

## Tesis de Posgrado

# Estudio teórico de la unión hidrógeno y defectos iónicos en el hielo

Weissmann, Mariana

1964

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias  
Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Weissmann, Mariana. (1964). Estudio teórico de la unión hidrógeno y defectos iónicos en el hielo. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1228\\_Weissmann.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1228_Weissmann.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Weissmann, Mariana. "Estudio teórico de la unión hidrógeno y defectos iónicos en el hielo". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1964.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_1228\\_Weissmann.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_1228_Weissmann.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

ESTUDIO TEORICO DE LA UNION HIDROGENO  
Y DEFECTOS IONICOS EN EL HIELO

Mariana Weissmann

Tesis presentada para optar al título de  
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

- 1964 -

1228

-INDICE -

INTRODUCCION	1
PRIMERA PARTE: Estudio de la unión hidrógeno normal.	
1 - Hipótesis fundamentales	6
2 - Resumen de la teoría	8
3 - Campo producido por los núcleos	12
4 - Cálculo de los elementos de matriz	16
5 - Cálculo de las integrales moleculares	18
6 - Energía total del sistema O-H...O	21
7 - Esquema del cálculo autoconsistente	23
8 - Discusión de los resultados	25
9 - Discusión del caso $D=\infty$	29
10 - Distintas contribuciones a la energía del puente hidrógeno	32
11 - Cargas asociadas a los átomos	36
12 - Momento dipolar	37
13 - Conclusiones generales	39
SEGUNDA PARTE: Estudio de los defectos iónicos	
1 - Hipótesis fundamentales	41
2 - Discusión de los resultados	42
3 - Cargas asociadas a los átomos	46
4 - Movilidades de los iones	47
5 - Conclusiones	49
AGRADECIMIENTOS	50
REFERENCIAS	51

## INTRODUCCION

El objeto de este trabajo es el estudio teórico de la unión hidrógeno, también llamada puente hidrógeno, por el método de orbitales moleculares autoconsistentes y sin introducir parámetros experimentales.

Esta unión se presenta cuando un átomo de hidrógeno H está situado entre dos átomos electronegativos X, Y, que pueden ser de oxígeno, nitrógeno o flúor; tiene algunas de las características de las uniones químicas, pero su energía de formación es mucho menor. Este tipo de asociación suele indicarse  $X-H \dots Y$  para poner en evidencia la parte débil de la unión. Además del fenómeno de asociación pueden citarse otras propiedades de los sistemas ligados por puentes hidrógeno: el aumento de la distancia  $X-H$  por efecto del átomo vecino Y, el ensanchamiento de la banda de alargamiento del grupo  $X-H$  en el espectro infrarrojo, la disminución de su frecuencia, etc.

Un ejemplo interesante del efecto que producen los puentes hidrógeno es la estructura del hielo, donde las moléculas de agua están rodeadas tetraédricamente por cuatro vecinas, dando como resultado una estructura muy abierta. Esto no sucede en cristales con otro tipo de unión intermolecular, pues se favorecen las estructuras más compactas.

Nuestro estudio se ha restringido al caso de las uniones  $O-H \dots O$  en el hielo y supone los tres átomos en una recta. Esta situación no es general, ya que hay uniones  $O-H \dots O$  en sustancias orgánicas, como la urea o el ácido salicílico, donde se conocen los ángulos de desviación. En el hielo las desviaciones probables son pequeñas y generalmente no se consideran; sin embargo, también se ha propuesto un modelo de estructura con uniones hidrógeno curvas<sup>1</sup>.

En la primera parte del trabajo se calcula la energía total del sistema  $O-H \dots O$  para distintos valores de las distancias  $O-H$  y  $O \dots O$  y con ellos la energía de formación del puente hidrógeno. Los primeros cálculos de esta

energía de formación fueron puramente electrostáticos, reemplazaban cada molécula de agua por una distribución más o menos adecuada de cargas puntuales y calculaban la interacción entre moléculas. La hipótesis electrostática fue sugerida por Bernal y Fowler<sup>2</sup> basándose en que todas las uniones hidrógeno involucran elementos electro-negativos. Su modelo de molécula de agua consistía en una carga  $+q$  en cada hidrógeno y otra  $-2q$  en cada oxígeno, ajustándose el valor de  $q$  de manera de reproducir el momento dipolar de la molécula en estado gaseoso.

Otro modelo posterior fue propuesto por Bjerrum<sup>3</sup> y consta de 4 cargas, 2 positivas y 2 negativas, en simetría tetraédrica alrededor del átomo de oxígeno. Así tiene en cuenta el efecto de los pares aislados, que fuera despreciado previamente. Rowlinson<sup>4</sup> luego reemplazó cada molécula por un dipolo y un cuadrupolo.

En un trabajo nuestro anterior<sup>5</sup>, donde estudiamos los defectos de valencia en el hielo, también propusimos un modelo de cargas puntuales. En ese caso las cargas positivas se situaron en los núcleos y las negativas en el centro de las distribuciones electrónicas obtenidas para la molécula de agua gaseosa.

La energía calculada con todos estos modelos reproduce bien el valor experimental de la energía de la unión, obtenido del calor de sublimación del hielo. Sin embargo, Coulson<sup>6</sup> muestra que hay otros términos en la energía de interacción que son de igual magnitud y se compensan entre sí: la repulsión por superposición de las nubes electrónicas de las dos moléculas y la delocalización de las cargas. Estos efectos cuánticos fueron estudiados por Coulson y Danielsson<sup>7</sup>, Barrow<sup>8</sup> y Tsubomura<sup>9</sup> con el método de ligaduras de valencia ("valence bond"). Consideran el sistema de los 4 electrones que forman la unión en las siguientes estructuras posibles

A	$O-H \dots O$	covalente
B	$O^- H^+ \dots O$	iónica
C	$O^+ H^- \dots O$	iónica
D	$O^- H \text{-----} O^+$	transf. carga
E	$O \text{-----} H^- \text{-----} O^+$	transf. carga

Tsubomura usó una combinación lineal de las cinco estructuras y un solo par de distancias  $O-H$  y  $O \dots O$  y obtuvo la energía de delocalización del mismo orden que la electrostática. Coulson y Danielsson, en cambio, calcularon con tres estructuras (A, B y D) para varios pares de distancias y comprobaron que la influencia de D crece con la distancia  $O-H$  y disminuye con la distancia  $O \dots O$ . Debido al progreso de los métodos numéricos de cálculo, muchas de las integrales que en esos trabajos se estimaron en base a datos experimentales o se calcularon en forma aproximada, hoy pueden obtenerse exactamente.

Barrow calculó la energía del sistema con las estructuras A, B y D para una función de onda semiempírica al variar la distancia  $O-H$ . Al representar la energía total como función de la distancia  $O-H$ , para un valor fijo de  $O \dots O$ , obtiene una curva asimétrica con dos mínimos. Un resultado análogo se obtiene con otro modelo distinto de unión hidrógeno propuesto por Lippincott y Schroeder<sup>10</sup> y ampliado luego por Reid<sup>11</sup>. Se trata de una expresión empírica de la energía, que depende explícitamente de las dos distancias  $O-H$  y  $O \dots O$  y contiene varios parámetros que se ajustan con datos experimentales de la molécula de agua libre. Este modelo puede explicar las variaciones con la distancia  $O \dots O$  de la distancia de equilibrio  $O-H$ , de la energía de la unión, de la frecuencia de alargamiento del grupo  $O-H$  y de la delocalización. Algunas de estas propiedades también se obtienen con nuestro cálculo, pero no en cambio la curva con los dos mínimos asimétricos (ver fig. 1). Sin embargo, hay considerables dudas de que se pueda probar la existencia del segundo mínimo con los resultados espectroscópicos e in la c Reid<sup>11</sup> muestra que éste no es indispensable para explicar las demás propiedades mencionadas.

La segunda parte del trabajo se refiere a los defectos iónicos: en ella se calcula la interacción entre una molécula de agua neutra y un ion positivo  $H_3O^+$  o negativo  $HO^-$ . La existencia de estos defectos en la estructura del

hielo fue postulada por Bjerrum<sup>3</sup> por analogía con el agua líquida y es aceptada por todos los autores.

En este caso lo más interesante es la forma de la curva que representa la energía total del sistema en función de la distancia OH, ya que ella determina la conductividad eléctrica del cristal en corriente continua. Esto resulta de la teoría de Gränicher, Jaccard, Steinemann<sup>12</sup> sobre las propiedades eléctricas del hielo. Dicha curva de la energía total electrónica como función de la distancia OH da la función potencial que debe utilizarse en el hamiltoniano para obtener los niveles de energía cuantificados del protón que se mueve a lo largo de la unión.

Baker<sup>13</sup> construyó esa función potencial para el hidrógeno superponiendo dos potenciales de Morse iguales para las uniones O-H y H...O. La función de onda del nivel fundamental de vibración del protón se obtiene combinando las de los dos potenciales de Morse en forma simétrica y antisimétrica. El primitivo nivel de energía se separa así en dos niveles vecinos y la separación es una medida de la interacción entre los dos potenciales.

Si los dos potenciales que se suman no son idénticos y por lo tanto el potencial total no es simétrico, los niveles no se agrupan por pares, como demostraron Hornig y Somerjai<sup>14</sup>.

En la fig 1 se muestran las tres posibilidades de transferencia del protón de un mínimo de la energía potencial a otro. En el caso de la unión normal el segundo mínimo se indica punteado porque su existencia es dudosa, pero no cabe duda que la situación es asimétrica al mover el hidrógeno como indica la flecha. Por ese motivo nos parece más adecuada la aproximación de Baker a los casos iónicos que a las uniones normales.

