0.00000	(2s, C)
0.07543	-0.59756	0.00000	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.66834	0.00000	-0.12845	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000	(2pz, C)
-0.28642	0.27039	0.36365	0.00000	0.55963	(1s, H2)
-0.28642	0.27039	-0.36365	0.00000	-0.55963	(1s, H3)
-0.25701	-0.33825	0.38003	0.00000	-0.42256	(1s, H4)
-0.25701	-0.33825	-0.38003	0.00000	0.42256	(1s, H5)

.../...

C<sub>s</sub> (I)

-34.7017	-23.0102	-21.5508	-15.8064	-12.0668	
0.30260	0.04053	0.00000	-0.16452	-0.36762	(2s, C)
0.02763	0.49587	0.00000	-0.15203	0.53963	(2px, C)
-0.05350	-0.13368	0.00000	-0.66092	-0.09722	(2py, C)
0.00000	0.00000	-0.69364	0.00000	0.00000	(2pz, C)
0.12889	-0.48896	0.00000	0.06891	0.59802	(1s, H1)
0.29790	0.17877	0.00000	0.66132	0.01904	(1s, H2)
0.25914	-0.62135	0.00000	0.02799	0.15956	(1s, H3)
0.29975	0.19604	-0.50935	-0.18726	0.24930	(1s, H4)
0.29975	0.19604	0.50935	-0.18726	0.24930	(1s, H5)

TABLA IV.16.- Valores y vectores propios para la molécula de CH<sub>5</sub><sup>+</sup>, primer singlete excitado. La energía se expresa en electrón-volts. Las funciones a las que se asocian los coeficientes se indican entre paréntesis. La numeración de los átomos se corresponde con la indicada en la Tabla IV.1, excepto en el caso de la simetría C<sub>s</sub> (I), donde se han cambiado de orden el átomo de carbono con el hidrógeno número uno.

D<sub>3h</sub>

-36.1190	-22.4159	-21.3935	-17.6934	-11.6230	
-0.27649	0.50838	0.00700	0.00000	-0.54419	(1s, H1)
-0.79826	0.00000	0.01273	0.00000	0.01129	(2s, C)
0.00000	-0.69505	0.00000	0.00000	0.00000	(2px, C)
-0.00137	0.00000	-0.35336	0.58487	-0.01326	(2py, C)
-0.00237	0.00000	-0.61291	-0.33767	-0.03162	(2pz, C)
-0.26712	0.00000	-0.29774	0.52149	0.37253	(1s, H2)
-0.25917	0.00000	0.56707	0.00000	0.35879	(1s, H3)
-0.26712	0.00000	-0.29774	-0.52149	0.37253	(1s, H4)
-0.27649	-0.50838	0.00700	0.00000	-0.54416	(1s, H5)

C<sub>4v</sub>

-36.1637	-22.2274	-21.7586	-17.7088	-11.4087	
-0.27301	0.59890	-0.00066	0.00037	0.00008	(1s, H1)
-0.79615	0.09386	-0.00010	0.00006	-0.00001	(2s, C)
-0.03660	-0.69011	0.00073	-0.00036	0.00001	(2px, C)
0.00000	0.00025	0.48707	0.48221	-0.00003	(2py, C)
0.00000	0.00076	0.48510	-0.48407	-0.00009	(2pz, C)
-0.26939	-0.19745	0.36402	0.36423	-0.50000	(1s, H2)
-0.26939	-0.19332	-0.36216	0.36556	0.50002	(1s, H4)
-0.26939	-0.19781	-0.36363	-0.36446	-0.50001	(1s, H3)
-0.26936	-0.19703	0.36268	-0.36599	0.49997	(1s, H5)

C<sub>3v</sub>(I)

-35.4089	-22.9476	-20.2880	-16.2336	- 9.4887	
-0.26886	0.56882	0.00000	-0.01156	-0.00581	(1s, H1)
-0.30051	0.16022	0.00000	0.00494	0.00751	(2s, C)
-0.07148	-0.67685	0.00000	0.01238	0.00460	(2px, C)
-0.00175	-0.00097	0.63077	0.35243	-0.00079	(2py, C)
0.00303	0.00163	0.36417	-0.61043	0.00137	(2pz, C)
-0.31027	-0.24954	0.48451	0.27753	-0.00316	(1s, H2)
-0.31027	-0.24954	-0.48451	0.27753	-0.00316	(1s, H3)
-0.29872	-0.26097	0.00000	-0.59056	-0.00411	(1s, H4)
-0.00158	-0.00256	0.00000	-0.00029	-0.99992	(1s, H5)

.../...

C<sub>3v</sub>(II)

-34.4226	-23.0365	-20.5118	-16.6804	-12.1532	
-0.25122	0.62413	-0.01644	0.00000	0.17967	(1s, H1)
-0.30997	-0.03102	0.01798	0.00000	-0.39477	(2s, C)
-0.04967	-0.51121	0.01385	0.00000	0.59445	(2px, C)
-0.00144	-0.00669	-0.35367	0.58939	-0.00994	(2py, C)
-0.00250	-0.01159	-0.61257	-0.34028	-0.01721	(2pz, C)
-0.29915	-0.19667	-0.29029	0.51809	0.19510	(1s, H2)
-0.28988	-0.17060	0.57455	0.00000	0.19193	(1s, H3)
-0.29915	-0.19667	-0.29029	-0.51809	0.19510	(1s, H4)
-0.12339	0.49145	-0.01574	0.00000	0.58749	(1s, H5)

C<sub>2v</sub>(I)

-35.4776	-24.2260	-22.1006	-12.9736	-12.2968	
-0.25970	-0.38817	0.00000	0.00000	0.65664	(1s, H1)
-0.73329	-0.10325	0.00000	0.00000	-0.28570	(2s, C)
-0.00530	0.56285	0.00000	0.00000	-0.34523	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.69625	0.00000	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00000	-0.94117	0.00000	(2pz, C)
-0.29384	-0.14639	0.50756	0.00000	-0.23599	(1s, H2)
-0.29384	-0.14639	-0.50756	0.00000	-0.23599	(1s, H3)
-0.27047	0.48939	0.00000	0.23896	0.35821	(1s, H4)
-0.27047	0.48939	0.00000	-0.23896	0.35821	(1s, H5)

C<sub>2v</sub>(II)

-36.2879	-23.6677	-22.3572	-12.6401	-11.8786	
-0.33244	0.45865	0.00000	0.00000	0.00000	(1s, H1)
-0.75884	-0.24447	0.00000	0.00000	0.00000	(2s, C)
0.07572	-0.59506	0.00000	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.66852	0.00000	-0.12928	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000	(2pz, C)
-0.29572	0.27317	0.35981	0.00000	0.56405	(1s, H2)
-0.29572	0.27317	-0.35981	0.00000	-0.56405	(1s, H3)
-0.25789	-0.33655	0.38351	0.00000	-0.41652	(1s, H4)
-0.25789	-0.33655	-0.38351	0.00000	0.41652	(1s, H5)

.../...

C<sub>s</sub> (I)

-34.6274	-23.3055	-21.4779	-16.0859	-12.0737	
-0.30664	0.02699	-0.00025	0.68309	0.04405	(1s, H1)
-0.79850	0.12594	0.00008	-0.16305	0.39594	(2s, C)
0.06554	0.00065	0.00023	-0.66263	0.18516	(2px, C)
0.02004	-0.46864	-0.00010	0.05719	0.63592	(2py, C)
-0.00013	-0.00071	0.69781	0.00016	-0.00087	(2pz, C)
-0.20219	-0.57193	-0.00099	-0.01364	-0.43962	(1s, H2)
-0.22594	-0.58277	-0.00093	-0.14725	-0.20957	(1s, H3)
-0.29300	0.22119	-0.50597	-0.14614	-0.28786	(1s, H4)
-0.29308	0.21943	0.50700	-0.14570	-0.28732	(1s, H5)

TABLA IV.17.- Valores y vectores propios (la energía en electrón voltio) para la molécula de  $\text{CH}_2^+$  primer estado excitado triplete. Los términos entre paréntesis indican a qué AO se asocian los coeficientes. La numeración de los hidrógenos coincide con la indicada en la Tabla IV.1.

D<sub>3h</sub>

-20.2461	- 6.5812	- 6.2973	- 6.2973	- 0.6404	
-0.26277	-0.55929	-0.00000	0.00000	0.58422	(1s, H1)
-0.77411	0.00000	0.00000	0.00000	-0.02398	(2s, C)
0.00000	0.61138	0.00000	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	-0.04613	-0.61611	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.61611	-0.04613	0.00000	(2pz, C)
-0.29589	0.00000	-0.04793	-0.64022	-0.32496	(1s, H2)
-0.29589	0.00000	-0.53048	0.36162	-0.32496	(1s, H3)
-0.29589	0.00000	0.57842	0.27860	-0.32496	(1s, H4)
-0.26277	0.55929	0.00000	0.00000	0.58422	(1s, H5)

C<sub>4v</sub>

-20.2287	- 6.6045	- 6.6042	- 5.9000	- 0.5808	
-0.30883	-0.00050	0.00000	0.70319	-0.00008	(1s, H1)
-0.77331	0.00003	0.00000	-0.92643	0.00000	(2s, C)
0.01235	0.00046	0.00000	-0.60722	0.00003	(2px, C)
0.00000	-0.00001	0.61642	0.00000	0.00000	(2py, C)
0.00000	-0.61642	0.00001	-0.00047	-0.00001	(2pz, C)
-0.27679	0.00014	0.55679	-0.18451	-0.49998	(1s, H2)
-0.27679	0.55680	0.00000	-0.18402	0.50004	(1s, H4)
-0.27679	0.00015	-0.55679	-0.18450	-0.49998	(1s, H3)
-0.27680	-0.55667	-0.00001	-0.18481	0.50000	(1s, H5)

C<sub>3v</sub>(II)

-21.4604	- 6.0665	- 6.0631	- 6.0631	- 0.0422	
-0.29885	0.63213	0.00000	0.00000	0.10872	(1s, H1)
-0.78703	0.10017	0.00000	0.00000	-0.12086	(2s, C)
-0.06119	-0.63730	0.00000	0.00000	-0.06686	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.63514	-0.36685	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.36685	0.63514	0.00000	(2pz, C)
-0.30820	-0.24263	0.48058	-0.27758	0.01830	(1s, H2)
-0.30820	-0.24263	-0.48058	-0.27740	0.01830	(1s, H3)
-0.30820	-0.24263	0.00010	0.55499	0.01830	(1s, H4)
-0.05062	-0.08731	0.00000	0.00000	0.93392	(1s, H5)

.../...

C<sub>3v</sub>(II)

-19.7537	- 7.6936	- 6.4802	- 6.4800	- 0.9117	
-0.24801	-0.58164	0.00000	-0.00001	0.02569	(1s, H1)
-0.79108	-0.02348	0.00000	0.00000	0.30890	(2s, C)
-0.05365	0.53624	0.00000	0.00001	-0.50775	(2px, C)
0.00000	0.00001	0.02811	-0.63656	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	-0.63656	-0.02811	0.00000	(2pz, C)
-0.31595	0.19594	0.02776	-0.62867	-0.15452	(1s, H2)
-0.31595	0.19593	0.53057	0.33838	-0.15453	(1s, H3)
-0.31595	0.19593	-0.55833	0.29030	-0.15453	(1s, H4)
-0.10162	-0.50836	0.00000	-0.00001	-0.75794	(1s, H5)

C<sub>2v</sub>(I)

-20.2465	- 6.5797	- 6.3039	- 6.2933	- 0.6406	
-0.29613	0.00000	0.00000	0.64256	-0.32307	(1s, H1)
-0.77412	0.00000	0.00000	0.00035	-0.02416	(2s, C)
0.00018	0.00000	0.00000	-0.61736	-0.00015	(2px, C)
0.00000	-0.61185	0.00000	0.00000	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.61789	0.00000	0.00000	(2pz, C)
-0.26264	-0.55930	0.00000	-0.00096	0.58444	(1s, H2)
-0.26264	0.55930	0.00000	-0.00096	0.58444	(1s, H3)
-0.29587	0.00000	-0.55597	-0.32044	-0.32551	(1s, H4)
-0.29587	0.00000	0.55597	-0.32044	-0.32551	(1s, H5)

C<sub>2v</sub>(II)

-13.7320	- 7.9793	- 6.4996	- 0.3748	0.1551	
-0.34634	0.44774	0.00000	0.00000	0.00000	(1s, H1)
-0.74411	-0.24361	0.00000	0.00000	0.00000	(2s, C)
0.06008	-0.50191	0.00000	0.00000	0.00000	(2px, C)
0.00000	0.00000	0.62240	0.12199	0.00000	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	(2pz, C)
-0.26371	0.36398	0.27353	-0.64110	0.00000	(1s, H2)
-0.26371	0.36398	-0.27353	0.64110	0.00000	(1s, H3)
-0.29861	-0.33415	0.48114	0.28557	0.00000	(1s, H4)
-0.29861	-0.33415	-0.48114	-0.28557	0.00000	(1s, H5)

.../...



C<sub>s</sub>(I)

-20.2474	- 6.5795	- 6.2996	- 6.2982	- 0.6406	
-0.26279	-0.55983	-0.00353	0.00000	0.58361	(1s, H1)
-0.77411	0.00001	0.00003	0.00000	-0.02413	(2s, C)
-0.00002	0.61183	0.00357	0.00000	0.00030	(2px, C)
0.00004	0.00358	-0.61790	0.00000	-0.00054	(2py, C)
0.00000	0.00000	0.00000	0.61785	0.00000	(2pz, C)
-0.29571	0.00342	-0.64171	0.00000	-0.32531	(1s, H2)
-0.26246	0.55877	0.00152	0.00000	0.53528	(1s, H3)
-0.29611	-0.00095	0.32123	-0.55599	-0.32413	(1s, H4)
-0.29611	-0.00095	0.32123	0.55599	-0.32413	(1s, H5)

TABLA IV.18.- Valores propios, en electrón-volts, y vectores propios calculados para las distintas conformaciones adaptadas a la simetría de la molécula de  $\text{CH}_3^-$ , estado fundamental singlete. Los coeficientes pertenecen a las funciones que se indican entre paréntesis, centradas en los átomos que también se indican. La numeración de los átomos se corresponde con la indicada en la Tabla IV.1.

D<sub>3h</sub>

-19.1687	- 5.9558	- 5.7190	- 5.7190	2.7486	5.8384	
-0.26263	-0.56972	0.00000	0.00000	0.60762	0.24365	H1
-0.78075	0.00000	0.00000	0.00000	-0.08409	-0.61916	C
0.00000	0.59231	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	C
0.00000	0.00000	-0.58899	0.14693	0.00000	0.00000	C
0.00000	0.00000	-0.14693	-0.58899	0.00000	0.00000	C
-0.29011	0.00000	-0.62955	0.15705	-0.29128	0.40537	H2
-0.29011	0.00000	0.45079	0.46668	-0.29128	0.40537	H3
-0.29011	0.00000	0.17876	-0.62373	-0.29128	0.40537	H4
-0.26263	0.56972	0.00000	0.00000	0.60762	0.24365	H5

G<sub>4v</sub>

-19.3938	- 5.9513	- 5.7913	- 5.7913	3.4157	5.6516	
-0.25001	0.69492	0.00000	0.00000	0.00000	-0.50161	H1
-0.77392	0.11178	0.00000	0.00000	0.00000	0.61744	C
-0.05028	-0.58843	0.00000	0.00000	0.00000	-0.06793	C
0.00000	0.00000	-0.52325	0.29953	0.00000	0.00000	C
0.00000	0.00000	-0.29953	-0.52325	0.00000	0.00000	C
-0.28983	-0.19896	-0.48956	0.28029	0.50000	-0.30106	H2
-0.28983	-0.19896	0.28029	0.48956	-0.50000	-0.30106	H3
-0.28983	-0.19896	0.48956	-0.28029	0.50000	-0.30106	H4
-0.28983	-0.19896	-0.28029	-0.48956	-0.50000	-0.30106	H5

G<sub>3v</sub>(I)

-13.1272	- 6.3959	- 3.9933	- 3.9365	- 1.5057	5.3255	
-0.22859	0.66212	0.00003	0.00563	0.06344	0.62755	H1
-0.78464	0.13976	0.00002	-0.00306	-0.02229	-0.56800	C
-0.09924	-0.58255	0.00000	-0.00363	-0.05093	0.16444	C
-0.00122	-0.00347	-0.54565	-0.30741	0.04733	0.00573	C
0.00198	0.00579	-0.31253	0.53696	-0.08164	-0.00941	C
-0.32942	-0.24711	-0.55079	-0.31023	0.02750	0.23972	H2
-0.32923	-0.24697	0.54883	-0.31422	0.02652	0.23992	H3
-0.32345	-0.23979	0.00228	0.63283	-0.11097	0.29598	H4
-0.02632	-0.08129	0.00145	0.14723	0.98497	-0.02383	H5

.../...

G<sub>3v</sub>(II)

-13.3748	- 6.9496	- 6.1308	- 6.1303	2.7807	5.2163	
-0.32546	0.55720	0.00000	0.00000	-0.27127	-0.05756	H1
-0.78433	-0.21739	0.00000	0.00000	-0.13443	0.52399	G
0.06511	-0.39343	0.00000	0.00000	0.61359	0.31539	G
0.00000	0.00000	-0.61006	0.06315	0.00000	0.00000	G
0.00000	0.00000	-0.06315	-0.61006	0.00000	0.00000	G
-0.23709	-0.16314	-0.54053	0.07156	0.14270	-0.45137	H2
-0.23709	-0.16314	0.33226	0.51397	0.14270	-0.45137	H3
-0.23709	-0.16314	0.25331	-0.59053	0.14270	-0.45137	H4
-0.16314	0.63844	0.00000	0.00000	0.63160	0.07973	H5

G<sub>2v</sub>(I)

-19.2259	- 6.5120	- 5.7719	- 5.5634	3.7135	5.6077	
-0.26171	0.50177	0.00000	0.00000	0.73716	-0.16530	H1
-0.77921	-0.08147	0.00000	0.00000	-0.09983	0.61233	G
0.02007	-0.57423	0.00000	0.00000	0.01243	-0.09624	G
0.00000	0.00000	-0.60569	0.00000	0.00000	0.00000	G
0.00000	0.00000	0.00000	0.60122	0.00000	0.00000	G
-0.23553	0.24220	-0.56264	0.00000	-0.41365	-0.40737	H2
-0.23553	0.24220	0.56264	0.00000	-0.41365	-0.40737	H3
-0.23362	-0.33375	0.00000	-0.56504	0.21300	-0.35817	H4
-0.23362	-0.33375	0.00000	0.56504	0.21300	-0.35817	H5

G<sub>2v</sub>(II)

-19.2327	- 3.3270	- 6.3099	- 0.3332	2.3930	3.6994	
0.13395	-0.36511	0.00000	0.33625	0.00000	0.00000	
0.79155	0.08150	0.00000	-0.30429	0.00000	0.00000	
-0.00230	0.56352	0.00000	0.35712	0.00000	0.00000	
0.00000	0.00000	-0.64290	0.00000	0.00000	0.13620	
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	-1.00000	0.00000	
0.23453	-0.39531	-0.19450	0.00897	0.00000	0.60045	
0.23453	-0.39531	0.19450	0.00897	0.00000	-0.60045	
0.31107	0.33909	-0.50543	0.20050	0.00000	-0.34946	
0.31107	0.33909	0.50543	0.20050	0.00000	0.34946	

.../...

C<sub>s</sub> (I)

-18.8568	- 7.0202	- 6.1377	- 6.1032	2.8384	5.2502	
-0.29003	-0.19443	0.03255	0.63477	-0.14170	-0.44217	H1
-0.78453	-0.21771	0.00324	-0.01538	0.13353	0.52395	C
-0.00433	0.07071	-0.02890	-0.60770	0.06245	-0.02214	O
-0.06379	0.38253	-0.00108	0.08115	0.62256	-0.31634	C
-0.00017	0.01116	0.61313	-0.02816	-0.00426	0.00135	C
-0.16523	0.64012	-0.01307	0.03430	-0.67467	0.07985	H2
-0.32330	0.55730	-0.01004	0.02629	0.26846	-0.05320	H3
-0.28620	-0.15795	-0.56933	-0.30436	-0.14461	-0.45536	H4
-0.28677	-0.13438	0.54562	-0.35447	-0.14516	-0.45499	H5

TABLA IV.19.- Valores propios, en electrón-volts, y vectores propios, en columna, con el átomo al que pertenecen escrito para cada fila. La numeración de los átomos es la misma que se estableció en la Tabla IV.1. Para los hidrógenos, sólo hemos puesto una función del tipo 1s, mientras que las funciones del carbono son 2s, 2px, 2py y 2pz, en este orden. Los valores corresponden al primer singlete excitado de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ .

D<sub>3h</sub>

-19.1516	- 6.2139	- 5.6136	- 5.6136	2.3791	5.7162	
-0.27638	-0.56507	0.00000	0.00000	0.57512	0.30472	H1
-0.73120	0.00000	0.00000	0.00000	-0.04553	-0.62262	G
0.00000	0.60116	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	C
0.00000	0.00000	0.52011	-0.30029	0.00000	0.00000	C
0.00000	0.00000	0.30029	0.52011	0.00000	0.00000	C
-0.23105	0.00000	0.56538	-0.32642	-0.33437	0.37711	H2
-0.23105	0.00000	-0.56538	-0.32642	-0.33437	0.37711	H3
-0.23105	0.00000	0.00000	0.65285	-0.33436	0.37711	H4
-0.27638	0.56507	0.00000	0.00000	0.57512	0.30472	H5

C<sub>4v</sub>

-19.2335	- 6.0049	- 6.0049	- 5.5703	3.1373	5.6438	
-0.26072	0.00000	0.00000	0.70441	0.00000	-0.43483	H1
-0.77923	0.00000	0.00000	0.05744	0.00000	0.62133	C
-0.02703	0.00000	0.00000	-0.59129	0.00000	-0.02119	C
0.00000	-0.50830	0.32176	0.00000	0.00000	0.00000	C
0.00000	-0.32176	-0.50830	0.00000	0.00000	0.00000	C
-0.23465	-0.47726	0.30211	-0.19342	-0.50000	-0.32550	H2
-0.23465	0.30211	0.47726	-0.19342	0.50000	-0.32550	H4
-0.23465	0.47726	-0.30211	-0.19342	-0.50000	-0.32550	H3
-0.23465	-0.30211	-0.47726	-0.19342	0.50000	-0.32550	H5

C<sub>3v</sub>(I)

-13.4941	- 6.7389	- 3.9705	- 3.9698	0.3776	5.5169	
-0.22559	0.63326	0.00000	0.00008	0.25755	0.60598	H1
-0.77213	0.22321	0.00000	0.00001	-0.16371	-0.54679	C
-0.10471	-0.55973	0.00000	-0.00004	-0.15563	0.19133	C
-0.00003	-0.00002	0.55047	-0.31779	0.00010	0.00011	C
0.00004	0.00004	0.31781	0.55043	-0.00013	-0.00020	C
-0.32701	-0.22814	0.54539	-0.31513	-0.05140	0.29659	H2
-0.32701	-0.22814	-0.54539	-0.31512	-0.05140	0.29659	H3
-0.32638	-0.22312	0.00000	0.63042	-0.05163	0.29676	H4
-0.14413	-0.26666	0.00000	0.00027	0.23524	-0.13166	H5

.../...

C<sub>3v</sub>(II)

-18.6377	- 7.2314	- 6.0992	- 6.0986	2.9630	5.2364	
-0.31191	0.56680	0.00000	-0.00004	-0.26054	0.06294	H1
-0.78743	-0.21753	0.00000	0.00004	-0.15009	-0.52711	C
0.05749	-0.36322	0.00000	0.00003	0.65290	-0.31956	C
0.00001	-0.00005	0.00000	-0.61324	0.00000	0.00003	C
0.00000	0.00000	-0.61323	0.00000	0.00000	0.00000	C
-0.28963	-0.15561	0.00000	-0.64495	0.14906	0.45039	H2
-0.28963	-0.15554	0.55854	0.32248	0.14908	0.45046	H3
-0.28962	-0.15554	-0.55854	0.32248	0.14908	0.45046	H4
-0.16648	0.65337	0.00000	-0.00005	0.64548	-0.08600	H5

C<sub>2v</sub>(I)

-19.1626	- 6.4369	- 5.8444	- 5.4957	3.5241	5.5520	
-0.26416	0.51937	0.00000	0.00000	0.68560	-0.25657	H1
-0.78088	-0.06339	0.00000	0.00000	-0.04645	0.61784	C
0.01199	-0.57930	0.00000	0.00000	-0.01290	-0.10825	C
0.00000	0.00000	-0.60139	0.00000	0.00000	0.00000	C
0.00000	0.00000	0.00000	0.60274	0.00000	0.00000	C
-0.27918	0.22262	-0.56463	0.00000	-0.47073	-0.37367	H2
-0.27918	0.22262	0.56463	0.00000	-0.47073	-0.37367	H3
-0.28673	-0.38179	0.00000	-0.56423	0.20549	-0.36157	H4
-0.28673	-0.38179	0.00000	0.56423	0.20549	-0.36157	H5

C<sub>2v</sub>(II)

-18.4613	- 9.0244	- 6.9763	- 1.4536	2.8409	3.0865	
-0.26635	-0.50138	0.00000	0.00000	-0.13515	0.00000	H1
-0.79567	0.13003	0.00000	0.00000	0.51420	0.00000	C
-0.02023	0.46790	0.00000	0.00000	-0.19196	0.00000	C
0.00000	0.00000	-0.62063	-0.04879	0.00000	0.00000	C
0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	C
-0.19692	-0.41995	-0.16902	0.62047	-0.34520	0.00000	H2
-0.19692	-0.41995	0.16902	-0.62047	-0.34520	0.00000	H3
-0.32996	0.23245	-0.52302	-0.18914	-0.34422	0.00000	H4
-0.32996	0.23245	0.52302	0.18914	-0.34422	0.00000	H5

.../...

$\epsilon_s$  (I)

-19.0450	- 6.9340	- 5.6915	- 5.5745	4.2573	5.1294	
-0.23865	0.52817	-0.10499	0.00130	0.68238	-0.29951	H1
-0.73421	-0.03396	0.00658	-0.00037	-0.03548	0.59231	C
-0.01623	-0.50913	0.22573	-0.00433	-0.02663	-0.25381	C
0.01567	0.13469	0.56737	-0.01067	-0.10928	0.14668	C
0.00015	0.00001	-0.01143	-0.60772	-0.00005	0.00005	C
-0.23425	0.51122	0.21132	-0.00427	-0.62355	-0.39617	H2
-0.29768	-0.29331	0.59306	-0.01166	0.30744	-0.32489	H3
-0.30341	-0.19870	-0.31996	0.56812	-0.13473	-0.32441	H4
-0.30333	-0.19914	-0.34234	-0.55464	-0.13512	-0.32522	H5

TABLA IV.20.- Valores propios, en electrón-volts, y vectores propios asociados, escritos en columna bajo sus valores propios, para el primer triplete excitado de la molécula de  $\text{CH}_2$ . Los coeficientes se identifican con un orbital 1s para los átomos de hidrógeno, y un orbital 2s, 2px, 2py o 2pz, en este orden, para el átomo de carbono. La numeración de los átomos de hidrógeno, coincide con la indicada en la Tabla IV.1.

IV.1 a IV.3, indicandose los valores MINDO/3 de los parámetros junto con aquellos "ab initio" de los que se dispone.

De la observación de los resultados anteriores para el caso de la energía, nos permite concluir la concordancia existente entre los valores de las energías relativas para las diferentes conformaciones nucleares calculados según el método MINDO/3, y los de estudios "ab initio". Los resultados a los que se llegan concuerdan, además, con los parcialmente referidos para la molécula de  $\text{CH}_5^+$  por el mismo método.

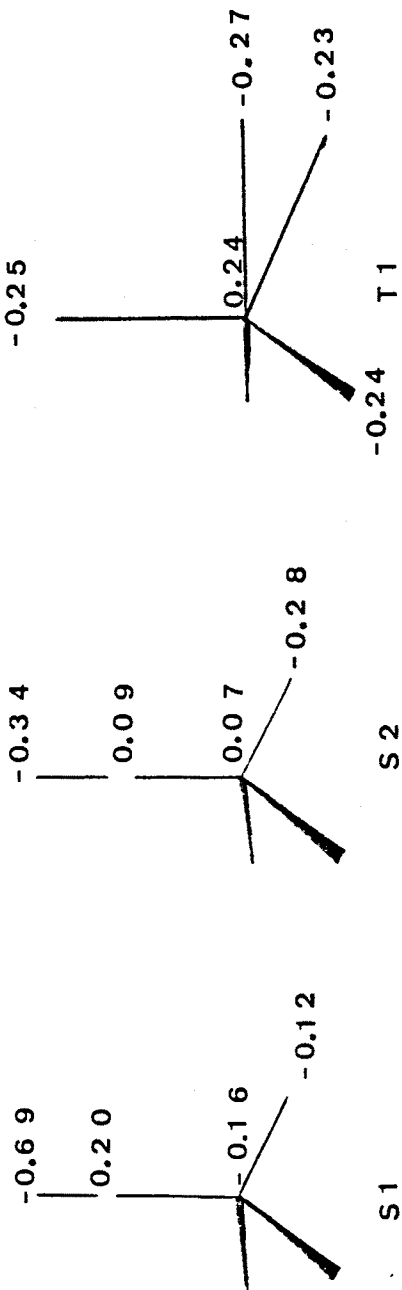
En el caso de la geometría, la concordancia es bastante buena para las longitudes de enlace y peor para los ángulos de enlace, en especial cuando se trata de ángulos diedros, hecho que puede entenderse viendo que el gradiente de las variables angulares es siempre muy pequeño, por lo que pequeñas variaciones de dicho gradiente, por otro lado siempre permitidas, dan lugar a grandes variaciones de la variable. Los resultados MINDO/3, en cualquier caso, presentan buena concordancia con los cálculos "ab initio" ya existentes, cuando estos últimos son de calidad DZ más polarización, siendo notable la concordancia que se alcanza cuando se introduce la correlación electrónica por alguno de los diferentes métodos para ello. Al emplear bases de peor calidad, caso STO-3G o similares, la concordancia empeora seriamente.

Para finalizar, sólo indicar que se han incluido los valores de los coeficientes de los MO para cada una de las conformaciones de mínima energía de las tres moléculas en los estados estudiados. Conforme a lo que se vió en el capítulo III, dichos MO están adaptados a la simetría, por lo que pueden clasificarse por su comportamiento con res-

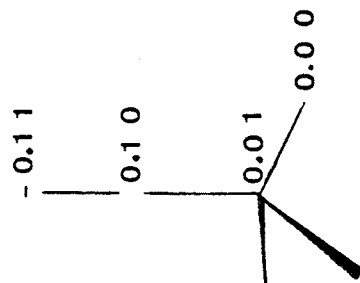


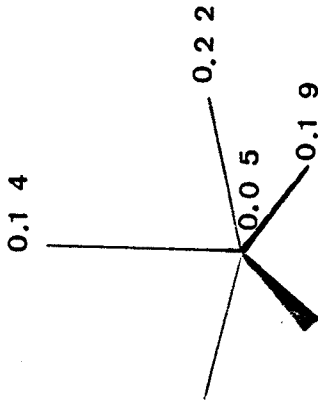
CARGAS LOCALIZADAS SOBRE LOS ATOMOS MITIDO/3

CH<sub>5</sub><sup>-</sup>

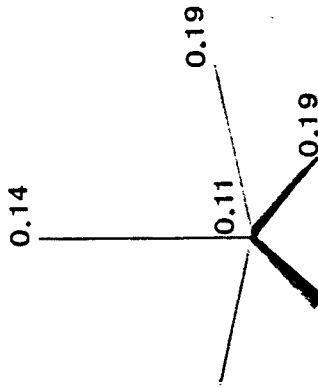


CH<sub>5</sub>

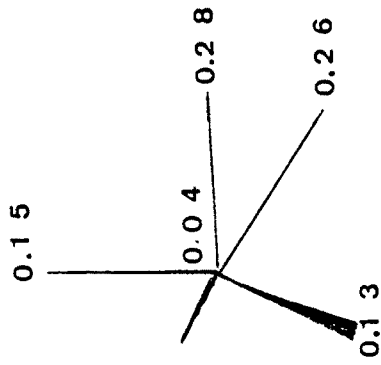




T 1



S 2



S 1

CH<sup>+</sup><sub>5</sub>

FIGURA IV.4.- Valor de las cargas localizadas sobre los átomos, expresadas en unidades atómicas, para las conformaciones de mínima energía calculadas por el método MINDO/3. Se indica la molécula y el estado en cada caso, con esta convención para los estados: S1, singlete fundamental; S2, primer singlete excitado; T1, primer triplete excitado.

pecto a la simetría, para lo cual se incluyen las tablas del Apéndice II. Es posible conocer la descripción que los MO hacen del estado electrónico, estudiando las cargas localizadas sobre los átomos por análisis de población de Mulliken. En la Figura IV.4, se expone una representación gráfica de los valores de dichas cargas. Al valorar lo expuesto debe recordarse que los MO calculados por el método "half electron" no son variacionalmente correctos, hecho que queda al descubierto en los valores de algunas de las cargas localizadas para las que se ha usado dicho método de cálculo. Para el resto de los casos, el estado fundamental de la molécula de  $\text{CH}_5^+$  y  $\text{CH}_5^-$ , la observación de la Figura nos permite concluir que la molécula de  $\text{CH}_5^+$  es una asociación molecular en el sentido estricto de la palabra, mientras que para el caso de la molécula de  $\text{CH}_5^-$  hay que hablar de asociación de moléculas de  $\text{CH}_3$  y  $\text{H}_2$  con la carga deslocalizada sobre ambas especies. En ambos casos, la descripción coincide con la obtenida a partir de los métodos "ab initio" (ver Tablas IV.2).