Es interesante notar que Lippincott y Schroeder<sup>10</sup> también obtienen su



energía para la unión normal sumando dos potenciales semejantes al de Morse para las uniones O-H y H...O. Sin embargo, esos dos potenciales no son idénticos y además se agregan otros términos para obtener la función completa.

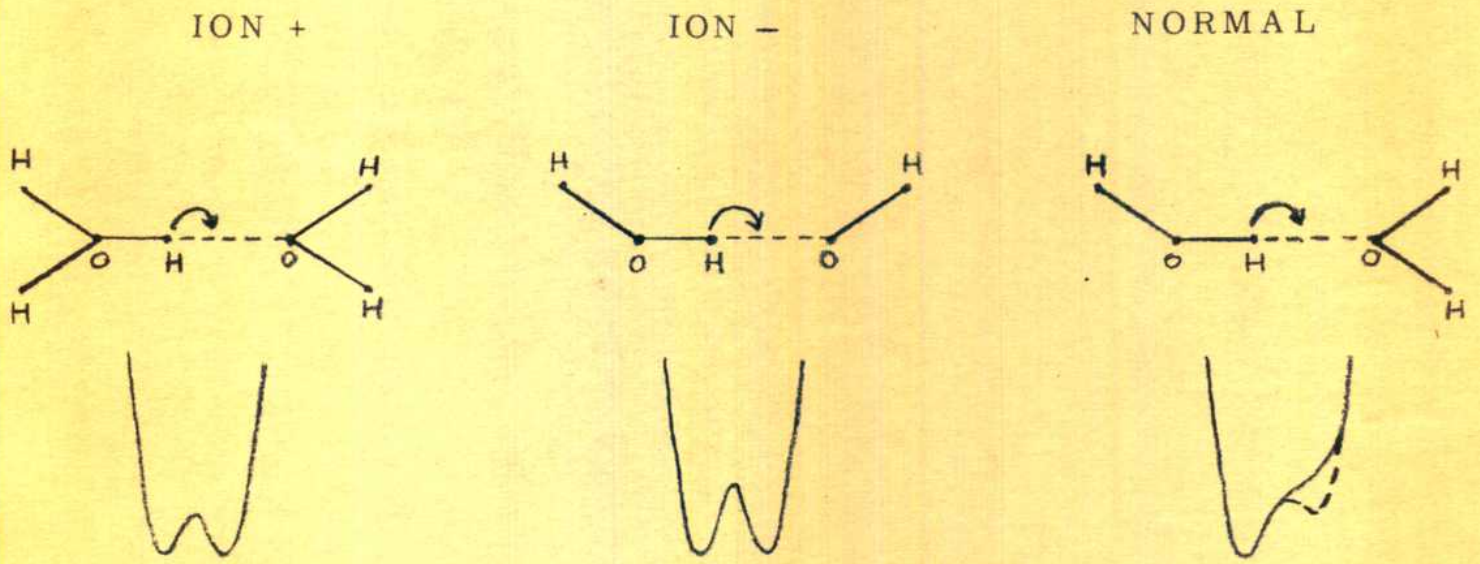


FIG. I



## PRIMERA PARTE: ESTUDIO DE LA UNIÓN HIDROGENO NORMAL

### 1 - Hipótesis fundamentales . -

Se trata de calcular la energía del sistema de 4 electrones que forman la unión  $O_1-H \dots O_2$  con el método de orbitales moleculares autoconsistentes. Estos orbitales se obtienen como combinación lineal de orbitales atómicos de Slater (STO-LCAO-MO).

La simplificación al problema de 4 electrones es prácticamente indispensable, ya que el paso siguiente sería considerar 2 moléculas de agua completas (16 electrones) y sería muy difícil tratarlo en forma exacta. Por otra parte, esta hipótesis de trabajo no es nueva, y fué usada por todos los autores que trataron previamente el tema. El campo exterior en que se mueven los 4 electrones se explica en un párrafo posterior (párrafo 3) detalladamente.

Los orbitales atómicos de Slater que se usaron en la combinación lineal son:

Para el átomo de hidrógeno:

$$1s_H = s = (n^3/\pi)^{1/2} \exp(-nr_H)$$

Para los átomos de oxígeno  $O_1$  y  $O_2$ :

$$2s_1 = s_1 = (m^5/3\pi)^{1/2} r_1 \exp(-mr_1)$$

$$2s_2 = s_2 = (m^5/3\pi)^{1/2} r_2 \exp(-mr_2)$$

$$2p_{z_1} = z_1 = (m^5/\pi)^{1/2} r_1 \cos \theta_1 \exp(-mr_1)$$

$$2p_{z_2} = z_2 = (m^5/\pi)^{1/2} r_2 \cos \theta_2 \exp(-mr_2)$$

Los ejes de coordenadas  $z_1$  y  $z_2$  están dirigidos según la unión, como indica la figura 2.

No se usaron para la combinación lineal los orbitales  $1s_O$  del oxígeno pues los cálculos para la molécula de agua libre de Ellison y Shull<sup>15</sup> y de McWeeny y Ohno<sup>16</sup> prueban que esos electrones forman aproximadamente

una capa cerrada próxima al núcleo y con simetría esférica, que no interviene en las uniones químicas. Tampoco se incluyeron en la combinación lineal orbitales excitados del hidrógeno, como sugirió Paoloni<sup>17</sup>.

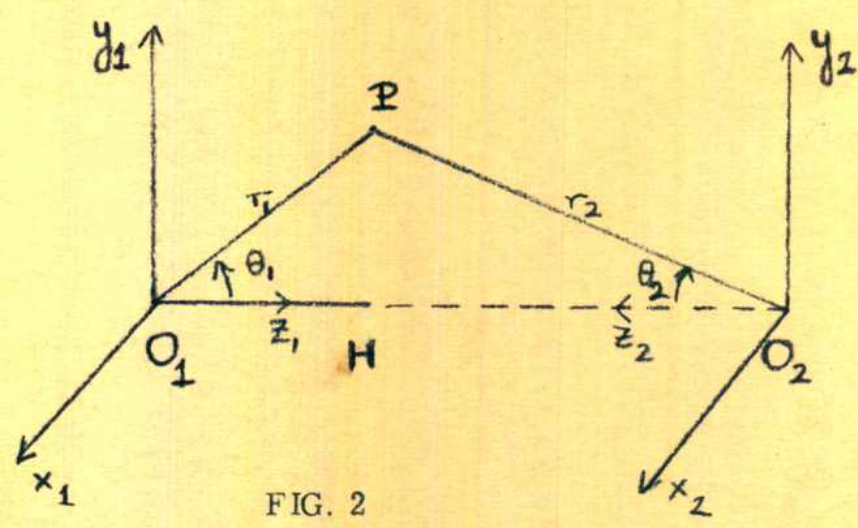


FIG. 2

Los exponentes  $n$  y  $m$  se tomaron de las reglas de Slater como 1 y 2.275 respectivamente y se consideraron fijos. Es bien conocido que los resultados mejoran mucho si se optimizan esos exponentes, pero no parece aconsejable repetir todo el cálculo para distintos valores de  $\underline{m}$  y  $\underline{n}$ . En efecto, es probable que otras aproximaciones de la teoría den errores del mismo orden de magnitud que los que estamos analizando.

De los estudios de la molécula de agua aislada también resulta que la contribución de los orbitales  $2p_x$  y  $2p_y$  de los oxígenos a la unión hidrógeno según el eje  $z$  debe ser pequeña y por ese motivo no los hemos incluido en la combinación lineal.

En efecto, los ocho electrones de valencia de la molécula de agua se distribuyen en 4 zonas bien localizadas. Dos de ellas corresponden a las uniones O-H y otras dos a los pares aislados, de manera que las cuatro direcciones formen aproximadamente una distribución tetraédrica (ver



fig. 3).

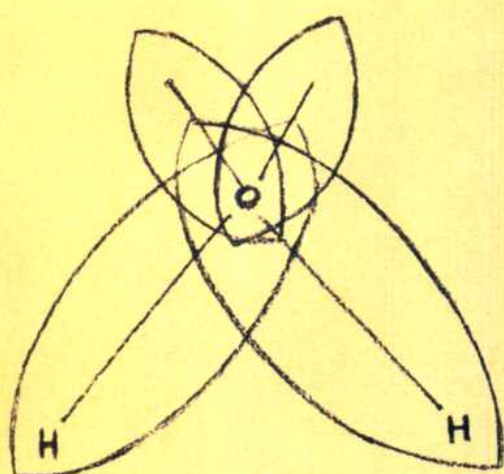


FIG. 3

En la función de onda para el grupo O-H el carácter direccional lo da el orbital 2p dirigido en ese sentido, y los otros orbitales 2p perpendiculares tienen un peso mucho menor. Nosotros supondremos, como ya lo hicimos en un trabajo anterior<sup>5</sup>, que los ángulos son estrictamente tetraédricos en el hielo y que solamente interesan los orbitales 2p dirigidos según la unión considerada.