### 3.3 Mínimos absolutos.

Hasta estos momentos, se ha procedido a la búsqueda de los mínimos locales para cada conformación geométrica adaptada a la simetría. El siguiente paso, es la obtención de los mínimos absolutos para cada molécula, en cada uno de los estados electrónicos que se han considerado.

A partir de los datos "ab initio" y experimentales de la Tabla IV.3.e, es de esperar que la molécula de  $\text{CH}_5$  tenga un mínimo absoluto, mientras que las otras dos moléculas no lo posean, comportandose como estados de transición. Usando el método MINDO/3-RHF para el estado singlete fundamental y MINDO/3-"half electron" para los demás casos, se optimiza totalmente la geometría de mínima energía de las

Molécula	Estado electrónico	Energía RHF	Energía DODS
CH <sub>5</sub> <sup>+</sup>	Singlete fundamental	-191.193	-191.194 (0.0000)
	1 <sup>er</sup> triplete excitado	-187.190	-187.573 (2.0116)
	1 <sup>er</sup> singlete excitado	-186.725	
=====			
CH <sub>5</sub>	Doblete fundamental	-198.739*	-198.919* (0.7593)
=====			
CH <sub>5</sub> <sup>-</sup>	Singlete fundamental	-199.199	-199.199 (0.0000)
	1 <sup>er</sup> triplete excitado	-197.294	-197.353 (2.0042)
	1 <sup>er</sup> singlete excitado	-196.524	

\* H<sub>2</sub> + CH<sub>3</sub>

TABLA IV.21.- Energía (en eV) y valor esperado del operador  $\hat{S}^2$ , entre paréntesis, para el mínimo de la optimización total de las moléculas.

EIGENVALUES AND EIGENVECTORS  $C_{11}^2, S_1$  RHF/  $C_S(I)$

NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	-36.503817	-23.291185	-21.457288	-21.265885	-6.469195	-6.107621	-4.415695	-3.718085	-3.657731
1s <sub>4</sub>	-.31400	.49769	.12619	.00080	.70126	.29656	.10487	.00565	-.21688
2s	-.76673	-.22430	-.00992	.00042	-.05511	-.45394	.39011	.00225	-.02060
2p <sub>x</sub>	.06202	-.53300	-.23510	.00181	.04218	.58689	.48365	.01084	-.27667
2p <sub>y</sub>	-.00479	.05521	-.20155	.68328	-.02946	-.06611	-.07834	.66556	-.18731
2p <sub>z</sub>	-.01588	.17324	-.63943	-.21619	-.08758	-.19553	-.21876	-.20804	-.61407
1s <sub>3</sub>	-.26274	-.23885	-.23494	.50168	.16411	.17553	-.41644	-.52134	.25312
1s <sub>2</sub>	-.27165	-.18018	.56416	-.02370	-.28376	.22452	-.42898	.02408	-.50928
1s <sub>3</sub>	-.26327	-.23408	-.27284	-.48385	.17609	.17246	-.41996	.49111	.29841
1s <sub>5</sub>	-.31188	.49045	-.17691	.00548	-.59701	.45605	.12285	-.00503	.22659

ATOMO	CARGA
1 H4	.2756
2 C	.0441
3 H4	.1341
4 H2	.1498
5 H3	.1347
6 H5	.2617

CH<sub>5</sub><sup>+</sup> S1 DODS

ALFA & BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4
	-36.500830	-23.290218	-21.457880	-21.266308
1 AS <sub>1</sub>	-.26521	.22201	.37641	-.41142
2 2S	-.76684	.22385	.00797	.00480
3 2P <sub>x</sub>	-.01923	-.16417	-.45902	.50580
4 2P <sub>y</sub>	.03652	.29195	.36872	.49145
5 2P <sub>z</sub>	-.04885	-.45269	.39793	.12670
6 AS <sub>3</sub>	-.26165	.24824	.11942	.53863
7 AS <sub>2</sub>	-.27128	.18243	-.54075	-.16270
8 AS <sub>5</sub>	-.31138	-.49115	.17161	.02494
9 AS <sub>4</sub>	-.31387	-.49735	-.13085	.00926

ATOMO	CARGA
1 H <sub>1</sub>	.1388
2 C	.0443
3 H <sub>3</sub>	.1311
4 H <sub>2</sub>	.1485
5 H <sub>5</sub>	.2635
6 H <sub>4</sub>	.2738

TABLA IV.22.a.- Valores propios, en electron voltio, vectores propios y cargas localizadas, en unidades atómicas, para el mínimo absoluto de la molécula de  $\text{CH}_5^+$  estado fundamental singlete. Se indican las funciones atómicas a las que se asocian los coeficientes. La numeración de los átomos es la vista en la Tabla IV.1. Se representan los valores RHF y DODS.



EIGENVALUES AND EIGENVECTORS, CH<sub>5</sub><sup>+</sup> S<sub>2</sub> / HALF ELECTRON /

OT NO.	1	2	3	4	5	6	7	u	y
	-36.415249	-22.648853	-22.407846	-16.556077	-11.590739	-6.040048	-5.639149	-3.869088	-3.786767
1 1s1	.26716	.17492	.04411	.66949	.03140	.40754	.52617	.04710	.04139
2 2s	.79229	.00707	.00196	.09437	.00346	.30762	.51832	.00292	.00420
3 2p	.02945	.21004	.05207	.63542	.00981	.58791	.42373	.11354	.10522
4 2p	.00624	.61636	.25259	.19562	.04046	.09293	.06755	.16110	.69080
5 2p	.00405	.22080	.64622	.13433	.01924	.06036	.04600	.69277	.17183
6 1s2	.28101	.46143	.19714	.23506	.42077	.38112	.24225	.11778	.46812
7 1s3	.26945	.22221	.45309	.02879	.53831	.25247	.27379	.48104	.10965
8 1s4	.26997	.47997	.09857	.02331	.55658	.25802	.26157	.16281	.46389
9 1s5	.27463	.06262	.50996	.16178	.46935	.32634	.25728	.45522	.18467

ATOMO  
 1 H1  
 2 C  
 3 H2  
 4 H3  
 5 H4  
 6 H5

CARGA  
 .3430  
 .3578  
 .1062  
 .0549  
 .0637  
 .0745

TABLA IV.22.b.- Valores, vectores propios y cargas localizadas de la molécula de  $\text{CH}_5^+$ , primer singlete excitado, en su mínimo absoluto. Los valores propios se expresan en electrón voltio y las cargas localizadas en unidades atómicas.

EIGENVALUES AND EIGENVECTORS  $CH_5^+$ , T1 / HALF ELECTRON /  $C_{2v}$  (I)

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	-35.360107	-24.175467	-22.113902	-12.859942	-12.457240	-6.105502	-4.795287	-4.064195	-3.176676
1 1s1	-.26400	.38452	.00000	.00000	.64648	-.13565	-.00000	.58831	-.00000
2 2s	-.78416	.10256	-.00000	.00000	-.28029	-.49488	.00000	-.21844	.00000
3 2p <sub>x</sub>	-.00118	-.53435	-.00000	-.00000	-.36687	-.21639	.00000	.71503	-.00000
4 2p <sub>y</sub>	.00000	.00000	-.69573	-.00000	.00000	.00000	.00000	-.00000	-.71830
5 2p <sub>z</sub>	-.00000	-.00000	.00000	-.95100	.00000	-.00000	-.30919	.00000	-.00000
6 1s2	-.29662	.13785	-.50792	-.00000	-.22955	.56142	.00001	.15850	.49196
7 1s3	-.29662	.13785	.50792	.00000	-.22956	.56142	-.00001	.15850	-.49196
8 1s4	-.26403	-.49816	-.00000	.21863	.36064	.17246	-.67246	-.14942	.00000
9 1s5	-.26403	-.49816	.00001	-.21863	.36064	.17246	.67246	-.14942	-.00001

ATOMO	CARSA
1 H1	.1470
2 C	.0455
3 H2	.2174
4 H3	.2174
5 H4	.1864
6 H5	.1864

CH<sub>5</sub><sup>+</sup> T1 DODS

ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5
	-36.134903	-25.754451	-21.965301	-18.250250	-17.103400
1	-.24663	.44999	.12604	.01395	.49092
2	-.81295	.00497	-.10266	-.02835	-.50578
3	-.00253	-.52814	.00791	-.01843	.01701
4	.00414	.01028	-.03407	-.99002	.03159
5	.02303	-.00246	-.69085	.04893	.34357
6	-.25443	-.44735	.11824	-.07403	.47967
7	-.26326	.39922	.29661	-.00270	.26232
8	-.26584	.01023	-.55899	.03932	.14608
9	-.27022	-.39855	.28398	.09538	.25224

BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3
	-33.470183	-24.351281	-21.120201
1 1s <sub>2</sub>	-.27816	-.42693	.16645
2 2s	-.73976	-.00536	-.13006
3 2p <sub>x</sub>	-.00624	.51580	.00662
4 2p <sub>y</sub>	.00709	-.01165	-.02791
5 2p <sub>z</sub>	-.03581	-.00093	-.59973
6 1s <sub>3</sub>	-.28932	.42076	.15842
7 1s <sub>4</sub>	-.30140	-.43516	.35213
8 1s <sub>1</sub>	-.31999	-.01543	-.57800
9 1s <sub>5</sub>	-.31157	.42996	.33422

ATOMO	CARGA
1 H <sub>2</sub>	.1922
2 C	.0194
3 H <sub>3</sub>	.1998
4 H <sub>4</sub>	.2103
5 H <sub>1</sub>	.1372
6 H <sub>5</sub>	.2211

TABLA IV.22.c.- Valores y vectores propios de la molécula de  $\text{CH}_5^+$  en su estado triplete, para el mínimo absoluto. Ver indicaciones de la Tabla IV.22.a.

EIGENVALUES AND EIGENVECTORS CH<sub>3</sub> SI RHF / C<sub>30</sub> (II)

OT NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	-19,756138	-7,695268	-6,479491	-6,479211	-9,911526	9,504418	10,446171	10,446338	11,371811
1 AS	-.24800	-.58161	-.00000	-.00012	-.02566	.32240	.00011	-.00000	.70401
2 AS	-.79104	-.02360	.00000	-.00001	-.30897	-.52282	-.00000	.00000	-.06999
3 AS	-.05372	.53628	.00000	.00007	.50767	-.32193	.00004	-.00000	.59005
4 AS	.00001	.00010	-.00000	-.63722	-.00005	.00002	-.77068	.00000	.00009
5 AS	-.00000	.00000	-.63722	.00000	.00000	.00000	.00000	.77068	.00000
6 AS	-.31599	.19610	-.00000	-.62921	.15451	.39462	.52026	-.00000	-.12458
7 AS	-.31599	.19589	.54495	.31467	.15450	.39460	-.26017	.45058	-.12446
8 AS	-.31599	.19589	-.54495	.31467	.15450	.39460	-.26017	-.45058	-.12446
9 AS	-.10163	-.50831	-.00000	-.00012	.75798	-.22789	-.00006	.00000	-.32376

AIDMS	CARGA
1 H <sub>1</sub>	.1991
2 C	-.1641
3 H <sub>2</sub>	-.1162
4 H <sub>3</sub>	-.1162
5 H <sub>4</sub>	-.1162
6 H <sub>5</sub>	-.6865

CH5 D1

DODS (CH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>)

## ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5
	-26.327616	-15.639558	-13.648435	-13.643110	-9.991860
1	.00022	.70712	-.00006	.00000	-.00016
2	.84070	-.00030	-.00026	-.00000	-.18226
3	-.01983	-.00032	-.03030	.00000	-.95048
4	.00075	-.00004	-.69031	-.00001	.04159
5	-.00000	.00000	.00001	-.69107	-.00000
6	.31238	-.00006	-.59013	-.00000	.14353
7	.31245	.00002	.29520	.51109	.14323
8	.31245	.00002	.29521	-.51109	.14323
9	.00013	.70709	-.00007	.00000	-.00034

## BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4
	-24.573180	-15.639557	-13.279358	-13.274004
1	-.00028	.70712	.00005	.00000
2	-.79468	-.00030	.00026	-.00000
3	.07454	-.00008	.02820	.00000
4	-.00311	-.00004	.64359	-.00000
5	.00000	.00000	-.00000	-.64424
6	-.34774	-.00013	.62446	-.00000
7	-.34784	-.00006	-.31229	.54081
8	-.34784	-.00006	-.31230	-.54081
9	-.00017	.70709	.00006	.00000

ATC MO

CARSA

1	H <sub>1</sub>	-.0000
2	C	-.0677
3	H <sub>2</sub>	.0227
4	H <sub>3</sub>	.0225
5	H <sub>4</sub>	.0225
6	H <sub>5</sub>	.0000

TABLA IV.22.d.- Valores y vectores propios para el óptimo total del estado fundamental doblete de la molécula de  $\text{CH}_5$ . Este óptimo, corresponde a una forma disociada de la molécula en  $\text{H}_2$  y  $\text{CH}_3$ , por lo que no se han indicado las cargas localizadas. El resto de los valores se han referido con los mismos convenios que en la Tabla IV.22.a.



CH<sub>5</sub> S1 DODS

NETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5
	-19.756072	-7.688211	-6.491446	-6.476547	-9.08916
1 1s <sub>2</sub>	-.31596	-.19491	.27390	.56694	-.15398
2 2s	-.79106	.02327	-.00086	.00004	.30850
3 2p <sub>x</sub>	.02240	.22233	-.25322	-.52163	.21137
4 2p <sub>y</sub>	-.02861	-.28184	.40052	-.36470	-.26926
5 2p <sub>z</sub>	-.03933	-.39840	-.42596	-.03280	-.37568
6 1s <sub>3</sub>	-.31606	-.19367	.35597	-.51976	-.15409
7 1s <sub>1</sub>	-.24790	.58171	-.00237	.00041	.02588
8 1s <sub>4</sub>	-.31601	-.19857	-.62632	-.04750	-.15481
9 1s <sub>5</sub>	-.10156	.50849	-.00229	.00057	-.75790

<u>ATOMO</u>	<u>CARGA LOCAL.</u>
1 H <sub>2</sub>	-.1160
2 C	-.1648
3 H <sub>3</sub>	-.1160
4 H <sub>1</sub>	.1990
5 H <sub>4</sub>	-.1156
6 H <sub>5</sub>	-.6866

TABLA IV.22.e.- Valores y vectores propios de la molé-  
cula de  $\text{CH}_5^-$  estado fundamental singlete,  
en su mínimo absoluto. Se refieren igualmen-  
te las cargas localizadas utilizando para  
estos valores y los otros los convenios  
de la Tabla IV.22.a.

EIGENVALUES AND EIGENVECTORS C<sub>115</sub> / s<sub>2</sub> HALF ELECTRON / C<sub>3J</sub> (II)

NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	-19.053475	-7.433729	-5.755658	-5.755347	1.934582	6.253007	11.246279	11.246427	11.449472
1s <sub>1</sub>	-.26233	.60960	-.00000	-.00009	-.14985	.48271	.00037	-.00000	.55000
2s	-.79026	-.04382	.00000	.00000	-.29545	-.53193	.00005	-.00000	.05348
2p <sub>x</sub>	-.02690	-.46754	.00000	.00002	.47767	-.11295	.00045	-.00000	.73461
2p <sub>y</sub>	.00001	-.00007	-.00000	-.62050	-.00005	-.00001	-.78421	.00000	.00049
2p <sub>z</sub>	-.00000	-.00000	-.62050	.00000	-.00000	.00000	.00000	.78421	.00000
1s <sub>2</sub>	-.31107	-.19107	-.00000	-.64027	.16579	.35484	.50649	-.00000	-.19957
1s <sub>3</sub>	-.31107	-.19091	.55452	.32018	.18580	.35481	-.25347	.43876	-.19904
1s <sub>4</sub>	-.31107	-.19091	-.55452	.32018	.18580	.35481	-.25347	-.43876	-.19904
1s <sub>5</sub>	-.11624	.24623	-.00000	-.00011	.74734	-.30594	-.00013	.00000	-.18953

ALPHA	LARGA
1 H <sub>1</sub>	-.1395
2 C	.1561
3 H <sub>2</sub>	-.2469
4 H <sub>3</sub>	-.2468
5 H <sub>4</sub>	-.2468
6 H <sub>5</sub>	-.2760

TABLA IV.22.f.- Valores y vectores propios para el óptimo absoluto de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ , estado excitado singlete. Se han referido conforme a los convenios indicados en la Tabla IV.22.a.

EIGENVALUES AND EIGENVECTORS  $CH_5^+$ ,  $T_1$  /  $C_5(I)$  / HALF-ELECTRON

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
	-19.080080	-6.976523	-5.713871	-5.554892	4.557637	5.143005	11.206107	11.332447	11.572223
1 $1s_1$	.23697	.52325	.14992	-.00389	.67012	.32384	.19599	-.01180	-.23471
2 $2s$	.78351	.03352	.00037	.00051	-.01901	-.59361	.17925	-.00526	-.00711
3 $2p_x$	-.01939	-.49405	.25190	.00699	-.02888	.26766	.68911	-.03358	-.37888
4 $2p_y$	.01034	.21732	.55782	.01796	-.10807	-.12844	-.37913	.00282	-.68502
5 $2p_z$	-.00055	.00134	.01931	.60751	-.00039	.00135	-.03167	-.79332	.01384
6 $3s_1$	-.23666	.52260	.16078	.00612	-.64057	.37419	.24149	-.00537	.19052
7 $3s_2$	.30069	.23463	.61885	.01894	.30005	.31698	-.25872	.01876	.46196
8 $3p_x$	-.30191	.22650	.29270	-.57224	-.13748	.32765	-.32010	-.42056	-.19472
9 $3s_3$	.30314	.23108	.32669	.55017	-.13716	.32675	-.28657	.43823	-.21034

ATOMO	CARICA
1 $H_1$	-.2588
2 $C$	.2441
3 $H_2$	-.2604
4 $H_3$	-.2481
5 $H_4$	-.2392
6 $H_5$	-.2376

T1 DODS

ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

NO.	1	2	3	4	5	6
	-19.632808	-7.924939	-6.310936	-6.006861	-7.783424	.118705
	-.29106	.27771	.59476	-.02156	-.27251	.29020
	-.79369	.04563	-.00055	-.00007	-.00134	-.52963
	-.00383	-.25587	-.53414	.01867	.01397	-.16683
	-.00246	-.45638	.29165	-.00437	-.01338	-.41224
	.00016	-.00400	-.01925	-.61958	.00013	-.00723
	-.23483	-.51610	.22517	-.00447	.66671	.38651
	-.29389	.22408	-.29349	.56702	.13478	.25960
	-.29370	.22806	-.33214	-.54198	.14797	.26204
	-.23989	-.52768	-.16853	-.00101	-.66386	.38988

BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

NO.	1	2	3	4
	-18.557021	-5.644091	-5.395324	-5.354780
1s <sub>4</sub>	-.31614	.26476	.01584	.61123
2s	-.77324	-.01813	-.00057	.01127
2p <sub>x</sub>	.02521	-.31252	-.01491	-.52109
2p <sub>y</sub>	.06719	-.47534	.01130	.31456
2p <sub>z</sub>	.00134	-.00049	-.59715	.01736
1s <sub>1</sub>	-.20448	-.51155	.00163	.15148
1s <sub>3</sub>	-.32507	.16154	.56095	-.35082
1s <sub>5</sub>	-.32448	.17139	-.57277	-.32399
1s <sub>2</sub>	-.21032	-.53741	-.00362	-.03697

ATOMO	CARGA
1 H <sub>4</sub>	-.2154
2 C	.2056
3 H <sub>1</sub>	-.2957
4 H <sub>3</sub>	-.1993
5 H <sub>5</sub>	-.2006
6 H <sub>2</sub>	-.2916

TABLA IV.22.g.- Valores y vectores propios para el estado triplete de la molécula de  $\text{CH}_5^-$  para el óptimo absoluto. Los valores se refieren de acuerdo con los criterios expuestos en la Tabla IV.22.a .

ya determinadas en las conformaciones geométricas. Al mismo tiempo, a manera de comprobación, se repite el proceso empleando la variedad DODS del método MINDO/3. Los resultados para la energía, se exponen en la Tabla IV.21, mientras que en las Tablas IV.22.a hasta IV.22.g se representan los coeficientes y en algunos casos las cargas localizadas, asociadas a los puntos anteriores.

Con respecto a la energía, es de destacar el hecho de que la molécula de  $\text{CH}_5^-$  tenga un mínimo absoluto como entidad estable, en contra de lo que indican los cálculos "ab initio". Este hecho no sucede para la molécula de  $\text{CH}_5$  que cuando se optimiza totalmente disocia en  $\text{CH}_3$  y  $\text{H}_2$  lo que indica un comportamiento como estado de transición para la reacción de abstracción, en conformidad con los datos de los que se disponía previamente. Por otra parte, puede apreciarse la concordancia entre los valores RHF y DODS para el estado fundamental de las dos moléculas cargadas, lo cual es de esperar a la vista del valor esperado del operador  $\hat{S}^2$  para el cálculo DODS. Sin embargo, al estudiar el estado triplete por el método MINDO/3-DODS, el valor de la energía que se obtiene es ligeramente diferente al obtenido por la aproximación "half electron" lo cual puede simplemente deberse al hecho de que ya no se trata de un estado puro de spin, sino que presenta una ligera contaminación en la función de onda del orden de 0.0116, en las unidades usuales, para el caso de la molécula de  $\text{CH}_5^+$  y 0.0042, en las mismas unidades, para la molécula de  $\text{CH}_5^-$ . El mismo comportamiento se manifiesta para el doblete fundamental de la molécula de  $\text{CH}_5$ , con una contaminación de 0.0093 en la misma escala de unidades.

Con respecto a los coeficientes y las cargas localizadas, se aprecia una clara concordancia entre los valores



5 S1 RHF

ATOM NUMBER (I)	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)		BOND ANGLE (DEGREES)		TWIST ANGLE (DEGREES)		J	K	L
		J:I		K:J:I		L:K:J:I				
1	1									
2	6	1.2504	1					1		
3	1	1.1032	1	116.043	1			2	1	
4	1	1.1090	1	83.264	1	109.857	1	2	1	3
5	1	1.1034	1	116.617	1	219.622	1	2	1	3
6	1	1.2445	1	41.940	1	288.431	1	2	1	3

H<sub>5</sub> S2 H-E

ATOM NUMBER (I)	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)		BOND ANGLE (DEGREES)		TWIST ANGLE (DEGREES)		J	K	L
		J:I		K:J:I		L:K:J:I				
1	1									
2	6	1.2274	1					1		
3	1	1.1237	1	88.059	1			2	1	
4	1	1.1611	1	98.854	1	93.095	1	2	1	3
5	1	1.1599	1	103.205	1	173.016	1	2	1	3
6	1	1.1418	1	90.533	1	259.644	1	2	1	3

H<sub>5</sub> T1 H-E

ATOM NUMBER (I)	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)		BOND ANGLE (DEGREES)		TWIST ANGLE (DEGREES)		J	K	L
		J:I		K:J:I		L:K:J:I				
1	1									
2	6	1.1945	1					1		
3	1	1.1052	1	77.943	1			2	1	
4	1	1.1052	1	77.943	1	180.000	1	2	1	3
5	1	1.3690	1	162.469	1	90.000	1	2	1	3
6	1	1.3690	1	162.469	1	270.000	1	2	1	3

CH<sub>5</sub> S1 DODS

ATOM NUMBER (I)	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J:I	BOND ANGLE (DEGREES) K:J:I	TWIST ANGLE (DEGREES) L:K:J:I	J	K	L
1	1						
2	6	1.1212 1			1		
3	1	1.1210 1	103.747 1		2	1	
4	1	1.2317 1	114.538 1	125.450 1	2	1	3
5	1	1.1207 1	103.971 1	251.478 1	2	1	3
6	1	2.2254 1	114.480 1	125.498 1	2	1	3

CH<sub>5</sub> T1 DODS

ATOM NUMBER (I)	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J:I	BOND ANGLE (DEGREES) K:J:I	TWIST ANGLE (DEGREES) L:K:J:I	J	K	L
1	1						
2	6	1.1468 1			1		
3	1	1.4151 1	93.515 1		2	1	
4	1	1.1373 1	102.936 1	124.802 1	2	1	3
5	1	1.1379 1	102.880 1	232.601 1	2	1	3
6	1	1.3965 1	219.478 1	178.424 1	2	1	3

H<sub>3</sub> D1 HE = DODS / C<sub>3v</sub> (II) (CH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>)

ATOM NUMBER (I)	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)		BOND ANGLE (DEGREES)		TWIST ANGLE (DEGREES)			
		J:I		K:J:I		L:K:J:I	J	K	L
1	1								
2	6	5.1551	1				1		
3	1	1.0909	1	82.496	1		2	1	
4	1	1.0908	1	78.740	1	119.638	1	2	3
5	1	1.0908	1	78.740	1	240.362	1	2	1
6	1	.7465	1	179.791	1	.209	1	1	2

ATOM NUMBER	COORDINATES		
	X	Y	Z
1	.00000	.00000	.00000
2	5.15512	.00000	.00000
3	5.01265	1.08156	.00000
4	4.94213	-.52906	-.92988
5	4.94213	-.52906	.92988
6	-.74651	.00272	.00001

OPTIMIZACION DESDE C<sub>3v</sub> (II)

E = -198.919 EV (DODS); -198.739 EV (HE)

E(C<sub>3v</sub> (II) ) = -198.790 EV ("Half electron")



CH<sub>5</sub><sup>+</sup> S1 DODS

ATOM NUMBER (I)	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)		BOND ANGLE (DEGREES)		TWIST ANGLE (DEGREES)		J	K	L
		J:I		K:J:I		L:K:J:I				
1	1									
2	6	1.1043	1				1			
3	1	1.1019	1	114.780	1		2	1		
4	1	1.1085	1	109.966	1	126.819	1	2	1	3
5	1	1.2470	1	92.870	1	255.439	1	2	1	3
6	1	1.2492	1	119.451	1	221.216	1	2	1	3

CH<sub>5</sub><sup>+</sup> T1 DODS

ATOM NUMBER (I)	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS)		BOND ANGLE (DEGREES)		TWIST ANGLE (DEGREES)		J	K	L
		J:I		K:J:I		L:K:J:I				
1	1									
2	6	1.3085	1				1			
3	1	1.3427	1	173.741	1		2	1		
4	1	1.3314	1	37.050	1	31.038	1	2	1	3
5	1	1.1700	1	38.467	1	170.356	1	2	1	3
6	1	1.2854	1	144.382	1	151.742	1	2	1	3

TABLA IV.23.- Geometría totalmente optimizada de las moléculas estudiadas en los estados electrónicos singlete fundamental (S1), singlete excitado (S2), triplete excitado (T1) y doblete fundamental (D2). Los valores se refieren en angstroms, tanto si se ha usado el método MINDO/3-DODS como si ha sido el MINDO/3-RHF o "half electron".

15 D1 H-E =  $D_{3h} / D_{3h} \rightarrow C_{3v} (CH_4 + H)$

ATOM NUMBER (I)	ATOMIC NUMBER	BOND LENGTH (ANGSTROMS) J:I	BOND ANGLE (DEGREES) K:J:I	TWIST ANGLE (DEGREES) L:K:J:I	J	K	L
1	H <sub>1</sub>	1					
2	C	6	1.1020	1	1		
3	H <sub>2</sub>	1	1.1018	1 109.523	1 2	1	
4	H <sub>3</sub>	1	1.1019	1 109.439	1 119.895	1 2	3
5	H <sub>4</sub>	1	1.1021	1 109.637	1 239.918	1 2	1 3
6	H <sub>5</sub>	1	5.0908	1 179.930	1 -8.279	1 2	1 3

ATOM NUMBER I	COORDINATES		
	X	Y	Z
1	.00000	.00000	.00000
2	1.10198	.00000	.00000
3	1.47021	1.03848	.00000
4	1.46871	-.51791	-.90086
5	1.47236	-.52031	.89823
6	6.19281	.00616	.00090

E = -198.7145 EV      OPTIMIZACION DESDE  $(D_{3h})_{dist.}$

E = -198.6655 EV (Geom. optimizada  $D_{3h}$ )

.../...

EIGENVALUES AND EIGENVECTORS  $C_{15}$ ,  $D_1$  HALF ECCENTRON  $D_{3h}$   $\rightarrow$   $C_{3v}$  ( $CH_4 + H$ )

NO.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
-27,089061	-13,305503	-13,297250	-13,295079	-6,080938	2,928443	4,023546	4,024689	4,028449	
$A_{51}$	.30288	.58976	-.14647	-.22526	.00042	-.39947	.22855	-.01789	.53213
$A_{52}$	-.79553	.00023	-.00036	-.00043	-.00034	.60591	.00177	-.00083	.00073
$A_{53}$	-.00023	-.60912	.15239	.23439	-.00035	-.00152	.29288	-.02328	.68153
$A_{54}$	-.00006	.02975	.59415	-.30894	-.00000	-.00064	-.12504	-.73089	.02875
$A_{55}$	.00022	-.27792	-.27034	-.54679	-.00000	.00161	-.67025	.12622	.29246
$A_{56}$	-.30305	.16796	.58564	-.20456	-.00008	-.39668	.01498	.54567	-.19950
$A_{57}$	-.30304	.01025	-.00751	.64260	-.00008	-.39609	-.55205	-.18172	.01988
$A_{58}$	-.30286	-.42633	-.43151	-.21239	-.00008	-.39881	.30352	-.34386	-.35468
$A_{59}$	-.00022	-.00051	.00013	.00019	1.00000	.00028	-.00001	.00000	-.00003

ATOM	CARGA
1 $H_1$	-.0094
2 C	.0386
3 $H_2$	-.0097
4 $H_3$	-.0099
5 $H_4$	-.0096
6 $H_5$	-.0000



ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5
	-28.157128	-14.972115	-13.706853	-13.629422	-9.113315
1	-.28086	-.57141	-.08225	-.01071	.44263
2	-.76961	-.07873	.00679	.00101	-.13472
3	-.02183	.58412	.08494	.01106	-.18854
4	-.00419	.07653	-.65091	-.02724	-.03119
5	-.00041	.00663	.02831	-.65985	-.00294
6	-.29963	.14201	-.58984	-.02302	-.27737
7	-.29551	.04350	.30257	.54610	-.20893
8	-.29595	.05237	.34916	-.51465	-.21624
9	-.25225	.54350	.01079	.00078	.76293

BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4
	-28.055997	-13.746789	-13.539471	-13.533958
1	-.28010	.55317	-.19818	-.06751
2	-.78672	.03908	-.00549	-.00175
3	-.01285	-.65010	.22860	.07794
4	-.00290	-.23288	-.62023	-.15405
5	-.00030	-.01851	.17050	-.65694
6	-.29354	-.31713	-.49587	-.11921
7	-.29266	-.00744	.19371	.58804
8	-.29278	-.03419	.45445	-.41660
9	-.21189	-.33686	.06619	.02263

ATOMO	CARGA
1	-.0365
2	.1059
3	.0178
4	.0083
5	.0092
6	-.1047

TABLA IV.24.- Geometría, en angstroms, energía total, en electrón voltio, energías orbitales, en las mismas unidades, coeficientes de los MO, indicandose los AO a los que se asocian empleando la notación introducida en la Tabla IV.1 para la numeración de los átomos de hidrógeno y los orbitales ls de los mismos, y las cargas localizadas, en unidades atómicas, para la optimización de la geometría de la molécula de CH<sub>5</sub> partiendo de la geometría optimizada de la conformación D<sub>3h</sub> ligeramente distorsionada, primeras dos hojas, o desde la de equilibrio, últimas dos hojas.

CH5 DODS DESDE C4V

ALFA	ALFA	BOND LENGTH	BOND ANGLE	TWIST ANGLE				
NUMBER	JUBER	(ANGSTROMS)	(DEGREES)	(DEGREES)	K:J:T	J	K	L
(1)	J:J							
1	1							
2	6	1.1199	1			1		
3	1	1.1065	1	116.353	1	2	1	
4	1	1.3951	1	63.641	1	2	1	3
5	1	1.1059	1	115.480	1	2	1	3
6	1	1.1172	1	100.242	1	2	1	3

E = -198.8568 EV

.../...

ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5
	-28.144923	-15.002915	-13.757524	-13.574762	-9.118414
1	-.30501	-.25397	.51933	.02138	.33394
2	-.77118	.08875	-.01821	-.00330	.13772
3	.01653	.30591	-.55928	-.02348	-.13120
4	-.00798	-.20155	-.16491	.60199	.07322
5	.01660	.45728	.30423	.28230	-.15507
6	-.29370	-.00032	-.38128	.50245	.17174
7	-.24628	-.54128	-.02753	.00286	-.77460
8	-.29256	.01698	-.31569	-.55093	.14830
9	-.28129	.53948	.22722	.03004	-.41400

BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4
	-28.007645	-13.856859	-13.540275	-13.528374
1	-.29677	.46327	-.33649	.11140
2 2s	-.78595	-.04671	-.00518	.00107
3 2p <sub>x</sub>	.01045	-.52138	.40263	-.13326
4 2p <sub>y</sub>	-.00447	.17802	.40603	.51274
5 2p <sub>z</sub>	.00899	-.39219	-.37587	.42126
6	-.29296	-.07823	.50184	.36851
7	-.20648	.32995	.09832	-.03216
8	-.29263	-.09906	.13860	-.60803
9	-.28270	-.44839	-.37117	.15142

ATOMO

CARGA

1  
2  
3  
4  
5  
6

.0325  
.1085  
.0068  
-.1167  
.0046  
-.0357

TABLA IV.25.- Valores finales de la optimización total de la molécula de  $\text{CH}_5$ , partiendo de la geometría  $\text{C}_{4v}$  optimizada. Para las unidades: ver Tabla IV.24.

DODS y los RHF en todos los casos, lo que también se pone de manifiesto en las energías orbitales. La concordancia ya no es tan apreciables cuando se trata del método MINDO/3-"half electron" y DODS, aunque las diferencias no son grandes en lo que se refiere a distribuciones de carga, por lo que se puede concluir que para los casos comparados el método "half electron" nos da una buena descripción de las cargas localizadas, en contra de lo que cabía suponer al principio.

Para finalizar, hagamos unos comentarios con respecto a las geometrías optimizadas. En las Tablas IV.23, se incluyen los resultados de la optimización geométrica de las tres moléculas en los estados electrónicos estudiados, para el caso en el que se ha empleado el método MINDO/3-DODS o RHF, "half electron". De la observación de las mismas, se concluye que la geometría final es la misma cualquiera que sea el método empleado. En este punto, sería interesante indicar que esto es cierto si en ambos casos se parte de puntos próximos y de la misma simetría. En caso contrario, para la molécula de  $\text{CH}_5$ , si se parte de un punto de la misma simetría ligeramente distorsionado se llegan a los mismos resultados, pero no así al partir de los mínimos ya calculados de otras conformaciones. De esta manera, si se parte de la conformación  $D_{3h}$ , una ligera distorsión en la geometría inicial da lugar a que el punto al que se llega después de la optimización sea uno de la forma  $\text{CH}_4 + \text{H}$ . Las razones para entender este comportamiento, quedarán claras al estudiar la forma de la superficie de potencial. En la Tabla IV.24, se incluye la geometría, energía total, coeficientes y cargas localizadas para la optimización desde  $D_{3h}$ . En la Tabla IV.25, se hace lo propio para el caso en que se parte de la geometría optimizada de la conformación  $C_{4v}$ .

	$\text{CH}_5^+$	$\text{CH}_5^-$
TRANSICION VERTICAL	165.04	268.66
TRANSICION AL MINIMO	226.74	463.37

TABLA IV.26.- Longitud de onda expresada en nanómetros para las moléculas de  $\text{CH}_5^+$  y  $\text{CH}_5^-$ .

### 3.4 Transiciones espectrales.

Una vez localizados los mínimos absolutos de las moléculas, es posible calcular la longitud de onda de las transiciones electrónicas que van desde el mínimo del singlete fundamental al mínimo del primer singlete excitado, dado que la energía es conocida en ambos casos. Sin embargo, dado que en general se acepta que las citadas transiciones son verticales, conforme al Principio de Franck-Condon, lo que se ha hecho es calcular la energía de las moléculas en su estado singlete excitado pero cuando la geometría es la que tienen en el mínimo del estado fundamental singlete. Obviamente, este es el caso de las moléculas de  $\text{CH}_5^+$  y  $\text{CH}_5^-$ . Para la molécula de  $\text{CH}_5$ , habría que calcular la energía del primer doblete excitado y ello queda fuera de las posibilidades del programa MINDO/3 de que se disponía. Con los valores de la energía para los dos singletes, respectivamente -183.680 eV y -194.585 eV, es posible obtener la longitud de onda que corresponde a la transición vertical, tal como queda reflejado en la Tabla IV.26. De la misma se deduce que la transición vertical de mínima energía de la molécula de  $\text{CH}_5^+$  se sitúa en la zona del ultravioleta lejano y la que corresponde a la molécula de  $\text{CH}_5^-$  en la del próximo. El cálculo de las transiciones mínimo a mínimo da lugar a un corrimiento de las longitudes de onda hacia el visible.

La correlación de estos datos con los existentes en la bibliografía, es de tipo cualitativo para el único caso en el que es posible, la molécula de  $\text{CH}_5^+$ , que, como vimos, no presenta absorción en la zona del ultravioleta cercano, lo que coincide con los cálculos para el caso de las transiciones verticales. Recordemos, en este momento, que el valor teórico calculado, corresponde con el que se obtendría ex-



perimentalmente a muy baja presión, una vez que tuvieramos en cuenta la energía de vibración en el nivel fundamental de vibración de cada estado. De todas formas, tal corrección es pequeña en comparación con el valor total. A cero Kelvin, no tenemos más correcciones.

### 3.5 Estudio del proceso de formación de estas moléculas a partir de la molécula de CH<sub>4</sub>.

En este apartado, se estudia el proceso de formación de las tres moléculas a partir de la molécula de CH<sub>4</sub> por ataque de las especies H, H o H<sup>-</sup>, según una serie de modelos para la aproximación que sólo difieren en la forma en que se aproxima la especie entrante. Con ello, además de estudiar un posible mecanismo para su formación, de interés más teórico que experimental en este caso dado lo que se indicó previamente, se llega a una idea de la forma de la superficie de potencial, imprescindible para resolver las dudas que aún se tienen sobre el comportamiento de la molécula de CH<sub>5</sub>.

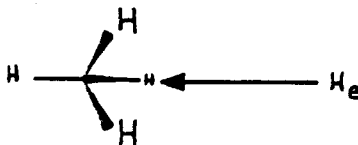
#### 3.5.1 Método de estudio.

Todos los cálculos de este apartado, se realizaron con la variedad DODS del método MINDO/3, manteniendo para todos los puntos los mismos controles de convergencia en la optimización y el cálculo SCF, en este caso los implícitos en el programa /102/. Con esta elección, se pretende obtener una descripción de la curva de potencial lo más próxima posible a la experimental.

Fijado el método de cálculo, sólo resta decidir cuales son los modelos que se quieren estudiar. En nuestro caso, se eligieron para su estudio estos tres modelos:

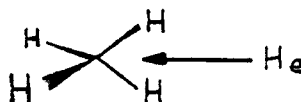
- a) Modelo de la aproximación o entrada coaxial, en el cual la especie entrante lo hace de forma que siempre

se mantiene la simetría  $C_{3v}(I)$  para el conjunto de la molécula, tal como se indica en la figura



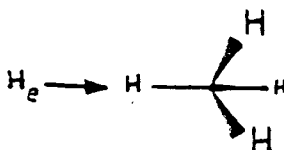
Con estas premisas, realizamos un estudio en el que dejamos relajar libremente la molécula manteniendo dicha simetría, y otro en el que la simetría también era posible que variase, designando el primer caso como coaxial y el segundo como coaxial optimizado.

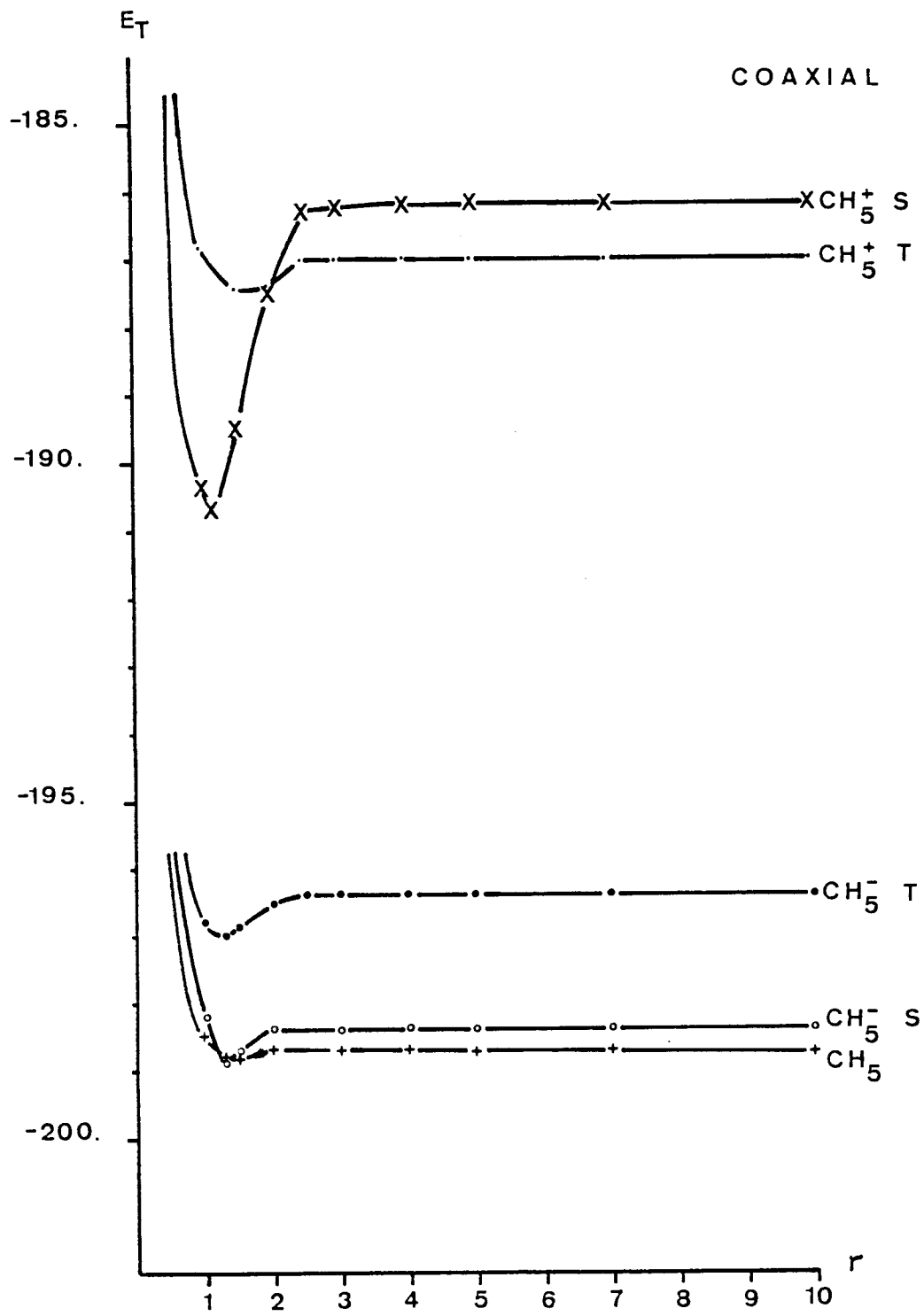
- b) Modelo de la aproximación o entrada lateral, donde la especie entrante lo hace de forma que se mantiene la simetría  $C_{2v}(I)$  para el conjunto de la molécula, tal como queda indicado en la figura

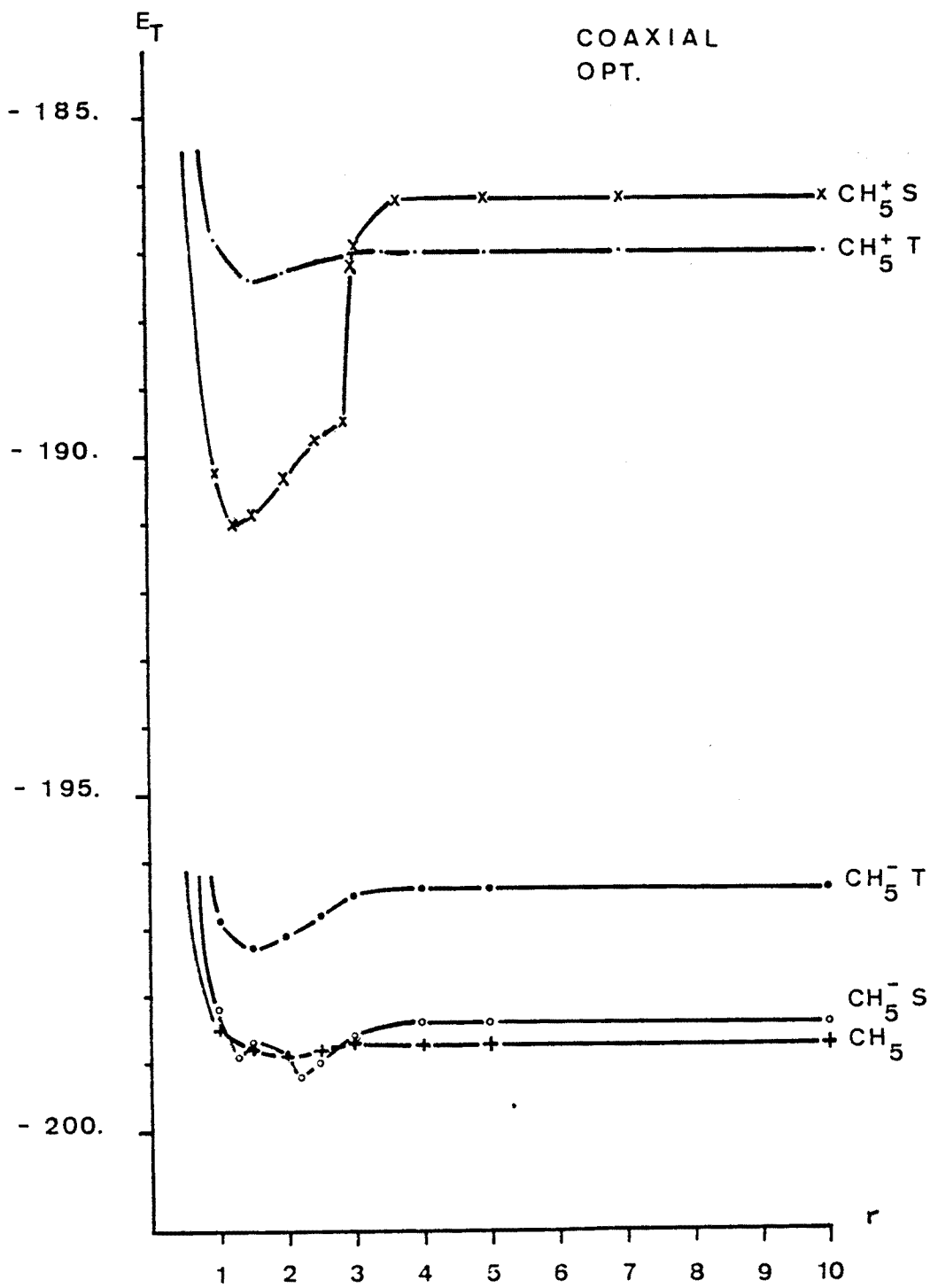


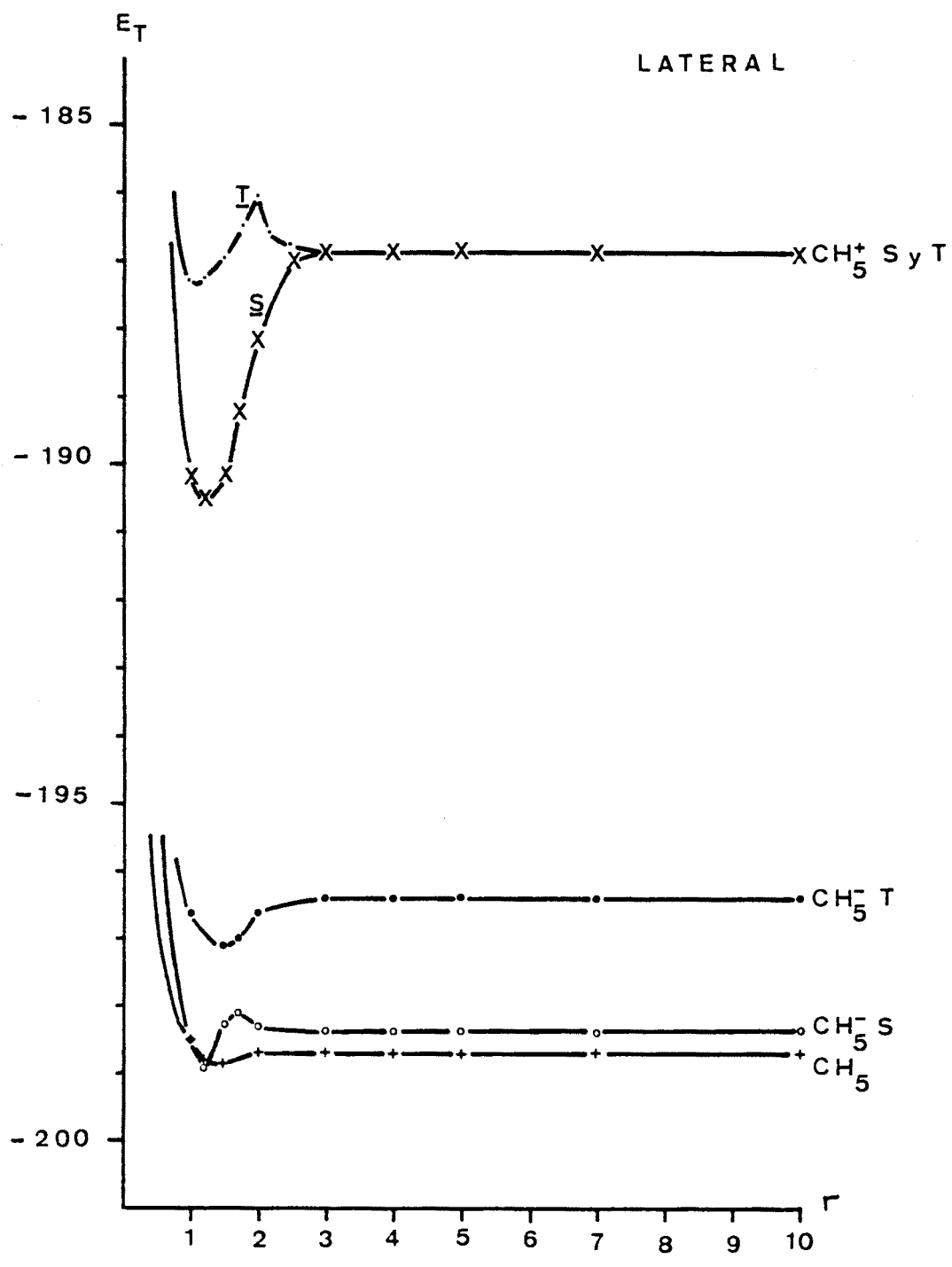
Igualmente se realizan dos estudio, uno manteniendo dicha simetría y otro permitiendo su variación.

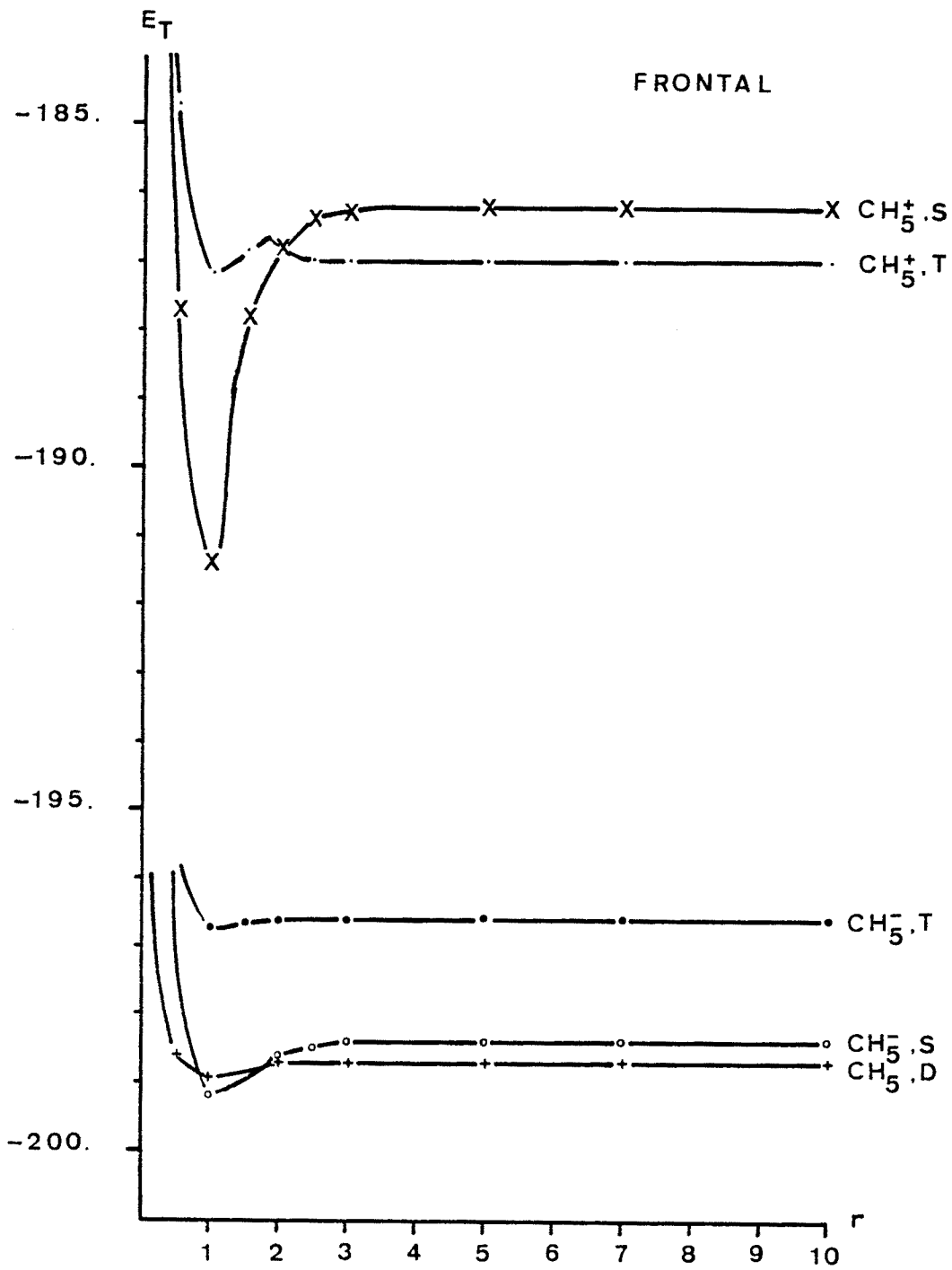
- c) Modelo de la entrada o aproximación frontal, en el que la especie entrante se situaría de manera que la simetría global de la molécula fuese  $C_{3v}(II)$ . Sin embargo, dado que a partir de un punto tendríamos dos átomos de hidrógeno excesivamente próximos, ha de permitirse desde el comienzo la libre variación de la geometría sin imponer que se mantenga la simetría. En la figura que sigue











FIGURAS IV.5, IV.6, IV.7. y IV.8.- Representación de la energía total de las moléculas en los estados electrónicos que se indican en la parte derecha (S= singlete, T= triplete), en función de la distancia entre la especie entrante y el átomo elegido como origen de coordenadas en la molécula de  $\text{CH}_4$ . Los valores de la energía se expresan en electrón volts y los de la distancia en angstroms.

r = 10 CH<sub>5</sub> D (COAXIAL SIN OPT.)

ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5	
	-27.088655	-13.302645	-13.297993	-13.296947	-12.504979	(eV)
1	-.30304	.25337	.59060	.00000	.00000	1s <sub>1</sub>
2	-.79554	-.00029	-.00003	.00000	-.00000	2s <sub>2</sub>
3	.00008	-.26459	-.61587	-.00000	-.00000	2p <sub>x</sub>
4	.00012	-.61580	.26460	.00000	.00000	2p <sub>y</sub>
5	-.00000	-.00000	.00000	-.67029	.00000	2p <sub>z</sub>
6	-.30294	-.64126	.04185	.00000	-.00000	1s <sub>2</sub>
7	-.30292	.19413	-.31633	.52474	-.00000	1s <sub>3</sub>
8	-.30292	.19413	-.31633	-.52474	-.00000	1s <sub>4</sub>
9	-.00000	-.00000	-.00000	-.00000	1.00000	1s <sub>5</sub>

BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	
	-27.088655	-13.302645	-13.297993	-13.296947	
1	-.30304	.25337	.59060	.00000	1s <sub>1</sub>
2	-.79554	-.00029	-.00003	.00000	2s <sub>2</sub>
3	.00008	-.26459	-.61587	-.00000	2p <sub>x</sub>
4	.00012	-.61580	.26460	.00000	2p <sub>y</sub>
5	-.00000	-.00000	.00000	-.67029	2p <sub>z</sub>
6	-.30294	-.64126	.04185	.00000	1s <sub>2</sub>
7	-.30292	.19413	-.31633	.52474	1s <sub>3</sub>
8	-.30292	.19413	-.31633	-.52474	1s <sub>4</sub>
9	-.00000	-.00000	-.00000	-.00000	1s <sub>5</sub>



r = 7

CH<sub>5</sub> D (COAXIAL SIN OPT.)

ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5
	-27.089043	-13.300960	-13.299539	-13.297430	-12.504967
1	-.30298	-.39639	.46231	.20533	.00004
2	-.79553	.00013	.00007	.00009	-.00001
3	-.00000	.41355	-.48212	-.21403	-.00004
4	-.00001	-.22669	-.40800	.48106	.00000
5	-.00009	-.47627	-.22441	-.41481	-.00000
6	-.30295	-.07250	-.52284	.36667	-.00001
7	-.30293	.60755	.20599	.03830	-.00001
8	-.30296	-.13877	-.14562	-.61043	-.00001
9	-.00000	.00004	-.00005	-.00002	1.00000

BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4
	-27.089043	-13.300960	-13.299539	-13.297430
1	-.30298	-.39639	-.46231	.20533
2	-.79553	.00013	-.00007	.00009
3	-.00000	.41355	.48212	-.21403
4	-.00001	-.22669	.40800	.48106
5	-.00009	-.47627	.22441	-.41481
6	-.30295	-.07250	.52284	.36667
7	-.30293	.60755	-.20599	.03830
8	-.30296	-.13877	.14562	-.61043
9	-.00000	.00000	.00000	-.00000

r = 5 CH<sub>5</sub> D (COAXIAL SIN OPT.)

ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5
	-27.088745	-13.300953	-13.300555	-13.296144	-12.505097
1	-.30300	-.00000	.53203	-.36048	.00324
2	-.79553	.00000	-.00020	-.00018	-.00040
3	.00004	.00000	-.55514	.37563	-.00337
4	-.00013	-.00000	.37560	.55518	-.00000
5	-.00000	-.67025	-.00000	-.00000	.00000
6	-.30296	-.00000	.16267	.62181	-.00112
7	-.30293	.52477	-.34728	-.13052	-.00112
8	-.30293	-.52477	-.34728	-.13052	-.00112
9	-.00035	.00000	-.00419	.00284	.99999

BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4
	-27.088744	-13.300953	-13.300541	-13.296138
1	-.30300	-.00000	.53127	.36162
2	-.79553	.00000	-.00020	.00018
3	.00004	.00000	-.55434	-.37682
4	-.00013	-.00000	.37678	-.55438
5	-.00000	-.67025	-.00000	.00000
6	-.30296	-.00000	.16399	-.62147
7	-.30293	.52477	-.34756	.12978
8	-.30293	-.52477	-.34756	.12978
9	-.00021	.00000	-.00030	-.00020

r = 2.5

CH<sub>5</sub> D (COAXIAL SIN OPT.)

ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5
	-27.140085	-13.579671	-13.321202	-13.318895	-12.162202
1	-.30183	.57971	-.00000	.00286	.28309
2	-.79446	.01993	-.00000	.00027	-.04259
3	-.00116	-.60618	.00000	-.00274	-.28417
4	-.00009	.00304	.00000	-.67043	-.00010
5	.00000	.00000	-.67040	-.00000	-.00000
6	-.30287	-.18156	.00000	-.60678	-.10656
7	-.30283	-.18613	.52467	.30193	-.10662
8	-.30283	-.18613	-.52467	.30193	-.10662
9	-.05085	-.44024	.00000	-.00214	.89622

BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4
	-27.120828	-13.319634	-13.318127	-13.315643
1	-.30262	.00000	-.36245	.52843
2	-.79508	.00000	-.00089	.00160
3	.00011	-.00000	.37953	-.55287
4	-.00009	.00000	-.55267	-.37943
5	.00000	-.67035	-.00000	-.00000
6	-.30283	.00000	-.37935	-.51815
7	-.30279	.52471	.37014	-.00419
8	-.30279	-.52471	.37014	-.00419
9	-.03453	-.00000	.03517	-.05116

r 1.2

CH<sub>3</sub> D (COAXIAL SIN OPT.)

ALPHA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4	5
	-28.304883	-14.972158	-13.845855	-13.832198	-8.576846
1	-.28057	-.57446	.00010	-.00017	.55931
2	-.76304	-.02851	.00031	-.00002	-.10312
3	-.00890	.59284	.00016	.00013	-.04470
4	.00022	-.00018	.64432	.00085	.00012
5	.00002	.00014	.00087	-.64447	.00002
6	-.29375	.01903	.62418	.00082	-.29543
7	-.29384	.01914	-.31315	.54026	-.29444
8	-.29380	.01942	-.31175	-.54109	-.29451
9	-.28289	.56279	.00045	.00011	.64330

BETA SPIN EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

ROOT NO.	1	2	3	4
	-28.344230	-13.619435	-13.608613	-13.597101
1	-.26322	.52307	.02278	-.00654
2	-.78841	.01575	.00025	-.00023
3	-.00658	-.71780	-.03157	.00894
4	.00020	.03023	-.68628	.00636
5	.00002	-.00824	-.00672	-.68698
6	-.28550	-.00943	-.59399	.00591
7	-.28564	-.04238	.30013	.51143
8	-.28559	-.05478	.29011	-.51601
9	-.25381	-.45282	-.02014	.00562

TABLA IV.27.- Valores propios, en electrón voltio, y vectores propios en diferentes puntos de la curva de potencial del modelo coaxial de la molécula de  $\text{CH}_5$ . La distancia se expresa en angstroms.

se representa gráficamente dicha aproximación.

Para la obtención de la energía y demás variables en una serie de puntos espaciados de forma que se describa unívocamente la curva de potencial, se procedió a optimizar la geometría de la especie molecular formada por el metano a la distancia de equilibrio y la especie entrante a una distancia prefijada y constante. De esta forma, calculamos la geometría optimizada para un estado electrónico cuya multiplicidad definimos. Sin embargo, dada la estructura del programa MINDO/3, no es posible definir la ocupación de cada uno de los orbitales presentes en el cálculo, por lo cual es imposible establecer la ocupación electrónica de cada una de las especies integrantes. Esto se traduce en que la carga de las especies de disociación queda indeterminada, en función de las que determine el programa.

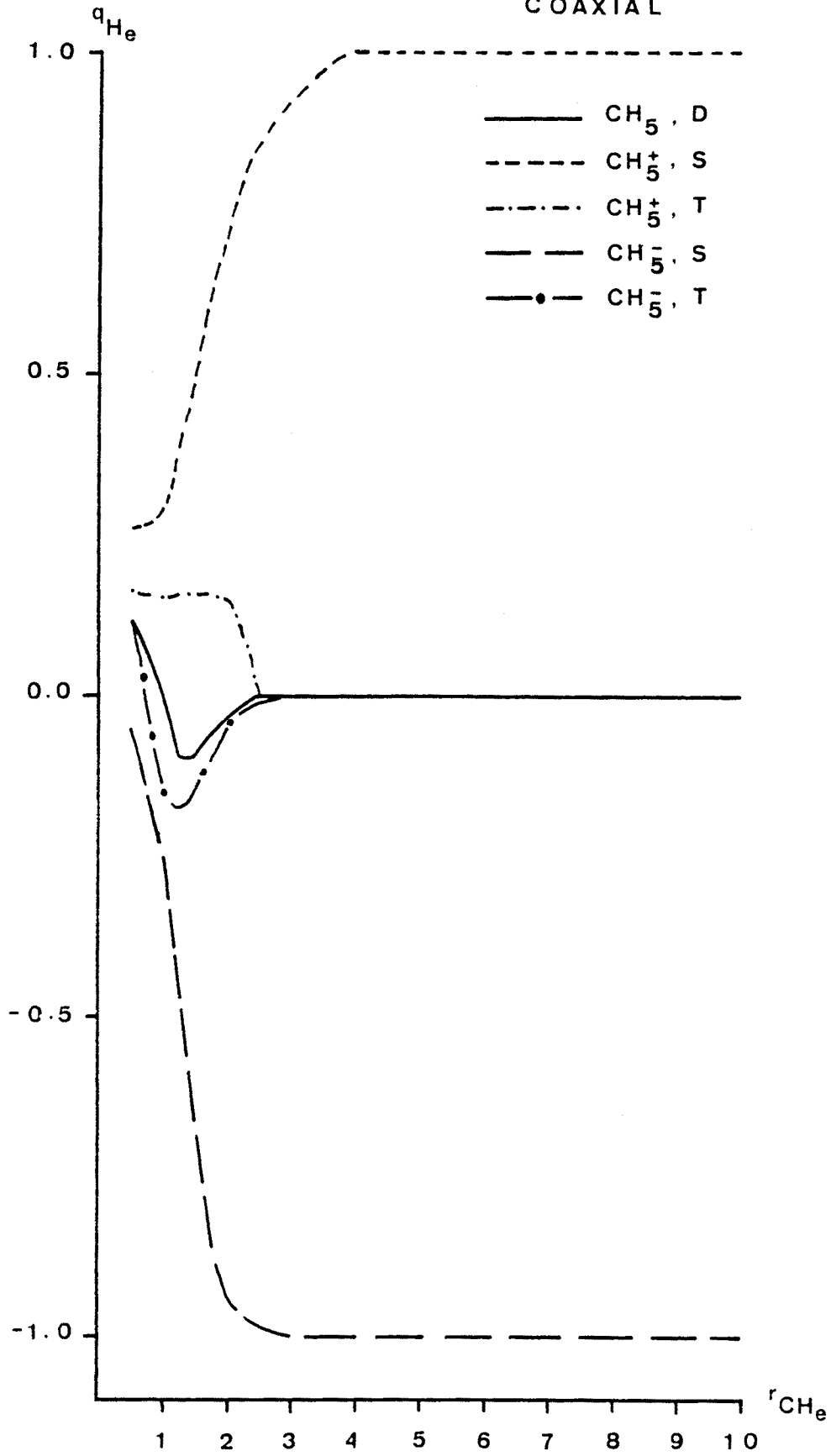
### 3.5.2 Resultados.