## 2- Resumen de la teoría.-

El método de cálculo para el campo autoconsistente fue desarrollado por Rootman<sup>13</sup> y resumimos sólo los pasos principales. La función de onda  $\Phi$  del sistema de cuatro electrones se obtiene mediante un determinante y resulta así antisimetrizada. En el caso más sencillo de capas completas habrá dos orbitales moleculares doblemente ocupados, por los dos valores posibles del spin,  $\alpha$  y  $\beta$ . La parte espacial de esos orbitales moleculares es de la siguiente forma:

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= c_{11}s + c_{12}s_1 + c_{13}z_1 + c_{14}s_2 + c_{15}z_2 \\ \varphi_2 &= c_{21}s + c_{22}s_1 + c_{23}z_1 + c_{24}s_2 + c_{25}z_2\end{aligned}\quad (1)$$

y la función de onda total :



$$\Phi = (4!)^{-1/2} \begin{vmatrix} \varphi_{1\alpha}^{(1)} & \varphi_{1\beta}^{(1)} & \varphi_{2\alpha}^{(1)} & \varphi_{2\beta}^{(1)} \\ \varphi_{1\alpha}^{(2)} & \varphi_{1\beta}^{(2)} & \varphi_{2\alpha}^{(2)} & \varphi_{2\beta}^{(2)} \\ \varphi_{1\alpha}^{(3)} & \varphi_{1\beta}^{(3)} & \varphi_{2\alpha}^{(3)} & \varphi_{2\beta}^{(3)} \\ \varphi_{1\alpha}^{(4)} & \varphi_{1\beta}^{(4)} & \varphi_{2\alpha}^{(4)} & \varphi_{2\beta}^{(4)} \end{vmatrix} \quad (2)$$

donde los superíndices numeran los electrones de 1 a 4.

La energía electrónica del sistema es:

$$E_{el} = \int \Phi \mathcal{H} \Phi \, dv \quad (3)$$

donde

$$\mathcal{H} = \sum_{n=1}^4 H^n + \frac{e^2}{2} \sum_{n \neq m} \frac{1}{r_{nm}} \quad (4)$$

$\mathcal{H}$  es el hamiltoniano total del sistema, formado por la suma de los hamiltonianos de cada electrón ( $H^n$ ) en el campo exterior considerado y la interacción entre electrones ( $1/r_{mn}$ ).

Sustituyendo  $\Phi$  por su expresión en la fórmula (3) resulta:

$$E_{el} = 2 \sum_{i=1}^2 H_i + \sum_{i=j=1}^2 \sum_{i=j=1}^2 (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (5)$$

donde

$$H_i = \int \varphi_i^n H^n \varphi_i^n \, dv_n \quad (6)$$

$$J_{ij} = e^2 \iint \frac{\varphi_i^n \varphi_i^n \varphi_j^m \varphi_j^m}{r_{mn}} \, dv_n \, dv_m \quad (7)$$

$$K_{ij} = e^2 \iint \frac{\varphi_i^n \varphi_i^m \varphi_j^n \varphi_j^m}{r_{mn}} \, dv_n \, dv_m \quad (8)$$

Los índices  $i, j$  representan los orbitales moleculares y pueden valer solamente 1 y 2, en cambio, los índices  $m$  y  $n$  numeran los electrones de 1 a 4.

En todo el tratamiento se usarán unidades atómicas, de manera que las constantes  $e$  (carga del electrón) y  $h$  (constante de Planck) desaparecen de las fórmulas. Las longitudes resultan medidas en radios de Bohr  $a_H = 0.5293 \text{ \AA}$  y las energías en unidades del doble de la ionización del átomo de hidrógeno  $e^2/a_H = 27.204 \text{ eV}$ .

Es útil definir los operadores  $J_i^n$  y  $K_i^n$  tales que aplicados a las funciones  $\varphi_j^n$  resulte:

$$J_i^n \varphi_j^n = \int \frac{\varphi_i^m \varphi_i^m}{r_{nm}} dv_m \varphi_j^n \quad (9)$$

$$K_i^n \varphi_j^n = \int \frac{\varphi_i^m \varphi_j^m}{r_{nm}} dv_m \varphi_i^n \quad (10)$$

Luego,

$$J_{ij} = \int \varphi_i^n J_j^n \varphi_i^n dv_n = \int \varphi_j^n J_i^n \varphi_j^n dv_n \quad (11)$$

$$K_{ij} = \int \varphi_i^n K_j^n \varphi_i^n dv_n = \int \varphi_j^n K_i^n \varphi_j^n dv_n \quad (12)$$

Si se aplica el método variacional a la energía  $E_{e1}$ , sujeto a la condición de ortonormalización de los orbitales  $\varphi_i$ , se obtiene la siguiente ecuación de autovalores para los orbitales  $\varphi_i$ :

$$(F - \epsilon_i) \varphi_i = 0 \quad (13)$$

siendo

$$F = H + \sum_{j=1}^2 (2J_j - K_j) \quad (14)$$

En (13) y (14) se ha eliminado el superíndice  $n$  ya que no puede haber confusiones. El operador  $F$  a su vez contiene a las funciones incógnitas  $\varphi_i$ , como resulta de las definiciones (9) y (10). Luego, para encontrar los autovalores y autovectores de la ecuación secular se debe usar el método de prueba y error. Las funciones  $\varphi_i$  que resuelven (13) y (14) se denominan funciones de Hartree - Fock.

Al reemplazar  $\varphi_i$  por una combinación lineal de  $N$  orbitales atómicos  $\chi_p$  será:

$$\varphi_i = \sum_{p=1}^N c_{ip} \chi_p \quad (15)$$

Para un operador  $M$  cualquiera se puede definir una matriz de elementos  $M_{pq}$

$$M_{pq} = \int \chi_p M \chi_q dv \quad (16)$$

tales que

$$\int \varphi_i M \varphi_j dv = \sum_p \sum_q c_{ip} c_{jq} M_{pq} \quad (17)$$

y en particular

$$\int \varphi_i \varphi_j dv = \sum_p \sum_q c_{ip} c_{jq} S_{pq} = \delta_{ij} \quad (18)$$

Los elementos de la matriz  $S_{pq}$  son los recubrimientos entre los orbitales atómicos considerados y aparecen en este caso explícitamente en la ecuación secular. En efecto, de (13) y (15) resulta:

$$\sum_{p=1}^N c_{ip} (F - \epsilon_i) \chi_p = 0 \quad (20)$$

y si se multiplica esta ecuación por la izquierda por todos los orbitales  $\chi_q$  y se integra se obtiene un sistema lineal de  $N$  ecuaciones con  $N$  incógnitas.

$$\sum_{p=1}^N c_{ip} (F_{pq} - \epsilon_i S_{pq}) = 0 \quad (21)$$

En notación matricial es:

$$(F - \epsilon_i S) c_i = 0 \quad (22)$$

donde  $c_i$  representa una matriz columna de  $N$  elementos  $c_{ip}$  y en cambio  $S$  y  $F$  son matrices cuadradas de  $N^2$  elementos.

Para resolver la ecuación (22) conviene multiplicar por la inversa de  $S$ :

$$(S^{-1} F - \epsilon_i) c_i = 0 \quad (23)$$

Si la configuración es de capas completas, los 4 electrones estarán en los dos orbitales moleculares de menor energía, que corresponden a los menores autovalores  $\epsilon_i$ . De esto se deduce:

$$E_{el} = 2 \sum_{i=1}^2 H_i + \sum_{i,j=1}^2 (2 J_{ij} - K_{ij}) = \sum_{i=1}^2 (H_i + \mathcal{E}_i) \quad (24)$$

En efecto, multiplicando la ecuación (13) por la izquierda por  $\varphi_i$  e integrando resulta:

$$\int \varphi_i F \varphi_i dv = \mathcal{E}_i \quad (25)$$

y al reemplazar  $F$  por su expresión (14) usando las relaciones (6), (11) y (12), queda

$$\mathcal{E}_i = H_i + \sum_{j=1}^2 (2 J_{ij} - K_{ij}) \quad (26)$$

de donde resulta evidente la igualdad (24).

La energía total del sistema se obtendrá sumando a la energía electrónica  $E_{el}$ , la interacción de los "núcleos" entre sí.

### 3. Campo producido por los núcleos .-

Hemos definido  $H^n$  como el hamiltoniano del electrón  $n$ ésimo en el campo exterior del cristal, sin especificar la forma de dicho campo. Ahora explicaremos las tres aproximaciones que sucesivamente usamos para el campo.

Al tratarse de uniones normales, el conjunto  $O_1 - H \dots O_2$  de 3 núcleos y 4 electrones debe ser neutro, de manera que la elección más sencilla sería el campo producido por cargas puntuales +1 en los núcleos  $O_1$  y H y +? en  $O_2$ . Sin embargo, esta primera aproximación (a) no es satisfactoria, como puede deducirse al observar las siguientes funciones de onda autoconsistentes, obtenidas para las distancias  $OH = 0.96 \text{ \AA}$  y  $O-O = 2.76 \text{ \AA}$  de equilibrio \*.

---

\* En realidad, la distancia  $OH = 0.96 \text{ \AA}$  es la de equilibrio en el agua líquida, siendo en el hielo  $0.05 \text{ \AA}$  mayor. Hemos usado el valor del agua por conveniencia del cálculo, pero los resultados no alteran mucho al usar el de hielo.



$$\varphi_1 = 0.39 s + 0.11 s_1 + 0.01 z_1 + 0.83 s_2 + 0.01 z_2$$

$$\varphi_2 = 0.65 s + 0.36 s_1 + 0.03 z_1 - 0.55 s_2 + 0.01 z_2$$

En efecto, toda la distribución electrónica está concentrada en los orbitales de simetría esférica, cuya energía es ciertamente menor que la de los orbitales  $2p$ . Sin embargo, esta situación no puede representar la unión hidrógeno en el hielo ya que no puede repetirse con simetría tetraédrica. Si los orbitales ( $2s$ ) del oxígeno se ocupan al formar una de las uniones no pueden contribuir apreciablemente a las otras tres. Además, al aumentar la distancia O...O estas funciones de onda no se aproximan a las del agua gaseosa como debiera suceder.