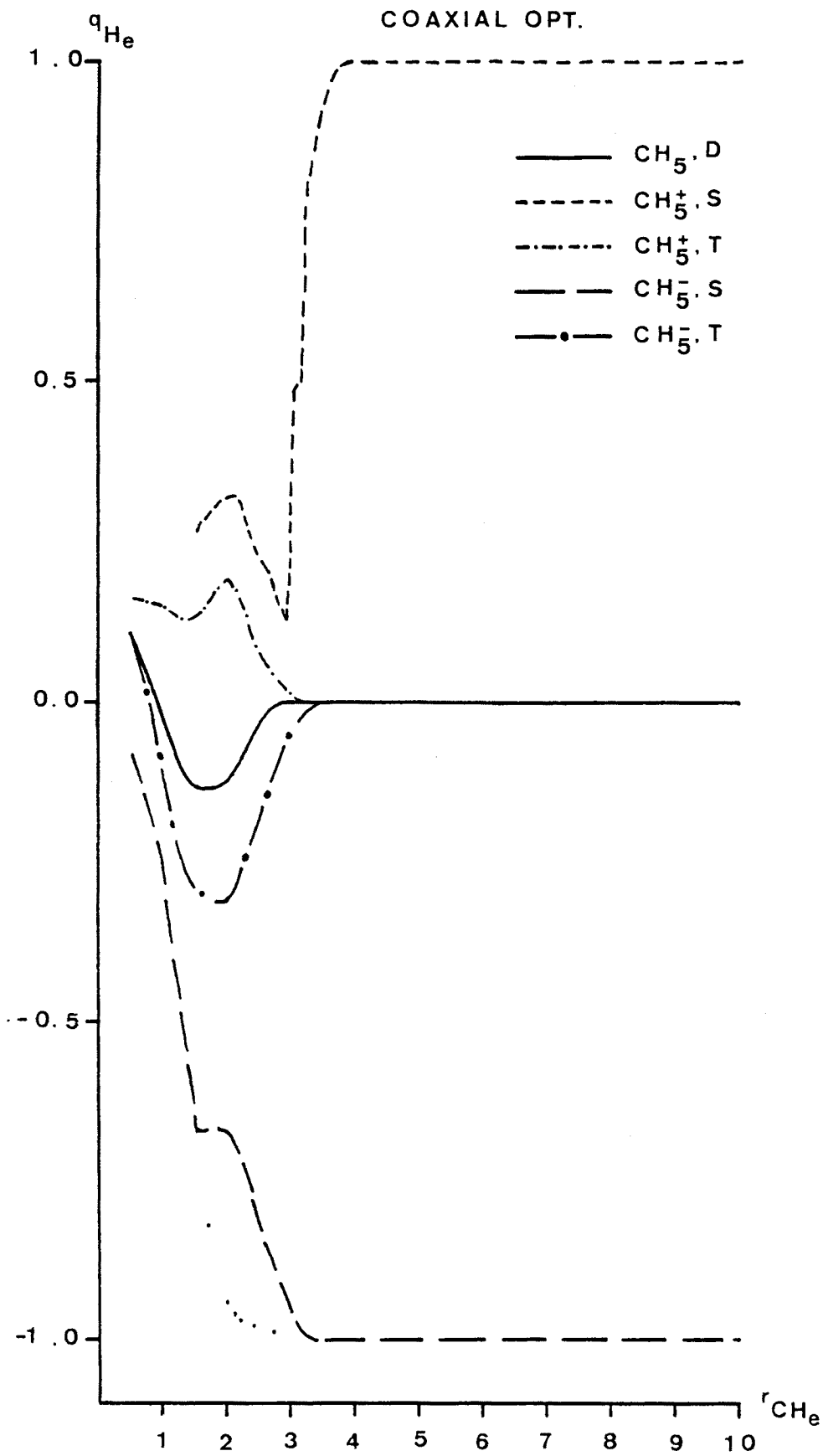
El resultado de los cálculos, dado su volumen, se expresa en forma de gráficas para cada una de las magnitudes de interés. Seguidamente, se pasa a describirlas.

En las Figuras IV.5 a IV.8, se representa la energía del sistema molecular considerado en función de la distancia a la que se encuentra la especie entrante. En todos los casos, excepto en la aproximación frontal, el origen de coordenadas se sitúa sobre el átomo de carbono del metano. En el caso de la aproximación frontal, para facilitar la entrada de datos al programa, el citado origen se sitúa sobre el átomo de hidrógeno del metano que queda frente a la especie entrante. Las unidades para la energía son electrón voltio y para la distancia angstroms.

En la Tabla IV.27 se exponen los coeficientes y energías orbitales para la aproximación coaxial de la molécula de  $\text{CH}_5$ . Para el resto de los modelos y moléculas, no se repre-

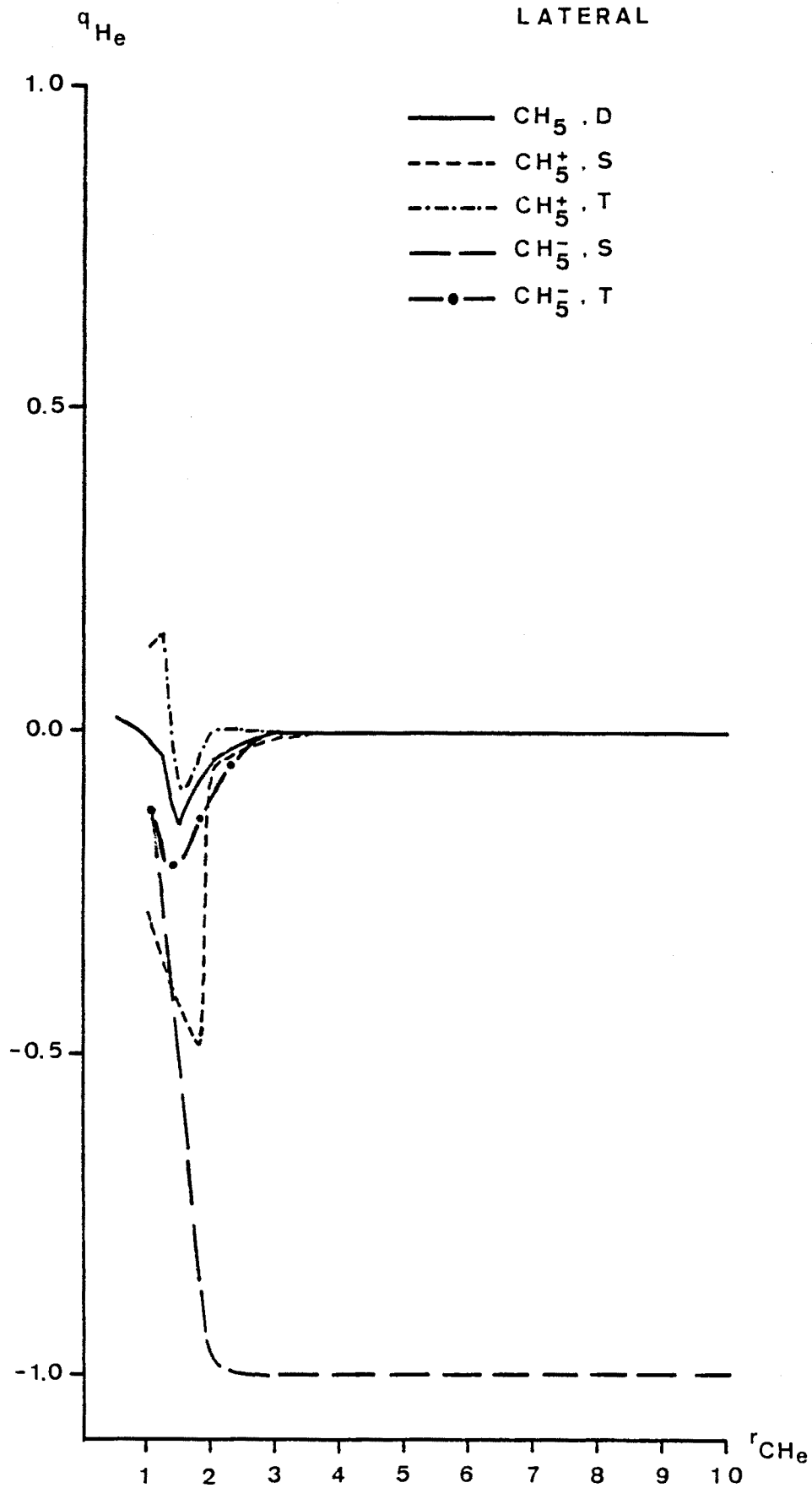
COAXIAL

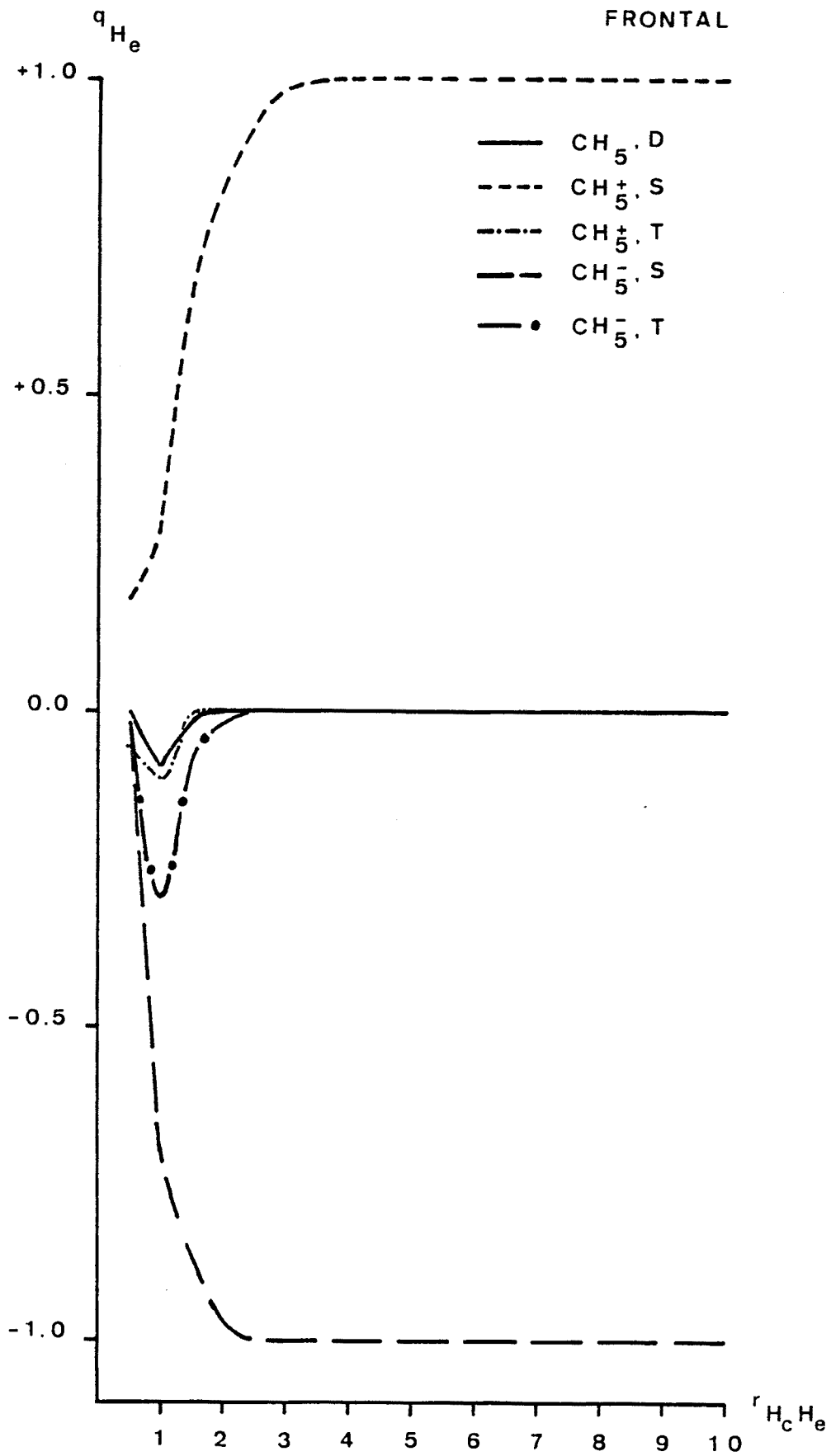






LATERAL

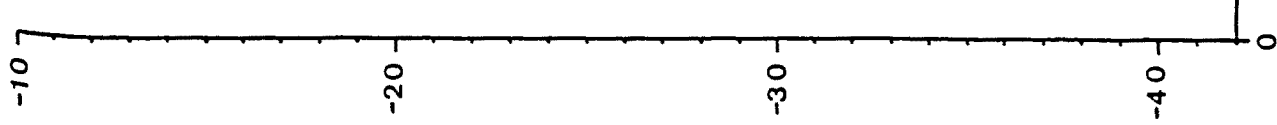




FIGURAS IV.9,IV.10,IV.11 y IV.12.- Variación de la carga localizada sobre el átomo entrante en los diferentes modelos, en función de la distancia. La carga localizada se expresa en unidades atómicas y la distancia en angstroms.

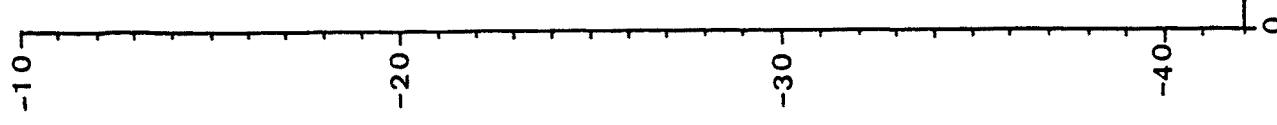
CH<sub>5</sub><sup>+</sup> S1 OPT

E<sub>i</sub>



CH<sub>5</sub><sup>+</sup> S1

E<sub>i</sub>



r

10

5

0

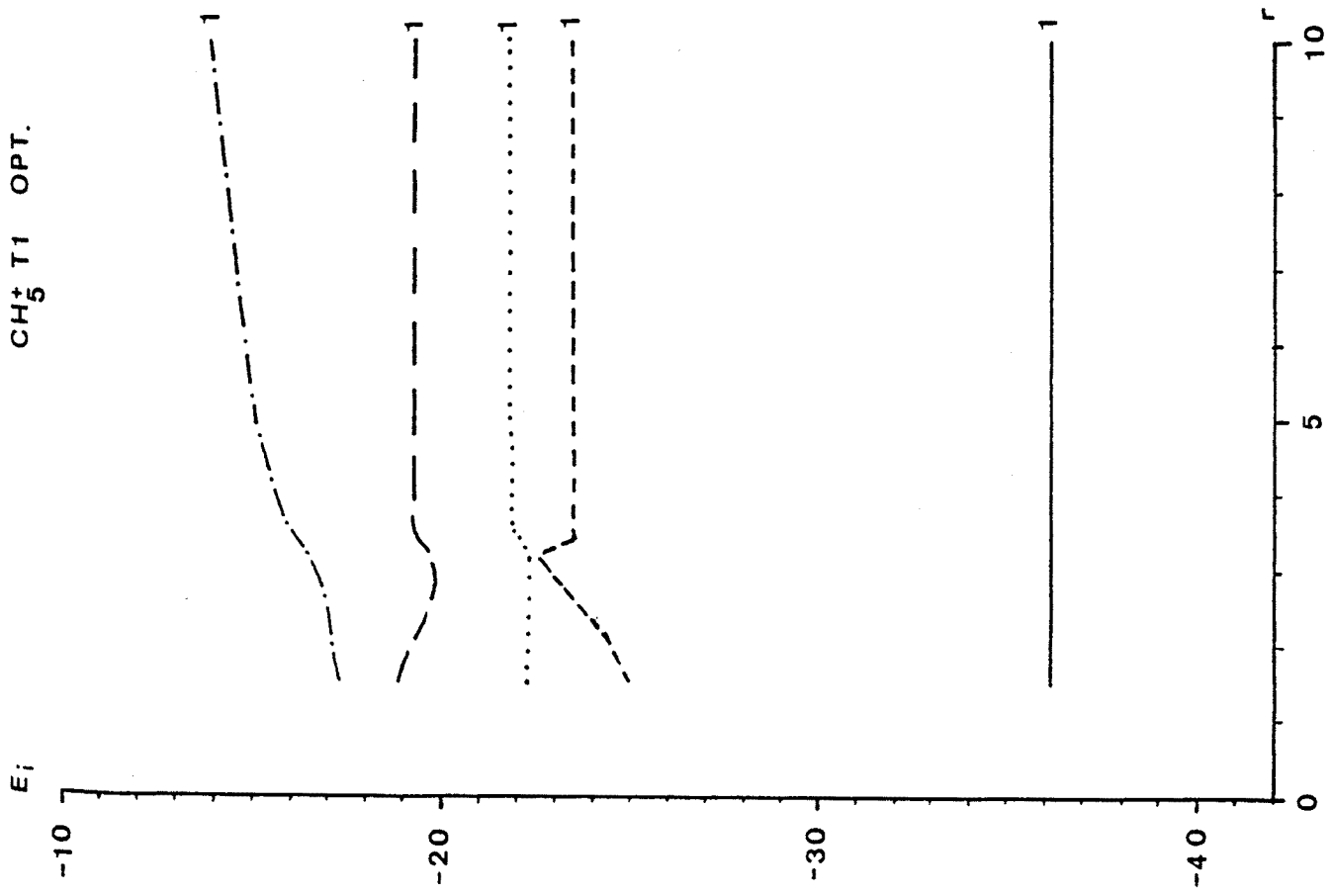
r

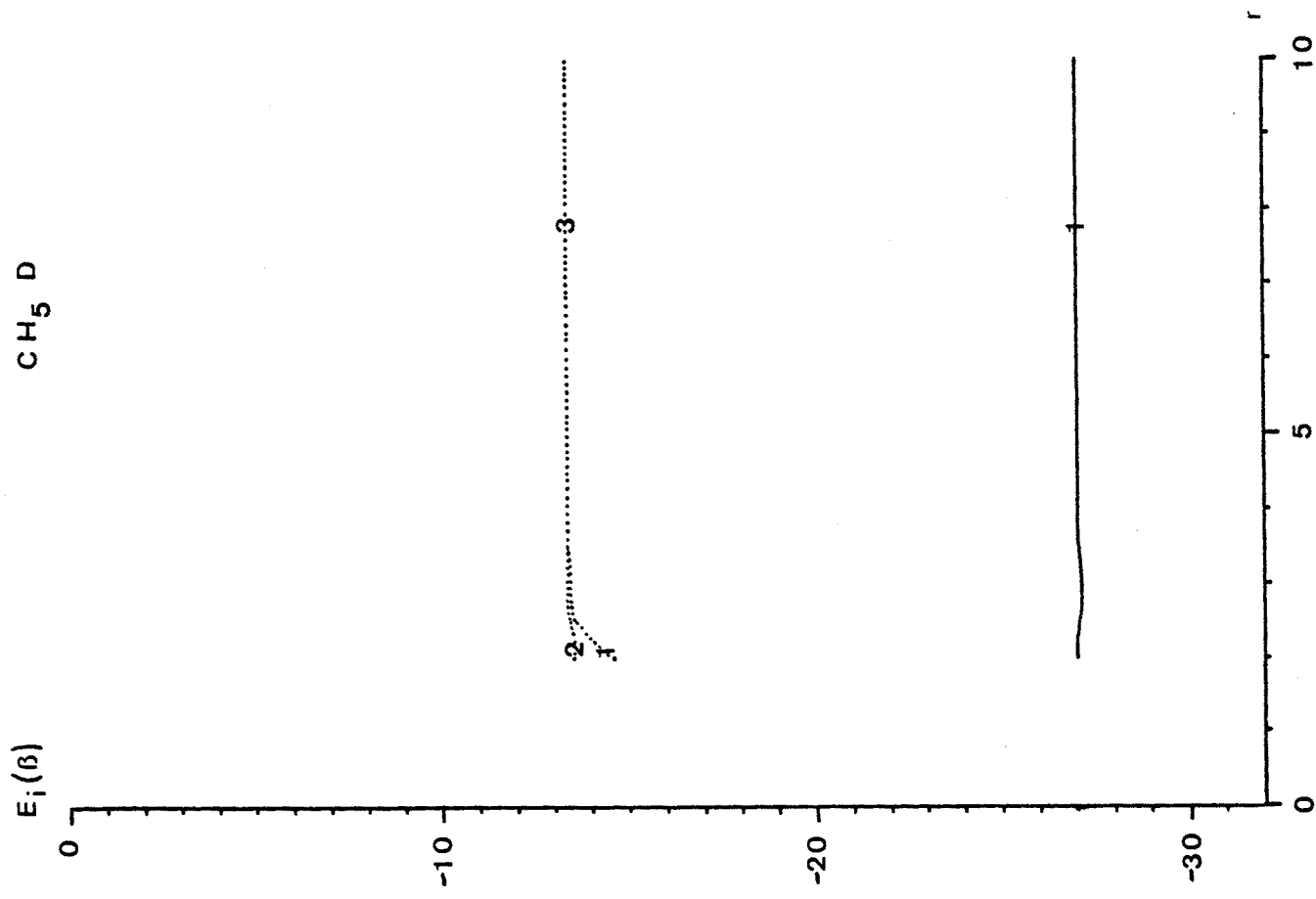
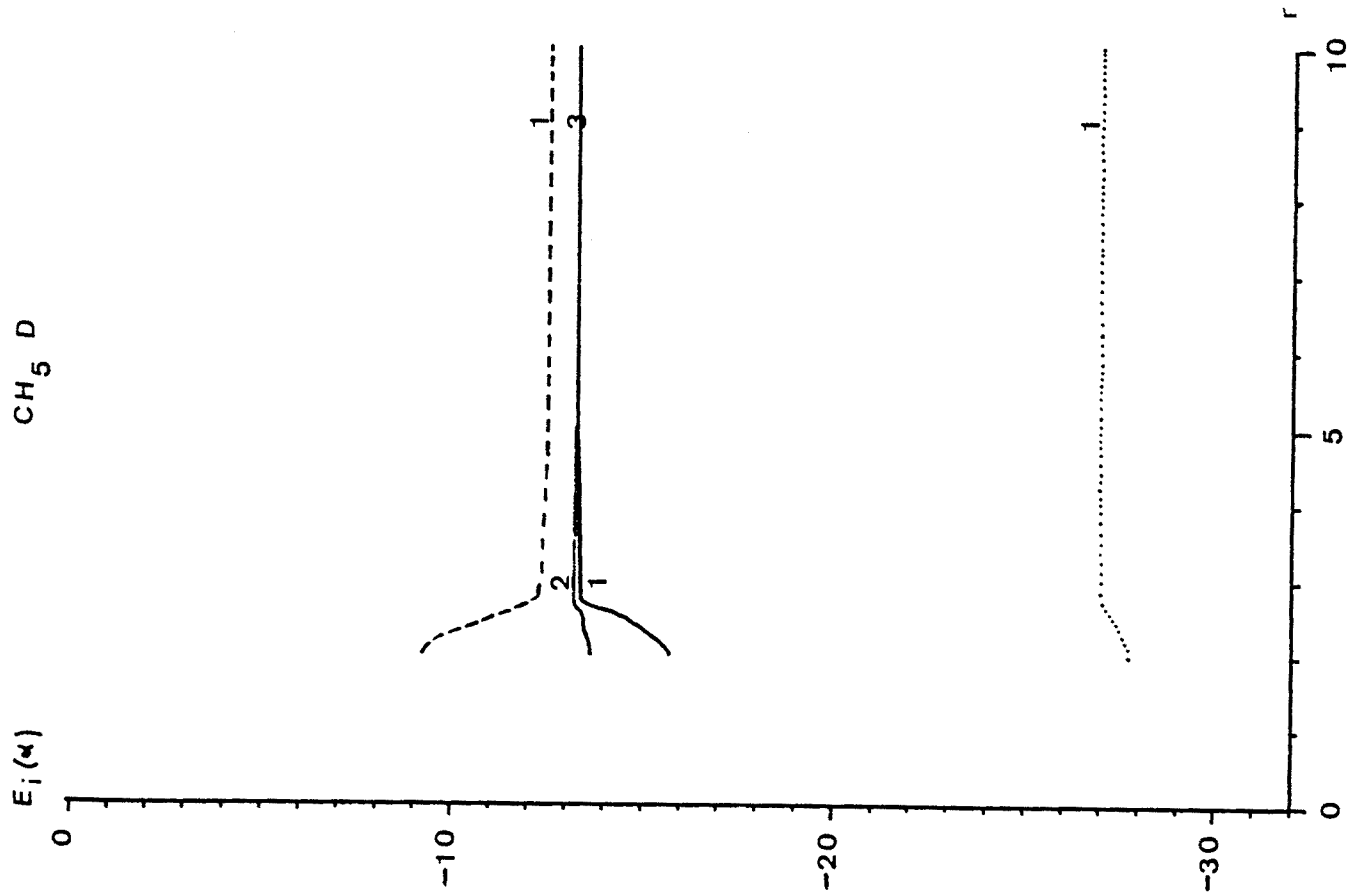
10

5

0

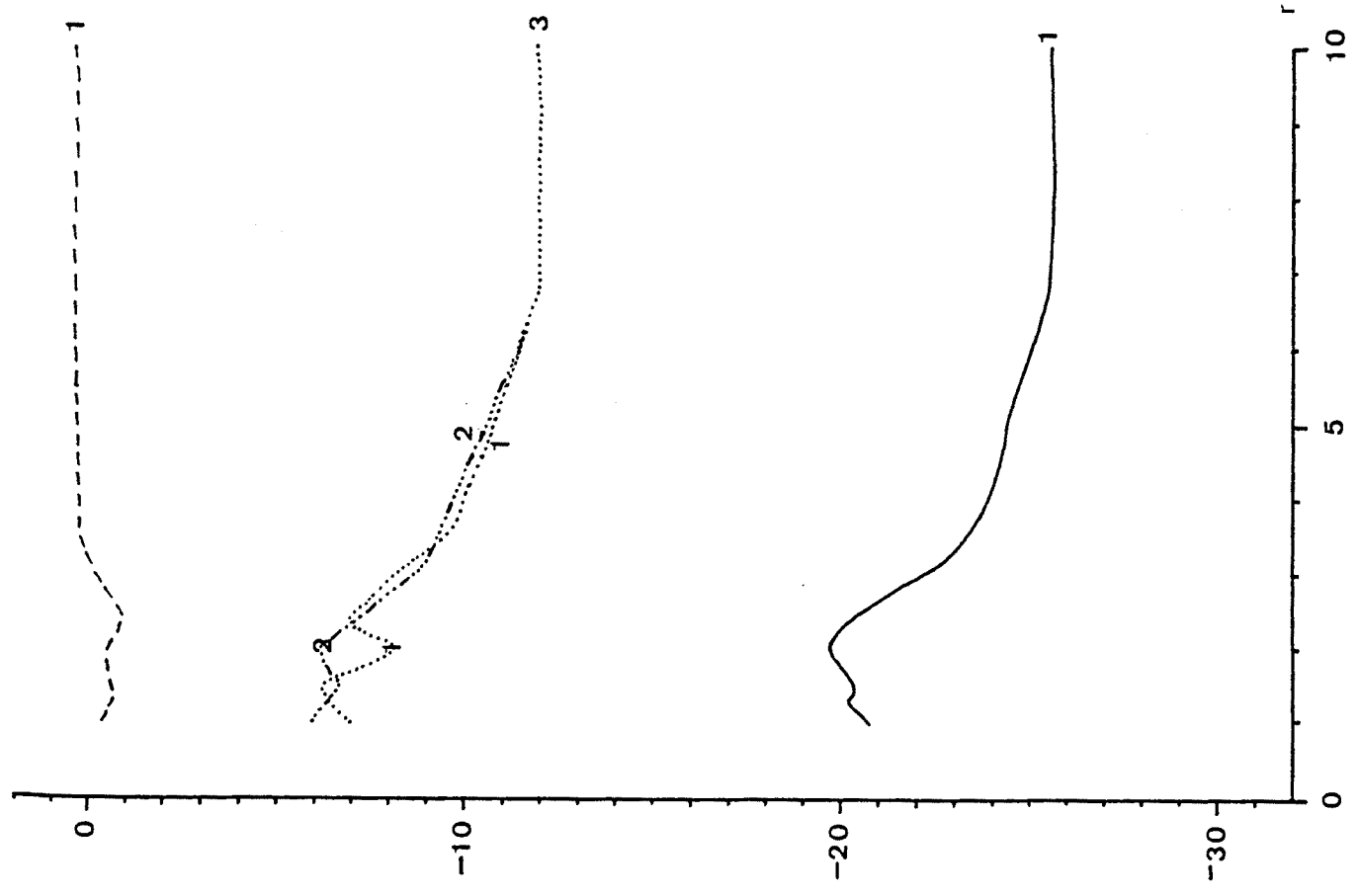
CH<sub>5</sub> T1 OPT.





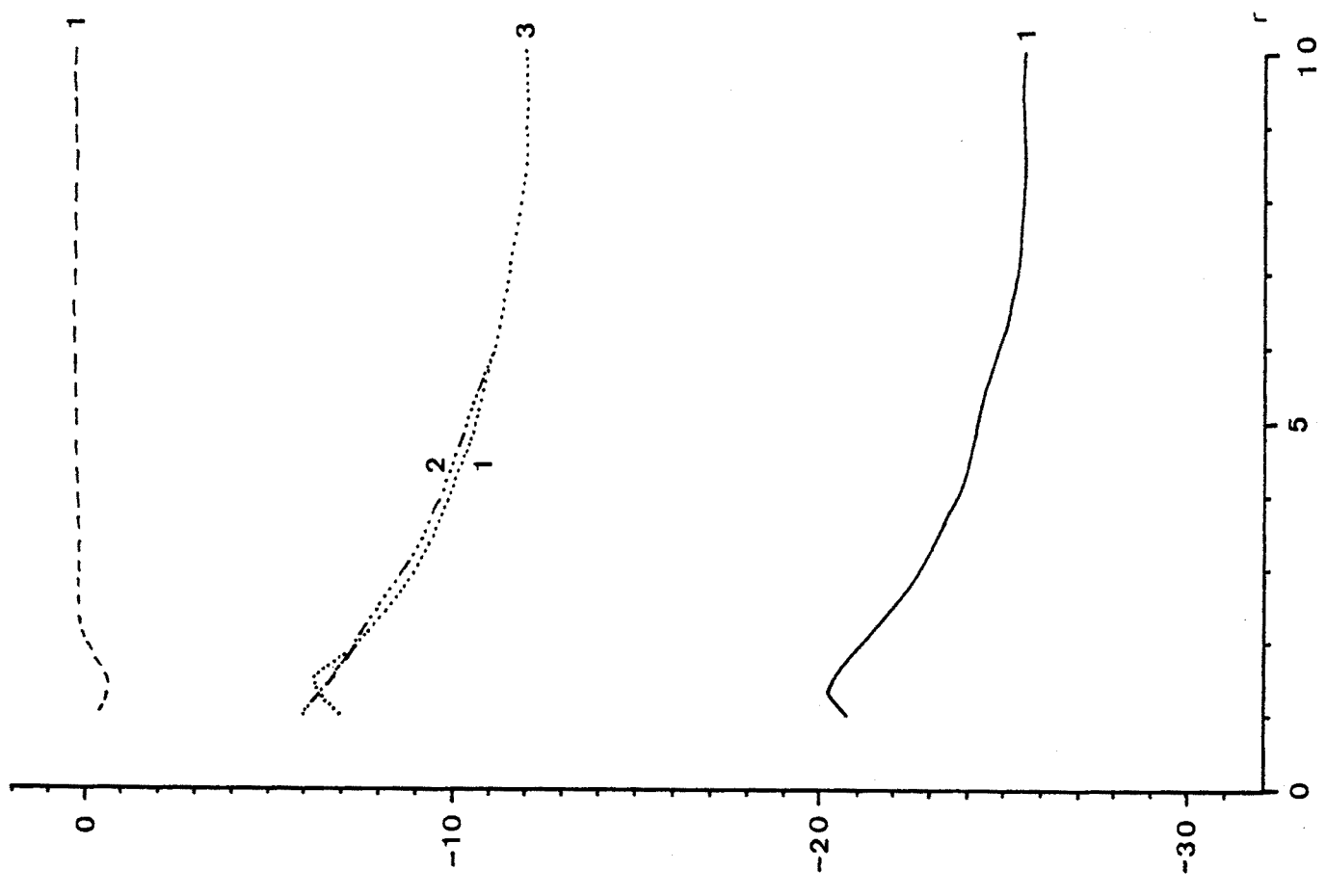
CH<sub>5</sub> S1 COAX. OPT.

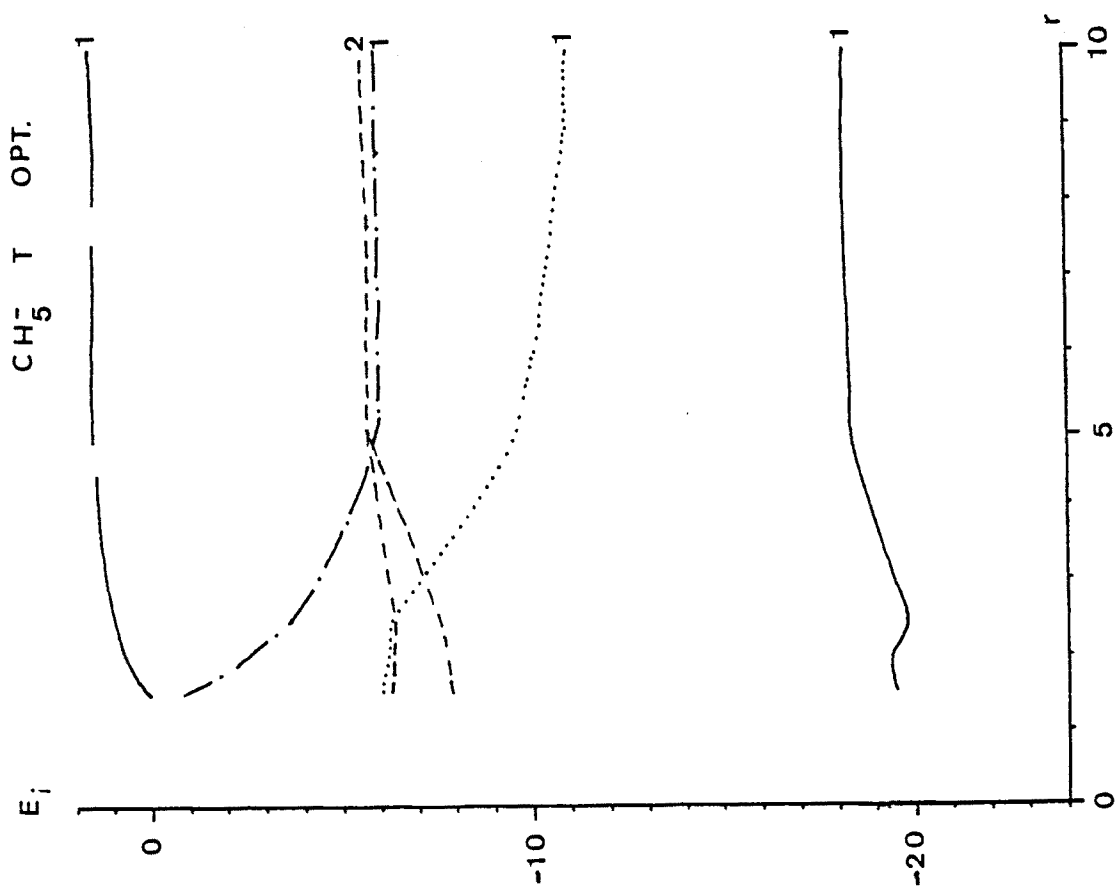
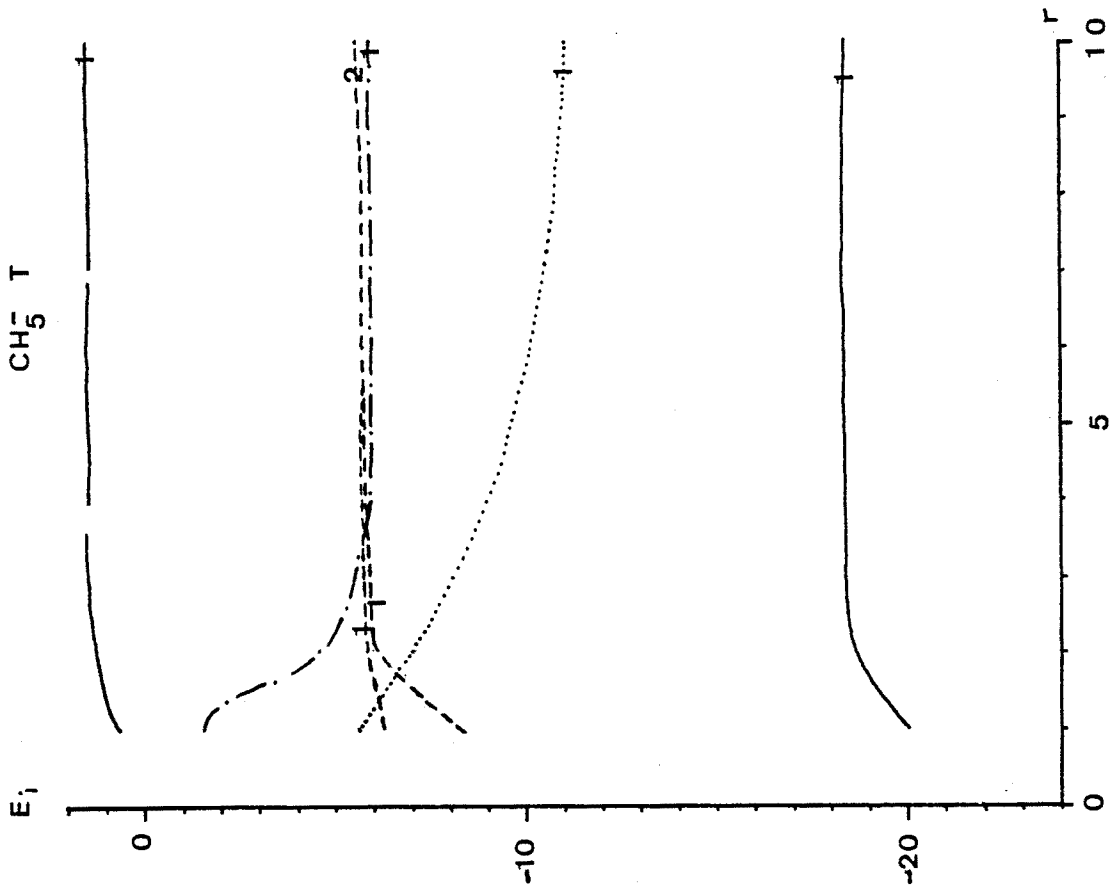
E<sub>i</sub>



CH<sub>5</sub> S1 COAX.

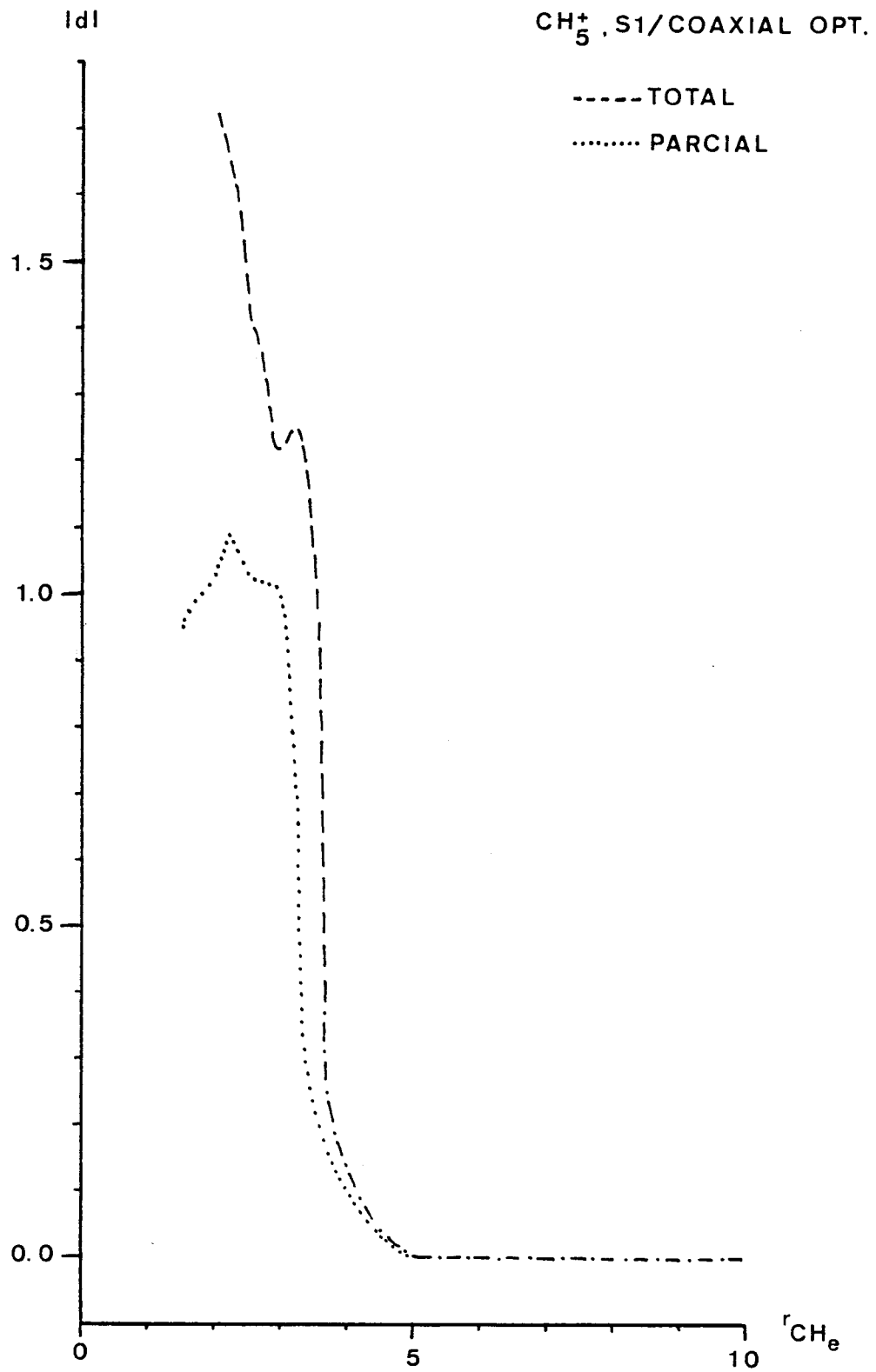
E<sub>i</sub>



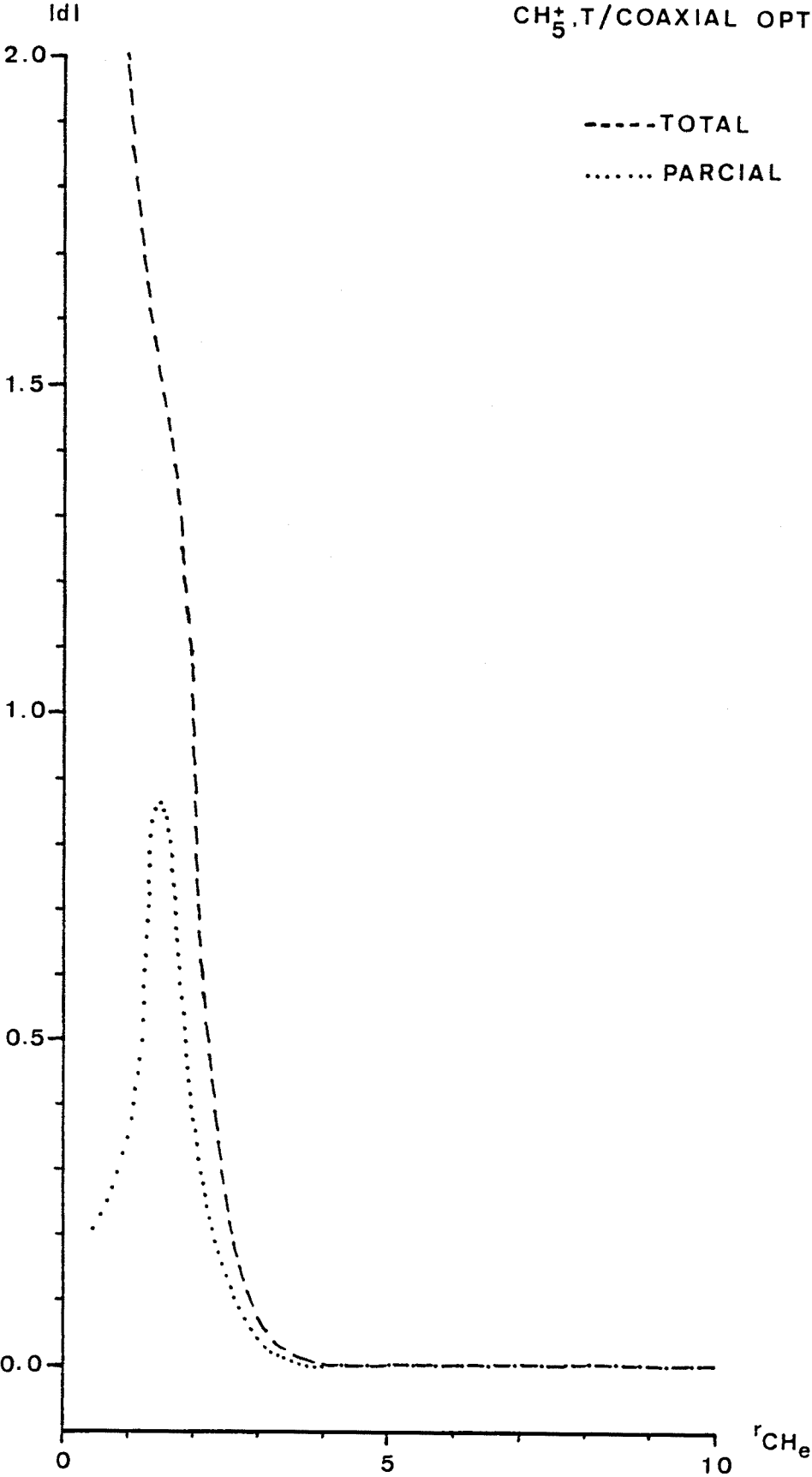


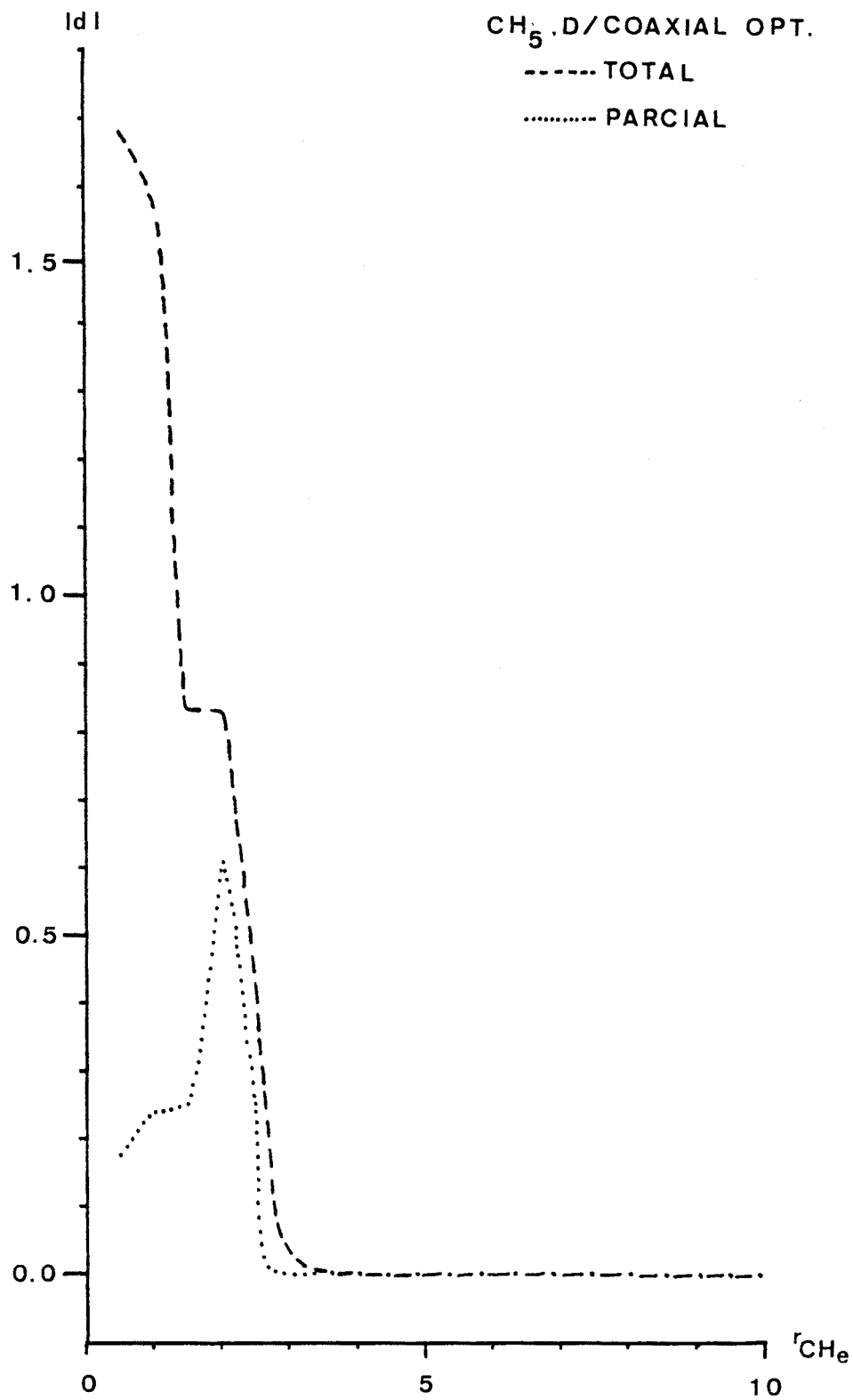


FIGURAS IV.13, IV.14, IV.15, IV.16 y IV.17.- Variación de la energía orbital frente a la distancia a la que se encuentra el átomo entrante, en el modelo coaxial. La energía se expresa en electrón voltio y la distancia en angstroms.

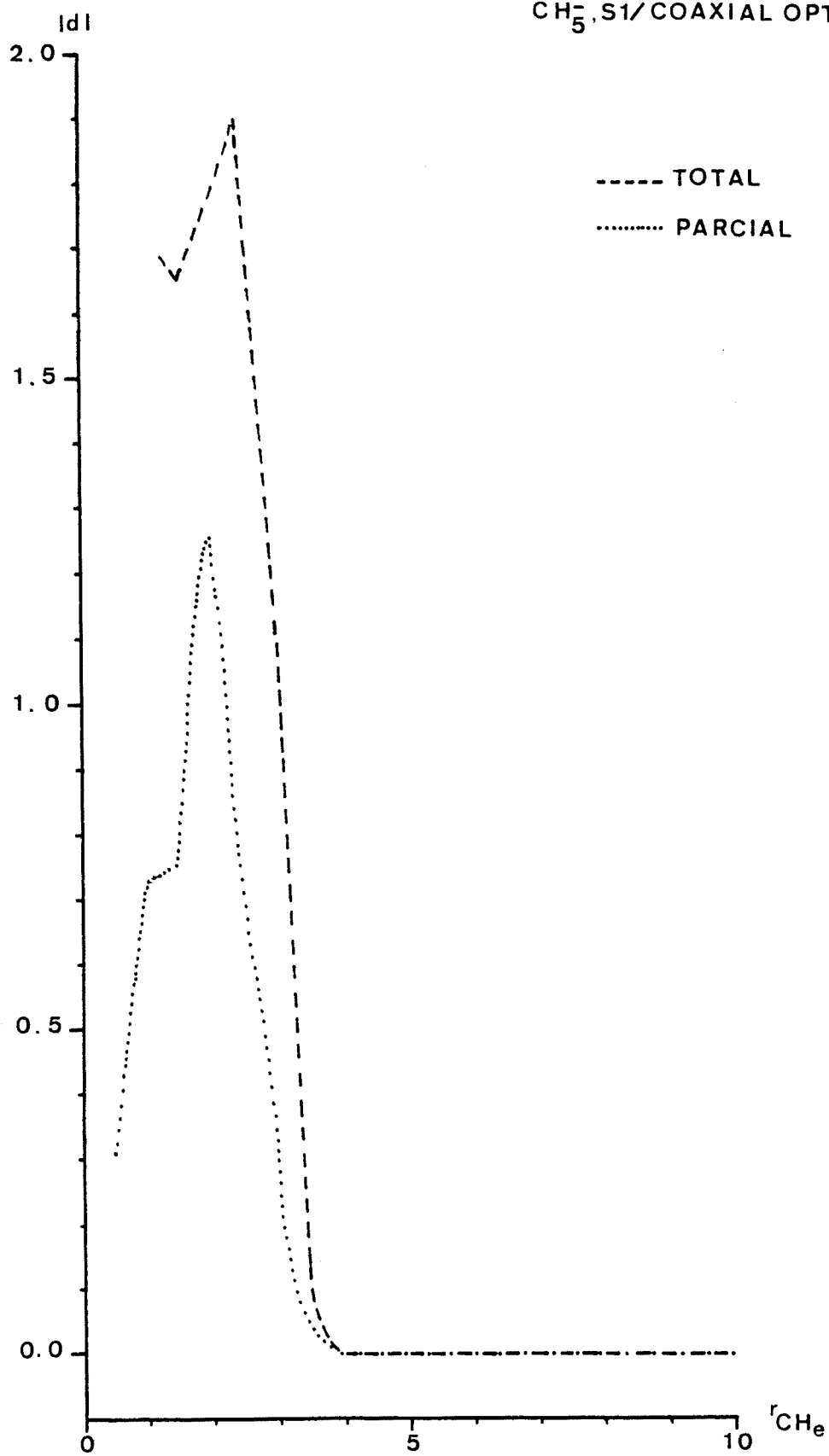


CH<sub>5</sub><sup>+</sup>.T/COAXIAL OPT.

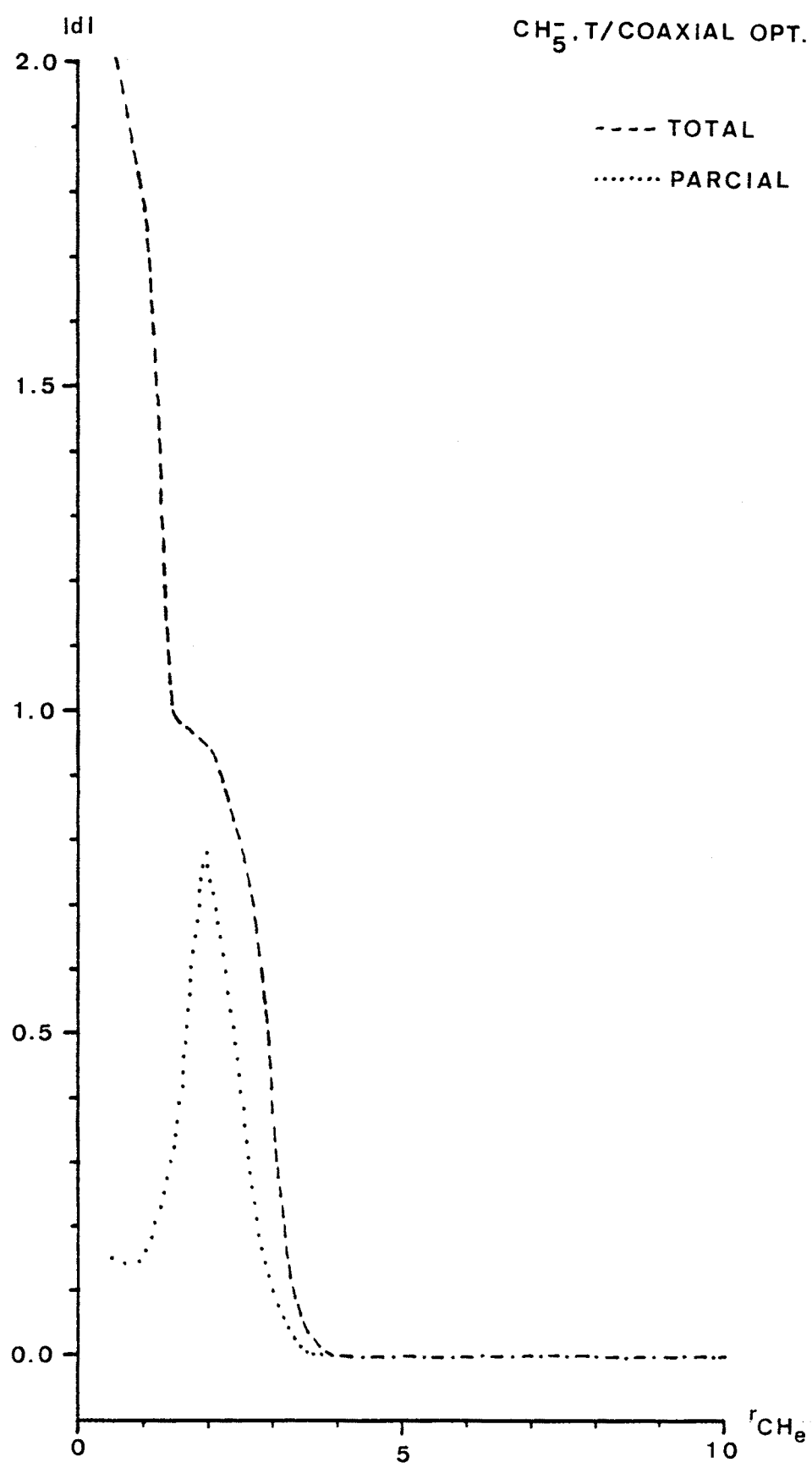




CH<sub>5</sub><sup>-</sup>, S1/COAXIAL OPT.



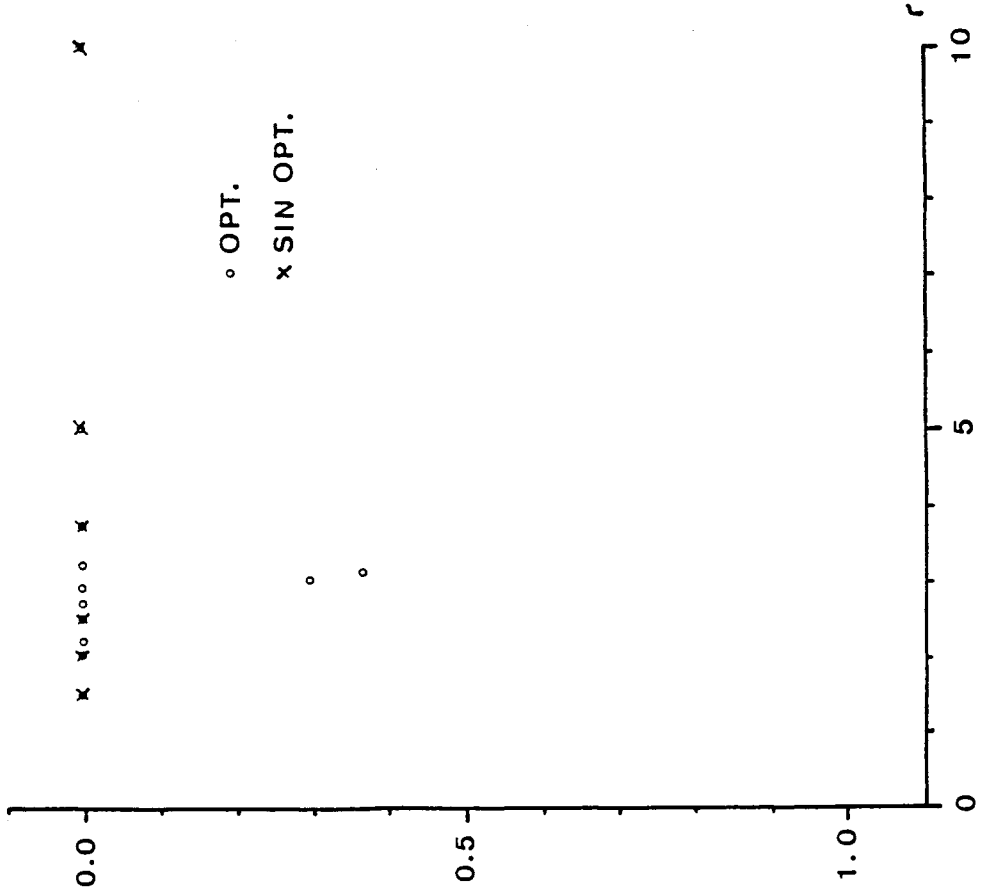
CH<sub>5</sub><sup>-</sup>.T/COAXIAL OPT.



FIGURAS IV.18, IV.19, IV.20, IV.21 y IV.22.- Variación de la suma de los valores absolutos de los elementos asociados al átomo entrante en la matriz de densidad, frente a la distancia, para la aproximación coaxial. Se ha representado la componente total de la suma de los elementos no diagonales y, al mismo tiempo, la debida a los átomos de hidrógeno sóloamente. La distancia se expresa en angstroms y la densidad en unidades atómicas.

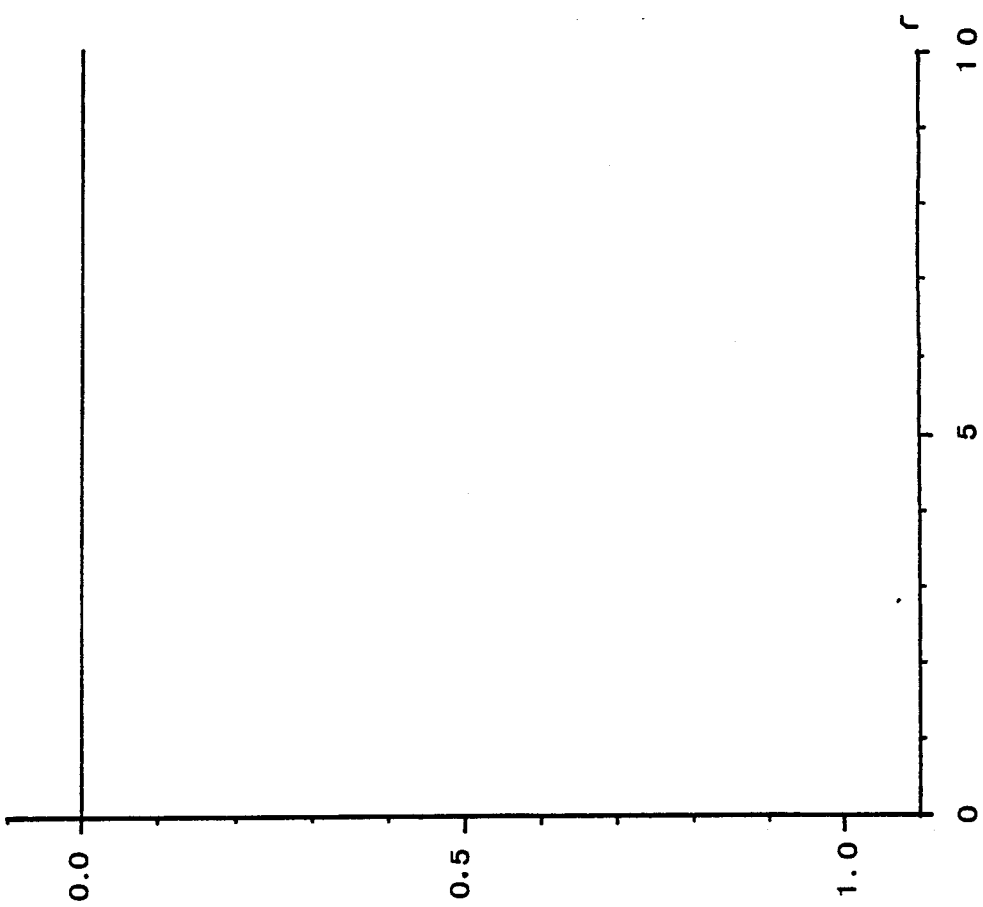
S(S+1)

CH<sub>5</sub> S1

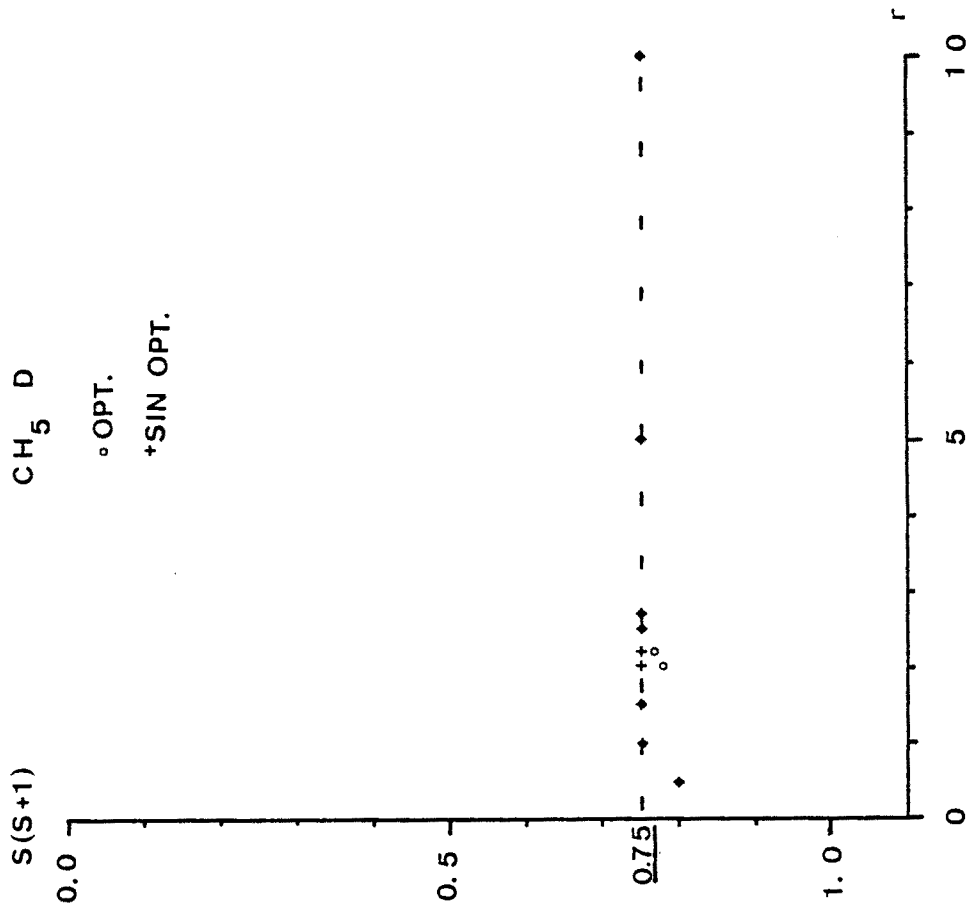


S(S+1)