La segunda aproximación (b) consistió en incluir a priori una determinada proporción de los orbitales ( $2p$ ) de los oxígenos para evitar el problema anterior. Se eligió usar híbridos tetraédricos

$$h_i = \frac{1}{2} (s_i + \sqrt{3} z_i) \quad (27)$$

porque responden a la simetría del problema y pueden repetirse a lo largo del cristal. Coulson y Danielsson<sup>7</sup> probaron que si se usan orbitales  $2p$  puros en lugar de híbridos tetraédricos los resultados se mantienen por lo menos cualitativamente. El caso real será probablemente intermedio entre los dos.

Con esta aproximación los orbitales atómicos que forman la combinación lineal se reducen de 5 a 3, que son  $s$ ,  $h_1$  y  $h_2$ . Luego,

$$\varphi_1 = c_{11} s + c_{12} h_1 + c_{13} h_2 \quad (28)$$

$$\varphi_2 = c_{21} s + c_{22} h_1 + c_{23} h_2$$

La ecuación secular resulta entonces de  $3 \times 3$ . En efecto, los 25 elementos de la matriz  $M_{pq}$  de un operador  $M$  cualquiera, se transforman en 9 usando la definición (27). Para las distancias de equilibrio en el hielo, los orbitales moleculares autoconsistentes resultan:

$$\varphi_1 = 0.93 s + 0.08 h_1 + 0.06 h_2$$

$$\varphi_2 = 0.10 s + 0.22 h_1 - 0.97 h_2$$

$\varphi_2$  está localizado en  $O_2$  y corresponde al par aislado de ese oxígeno, pero  $\varphi_1$ , que debiera representar la unión  $O_1-H$ , está prácticamente localizado en H. Este resultado,  $c_{12} \ll c_{11}$ , está en contradicción con la idea de unión química covalente  $O_1-H$  y con los cálculos de la molécula de agua libre.

Es razonable obtener dos orbitales moleculares aproximadamente localizados en  $O_1H$  y en  $O_2$  para mantener las moléculas de agua como unidades, pero no es razonable que  $O_1$  ceda toda su carga al hidrógeno.

Por estos motivos resulta necesaria una tercera aproximación (c) donde se incluya el efecto del resto del campo cristalino, que no puede despreciarse. En efecto, si se calcula la energía de un electrón ubicado en cada uno de los orbitales atómicos  $s$ ,  $h_1$  o  $h_2$  en el campo de las cargas puntuales anteriores se obtienen 3 resultados bien diferentes. En cambio, al variar el campo exterior de manera de incluir la simetría tetraédrica las tres energías disminuyen y los resultados se acercan notablemente.

Una forma sencilla de hacer esto, manteniendo el problema de 3 átomos y 4 electrones, es modificar la contribución al potencial debida a los átomos de oxígeno. En lugar de poner una carga positiva puntual en cada oxígeno se la puede reemplazar por una distribución de cargas compleja (no puntual para los otros electrones) y considerar que ese nuevo campo actúa sobre los 4 electrones del problema. La distribución elegida fué de una carga puntual +6 en el núcleo y 3 nubes electrónicas según las otras 3 direcciones del tetraedro ( $u, v, w$  en la fig. 4). Este enfoque es semejante al que usó Tsubomura<sup>9</sup>. Las nubes electrónicas mencionadas corresponden a los otros híbridos tetraédricos formados con los orbitales  $2s$  y  $2p$  de los oxígenos. En  $O_1$  serán:

$$\begin{aligned}
 h_z &= \frac{1}{2} (s_1 + \sqrt{3} z_1) \\
 h_u &= \frac{1}{2} (s_1 + 2\sqrt{6}/3 y_1 - 1/\sqrt{3} z_1) \\
 h_v &= \frac{1}{2} (s_1 + \sqrt{2} x_1 - \sqrt{6}/3 y_1 - 1/\sqrt{3} z_1) \\
 h_w &= \frac{1}{2} (s_1 - \sqrt{2} x_1 - \sqrt{6}/3 y_1 - 1/\sqrt{3} z_1)
 \end{aligned}
 \tag{29}$$

y en  $O_2$  las fórmulas son similares si se reemplaza  $s_1$  por  $s_2$ ,  $x_1$  por  $x_2$ ,  $z_1$  por  $z_2$ ,  $y_1$  por  $-y_2$ .

El sistema de coordenadas es tal que el eje  $z$  está dirigido hacia  $O_2$ , el eje  $y$  es normal a aquél en el plano del papel y el eje  $x$  queda fuera del plano del dibujo (ver fig. 2). La dirección  $u$  también está en el plano del papel y por ese motivo se la indicó distinta de las otras dos.

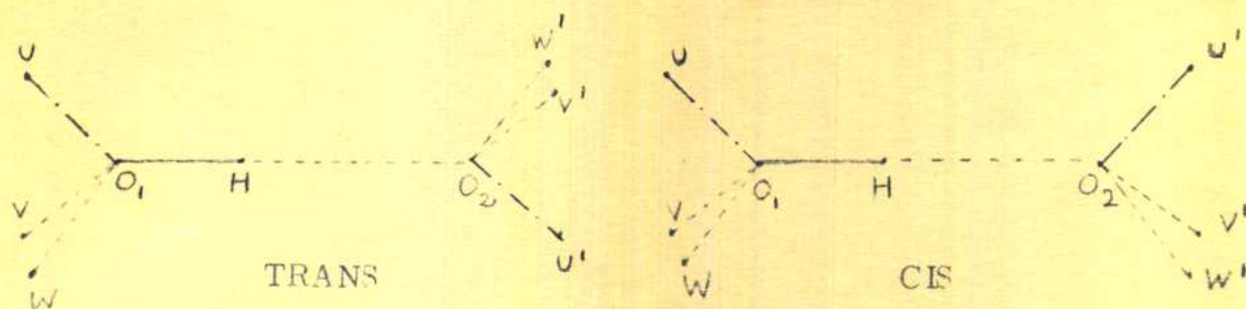


FIG. 4

De esta manera se introducen en el cálculo los otros electrones de los oxígenos, para producir el campo exterior que actúa sobre los 4 electrones en estudio. Los híbridos  $h_u$ ,  $h_v$  y  $h_w$  estarán doblemente ocupados si corresponden a pares aislados y simplemente ocupados si corresponden a grupos  $O-H$ . En éstos últimos se ha despreciado el efecto del hidrógeno y de su electrón. No se intentó incluir esos hidrógenos, ni tampoco los oxígenos vecinos, en el campo para no complicar los cálculos y porque seguramente su efecto es menor.

Una simplificación del cálculo consistió en considerar solamente orientaciones trans (fig. 4) pues nuestro trabajo anterior<sup>5</sup> indicaba que la diferencia de energía entre los casos cis y trans es muy pequeña. Además hay tres uniones trans por cada una de tipo cis.



Las direcciones  $u$  y  $u'$ ,  $v$  y  $v'$ ,  $w$  y  $w'$  son paralelas entre sí en el caso trans pero no en el caso cis. Siempre las direcciones  $u$  y  $u'$  están en el plano del dibujo.

Según la ubicación de los hidrógenos, que en nuestro caso significa ocupación simple o doble de los híbridos tetraédricos, se obtienen distintos valores de la energía de interacción. Considerando solamente los casos trans, hay tres posiciones posibles de los hidrógenos y las energías deben promediarse (fig. 5).

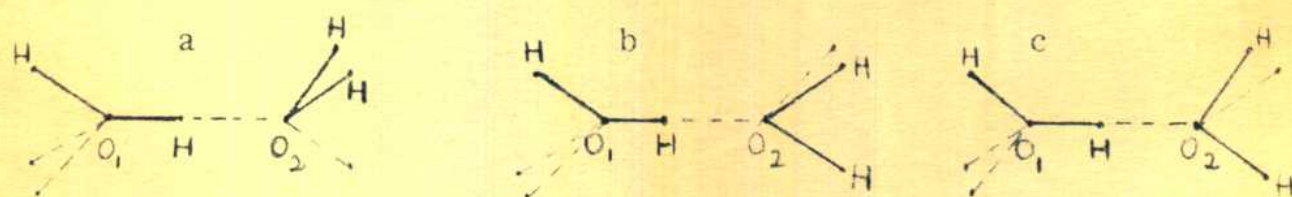


FIG. 5

El oxígeno  $O_1$  tiene dos híbridos doblemente ocupados y uno simplemente ocupado, en cambio  $O_2$  tiene uno doblemente ocupado y dos simplemente ocupados.

#### 4. Cálculo de los elementos de matriz .-

Recordemos las definiciones de las matrices que aparecen en la ecuación secular (23):

$$S_{pq} = \int \chi_p \chi_q dv$$

$$F = H + \sum_{i=1}^2 (2J_i - K_i)$$

Luego,

$$F_{pq} = \int \chi_p F \chi_q dv = H_{pq} + (2J_1)_{pq} - (K_1)_{pq} + (2J_2)_{pq} - (K_2)_{pq} \quad (39)$$

Los 5 orbitales atómicos usados para la combinación lineal se representan por  $\chi_p$  y  $\chi_q$ . En las fórmulas los índices  $p, q, r, s$  indican orbitales atómicos, y los índices  $i, j, k$  los orbitales moleculares.