CH<sub>5</sub> S1 AMBOS

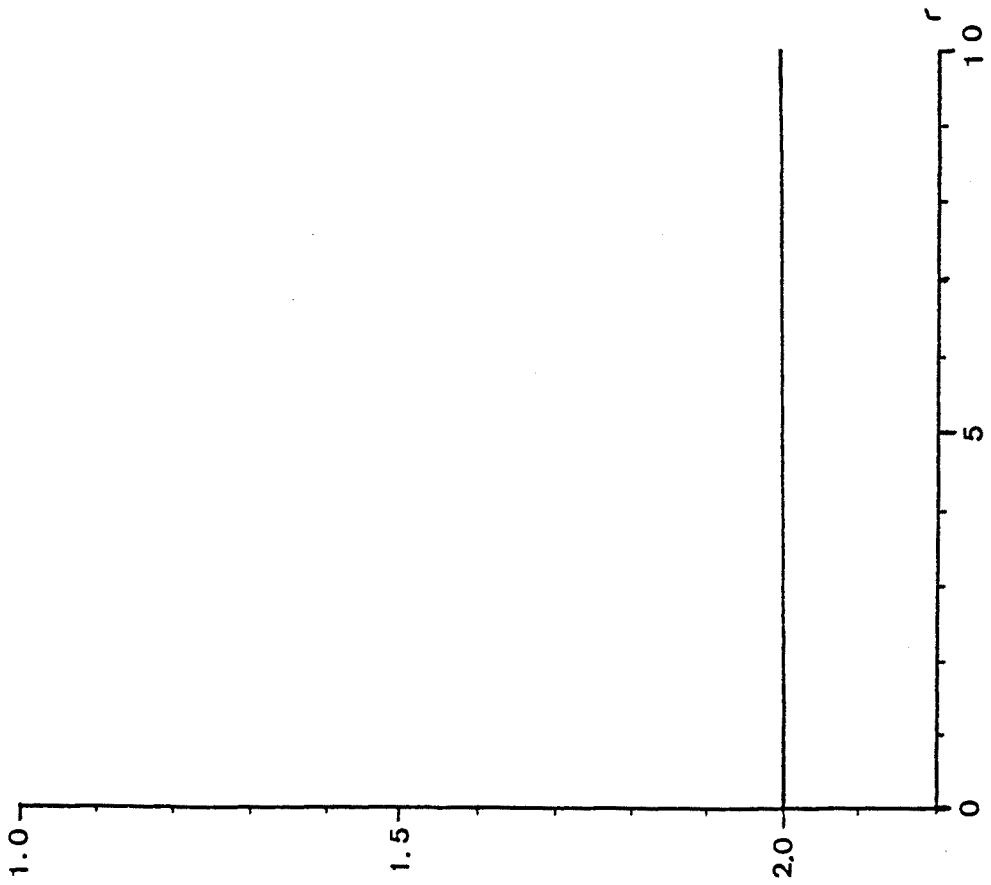






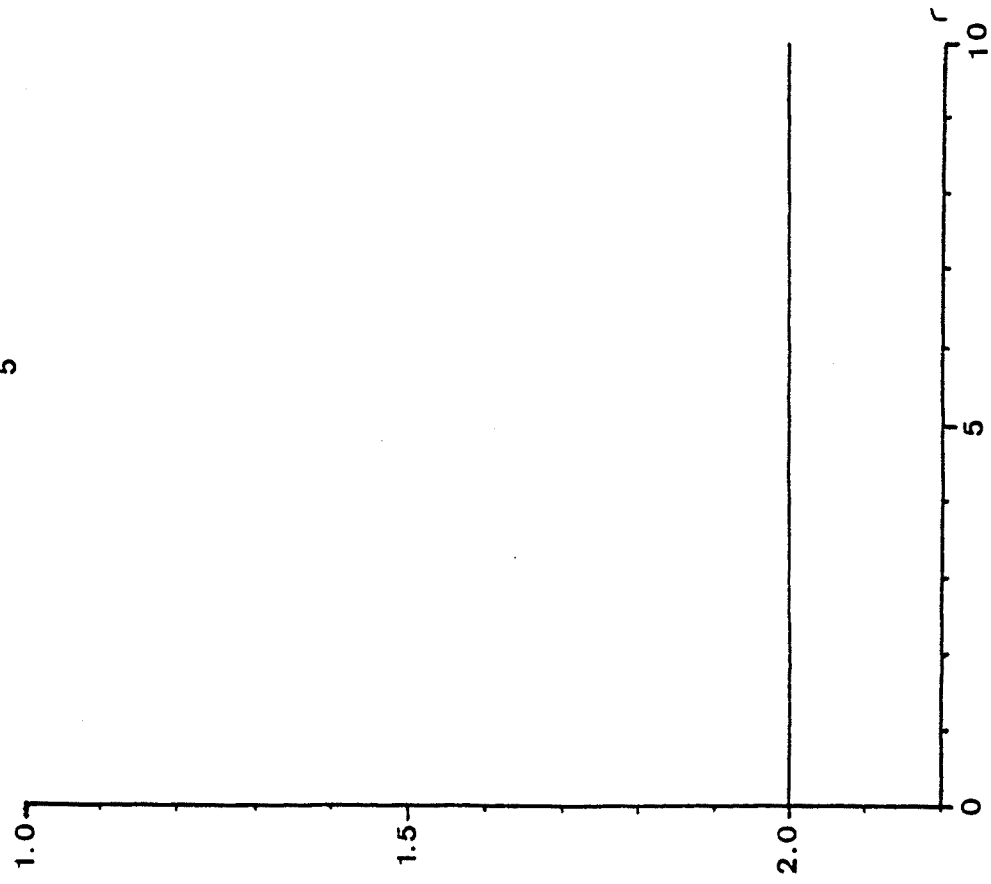
CH<sub>5</sub><sup>+</sup> T AMBOS

S(S+1)

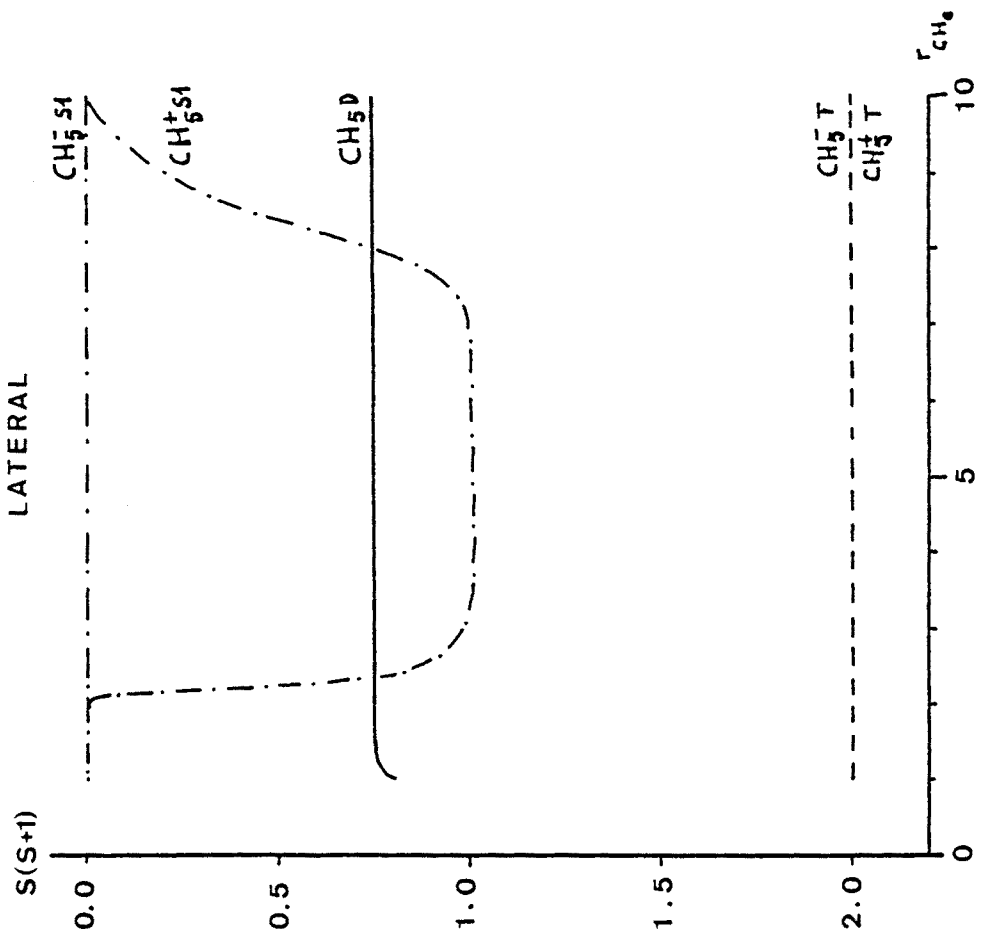
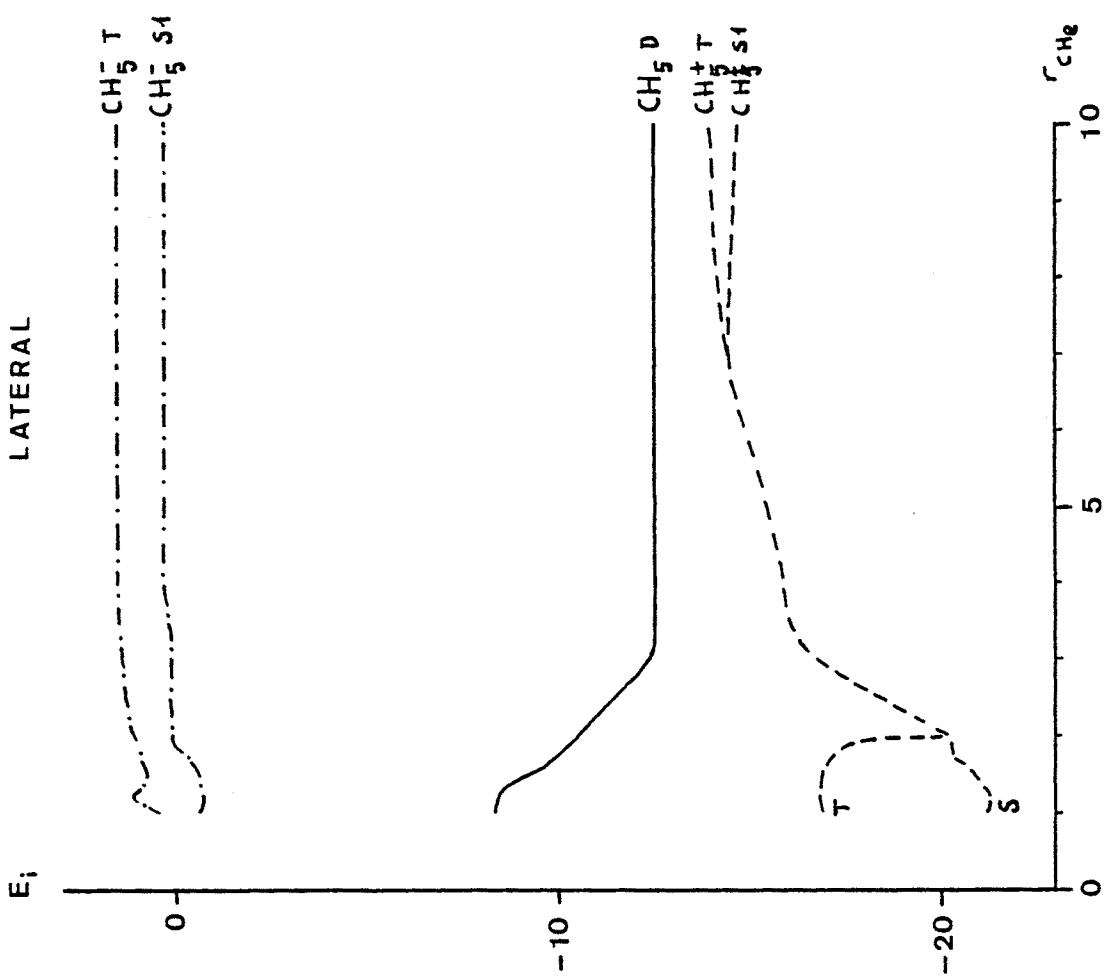


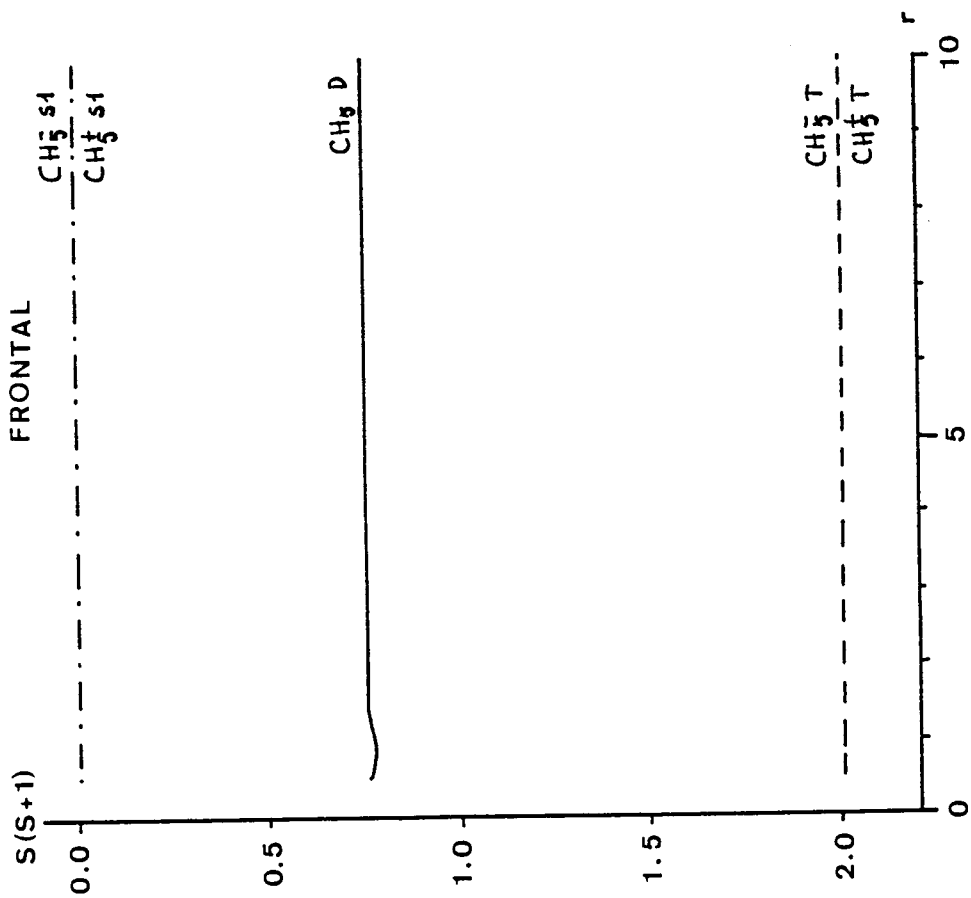
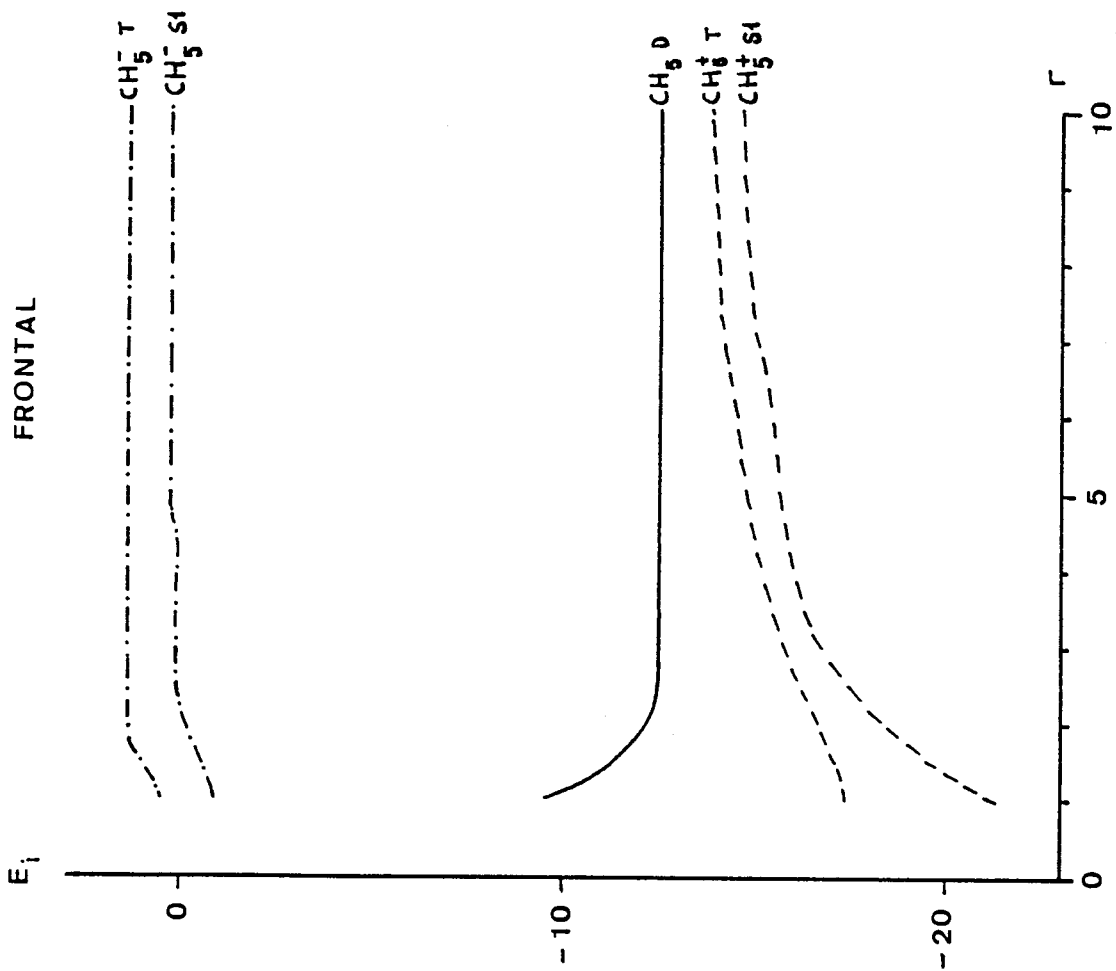
CH<sub>5</sub><sup>-</sup> T AMBOS

S(S+1)

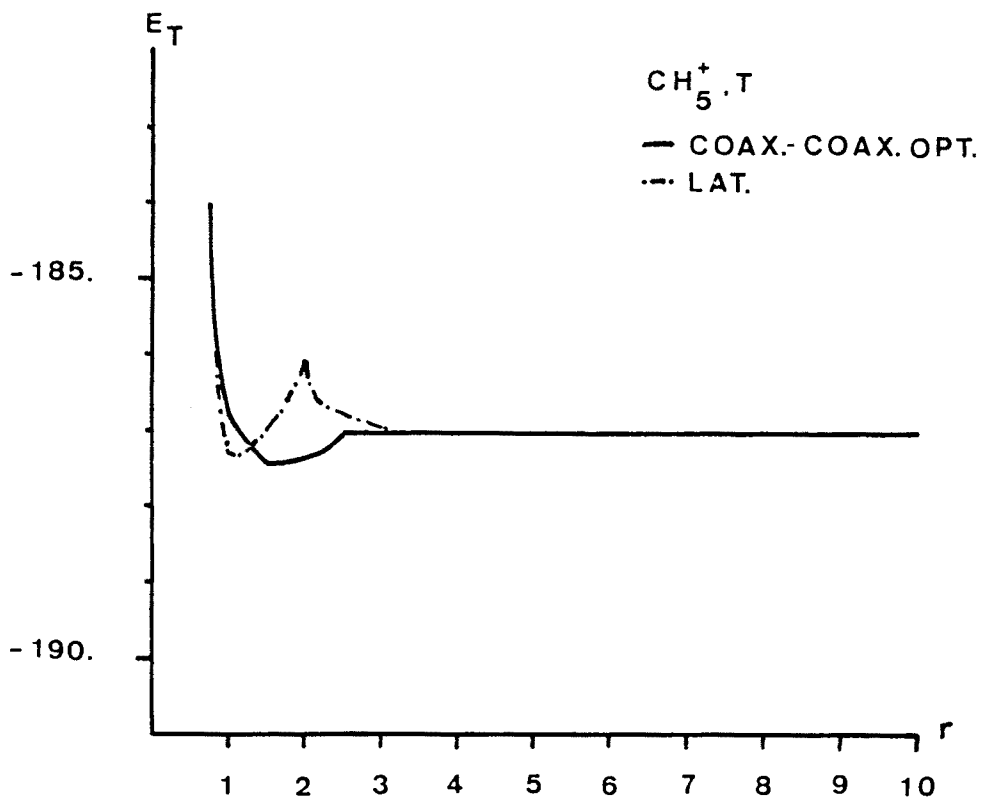
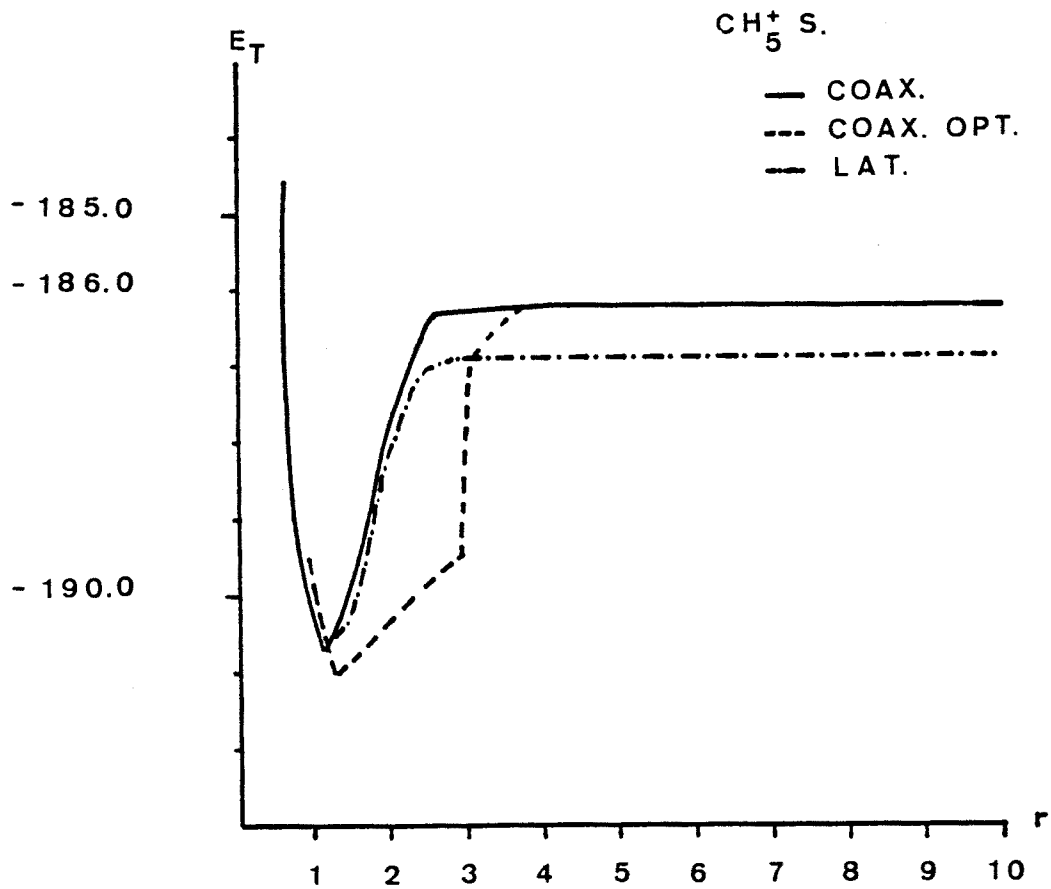


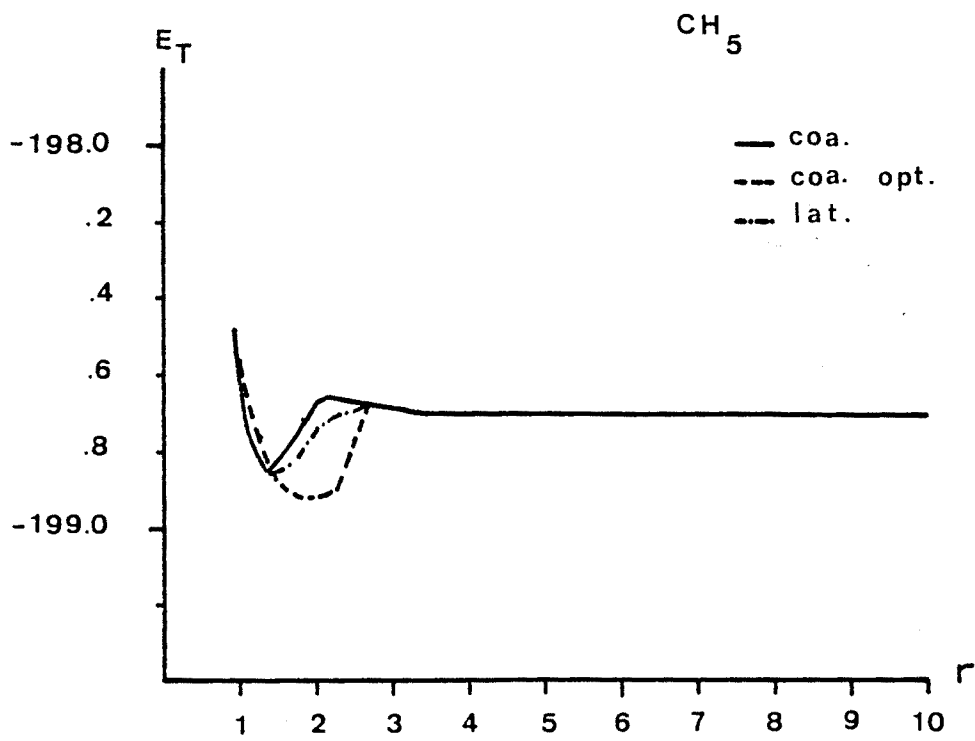
FIGURAS IV.23, IV.24 y IV.25.- Representación del valor esperado del operador  $\hat{S}^2$  en función de la distancia. Las unidades del valor esperado son  $\hbar^2$ , siendo  $\hbar$  la constante de Planck dividida por  $2\pi$ . La distancia se expresa en angstroms. Sólo se considera el modelo coaxial.



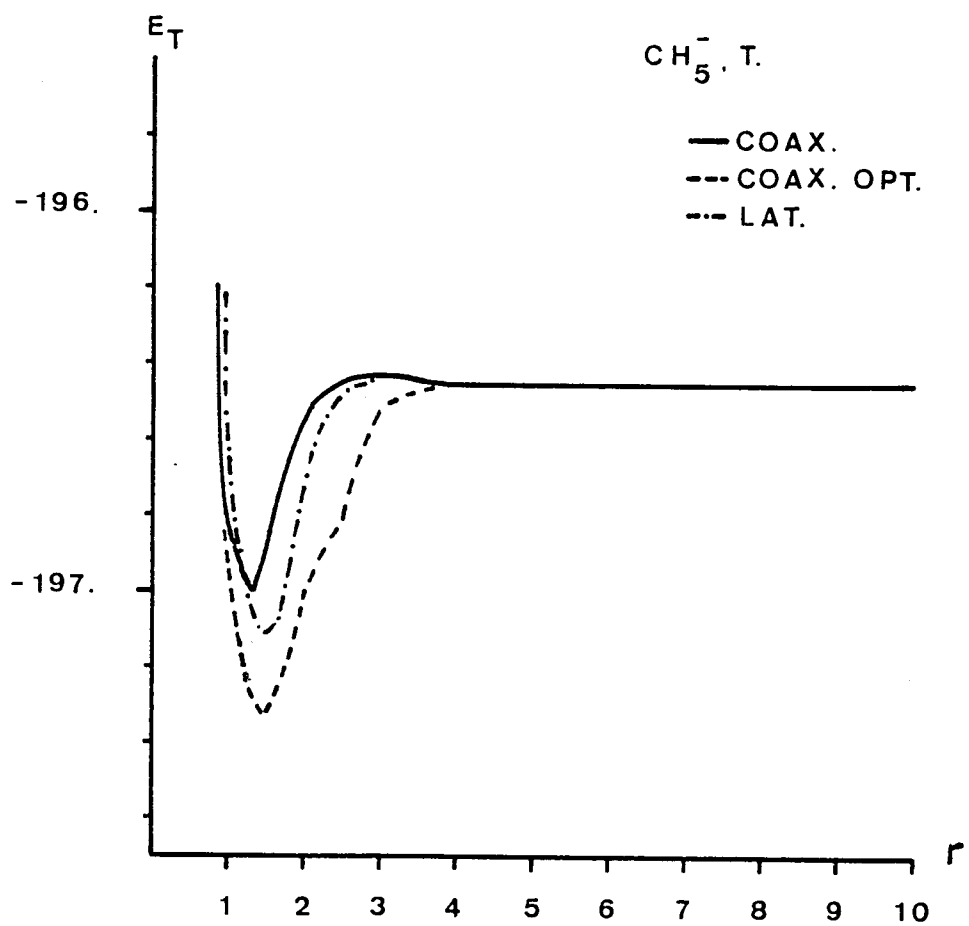
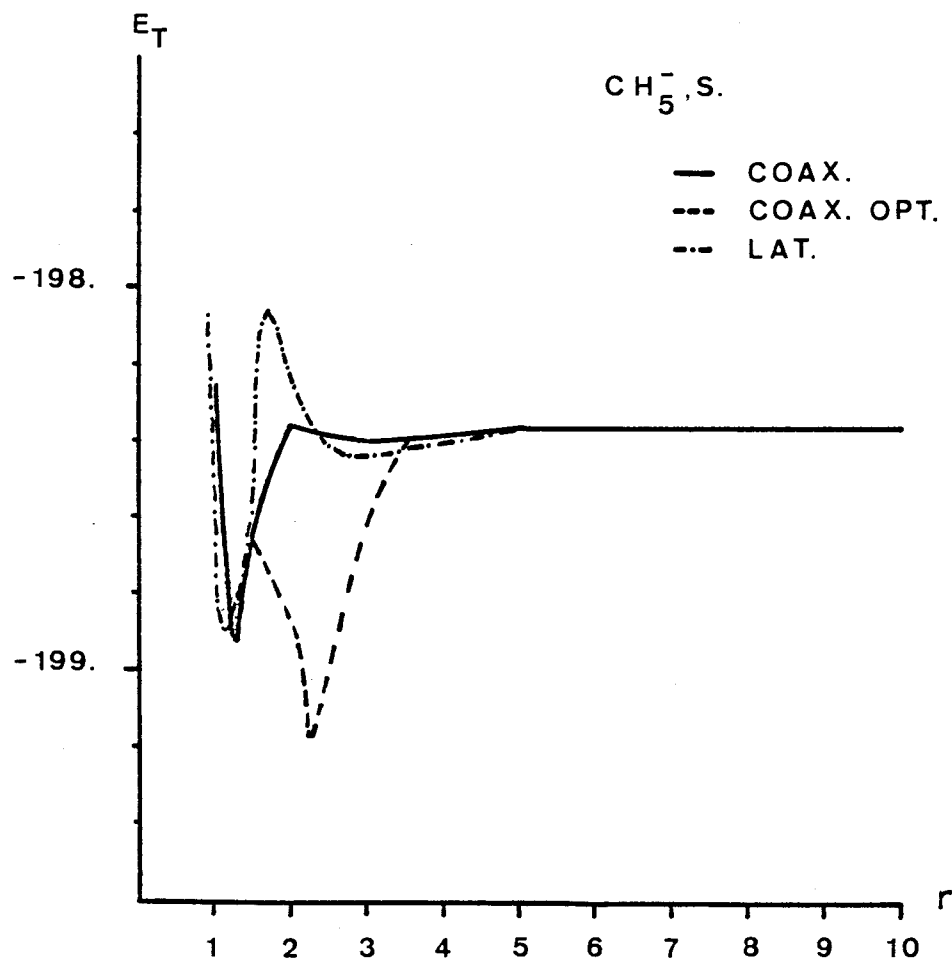


FIGURAS IV.26 y IV.27.- Variación de las energías orbitales y del valor esperado del operador  $\hat{S}^2$ , en función de la distancia a la que se encuentra el átomo entrante, para la aproximación lateral y frontal. Los valores de la energía se dan en electrón voltio, los de la distancia en angstroms y los del valor esperado de  $\hat{S}^2$  en múltiplos de  $\chi^2$ .









FIGURAS IV.28, IV.29 y IV.30.- Representación comparativa de la energía total en función de la distancia, para las diferentes aproximaciones. No se representa la aproximación frontal por estar la escala de distancias a diferente origen.

sentan los coeficientes, pero en su lugar, se hace con la carga localizada sobre la especie entrante en los diferentes modelos, Figuras IV.9 a IV.12, en función de la distancia a la que se encuentra la especie entrante. Además, sólo para el modelo coaxial, se representa la variación de las energías orbitales, y de la suma de los valores absolutos de los elementos no diagonales de la matriz de densidad asociados al átomo entrante, en función de la distancia, todo ello en las Figuras IV.13 a IV.17, y IV.18 a IV.22, respectivamente.

El valor esperado del operador  $\hat{S}^2$  durante la aproximación coaxial, se representa en las Figuras IV.23, IV.24 y IV.25, mientras que en las IV.26 y IV.27, se hace lo propio para los modelos lateral y frontal, incluyéndose, además, la variación de las energías orbitales con la distancia, ambas variables expresadas en las unidades usuales en todas las gráficas de este apartado.

De la observación de las anteriores gráficas, se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- a) Todas las curvas de potencial estudiadas presentan mínimo. La forma de las mismas y la posición de dicho mínimo, varían según el modelo de aproximación estudiado. En las Figuras IV.28, IV.29 y IV.30, se exponen las curvas de potencial para el modelo coaxial, coaxial optimizado y lateral a la misma escala.
- b) No se representan los valores de la aproximación lateral optimizada, por coincidir con los de la lateral sin optimizar.
- c) De la curva de energía potencial de la molécula de  $\text{CH}_5$ , es posible explicar el comportamiento visto anteriormente al estudiar la optimización total de la citada molécula. El mínimo para la conformación  $D_{3h}$

es muy poco profundo, con lo que pequeñas distorsiones darán lugar a que el programa salga de esa zona. Esto no sucede para la simetría  $C_{2v}(I)$  dado que hay una barrera que lo impide. Sin embargo, para el caso  $D_{3h}$ , si partimos de un punto dentro de la zona del mínimo, el programa no es capaz de remontar hacia zonas energéticas más desfavorables.

- d) Sólo el modelo coaxial optimizado y frontal optimizado conducen a los mínimos calculados previamente como absolutos. Los demás modelos no conducen a mínimos de la simetría de los vistos como absolutos. El único mínimo de simetría  $D_{3h}$ , pertenece al modelo coaxial.
- e) Los modelos energéticamente más estables de acuerdo con las curvas de energía, son el frontal optimizado y coaxial optimizado. En cualquiera de ambos casos, se llegan a mínimos que están en contra del modelo de inversión de Walden para la reacción de sustitución.
- f) El orden de estabilidad en las proximidades del mínimo es  $CH_5^- < CH_5 < CH_5^+$ . A distancias un poco mayores, se produce un cruce entre el  $CH_5^-$  y  $CH_5$ , de forma que la última pasa a ser la más estable. Esto explicaría la no existencia experimental de la molécula de  $CH_5^-$ , dado que el cruce se produce en las proximidades del mínimo con lo cual sería alcanzable si se tuviese en cuenta la energía vibracional, y, en todo caso, la diferencia energética entre las dos moléculas en el mínimo es sólo de 1 electrón voltio.
- g) A largas distancias, la interacción entre la especie entrante y la molécula de metano es tan débil que se puede despreciar, como lo indica el hecho de que los

NO se tengan que clasificar los del metano según las representaciones de simetría del grupo  $T_d$  y los de la especie entrante por las de la esfera, en lugar de serlo ambos por los del grupo de simetría de la agrupación global.

- h) A más cortas distancias, del orden de los siete angstroms, aparece una interacción de tipo electrostático en el caso de que una de las dos especies esté cargada, puesta de manifiesto por la distorsión de la nube electrónica, la cual se polariza. Las energías orbitales varían ligeramente, lo mismo que los coeficientes, pero no así la energía total. Los elementos no diagonales de la matriz de densidad indican que no se ha formado ningún nuevo enlace.
- i) A distancias más cortas, del orden de los cinco angstroms en el caso de las especies cargadas y de tres para las no cargadas, se produce una distorsión mucho más acusada de la nube electrónica, con variación brusca de las energías orbitales y de los elementos no diagonales de la matriz de densidad, es decir, con la formación de nuevos enlaces. Podría decirse que tenemos una interacción de formación de enlace.

Esto es todo lo que se refiere a conclusiones generales que se pueden extraer de las figuras. Sin embargo, antes de completar la discusión de los resultados, sería conveniente resaltar algunos hechos encontrados durante el cálculo.

En primer lugar, de la observación de las gráficas que relacionan el valor esperado del operador  $\hat{S}^2$  con la distancia, se aprecia la existencia de dos casos en los que el comportamiento es anómalo. Estudiados con detalle, se ve que dicha anomalía no es únicamente en dicho valor esperado sino que también se manifiesta en otras variables, como se

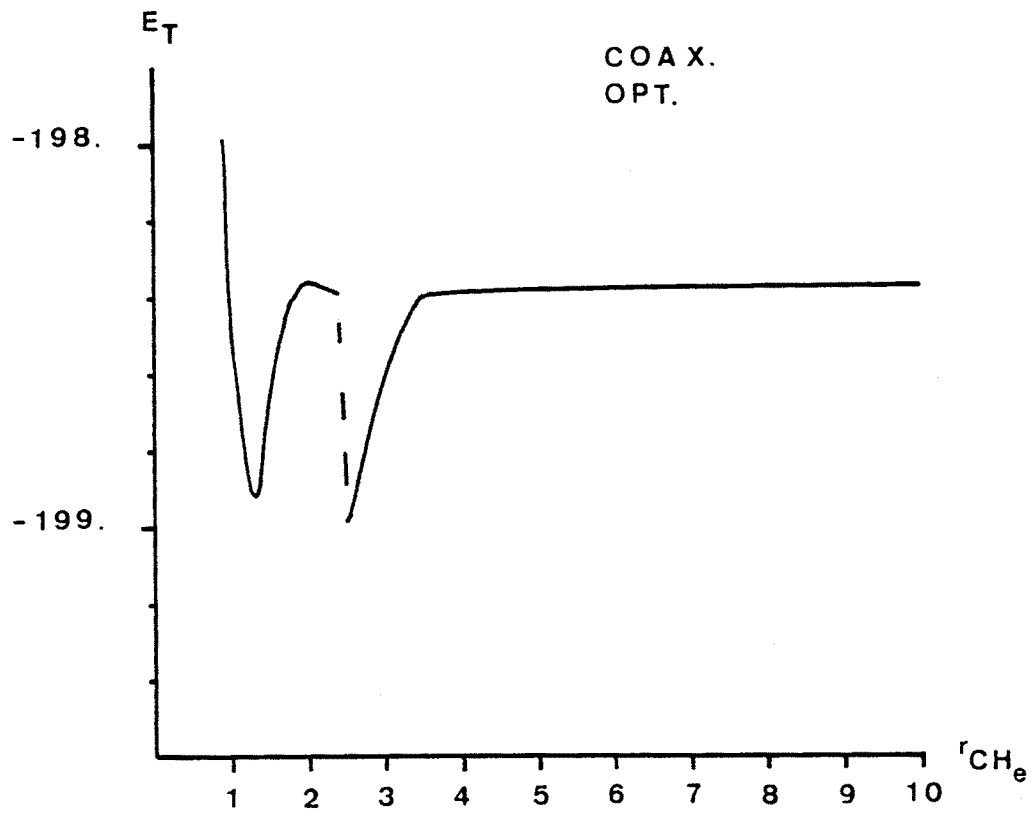


FIGURA IV.31.- Representación de la variación de la energía total frente a la distancia de aproximación en el caso de la entrada coaxial optimizada de la molécula de  $\text{CH}_5^-$  en su estado fundamental. (Ver texto).

CARGA  $\text{CH}_5^-$  SINGLETE  
(METANO FIJO)

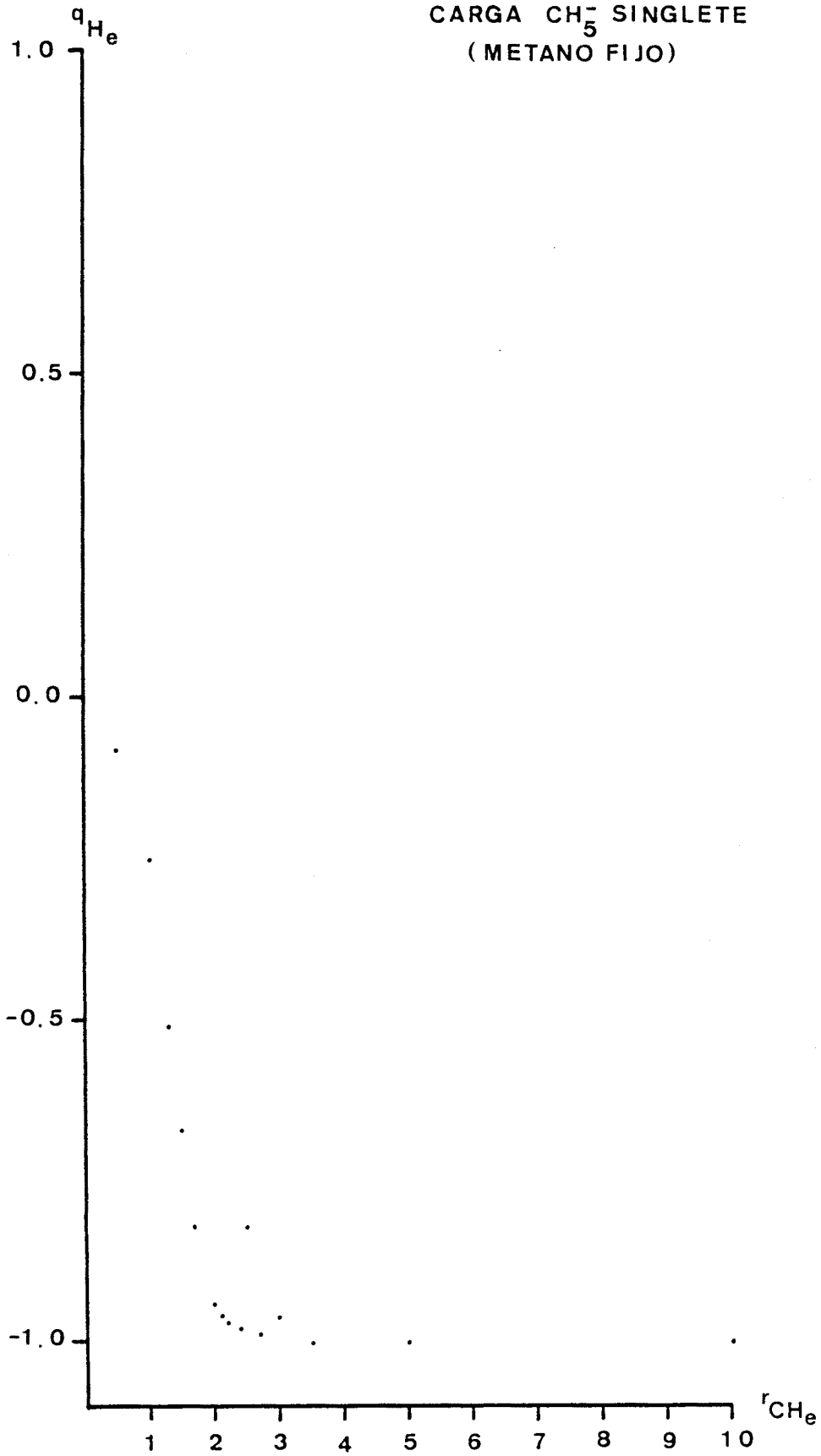




FIGURA IV.32.- Representación de la variación de la carga localizada sobre el átomo entrante, en función de la distancia de aproximación, para la molécula de  $\text{CH}_5^-$ , estado fundamental singlete, en el modelo de aproximación coaxial optimizado. Ver texto para más detalles. Los valores se representan en unidades atómicas para las cargas localizadas y angstroms para las distancias.

indica seguidamente.

En el primer caso, la molécula estudiada es la de  $\text{CH}_5^+$  en el estado fundamental singlete. A una distancia de 3.0 angstroms, el cálculo de la energía optimizada para el punto según el método indicado antes, lleva a un punto de energía superior a la calculada para el que dista 3.1 angstroms. Al mismo tiempo, si se compara con el que dista 2.9, se aprecia una discontinuidad en la energía total. Dado que dicha discontinuidad podía deberse a un cruce entre dos estados electrónicos en dicho punto, se repitió el cálculo en el primero de los puntos pero partiendo de la geometría optimizada del que dista 2.9. De esta forma, se llegó a una nueva geometría optimizada cuya energía asociada es menor que la calculada por el primer método. Sin embargo, el valor esperado del operador  $\hat{S}^2$  presenta una discontinuidad en esa zona para el modelo coaxial optimizado, mientras que con el primero de los casos, esa discontinuidad no se producía.

En el segundo de los casos, el problema surge para la misma molécula en el estado fundamental en el modelo lateral. En este caso, nos encontramos con una fuerte contaminación del valor de  $S(S+1)$ , apreciándose además que el estado estudiado se compone de los subsistemas  $\text{CH}_4^+$  y H, al contrario que el resto de los casos, en los que la carga se sitúa sobre la especie entrante. Tanto en este caso como en el descrito con anterioridad, se necesita un estudio con métodos más elaborados para discernir el motivo de dichos comportamientos.

Existe un último caso, modelo coaxial optimizado de la molécula de  $\text{CH}_5^-$  en su estado fundamental singlete, en el que se produce una discontinuidad en la energía total solamente, tal como queda reflejado en la Figura IV.31, también puesta de manifiesto en el estudio de las cargas localizadas sobre el átomo entrante, Figura IV.32. En este caso,

MOLECULA	MODELO COAXIAL	MODELO COAXIAL OPTIM.	MODELO LATERAL	MODELO FRONTAL
$\text{CH}_5^-$ SINGLETE FUNDAMENTAL	$\text{CH}_4 + \text{H}^-$ (-198.373)	$\text{CH}_4 + \text{H}^-$ (-198.373)	$\text{CH}_4 + \text{H}^-$ (-198.373)	$\text{CH}_4 + \text{H}^-$ (-198.373)
$\text{CH}_5^-$ TRIPLETE EXCITADO	$\text{CH}_4^- + \text{H}$ (-196.458)	$\text{CH}_4^- + \text{H}$ (-196.458)	$\text{CH}_4^- + \text{H}$ (-196.458)	$\text{CH}_4^- + \text{H}$ (-196.458)
$\text{CH}_5$ DOBLETE FUNDAMENTAL	$\text{CH}_4 + \text{H}$ (-198.715)	$\text{CH}_4 + \text{H}$ (-198.715)	$\text{CH}_4 + \text{H}$ (-198.715)	$\text{CH}_4 + \text{H}$ (-198.715)
$\text{CH}_5^+$ SINGLETE FUNDAMENTAL	$\text{CH}_4 + \text{H}^+$ (-186.211)	$\text{CH}_4 + \text{H}^+$ (-186.211)	$\text{CH}_4^+ + \text{H}$ (-186.821)	$\text{CH}_4 + \text{H}^+$ (-186.211)
$\text{CH}_5^+$ TRIPLETE EXCITADO	$\text{CH}_4^+ + \text{H}$ (-187.039)	$\text{CH}_4^+ + \text{H}$ (-187.039)	$\text{CH}_4^+ + \text{H}$ (-186.821)	$\text{CH}_4^+ + \text{H}$ (-187.039)

TABLA IV.28.- Especies en las que se disocian las diferentes moléculas según el método MINDO/3 DODS, junto con sus energías totales expresadas en electrón voltio.

MOLECULA	DOBLETE FUNDAMENTAL	SINGLETE FUNDAMENTAL	PRIMER TRIPLETE EXCITADO
$\text{CH}_4^-$	-183.950		
$\text{CH}_4$		-186.210	-181.902
$\text{CH}_4^+$	-174.534		
$\text{CH}_3^-$		-168.593	-167.537
$\text{CH}_3$	-169.397		
$\text{CH}_3^+$		-159.887	-157.606
$\text{H}_2^-$	-26.704		
$\text{H}_2$		-29.523	inestable
$\text{H}^-$		-12.163	inestable
$\text{H}$	-12.505		
$\text{H}^+$		0.000	

TABLA IV.29.- Energía total optimizada, de las moléculas reseñadas, calculada según el método MINDO/3 DODS. El valor se expresa en electrón voltio. Cuando no se encuentra mínimo o el estado es inestable frente a otro, se ha indicado el hecho por la palabra inestable. Los espacios en blanco corresponden a estados inexistentes.

PROCESO	$E_f - E_i$ (Kcal/mol)
$\text{CH}_5^+ (\text{S}) \rightarrow \text{H}^+ + \text{CH}_4 (\text{S})$	114.9
$\text{CH}_5^+ (\text{S}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{S}) + \text{CH}_3^+ (\text{S})$	41.1
$\text{CH}_5 (\text{D}) \rightarrow \text{H} (\text{D}) + \text{CH}_4 (\text{S})$	3.2
$\text{CH}_5 (\text{D}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{S}) + \text{CH}_3 (\text{D})$	-1.5
$\text{CH}_5^- (\text{S}) \rightarrow \text{H}^- (\text{S}) + \text{CH}_4 (\text{S})$	19.1
$\text{CH}_5^- (\text{S}) \rightarrow \text{H}_2 (\text{S}) + \text{CH}_3^- (\text{S})$	25.0

TABLA IV.30.- Estabilidad frente a la disociación del estado fundamental de estas moléculas. Entre paréntesis, se ha indicado el estado de cada una (S= singlete, D= doblete). El incremento de energía se calcula como diferencia entre la energía de los productos de disociación y la energía de las moléculas en sus mínimos absolutos, y en el mínimo para la conformación  $C_{3v}$  (II) en el caso de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ . Todos los datos usados, salvo este último, son DODS.

PROCESO	$E_f - E_i$ (Kcal/mol)
$CH_5^+ (T) \rightarrow H^+ + CH_4 (T)$	130.8
$CH_5^+ (T) \rightarrow H_2 (S) + CH_3^+ (T)$	10.2
$CH_5^+ (T) \rightarrow H_2 (T) + CH_3^+ (S)$	
$CH_5^- (T) \rightarrow H^- (S) + CH_4 (T)$	75.8
$CH_5^- (T) \rightarrow H^- (T) + CH_4 (T)$	
$CH_5^- (T) \rightarrow H_2 (S) + CH_3^- (T)$	6.8
$CH_5^- (T) \rightarrow H_2 (T) + CH_3^- (S)$	47.4

No existe experimentalmente la molécula de  $H^-(T)$ , y, en todo caso, sus estados son inestables frente a los del átomo de hidrógeno. Por este motivo, no se calcula la energía en los procesos en los que aparece. Lo mismo se ha hecho con la molécula de  $H_2(T)$ , ya que disocia en dos átomos de hidrógeno.

TABLA IV.31.- Estabilidad frente a la disociación del estado triplete de las moléculas referidas. El estado de las moléculas se indica entre paréntesis (S= singlete, T= triplete). El valor de la energía se calcula como diferencia entre los valores de los fragmentos y los de los mínimos absolutos DODS de las moléculas.

sin embargo, la simple observación de la gráfica asociada a esta molécula en la Figura IV.9, nos indica que se ha producido un cruce en una zona de la curva que corresponde a un cambio de la simetría de la molécula de  $C_{3v}(I)$  a  $C_{3v}(II)$ . Partiendo de la geometría optimizada de un punto próximo a dicha zona, se logra superar dicha anomalía fácilmente, lo que se reflejó en la Figura IV.6, donde se indica con puntos el comportamiento anómalo y en trazos el correcto.

### 3.5.3 Estabilidad relativa.

De los estudios seguidos hasta ahora, se puede concluir, con respecto a la estabilidad, que las moléculas de  $CH_5^+$  y  $CH_5^-$  son más estables que sus productos de disociación, mientras que la de  $CH_5$  lo es más que las especies  $CH_4$  y H. Podría suceder que el método MINDO/3-DODS no describiera a largas distancias el sistema y llevara a estados de disociación demasiado inestables, en nuestro caso.

Para comprobar la descripción a largas distancias, se procedió a minimizar la energía de las especies de disociación obtenidas en cada proceso, Tabla IV.28. De la misma, se concluye que, una vez minimizada la energía, Tabla IV.29, la descripción MINDO/3-DODS de la disociación es correcta.

Con los datos de la Tabla IV.29, se ha calculado la estabilidad energética para los procesos de sustitución y abstracción de las tres moléculas, tanto en su estado fundamental, Tabla IV.30, como en el primer triplete excitado, Tabla IV.31. De acuerdo con dichos resultados, se corroboran las impresiones previas para todas las moléculas. Las mismas, se ajustan bien a los expuestos en la Tabla IV.3.e para el caso del  $CH_5^+$ . No sucede lo mismo para las otras dos moléculas, aunque si admitimos que los resultados MINDO/3 tienen una incertidumbre de 6 Kcal/mol, se puede decir que el método no es concluyente con respecto a la estabilidad de la molécula de  $CH_5$ .

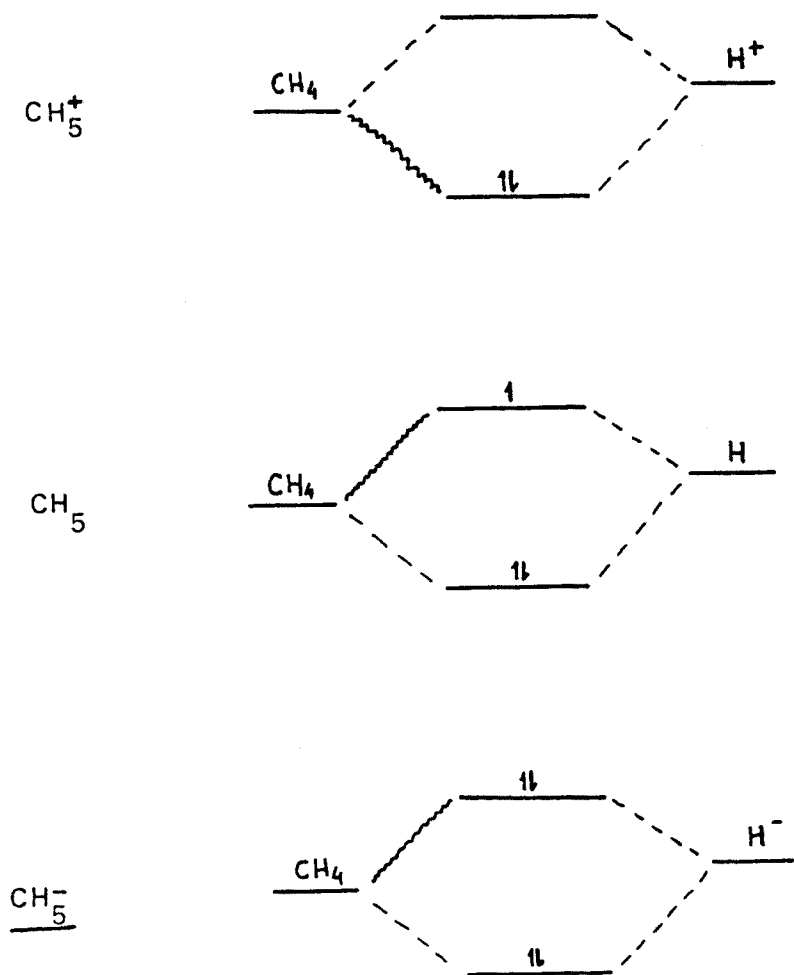


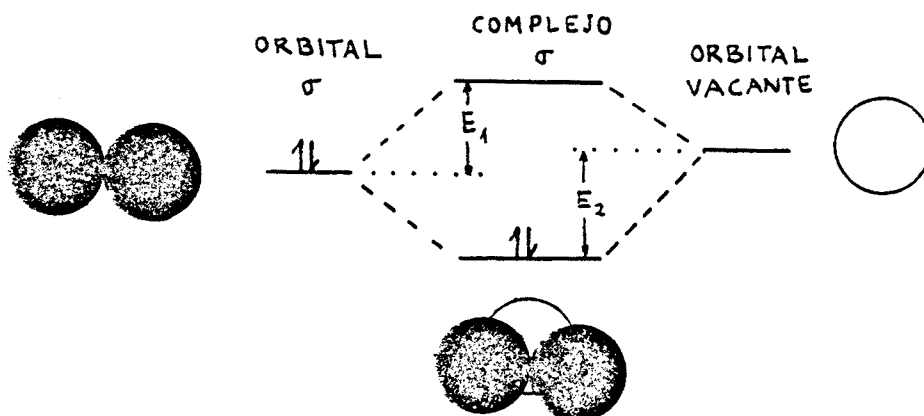
FIGURA IV.33.- Diagramas de interacción orbital para las moléculas estudiadas en el modelo de formación a partir del metano.



Para los estados triplete de estas moléculas, se llega a la conclusión de que todos ellos son estables frente a la disociación.

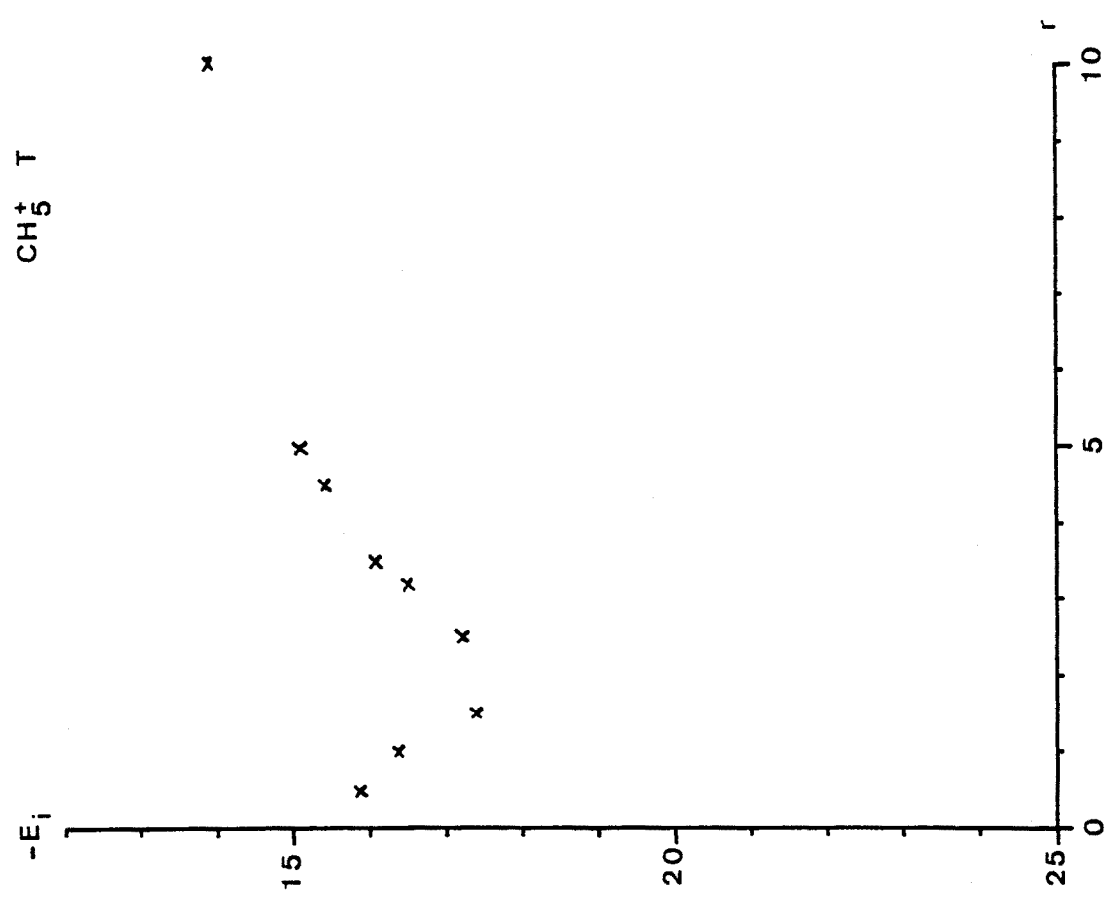
#### 3.5.4 Modelo de comportamiento y comentarios.

Para tratar de dar una explicación cualitativa de los resultados ya vistos, se puede emplear la Teoría de Perturbaciones en Base a los Orbitales Moleculares /104/. Según dicha teoría, se puede simbolizar el enlace mediante diagramas de interacción orbital, entendiéndose por tal a unos diagramas que representan la variación de la energía del último MO ocupado con la formación del enlace, para los subsistemas que integran la molécula. En el caso que nos ocupa, se está, de acuerdo con la teoría, ante la formación de un complejo sigma entre un orbital sigma lleno de una especie, con uno vacante de la otra. El diagrama es del tipo

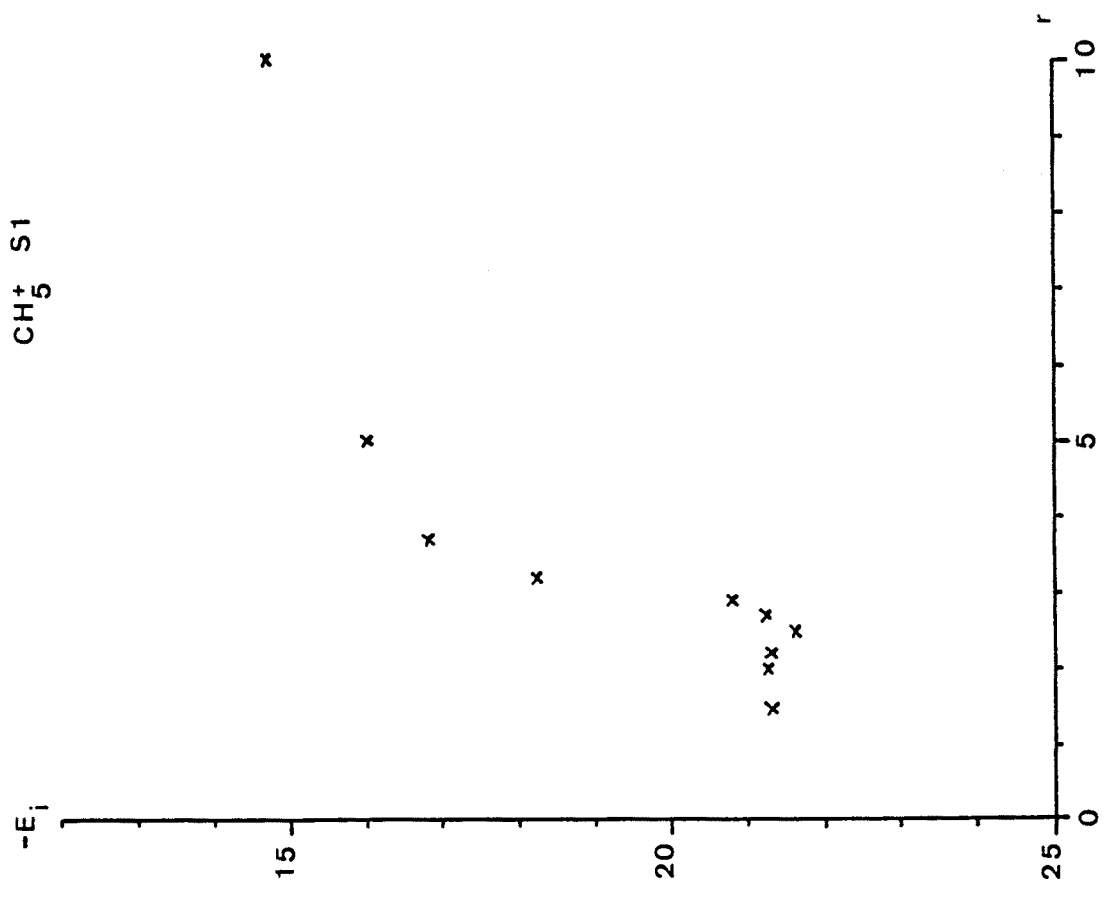


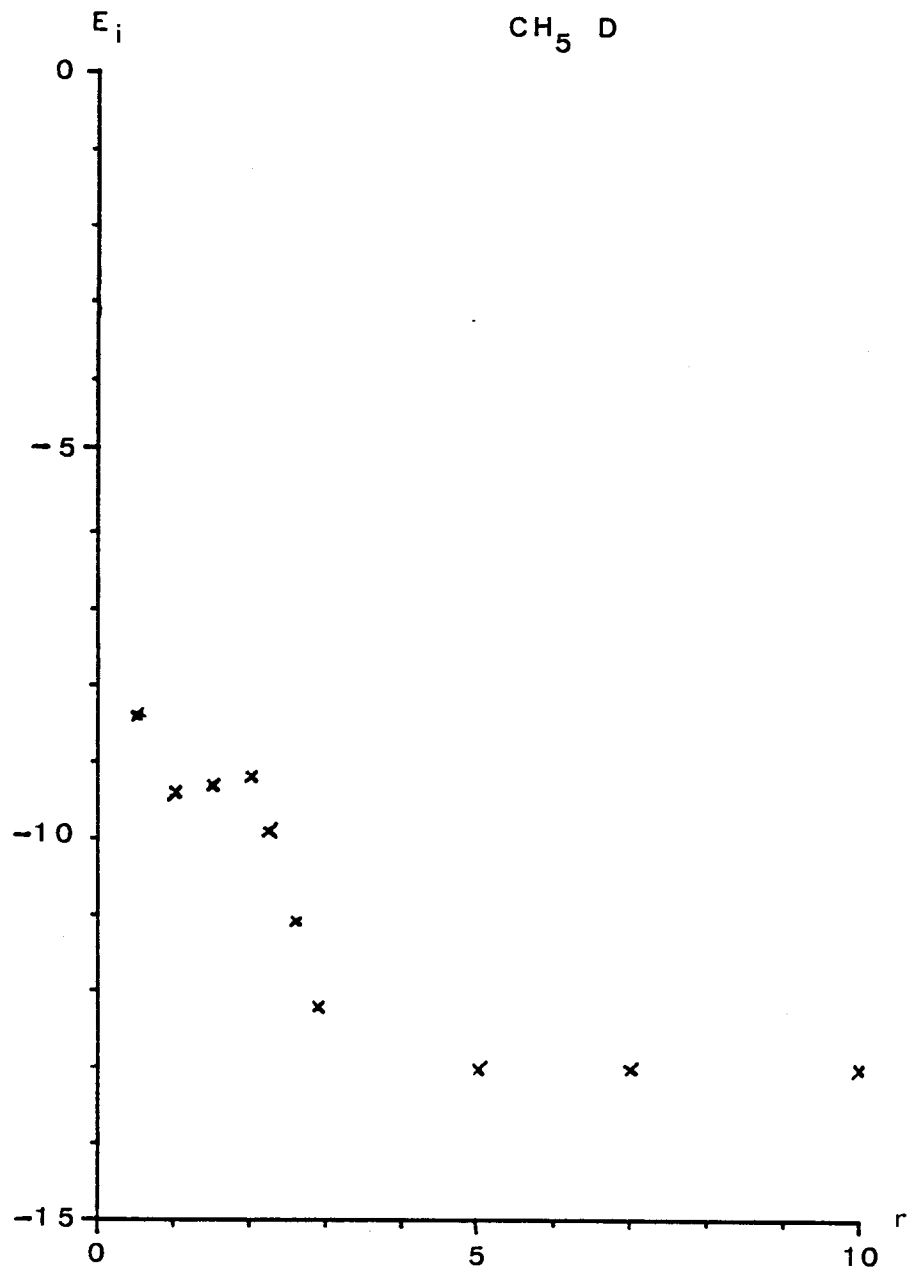
A partir de lo expuesto, se puede explicar cualitativamente la estabilidad relativa de los tres compuestos, viendo la Figura IV.33. Conforme a la misma, se puede determinar la estabilidad de la molécula de  $\text{CH}_5^+$ , la relativa estabilidad de la de  $\text{CH}_5$ , ya que depende de los valores de  $E_1$  y  $E_2$  definidos en la figura superior, y la inestabilidad