El hamiltoniano del electrón enésimo en el campo de los núcleos (aproximación (c)) es:

$$H^n = -\frac{\nabla_n^2}{2} - \frac{6}{r_{nO_1}} - \frac{1}{r_{nH}} - \frac{6}{r_{nO_2}} + \int \frac{\rho_1 dv_1}{r_{n1}} + \int \frac{\rho_2 dv_2}{r_{n2}} \quad (31)$$

El primer sumando representa el operador de energía cinética en unidades atómicas; los demás términos corresponden a energía potencial. Las distancias del electrón considerado a los tres núcleos se representan por  $r_{nO_1}$ ,  $r_{nH}$ ,  $r_{nO_2}$  y las dos integrales corresponden a la repulsión con las nubes electrónicas fijas de  $O_1$  y  $O_2$ . El conjunto de los tres híbridos tetraédricos  $h_u$ ,  $h_v$  y  $h_w$  en  $O_1$  se llama  $\beta_1$  y  $\beta_2$  al conjunto correspondiente en  $O_2$ .

Luego,

$$H_{pq}^n = \int \chi_p \left( -\frac{\nabla_n^2}{2} \right) \chi_q \, dv_n - 6 \int \frac{\chi_p \chi_q \, dv_n}{r_{nO_1}} - \int \frac{\chi_p \chi_q \, dv_n}{r_{nH}} - 6 \int \frac{\chi_p \chi_q \, dv_n}{r_{nO_2}} + \iint \frac{\beta_1 \chi_p \chi_q}{r_{n1}} \, dv_1 \, dv_n + \iint \frac{\beta_2 \chi_p \chi_q}{r_{n2}} \, dv_n \, dv_2 \quad (32)$$

Los orbitales  $\chi_p$  y  $\chi_q$  se refieren al electrón  $\underline{n}$  pero hemos omitido el superíndice para no complicar más la notación.

Los otros términos en  $F_{pq}$  son los siguientes:

$$(J_i)_{pq} = \sum_{r=1}^5 \sum_{s=1}^5 c_{ir} c_{is} (pqrs) \quad (33)$$

$$(K_i)_{pq} = \sum_{r=1}^5 \sum_{s=1}^5 c_{ir} c_{is} (prqs) \quad (34)$$

donde  $(pqrs) = \iint \frac{\chi_p^m \chi_q^m \chi_r^n \chi_s^n}{r_{mn}} \, dv_m \, dv_n \quad (35)$

En las integrales de dos electrones  $(pqrs)$  se conviene en usar los dos primeros orbitales para el electrón  $\underline{m}$  y los dos últimos para el electrón  $\underline{n}$ . Luego, en las fórmulas (33) y (34) se intercambian los electrones que corresponden a los orbitales  $\chi_p$  y  $\chi_r$ .

Los operadores  $K_i$  se denominan por eso operadores de intercambio.

Las integrales con  $\beta_1$  y  $\beta_2$  de la fórmula (32) son sumas de otras

del tipo (pqrs) pues cada densidad  $\rho_i$  es el cuadrado de una función de onda de tipo híbrida. En estos casos aparecen como orbitales r y s los orbitales atómicos  $2p_x$  y  $2p_y$  de los oxígenos que no se usaron en la combinación lineal

$$\begin{aligned} 2p_{x1} = x_1 &= (m^5/\pi)^{1/2} r_1 \cos \varphi_1 \sin \theta_1 \exp(-m r_1) \\ 2p_{y1} = y_1 &= (m^5/\pi)^{1/2} r_1 \sin \varphi_1 \sin \theta_1 \exp(-m r_1) \\ 2p_{x2} = x_2 &= (m^5/\pi)^{1/2} r_2 \cos \varphi_2 \sin \theta_2 \exp(-m r_2) \\ 2p_{y2} = y_2 &= (m^5/\pi)^{1/2} r_2 \sin \varphi_2 \sin \theta_2 \exp(-m r_2) \end{aligned} \quad (36)$$

El sistema de coordenadas es el indicado en la figura 2, como siempre.

Si se desarrollan las integrales usando las fórmulas (29) resulta:

$$\begin{aligned} \iiint \frac{\chi_p \chi_q \rho_i dv_i}{r_{ni}} dv_n &= \frac{q_i}{4} \left[ (pq s_1 s_1) + \frac{8}{3} (pq y_1 y_1) + \right. \\ &\quad \left. + \frac{1}{3} (pq z_1 z_1) - \frac{2}{\sqrt{3}} (pq s_1 z_1) \right] \end{aligned} \quad (37)$$

donde  $q_i$  es la carga negativa total distribuida en  $f_i$ , es decir,

$$q_i = \int \rho_i dv_i$$

En el caso de uniones normales (neutras) resulta la carga correspondiente al oxígeno  $O_1$ ,  $q_1 = 5$ , y la carga asociada al oxígeno  $O_2$ ,  $q_2 = 4$ .

## 5. Cálculo de las integrales moleculares (Tablas 1 a 5)

Se deben calcular integrales de varios tipos:

### a) Monoelectrónicas

1) De recubrimiento  $s_{pq} = \int \chi_p \chi_q dv_n = (\chi_p \chi_q)$

2) De energía cinética  $\int \chi_p \left( -\frac{\nabla^2}{2} \right) \chi_q dv_n =$   
 $= (\chi_p / -\Delta/2 / \chi_q)$

### 3) De atracción nuclear monocéntricas

$$(A : pq) = \int \frac{\chi_p \chi_q dv_n}{r_{nA}}$$

si los orbitales  $\chi_p$  y  $\chi_q$  están centrados en el átomo A.

$$4) \text{ De atracción nuclear bicéntrica } (A : p q) = \int \frac{\chi_p \chi_q dv_n}{r_{nA}}$$

si los orbitales  $\chi_p$  y  $\chi_q$  están centrados en otro átomo distinto de A.

$$5) \text{ De atracción nuclear tricéntricas } (A : p q) = \int \frac{\chi_p \chi_q dv_n}{r_{nA}}$$

si los orbitales  $\chi_p$  y  $\chi_q$  están centrados en dos átomos diferentes y a la vez distintos de A.

#### b) Bieletrónicas (p q r s)

6) De tipo coulombiano, con  $\chi_p, \chi_q$  centrados en A;  $\chi_r, \chi_s$  en B.

7) De tipo híbrido, con  $\chi_p, \chi_q, \chi_r$  centrados en A;  $\chi_s$  en B.

8) De tipo intercambio, con  $\chi_p, \chi_r$  centrados en A;  $\chi_q, \chi_s$  en B.

9) Tricéntricas de tipo híbrido, con  $\chi_p, \chi_q$  centrados en A;  $\chi_r$  en B;  $\chi_s$  en C.

10) Tricéntricas de tipo intercambio, con  $\chi_p, \chi_r$  centrados en A;

$\chi_q$  en B;  $\chi_s$  en C.

\*

Los tipos 1, 2, 3, 4 y 6 se pueden calcular mediante las fórmulas analíticas de Roothan<sup>19</sup>, que fueron programadas para la computadora Mercury del Instituto de Cálculo.

Los tipos 7 y 9 pueden calcularse numéricamente, por un procedimiento más complejo, y los valores para 10 distancias nos fueron proporcionados gratuitamente por el laboratorio de estructura molecular y espectroscopía del Departamento de Física de la Universidad de Chicago. Los demás valores fueron interpolados entre esos 10.

---

\* En las tablas se han agrupado las integrales en monocéntricas, bicéntricas y tricéntricas. Dentro de cada tabla se ha tratado de respetar el orden anterior.



Los tipos 5, 9 y 10 que corresponden a integrales tricéntricas, fueron aproximados en todos los casos con la fórmula de Mulliken<sup>20</sup>. Esta consiste en reemplazar una distribución de carga obtenida como producto de dos orbitales atómicos centrados en dos átomos distintos por la expresión:

$$\chi_p \chi_q = \frac{1}{2} (\chi_p \chi_p + \chi_q \chi_q) \quad (38)$$

Las integrales de tres centros se reducen así a combinaciones lineales de otras de dos centros.

El cálculo de estas integrales de tres centros por métodos numéricos es muy complicado y recién últimamente fué programado para las computadoras IBM. Sin embargo, no parece necesario recurrir a ellas en nuestro caso. En efecto, hemos calculado las integrales tipo 5 y 9 para algunas distancias con la computadora Mercury, usando el método de Zauli y Magnusson<sup>21</sup> y los resultados cualitativamente se mantienen.

Este método, de integración numérica en coordenadas elípticas, calcula integrales dobles o triples por aplicación reiterada de los métodos para una dimensión. En nuestro caso se usó el método de Gauss, por ser el más eficiente. Lamentablemente las integrales tipo (10) no pueden aproximarse de esta manera, pero conviene notar que ellas son siempre menores que las de tipo (9) (ver tabla 4).

Aunque las integrales así calculadas difieren apreciablemente en valor absoluto de las obtenidas por la fórmula de Mulliken (ver tablas 4 y 5) esto no influye mucho en los resultados finales. Por este motivo y como los cálculos son costosos en tiempo de computadora no hemos usado el método numérico sino como control. Más adelante, al analizar los resultados nos volveremos a referir a este problema.

## 6. Energía total del sistema O--H...O.-

La energía total se compone, como ya vimos, de una parte electrónica  $E_{el}$  y de la interacción entre los núcleos  $E'$ . En  $E'$  intervienen nuevamente las distribuciones de carga  $\rho_1$  y  $\rho_2$ .