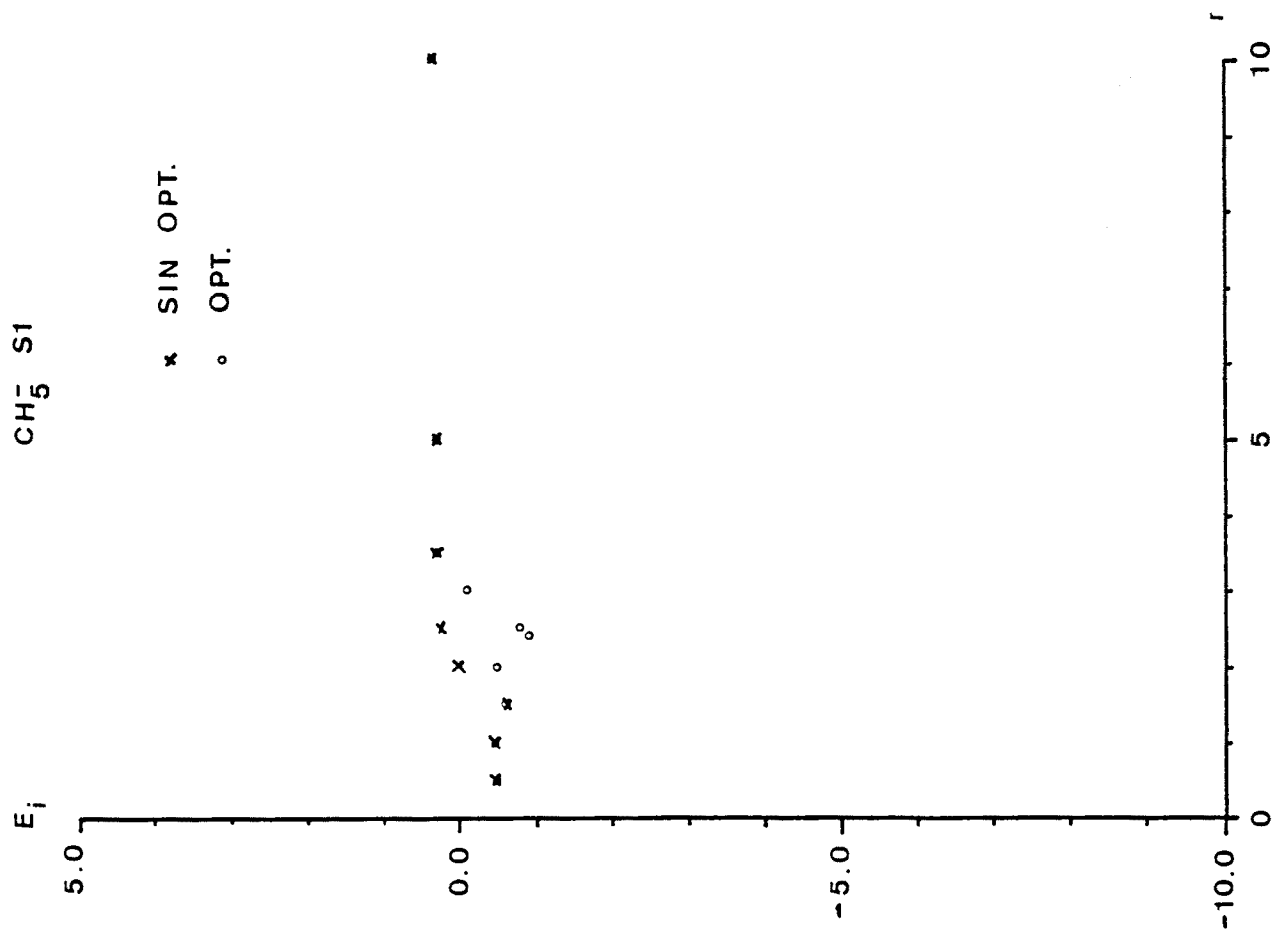
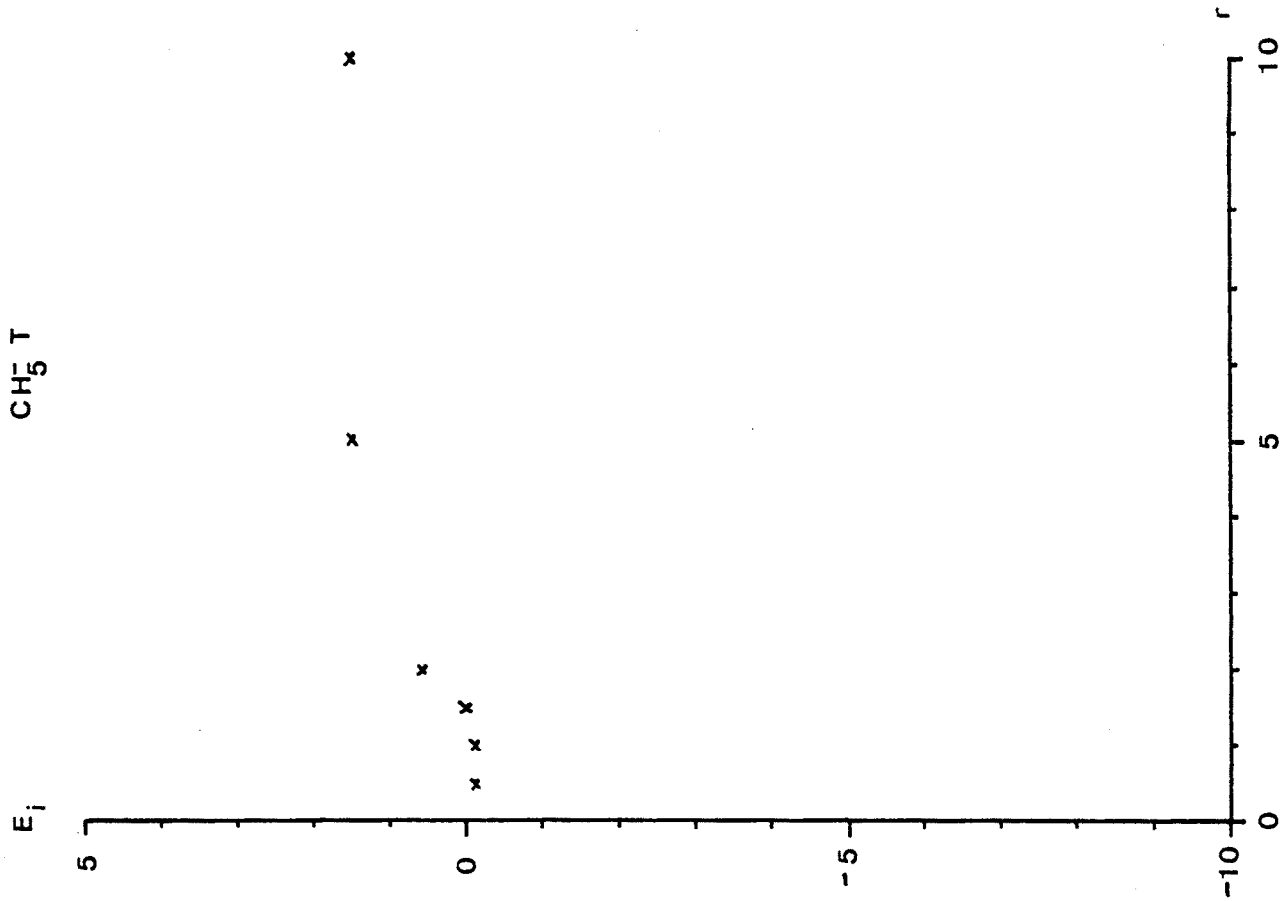
CH<sub>5</sub><sup>+</sup> T



CH<sub>5</sub><sup>+</sup> S1







FIGURAS IV.34.a, IV.34.b y IV.34.c.- Variación de la energía del último orbital molecular ocupado, con la distancia para la aproximación coaxial optimizada y sin optimizar. La distancia se expresa en angstroms y la energía orbital en electron-volts. Los gráficos se han agrupado por moléculas y, dentro de cada una, se representan todos los estados estudiados.

manifiesta de la molécula de  $\text{CH}_5^-$  según este modelo. Sin embargo, debe indicarse que la validez del mismo ya no es tan clara para esta última, dado que en ella la especie donante es el metano. En todo caso, la importancia de dicho modelo estriba en que nos da una idea intuitiva y fácil de la estabilidad de las mismas. Ver Figura IV.34.

En este punto, convendría destacar la correcta descripción que el método MINDO/3 hace de la molécula de  $\text{CH}_5^+$ , que sin embargo desciende en calidad al tratarse de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ , dado que no es capaz de describir correctamente la estabilidad relativa frente a la disociación, si bien si describe correctamente la estabilidad de las distintas conformaciones nucleares de la misma. Sin embargo, el método falla al estudiar la estabilidad frente a la disociación de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ , en comparación con los datos "ab initio" de que se disponen, estabilizando en exceso la molécula. Puede considerarse, sin embargo, que la estabilidad relativa de las diferentes conformaciones de la molécula es descrita, de nuevo, adecuadamente, si bien no se puede concluir con los datos de que se disponen hasta aquí, puesto que la conformación  $C_{3v}$  (II) no está entre las consideradas en cálculos "ab initio". La explicación a este comportamiento, hay que buscarla en la parametrización, ya que no tiene porque pensarse en una insuficiencia del modelo para los iones negativos. En todo caso, la descripción cualitativa de las cargas localizadas sobre los átomos, no es la misma que se obtiene con métodos "ab initio", en el caso de la molécula de  $\text{CH}_5^+$  el átomo de carbono tiene una carga positiva mayor que la del caso del metano, mientras que en el caso del  $\text{CH}_5^-$  el mismo átomo se carga negativamente.

Para el caso de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ , la causa del comportamiento ligeramente desviado del correcto, puede buscarse tanto en la parametrización como en la introducción de la

aproximación "half electron". Un estudio comparativo de los métodos MINDO/3-DODS, MINDO/3-"half electron" y MINDO/3-operador de acoplamiento /105/, demostró que los resultados eran siempre de calidad semejante, aunque más fáciles de obtener en los dos primeros casos. En todos los casos, el error era de orden superior al del caso MINDO/3-RHF, para el cual se ajustó la parametrización. En todo caso, la descripción global que se obtiene del empleo del método MINDO/3, es sorprendentemente aceptable al estudiar su coste comparativo frente a métodos más sofisticados.

#### 4 Los cálculos "ab initio".

##### 4.1 Planteamiento de los cálculos.

Al llegar a este punto, es conveniente introducir unas cuantas consideraciones sobre tiempos de CPU, factor limitante de todos los cálculos realizados. Para ello, baste decir que mientras cada punto calculado con el programa MINDO en el ordenador UNIVAC 1108 cuesta un promedio de 15 segundos de CPU, mientras que el mismo punto calculado en el ordenador FACOM 230/38S, con una base de 20 A0 sin contraer, cuesta alrededor de 1 hora de CPU. Está claro que repetir los cálculos MINDO con el programa INITIO era algo imposible. En su lugar, se ha optado por realizar una serie de cálculos selectivos basados en los resultados MINDO, con la doble finalidad de comparar la calidad de los mismos como punto de partida para cálculos "ab initio", y comprobar la validez de algunos de los resultados, especialmente en el caso de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ . Algunos de los cálculos, por quedar superados en calidad por otros posteriores, no se reseñaran en la exposición.

Al llegar a aquí, surge el problema de la base como cuestión que debe aclararse antes del cálculo. Es importante

CONFORM. NUCLEAR	MINDO/3	DZ
D <sub>3h</sub>	-40.08067	-40.12747
C <sub>4v</sub>	-40.14040	-40.13855
C <sub>2v</sub> (I)	-40.13118	-40.12676
C <sub>s</sub> (I)	-40.08259	-40.13007

TABLA IV.32.- Energía total, en unidades atómicas, correspondiente a la molécula de CH<sub>5</sub><sup>+</sup> en las conformaciones indicadas, en las geometrías mínimas MINDO/3 y "ab initio" DZ.



CONFORMACION  $C_S(I)$  - GEOMETRIA MINDO/3 -

VALORES Y VECTORES PROPIOS

MO:	1	2	3	4	5
$E_i$	-11.779934	-1.305976	-0.938706	-0.932193	-0.881634
$A_0$ 's					
1 $1s_C$	0.995558	0.042827	-0.000000	-0.000512	0.001084
2 $2s_C$	-0.156412	0.729587	-0.000000	-0.043117	0.089706
3 $2p_C$	0.015882	-0.092491	-0.000000	-0.596269	-0.026989
4 $2p_C$	-0.033557	0.190803	-0.000000	-0.005053	-0.562626
5 $2p_C$	0.000000	-0.000000	-0.672021	-0.000000	0.000000
6 $1s_{H1}$	0.010277	-0.143315	-0.000000	0.051464	-0.089791
7 $1s_{H2}$	0.068422	-0.997872	0.000000	0.464138	-0.892960
8 $1s_{H3}$	0.000000	-0.000000	1.091387	-0.000000	-0.000000
9 $1s_{H4}$	0.002621	-0.044319	-0.000000	-1.077440	-0.538479
10 $1s_{H5}$	0.102888	-1.779968	-0.000000	-0.259148	0.519819

CARGAS LOCALIZADAS

$$q_C = -0.95$$

$$q_{H1} = 0.40$$

$$q_{H2} = 0.46$$

$$q_{H3} = 0.39$$

$$q_{H4} = 0.35$$

$$q_{H5} = 0.35$$

CONFORMACION C<sub>4v</sub> - GEOMETRIA MINDO/3 -

VALORES Y VECTORES PROPIOS

Mo:	1	2	3	4	5
$\epsilon$	-11.706892	-1.303772	-0.901360	-0.891182	-0.891182
<u>Ao's</u>					
1 1s <sub>C</sub>	0.994668	0.040407	-0.000000	0.003019	-0.000000
2 2s <sub>C</sub>	0.169804	-0.699479	-0.000000	-0.133156	0.000000
3 2p <sub>x</sub> <sub>C</sub>	0.044141	-0.222298	0.000000	0.602965	0.000000
4 2p <sub>y</sub> <sub>C</sub>	-0.000000	0.000000	0.026574	-0.000000	0.585432
5 2p <sub>z</sub> <sub>C</sub>	0.000000	-0.000000	-0.585432	0.000000	0.026574
6 1s <sub>H1</sub>	0.000000	-0.000000	0.000000	0.000000	-0.000000
7 1s <sub>H2</sub>	-0.143544	1.660984	0.000000	0.528547	-0.000000
8 1s <sub>H3</sub>	-0.000000	0.000000	-0.136896	-0.000000	-1.092952
9 1s <sub>H4</sub>	0.000000	-0.000000	1.092952	-0.000000	-0.136896
10 1s <sub>H5</sub>	0.047024	-0.595642	-0.000000	1.039246	-0.000000

CARGAS LOCALIZADAS

$$q_C = -0.69$$

$$q_{H1} = 0.28$$

$$q_{H2} = 0.35$$

$$q_{H3} = 0.35$$

$$q_{H4} = 0.35$$

$$q_{H5} = 0.35$$

TABLA IV.33.- Valores propios, en unidades atómicas, y vectores propios de las conformaciones C<sub>s</sub>(I) y C<sub>4v</sub> de la molécula de CH<sub>5</sub><sup>+</sup> calculada por el programa SMALLLOBE. Las cargas localizadas se dan en unidades atómicas referidas a los átomos. La numeración de los mismos se expone en la Tabla IV.1

indicar que sólo se han empleado bases de calidad SZ y DZ, con las que se pueden obtener resultados adecuados desde el punto de vista químico de la precisión. Sin embargo, para que ello fuera así en el caso de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ , haría falta emplear bases con funciones de polarización, hecho que debe tenerse en cuenta al valorar los resultados.

#### 4.2 La molécula de $\text{CH}_5^+$

Empleando las geometrías MINDO/3 optimizadas, se procede en primer lugar a calcular la estabilidad de las diferentes conformaciones, empleando un programa "ab initio" con base mínima de STO generada como CI de funciones GTO del tipo 1s. Los resultados alcanzados con este programa, se recogen sólo para el caso de la energía, en la Tabla IV.32. En la misma, además, se representan los valores calculados con el mismo programa pero empleando como geometría la de Dyczmons /107/, obtenida después de minimizar con una base DZ. Los valores propios, los vectores propios y las cargas localizadas para la conformación más estable según este programa y la calculada para la  $C_{5v}(I)$ , se recogen en la Tabla IV.33. Como se comprueba por una simple observación de la última, las cargas localizadas difieren considerablemente de las obtenidas con el programa MINDO, aunque concuerdan en magnitud con las reportadas por W. Th. A. M. van der Lugt y P. Ros (ver Tabla IV.2). Los valores propios, presentan, asimismo, una concordancia numérica apreciable con los que aparecen en el trabajo de Dyczmons /107/.

De la observación de la energía, se deduce que ni el orden energético entre las conformaciones se mantiene, ni el mínimo corresponde, con las geometrías estudiadas, al que cabría de esperar.

A la vista de estos resultados, cabría pensar que fuese un defecto en la extensión de la base o en la no optimiza-

ción de la geometría. En este último caso, para cada tipo de base, se tendría que poder llegar a la ordenación correcta de las estabilidades relativas de las distintas conformaciones. Puede comprobarse que estamos en este caso, sin más que observar las Figuras IV.2 a IV.4. De las mismas, se deduce que el orden energético se mantiene a costa de la variación del valor de los parámetros geométricos. La variación de los valores de dichos parámetros, puede llevar incluso a la alteración de la ordenación energética, como sucede en el caso que nos ocupa. Ello, será tanto más palpable cuantos más ángulos diedros aparezcan entre los parámetros. Para el caso que nos ocupa, se concluye que es necesaria la reoptimización de la geometría, aunque ello no es tan importante si se trata de cálculos de calidad semejante. A partir de la bibliografía se deduce que los resultados MINDO/3 concuerdan en calidad con los "ab initio" de base DZ más orbitales de polarización /108/. Para finalizar con estos resultados, sólo resta por indicar que los mismos fueron obtenidos con una convergencia en la energía total de 0.00001 unidades atómicas, y una convergencia en la diagonalización de  $1. 10^{-9}$ .

#### 4.3 Las moléculas de $\text{CH}_5^-$ y $\text{CH}_5^+$

Vista la experiencia en el caso de la molécula de  $\text{CH}_5^+$ , se desechó la posibilidad de realizar cálculos con bases mínimas. Dado que esto implicaba un mayor tiempo de CPU, restringimos los cálculos a los hechos interesantes de las moléculas de  $\text{CH}_5^-$  y  $\text{CH}_5^+$ . Sólo referiremos, por los motivos ya indicados, los cálculos con base DZ.

Para los nuevos cálculos DZ, se ha utilizado el programa para cómputos MGSCT en base a un "ab initio" RHF, puesto a punto en el ordenador CDC 6600 de la Universidad de Londres por M. A. Robb y col., basado en la aplicación de la Teoría del Grupo Unitario /109, 110/ y cálculo iterati-

CALCULO	ENERGIA (a. u.)	
	$\text{CH}_5^-$	$\text{CH}_5$
$D_{3h}$ , RHF	-40.44143	-40.56252
$D_{3h}$ , MCSCF	-40.498	-40.602
$C_{3v}$ , RHF	-40.57719	-40.60585
$C_{3v}$ , MCSCF	-40.632	-40.685

TABLA IV.34.- Valores de la energía total, en unidades atómicas, para las moléculas de  $\text{CH}_5^-$  y  $\text{CH}_5$ . El tipo de cálculo, se indica en la primera columna. Nótese que los valores para la molécula de  $\text{CH}_5$ , son una estimación de los valores exactos RHF realizados en la primera iteración del cálculo MCSCF y que los resultados se han representado con tantos decimales como cifras significativas se obtienen en el cómputo.

C<sub>3v</sub> (II)

	<u>-10.94154</u>	<u>-0.67853</u>	<u>-0.31401</u>	<u>-0.28368</u>	<u>-0.28368</u>
1s <sub>C</sub>	0.6008889	-0.1157257	-0.0094757	0.0000000	0.0000000
1s <sub>C</sub>	0.4374788	-0.1573816	-0.0133403	0.0000000	0.0000000
1s <sub>C'</sub>	0.0047111	0.4204500	0.0500841	0.0000000	0.0000000
1s <sub>C</sub>	-0.0009106	0.3642050	0.0216491	0.0000000	0.0000000
2p <sub>z</sub>	0.0000219	0.0149522	0.0927495	0.0000000	0.0000000
2p <sub>z</sub>	-0.0006621	0.0096088	0.2002251	0.0000000	0.0000000
2p <sub>x</sub>	0.0001604	0.0620540	0.1595192	0.0000000	0.0000000
2p <sub>x</sub>	0.0010955	0.0497570	0.3385651	0.0000000	0.0000000
2p <sub>y</sub>	0.0002118	0.0974340	-0.0481182	-0.1673213	0.0000000
2p <sub>y</sub>	0.0002021	0.0861778	-0.1041386	-0.4485754	0.0000000
1s <sub>1</sub>	0.0002118	0.0974340	-0.0481182	0.0836606	-0.1449045
1s <sub>1</sub>	0.0002021	0.0861778	-0.1041386	0.2242877	-0.3884777
1s <sub>5</sub>	0.0002118	0.0974340	-0.0481182	0.0836606	0.1449045
1s <sub>5</sub>	0.0002021	0.0861774	-0.0104138	0.2242877	0.3384777
1s <sub>2</sub>	0.0000000	0.0000000	0.0000000	-0.4678023	0.0000000
1s <sub>2</sub>	0.0000000	0.0000000	0.0000000	-0.0956120	0.0000000
1s <sub>3</sub>	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	-0.4678002
1s <sub>3</sub>	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	-0.0956120
1s <sub>4</sub>	-0.0015585	-0.0600241	0.4239307	0.0000000	0.0000000
1s <sub>4</sub>	0.0003636	-0.0216432	0.1188607	0.0000000	0.0000000

.../...

.../...

0.01518

0.0430150  
0.0600541  
-0.1620334  
-0.4921996  
0.1353652  
0.7996062  
-0.0099692  
0.1724936  
0.0172493  
0.1181147  
0.0172493  
0.1181147  
0.0172493  
0.1181147  
0.0000000  
0.0000000  
0.0000000  
0.0000000  
-0.4054495  
-0.3080145

TABLA IV.35.a.- Valores propios, en unidades atómicas,  
y vectores propios para el estado singlete funda-  
mental de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ . El eje z coincide con  
el eje de simetría  $C_3$ .

.../...

0.11075

0.0113311  
0.0148711  
-0.0165441  
-0.2332190  
0.1154175  
0.8338437  
0.1141750  
0.8338437  
-0.0738304  
-0.3792377  
-0.0738304  
-0.3792377  
-0.0738304  
-0.3792377  
0.0000000  
0.0000000  
0.0000000  
0.0000000  
0.0000000  
0.0000000

TABLA IV.35.b.- Valores propios, en unidades atómicas,  
y vectores propios para el singlete fundamental de  
la molécula de  $\text{CH}_5^-$  en su conformación  $D_{3h}$ . El eje  
z se situa sobre el eje  $C_3$ .



D<sub>3h</sub>

	<u>-11.00933</u>	<u>-0.67699</u>	<u>-0.29659</u>	<u>-0.29659</u>	<u>-0.27976</u>
1s <sub>C</sub>	0.6011750	0.1164357	0.0000000	0.0000000	0.0000000
1s <sub>C</sub>	0.4374713	0.1579481	0.0000000	0.0000000	0.0000000
1s <sub>C</sub>	0.0038107	-0.4198134	0.0000000	0.0000000	0.0000000
1s <sub>C</sub>	0.0000346	-0.3960040	0.0000000	0.0000000	0.0000000
2p <sub>z</sub>	0.0001757	-0.0627829	0.0000000	0.0000000	-0.1267144
2p <sub>z</sub>	0.0000794	-0.0388499	0.0000000	0.0000000	-0.2920826
2p <sub>x</sub>	0.0001757	-0.0627829	0.0000000	0.0000000	0.1267144
2p <sub>x</sub>	0.0000795	-0.0388499	0.0000000	0.0000000	0.2920826
2p <sub>y</sub>	0.0003060	-0.0877744	0.0000000	0.1638203	0.0000000
2p <sub>y</sub>	0.0000759	-0.0675859	0.0000000	0.3965492	0.0000000
1s <sub>1</sub>	0.0003060	-0.0877744	0.1418725	-0.0819106	0.0000000
1s <sub>1</sub>	0.0007591	-0.0675859	0.3434216	-0.1982746	0.0000000
1s <sub>5</sub>	0.0003060	-0.0877744	-0.1418725	-0.0819106	0.0000000
1s <sub>5</sub>	0.0007591	-0.0675859	-0.3434216	-0.1982746	0.0000000
1s <sub>2</sub>	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.5000505	0.0000000
1s <sub>2</sub>	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0883289	0.0000000
1s <sub>3</sub>	0.0000000	0.0000000	0.5000585	0.0000000	0.0000000
1s <sub>3</sub>	0.0000000	0.0000000	0.0883288	0.0000000	0.0000000
1s <sub>4</sub>	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.4804451
1s <sub>4</sub>	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.0000000	0.1545634

.../...

CH<sub>5</sub><sup>-</sup>, S1, D<sub>3h</sub>

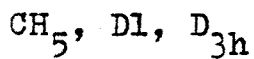
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> ...0.981
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 5a<sub>1</sub><sup>2</sup> 2e<sub>y</sub><sup>2</sup> ...0.080
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 5a<sub>1</sub><sup>2</sup> 2e<sub>x</sub><sup>2</sup> ...0.080
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 2e<sub>y</sub><sup>2</sup> ...0.072
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 2e<sub>x</sub><sup>2</sup> ...0.072
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 2e<sub>x</sub><sup>2</sup> 2e<sub>y</sub><sup>2</sup> ...0.055
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 5a<sub>1</sub><sup>2</sup> ...0.043
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 5a<sub>1</sub><sup>2</sup> ...0.032
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 5a<sub>1</sub><sup>2</sup> ...0.032
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 5a<sub>1</sub><sup>2</sup> 2e<sub>x</sub><sup>2</sup> ...0.031
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 2e<sub>y</sub><sup>2</sup> ...0.029
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 2e<sub>x</sub><sup>2</sup> ...0.029
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 5a<sub>1</sub><sup>2</sup> 2e<sub>y</sub><sup>2</sup> ...0.022
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 5a<sub>1</sub><sup>2</sup> 2e<sub>y</sub><sup>2</sup> ...0.022
- 3a<sub>1</sub><sup>2</sup> 1e<sub>x</sub><sup>2</sup> 1e<sub>y</sub><sup>2</sup> 4a<sub>1</sub><sup>2</sup> 2e<sub>x</sub><sup>2</sup> 2e<sub>y</sub><sup>2</sup> ...0.019

.../...

CH<sub>5</sub><sup>-</sup>, S<sub>1</sub>, C<sub>3v</sub>(II)

3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>x</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	...	0.983	
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>x</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	...	0.074	
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2e <sub>x</sub> <sup>2</sup>	...	0.074	
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>x</sub>	1e <sub>y</sub>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	2e <sub>x</sub>	2e <sub>y</sub> ...	0.056
3a <sub>1</sub>	1e <sub>x</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>y</sub>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	5a <sub>1</sub>	2e <sub>y</sub> ...	0.052
3a <sub>1</sub>	1e <sub>x</sub>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	5a <sub>1</sub>	2e <sub>x</sub> ...	0.052
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>x</sub>	1e <sub>y</sub>	4a <sub>1</sub>	5a <sub>1</sub>	2e <sub>y</sub> ...	0.041
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>x</sub>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub>	5a <sub>1</sub>	2e <sub>x</sub> ...	0.041
3a <sub>1</sub>	1e <sub>x</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub>	5a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	...	0.038
1e <sub>x</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	5a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	...	0.036	
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>x</sub>	1e <sub>y</sub>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	5a <sub>1</sub>	2e <sub>x</sub> ...	0.034
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	5a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	...	0.028	
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	5a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	...	0.028	
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	5a <sub>1</sub>	2e <sub>y</sub> ...	0.024	
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>x</sub> <sup>2</sup>	4a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	5a <sub>1</sub>	2e <sub>x</sub> ...	0.024	
3a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>x</sub> <sup>2</sup>	1e <sub>y</sub> <sup>2</sup>	5a <sub>1</sub> <sup>2</sup>	...	0.021	

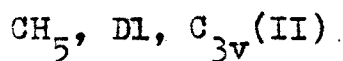
.../...



$$3a_1^2 \quad 1e_x^2 \quad 1e_y^2 \quad 4a_1 \dots 0.986$$

Los valores de los coeficientes de las demás configuraciones son, por orden de mayor a menor:

0.071, 0.071, 0.044, 0.043, 0.032, 0.029, 0.027, 0.027  
0.026, 0.026, 0.025, 0.024, 0.022, 0.022, 0.021, 0.021  
0.021, 0.021



$$3a_1^2 \quad 1e_x^2 \quad 1e_y^2 \quad 4a_1 \dots 0.977$$

Los valores de los coeficientes de las demás configuraciones son, por orden de mayor a menor:

0.077, 0.077, 0.075, 0.058, 0.058, 0.052, 0.047, 0.032  
0.032, 0.030, 0.030, 0.030, 0.030, 0.028, 0.028, 0.026  
0.024, 0.024

TABLA IV.36.- Coeficientes de las configuraciones, para el estado fundamental de las moléculas de CH<sub>5</sub> y CH<sub>5</sub><sup>-</sup>, y geometría la optimizada MINDO/3.

vo de los coeficientes de los MO y de los coeficientes de la expansión CI. Para una introducción al formalismo, se recomienda la lectura de la primera de las referencias.

Con este programa, se procedió a calcular la estabilidad de las dos moléculas en sus conformaciones  $D_{3h}$  y  $C_{3v}$  (II), tomando como geometría del punto, la calculada para las mismas con el programa MINDO. La base empleada en los cálculos fué la (9s, 5p / 5s) de Huzinaga, contraída a una del tipo 4s, 2p / 2s, empleando la técnica segmentada y como coeficientes de contracción los de Dunning /58/. Ello dió como resultado una base de calidad DZ.

Los resultados obtenidos, se representan, en el caso de la energía, en la Tabla IV.34, y en el caso de los coeficientes de los MO de la molécula de  $CH_5^-$ , en la Tabla IV.35. Por la forma en que se realiza el cálculo, no se obtienen los coeficientes de los MO para la molécula de  $CH_5$ , dado que no son necesarios para el cálculo MCSCF. En su lugar se emplean para el primer ciclo iterativo los de la molécula de  $CH_5^-$ . Los coeficientes de la expansión CI, se indican en la Tabla IV.36 para las conformaciones de cada molécula.

El análisis de los resultados MCSCF, indica que la molécula de  $CH_5$  es más estable que la de  $CH_5^-$ , al contrario de lo que indica el método MINDO/3 y la bibliografía. Esto, sin embargo, no es un hecho claro, ya que la base empleada en los cálculos describe mejor la distribución electrónica de la molécula de  $CH_5$  que de la otra molécula. Por experiencias previas, se puede concluir que la introducción de orbitales de polarización daría lugar a un descenso en la energía del orden de 0.5 unidades atómicas, lo cual nos llevaría al orden energético MINDO/3. No se llevó a cabo este paso, dado que de los cálculos se dedujo que

era necesario introducir la optimización electrónica para tener una buena concordancia con los resultados ya reportados sobre la molécula de  $\text{CH}_5^-$  en su conformación  $D_{3h}$ . De hecho, nuestro resultado está lejos del valor de  $-40.8341$  unidades atómicas, obtenido por Dyczmons y col. empleando un método CI. En todo caso, si tenemos en cuenta que el efecto de la optimización geométrica y de la introducción de orbitales de polarización afecta por igual a todas las conformaciones de la molécula, los cálculos obtenidos refrendan los resultados MINDO/3, en especial en el caso de la molécula de  $\text{CH}_5^-$ , en la cual no existen datos bibliográficos de la conformación  $C_{3v}$  (II). Por último, se han de destacar dos hechos. En el primero, destacar que de la Tabla IV.36, se deduce que la descripción HF de estas moléculas es insuficiente dado que hay conformaciones no incluidas en la de referencia con peso superior a 0.02, valor bastante importante en cálculos MCSCF. En segundo lugar, señalar que la energía del último MO ocupado en la molécula de  $\text{CH}_5^-$  es positiva, en contra de lo que sucede normalmente. Esto puede ser puramente un efecto de la base, es decir, con una base de más calidad se obtendría una energía orbital cambiada de signo, o puede deberse, si se acepta el Teorema de Koopman como válido, a que la molécula de  $\text{CH}_5^-$  es inestable frente al paso a  $\text{CH}_5$ .