De la fórmula (24) resulta:

$$E_{el} = \sum_{i=1}^2 (H_i + \mathcal{E}_i)$$

donde  $\mathcal{E}_i$  son los dos menores autovalores obtenidos al resolver la ecuación secular (23) y  $H_i$  resulta de (5) y (15):

$$H_i = \int \varphi_i H \varphi_i dv = \sum_{p=1}^5 \sum_{q=1}^5 c_{ip} c_{iq} H_{pq} \quad (39)$$

La interacción entre núcleos  $E'$  es:

$$E' = \frac{6}{r_{HO_1}} + \frac{6}{r_{HO_2}} + \frac{36}{r_{O_1O_2}} - \int \frac{\rho_1 dv_1}{r_{H_1}} - \int \frac{\rho_2 dv_2}{r_{H_2}} - 6 \int \frac{\rho_1 dv_1}{r_{O_2H_1}} - 6 \int \frac{\rho_2 dv_2}{r_{O_1H_2}} + \iint \frac{\rho_1 \rho_2 dv_1 dv_2}{r_{12}} \quad (40)$$

donde

$$\int \frac{\rho_i dv_i}{r_{Ai}} = \frac{q_i}{4} \left[ (A : s_i s_i) + \frac{8}{3} (A : y_i y_i) + \frac{1}{3} (A : z_i z_i) - \frac{2}{\sqrt{3}} (A : s_i z_i) \right] \quad (41)$$

La fórmula (41) representa la atracción del núcleo A con las tres nubes asociadas al oxígeno  $O_i$ , y puede compararse con la (37) que es muy semejante.

La integral doble corresponde a la repulsión de las nubes electrónicas  $\rho_1$  y  $\rho_2$  de los dos oxígenos y es allí donde aparecen las distintas orientaciones posibles de las moléculas, que deben promediarse. Para calcularla se debe dividir cada carga  $q_i$  en tres partes, asociadas a las direcciones  $u$ ,  $v$  y  $w$  de la figura 4.

$$\begin{aligned} q_1 &= q_u + q_v + q_w \\ q_2 &= q_{u'} + q_{v'} + q_{w'} \end{aligned} \quad (42)$$

Las tres posibilidades indicadas en la figura 5 tienen todas  $q_u = 1$ ,  $q_v = q_w = 2$  y difieren en la distribución  $\rho_2$ , que es:

$$\begin{array}{lll} \text{a) } q_{u'} = 2 & \text{b) } q_{w'} = 2 & \text{c) } q_{v'} = 2 \\ q_{v'} = q_{w'} = 1 & q_{u'} = q_{v'} = 1 & q_{u'} = q_{w'} = 1 \end{array}$$

Para desarrollar la integral doble conviene definir previamente, para cada caso:

$$\begin{aligned} a &= q_u q_{v'} + q_v q_{u'} + q_u q_{w'} + q_w q_{u'} \\ b &= q_v q_{w'} + q_w q_{u'} \\ c &= q_v q_{v'} + q_w q_{w'} \\ d &= q_u q_{u'} \end{aligned} \quad (43)$$

Luego:

$$\begin{aligned} \iint \frac{\rho_1 \rho_2 dv_1 dv_2}{r_{12}} &= \frac{q_1 q_2}{16} \left[ (s_1 s_1 s_2 s_2) + \frac{16}{3} (s_1 s_1 y_2 y_2) + \right. \\ &+ \frac{2}{3} (z_1 z_1 s_2 s_2) - \frac{4}{\sqrt{3}} (s_1 z_1 s_2 s_2) + \frac{16}{9} (z_1 z_1 y_2 y_2) - \frac{32}{3\sqrt{3}} (s_1 z_1 y_2 y_2) + \\ &+ \frac{1}{9} (z_1 z_1 z_2 z_2) - \frac{4}{3\sqrt{3}} (z_1 z_1 z_2 s_2) + \left. \frac{4}{3} (s_1 z_1 s_2 z_2) \right] + \\ &+ \frac{1}{6} (2a + b + c) (y_1 y_1 x_2 x_2) + \frac{1}{18} (2a + 5b + 5c + 8d) (y_1 y_1 y_2 y_2) - \\ &- \frac{1}{3} (b - c) (x_1 y_1 x_2 y_2) + (a - 2d + b - 2c) \left[ \frac{2\sqrt{3}}{9} (z_1 y_1 s_2 y_2) - \right. \\ &\left. - \frac{1}{9} (z_1 y_1 z_2 y_2) - \frac{1}{3} (s_1 y_1 s_2 y_2) \right] \end{aligned} \quad (44)$$

De las tres posibles orientaciones, dos dan el mismo valor de la energía (b y c) y las diferencias con el caso (a) se indican en la tabla siguiente:

D (Å)	2.13	2.49	2.76	3.02
E (eV)	0.114	0.076	0.057	0.043

$D$  es la distancia entre los dos oxígenos. En las tablas finales de resultados aparece el valor promediado para los casos (a), (b) y (c).

### 7. Esquema del cálculo autoconsistente.-

El cálculo fué programado para la computadora Mercury para cada par de valores de las distancias  $O_1H$  ( $R$ ) y  $O_1O_2$  ( $D$ ) según las siguientes líneas generales:

- 1) Se leen como datos los primeros coeficientes  $c_{ip}$  de la combinación lineal (fórm. 15) y todas las integrales moleculares, que son 206.
- 2) Se construyen las matrices  $F$  y  $S$  de 25 elementos cada una.
- 3) Se reducen las matrices a otras de 9 elementos cada una y se calcula el producto  $(S^{-1} F)$
- 4) Se calculan los autovalores y autovectores de la matriz producto con un programa standard de la biblioteca de programas.
- 5) De los tres autovalores se eligen los dos menores, y se calcula con ellos la energía total  $E = E_{el} + E'$
- 6) Se buscan los autovectores que corresponden a los dos menores autovalores de la energía. Estos serán los coeficientes  $c_{ip}$  de la combinación lineal para la próxima iteración. En efecto, hemos elegido como método de prueba y error para resolver la ecuación secular (23) al que usa en cada iteración los autovectores  $c_i$  obtenidos de la iteración anterior.
- 7) Se ortonormalizan esos nuevos autovectores con el método de Schmidt de manera que:

$$\varphi_2^{(N)} = \varphi_2$$

$$\varphi_1^{(N)} = (1 - A^2)^{-1/2} (\varphi_1 - A \varphi_2)$$

siendo 
$$A = \int \varphi_1 \varphi_2 \, dv$$

8) Se reinicia el cálculo en el punto (2) con los nuevos coeficientes  $c_{ip}$  ortonormalizados.

Este proceso se repite hasta que dos valores sucesivos de la energía total  $E$  difieran en menos que la precisión requerida (en nuestro caso se usó 0.001 ua). Todo el proceso dura aproximadamente cinco minutos de cálculo, a razón de un minuto por iteración.

El programa consta de 5 capítulos. El capítulo 0 lee los datos de las distancias  $R$  y  $D$ , las cargas  $q_i$ , la precisión requerida, los primeros coeficientes  $c_{ip}$  y las integrales monoeléctricas. El capítulo 1 consta de dos partes, la primera lee las integrales bielectricas ( $pqr$ s) y construye con ellas una matriz de 15 por 25. Los 25 valores corresponden a todos los pares  $rs$  posibles y los 15 a aquellos pares  $pq$  donde el índice  $p$  sea mayor o igual que  $q$ . Esta ubicación de los datos facilita mucho los cálculos posteriores. La primera parte del capítulo 1, lo mismo que el capítulo 0, no se repite con la autoconsistencia sino que se ejecuta una sola vez. Lo mismo sucede con el cálculo de la energía  $E'$ .

La segunda parte del capítulo 1 calcula los elementos  $(J_i)_{pq}$  y  $(K_i)_{pq}$  como indican las fórmulas (33) y (34) y debe repetirse para cada conjunto de coeficientes  $c_{ip}$ .

El capítulo 2 constituye el centro del programa autoconsistente. Construye las matrices  $F$  y  $S$ , calcula el producto  $S^{-1}F$  y obtiene los autovalores y autovectores.

El capítulo 3 calcula la energía total del sistema y el capítulo 4 ortonormaliza las funciones de onda cada vez con el método de Schmidt.

En cada iteración el programa imprime los autovalores, autovectores ortonormalizados, y la energía total.

Debido a la limitación del código AUTOCODE, que permite usar sólo algunas letras del alfabeto como variables y otras como índices, la notación en el programa difiere bastante de la del texto. Por ese motivo no hemos incluido una copia del programa en este trabajo.

## 8. Discusión de los resultados.-

La tabla 6 y la figura 6 muestran los resultados obtenidos. Los intervalos de energía marcados en la figura 6 son de 0.2 ua (5.44 eV) y cada curva está desplazada en esa cantidad con respecto a la anterior. Por ese motivo no se indica la escala en las ordenadas, pero puede obtenerse fácilmente de la tabla 6.

Como era de esperar, se obtuvieron curvas netamente asimétricas, que presentan un mínimo pronunciado cerca de  $O_1$ . En cambio no presentan el segundo mínimo cerca de  $O_2$ , que obtuvieron otros autores con modelos semiempíricos. Con respecto a este problema nos parece interesante citar las opiniones de Coulson<sup>6</sup>: "It seems rather unlikely that any of these curves has a pronounced double minimum, though this cannot be rigorously excluded for medium-short bonds and an asymmetric double minimum curve has been used to explain overtone frequencies in hydrogen bonded systems", y de Hornig<sup>14</sup>: "Our conclusion, therefore, is that except for genuinely symmetric double minima with rather low barriers, the observation of doublets in the spectra which can be ascribed to the double minimum potential is very unlikely".

La forma de las curvas cerca del mínimo se ajustó con un polinomio de tercer grado, que pase por los primeros 4 puntos obtenidos. Así se obtuvo el valor del mínimo de cada curva, indicado en la última fila de las tablas 6.

Se verifica que la distancia  $R$  de equilibrio, correspondiente al mínimo de la curva, aumenta al acercarse el otro oxígeno  $O_2$  (disminuir la distancia  $D$ ). Las diferencias, sin embargo, son muy pequeñas en los casos considerados, y



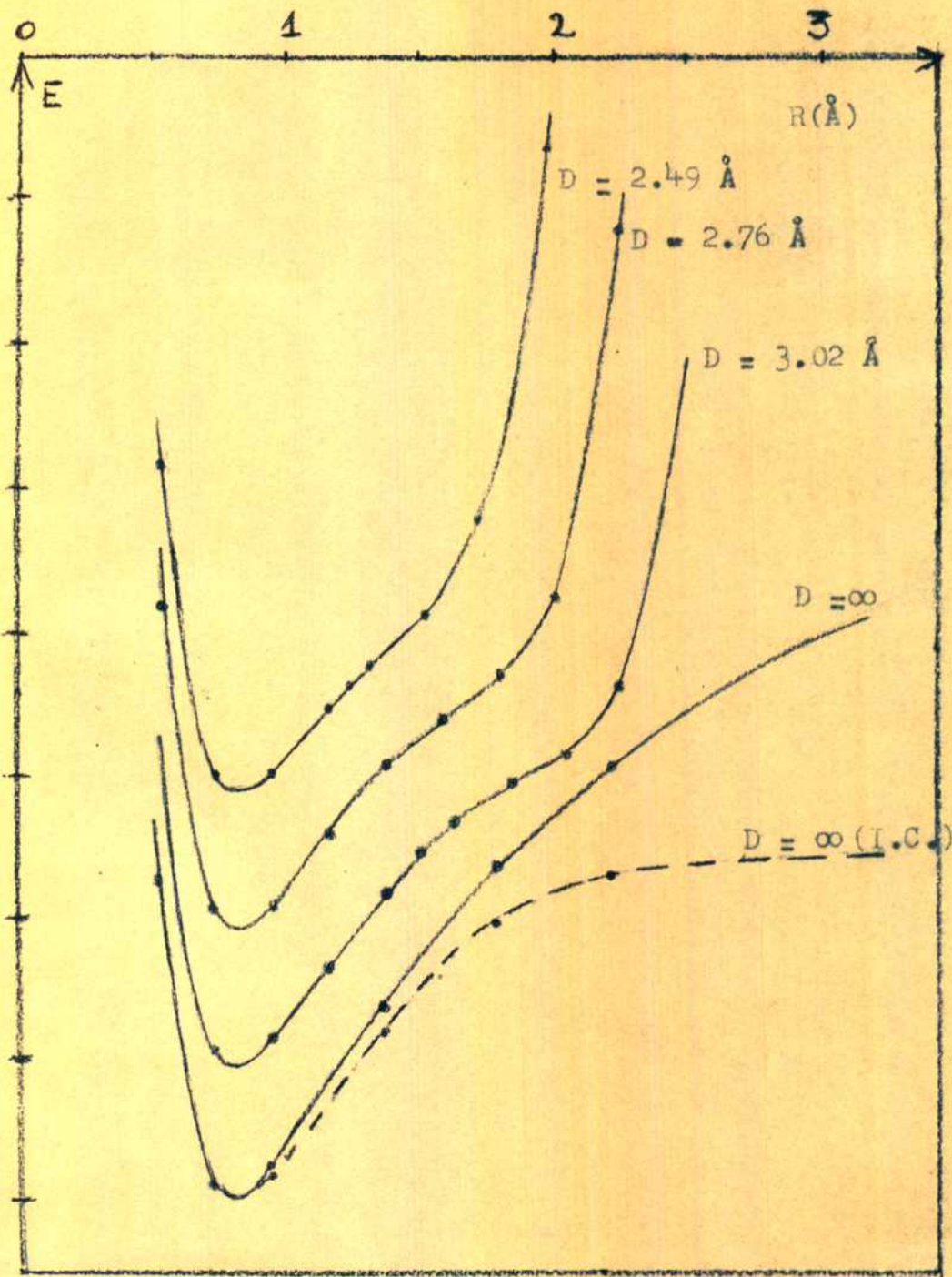


FIG. 6

## ENERGIA TOTAL DEL SISTEMA O-H...O

Los intervalos marcados en la escala de energías corresponden a 0.2 u.a. = 5.44 eV. Cada curva está desplazada de la anterior en esa misma cantidad.



no pueden apreciarse en la figura. Este resultado corresponde cualitativamente a la evidencia experimental, que da mayores distancias  $R$  para menores distancias  $D$  en los distintos tipos de uniones  $O-H \dots O$ . Las diferencias tan pequeñas en nuestro caso se deben a que hemos variado  $D$  manteniendo el campo exterior idéntico. Para los diversos tipos de uniones  $O-H \dots O$  el campo debe ser bien distinto del tetraédrico e incluso en el hielo el campo puede variar al modificarse la distancia  $D$  por vibraciones de los oxígenos.

Las distancias de equilibrio en el hielo fueron determinadas por Peterson y Levy<sup>22</sup> con rayos X y difracción de neutrones.

$$R = 1.01 \text{ \AA}$$

$$D = 2.76 \text{ \AA}$$

Los valores obtenidos con nuestro cálculo para  $R$  de equilibrio oscilan entre  $0.8 \text{ \AA}$  y  $0.85 \text{ \AA}$ , es decir, que difieren de los experimentales apreciablemente (alrededor del 20%). Sin embargo, la diferencia es de un orden de magnitud razonable para cálculos de este tipo sin ningún parámetro ajustable. En efecto, para el caso más sencillo de moléculas diatómicas, con un sistema de base mucho más completo (más orbitales atómicos en la combinación lineal) es decir, con funciones de onda más aproximadas a las de Hartree-Fock y optimizando los exponentes de Slater se obtienen diferencias de  $0.05 \text{ \AA}$ <sup>23</sup>.

La energía de formación del puente hidrógeno se calcula restando los valores mínimos de la energía para la distancia  $D$  y para  $D = \infty$ .

$D$ (u.a.)	$D$ ( $\text{\AA}$ )	$E_D - E_\infty$ (ua)	$E_D - E_\infty$ (eV)
4.7	2.49	- 0.029	- 0.79
5.2154	2.76	- 0.017	- 0.46
5.7	3.02	- 0.010	- 0.27

Para estudiar la influencia de la aproximación de Mulliken en las inte-

grales de tres centros se repitieron algunos cálculos reemplazando las integrales tipo 5 y 9 por las calculadas con el método de Zauli (tabla 5). Los resultados de la energía total son los siguientes (para  $D = 2.76 \text{ \AA}$ ):

$R(\text{Å})$	$R(\text{ua})$	Mulliken (ua)	Zauli (ua)	diferencia (ua)	diferencia (eV)
0.75	1.4116	- 3.988	- 3.981	0.007	0.19
0.96	1.8103	- 3.977	- 3.970	0.007	0.19
1.38	2.6077	- 3.783	- 3.770	0.013	0.35
1.80	3.4051	- 3.659	- 3.622	0.037	1.01
2.02	3.8038	- 3.547	- 3.492	0.055	1.50
mín	mínimo	- 4.016	- 4.009	0.007	0.19

Se puede ver que las curvas resultantes serán aproximadamente paralelas cerca del mínimo pero que la energía de formación de la unión hidrógeno será menor. En lugar de los  $-0.46 \text{ eV}$  de la tabla anterior se obtienen  $-0.27 \text{ eV}$ , siendo este valor más próximo al experimental, obtenido del calor de sublimación del hielo, que es de  $-0.26 \text{ eV}$ .

Esta concordancia de nuestros resultados con los experimentales es muy buena si se usa para la distancia  $D$  el valor de equilibrio en el hielo.

También hemos calculado un caso con menor  $D$  ( $D = 2.13 \text{ \AA}$ ,  $R = 0.96 \text{ \AA}$ ) para tratar de encontrar el mínimo absoluto de la energía. El resultado obtenido,  $E = -4.009 \text{ ua}$ , indica que dicho valor se obtendrá para  $D \approx 2.2 \text{ \AA}$ , es decir, que el error en la determinación de la distancia de equilibrio  $D$  es también del 20%, como en  $R$ .

En vista de que este error es grande en valor absoluto para  $D$ , no tiene mucho sentido calcular la energía de formación de la unión hidrógeno para los mínimos absolutos y los resultados concuerdan mejor con la experiencia si se usan los valores experimentales de las distancias.

### 9. Discusión del caso $D = \infty$

La curva marcada  $D = \infty$  en la figura 6 representa la disociación del grupo  $O_1H$  en la molécula de agua aislada ya que  $O_2$  está infinitamente alejado. Esta molécula de agua resulta así definida de una manera muy particular, ya que tiene los electrones del oxígeno distribuidos tetraédricamente y un sólo hidrógeno con su correspondiente electrón. Por ese motivo la curva no se puede comparar correctamente con la curva de disociación real de la molécula de agua en  $HO$  y  $H$ .

Debido a la estructura del programa autoconsistente, que ubica los electrones en capas cerradas, el oxígeno  $O_2$  tiene los dos electrones en el orbital  $\varphi_2 = h_2$ . El grupo  $O_1H$  tiene otros dos electrones en el orbital:

$$\varphi_1 = c_{11}s_1 + c_{12}h_1 \quad (45)$$

Al aumentar la distancia  $R$ , el orbital  $\varphi_1$  queda reducido a dos posibilidades.  $c_{11} = 1$  y  $c_{12} = 0$  o bien  $c_{11} = 0$  y  $c_{12} = 1$ . Estas dos posibilidades corresponden a las reacciones:



de las cuales la segunda es la de menor energía y corresponde a la formación del ión  $HO^-$ , cuya existencia en el hielo postuló Bjerrum<sup>3</sup>. De esta manera, si tiene sentido la comparación con los cálculos hechos para la molécula de agua libre y para el ión  $HO^-$  libre, la energía de disociación  $[E(R = \infty) - E(R_{\min})]$  correspondería a la afinidad protónica del ión  $HO^-$ .

Rosenfeld<sup>24</sup> obtiene para ésta el valor 0.94 ua (25.6 eV) y nuestra curva da 1.16 ua (31.5 eV), lo que indica un acuerdo muy bueno con otro cálculo\*.

Para calcular la energía de disociación del grupo  $O_1H$  en dos átomos neutros se debe modificar el programa autoconsistente. La manera más sen-

---

\* El valor experimental es de 17 eV.

cilla de hacerlo es por el método de interacción de configuraciones, usando el tercer autovector que se obtiene al resolver la ecuación secular y que hasta ahora se había despreciado.

Como para  $D = \infty$  será siempre  $\varphi_2 = h_2$ , se puede considerar el sistema formado por los dos electrones del grupo  $O_1H$  solamente. La función de onda en este caso estará dada por el determinante:

$$\Phi = \frac{1}{\sqrt{2!}} \begin{vmatrix} \varphi_{1\alpha}^{(1)} & \varphi_{1\beta}^{(1)} \\ \varphi_{1\alpha}^{(2)} & \varphi_{1\beta}^{(2)} \end{vmatrix} \quad (47)$$

siendo  $\varphi_1$  el dado por la fórmula (45).

El tercer autovector  $\varphi_3$  será otra combinación lineal posible de los orbitales  $s$  y  $h_1$ , por ejemplo,

$$\varphi_3 = c_{31}s + c_{32}h_1 \quad (48)$$

y el método de interacción de configuraciones consiste en reemplazar el determinante (47) por:

$$\Phi = \frac{a_1}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{1\alpha}^{(1)} & \varphi_{1\beta}^{(1)} \\ \varphi_{1\alpha}^{(2)} & \varphi_{1\beta}^{(2)} \end{vmatrix} + \frac{a_2}{\sqrt{2}} \begin{vmatrix} \varphi_{3\alpha}^{(1)} & \varphi_{3\beta}^{(1)} \\ \varphi_{3\alpha}^{(2)} & \varphi_{3\beta}^{(2)} \end{vmatrix} = a_1\psi_1 + a_2\psi_2 \quad (49)$$

La función de onda total estará formada por la combinación lineal de las configuraciones  $\psi_1$  y  $\psi_2$  y el problema consiste en calcular los coeficientes  $a_1$  y  $a_2$  que hacen mínima la energía  $E_{el}$ .

$$E_{el} = \int \Phi \mathcal{H} \Phi \, dv = a_1^2 \int \psi_1 \mathcal{H} \psi_1 \, dv + a_2^2 \int \psi_2 \mathcal{H} \psi_2 \, dv + 2a_1a_2 \int \psi_1 \mathcal{H} \psi_2 \, dv \quad (50)$$

Al variar  $E_{el}$  con la condición de que la  $\Phi$  total esté normalizada a uno, resulta una ecuación secular de 2 por 2, cuya solución da los coeficientes  $a_1$  y  $a_2$  buscados.

Para valores de  $R$  pequeños el coeficiente  $a_2$  es mucho menor que  $a_1$ .

pero al aumentar la distancia  $R$  el coeficiente  $a_2$  aumenta también, de manera que para  $R = \infty$  queda un electrón en el oxígeno y otro en el hidrógeno. Esto significa que el grupo  $O_1H$  disocia correctamente en dos átomos neutros. Los resultados obtenidos, comparados con los del cálculo sin interacción de configuraciones son:

$R$ (ua)	$E$ (ua)	$E$ (I.C.) (ua)
1.4116	- 3.973	- 3.975
1.8103	- 3.957	- 3.968
2.6077	- 3.727	- 3.762
3.4051	- 3.524	- 3.605
4.2125	- 3.384	- 3.534
$\infty$	- 2.837	- 3.511
mínimo	- 3.999	- 4.003

La curva correspondiente está marcada punteada en la figura 6. En este caso la energía de disociación  $[E(R=\infty) - E(R_{\min})]$  es de 0.49 ua (13.3 eV), mucho menor que la anterior. El valor experimental para la energía de disociación del radical OH es de 0.16 ua (4.35 eV) según Herzberg<sup>25</sup>, aproximadamente un tercio del valor calculado. Nuevamente se puede discutir si tiene sentido la comparación, ya que en estos cálculos el átomo de oxígeno tiene siempre los electrones en híbridos tetraédricos y esa no es la configuración de menor energía para el átomo libre que resulta al disociarse el grupo OH. La posición del mínimo de la curva  $D=\infty$  en la figura 6 no se modifica al hacer la interacción de configuraciones. Por este motivo, y porque las diferencias entre las dos curvas no son grandes en la zona de mayor interés hemos creído que no se justificaba usar el método de interacción de configuraciones para valores finitos de  $D$ .

## 10 Distintas contribuciones a la energía del puente hidrógeno

Según Coulson<sup>6</sup> la energía de la unión hidrógeno se puede formalmente dividir en 4 términos: electrostática, delocalización, repulsión y dispersión. El primero se obtiene de reemplazar las moléculas por un conjunto adecuado de cargas puntuales. Como ya mencionamos en la introducción, los diversos modelos de cargas puntuales propuestos dan todas energías muy cercanas al valor experimental (entre  $-0.1$  eV y  $-0.3$  eV).

Los cálculos de Tsubomura<sup>9</sup> permitieron calcular por primera vez el efecto de la delocalización de las cargas. Se definió como energía de delocalización a la diferencia entre la energía total obtenida con las cinco estructuras (A, B, C, D y E) mencionadas en la introducción y la obtenida con las 3 estructuras A, B y C solamente. Este valor resultó de  $-0.35$  eV.

Para compensar este efecto habrá un término de repulsión debido a la distribución no puntual de las cargas negativas, es decir, al recubrimiento entre las nubes electrónicas. Coulson estima que ese término también debe ser del mismo orden que los anteriores, pero de signo contrario.

En cuanto al término de dispersión, lo considera atractivo y menor que los anteriores, pero no despreciable.

Una subdivisión semejante en nuestro cálculo es muy difícil, pero intentaremos estimar por lo menos los dos primeros términos por separado.

Para calcular la energía electrostática, hemos reemplazado las nubes electrónicas por cargas puntuales ubicadas en el centro de la distribución, como lo hicieramos en un trabajo anterior<sup>5</sup>. Los orbitales moleculares usados son los que se obtienen del cálculo autoconsistente para  $D = \infty$ , es decir, orbitales totalmente localizados. La figura 7 muestra la ubicación de las cargas puntua-



les para el único caso que calculamos  $D = 2.76 \text{ \AA}$ ,  $R = 0.96 \text{ \AA}$ . La energía de interacción entre dos moléculas así definidas resulta de  $-0.23 \text{ eV}$ .

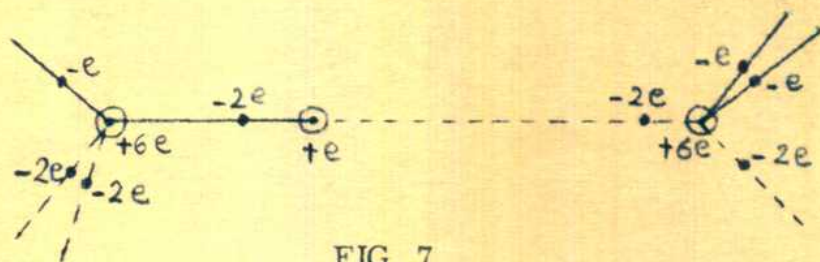


FIG. 7

Para calcular la energía de delocalización en nuestro caso, hemos comparado la energía total obtenida por el método autoconsistente con la obtenida al usar los orbitales localizados, o sea, los orbitales autoconsistentes para  $D = \infty$ .

Los resultados de la energía de delocalización para valores de  $R$  cercanos al que minimiza la energía total son los siguientes:

D	R	
		0.75
2.49	-0.60	-0.90
2.76	-0.27	-0.43
3.02	-0.13	-0.19

(Las distancias están en  $\text{\AA}$  y las energías en eV)

Se ve que la atracción debida a la delocalización aumenta con  $R$  y disminuye con  $D$ , como era de esperar. Además, el resultado para  $D = 2.76 \text{ \AA}$  concuerda notablemente con el de Tsubomura.

Es interesante notar que la energía de delocalización así definida es una mejor medida de la delocalización de carga que la que dan los coeficientes  $c_{ip}$  obtenidos del cálculo autoconsistente (tabla 6). Esto sucede porque debido al recubrimiento de los orbitales atómicos  $\chi_p$  que intervienen en el orbital molecular  $\varphi_i$ , los cuadrados de los coeficientes no suman uno.

Los términos de repulsión y dispersión de Coulson resultan difíciles de



separar en un cálculo completo de este tipo. Además, parte del efecto de repulsión debido a la distribución no puntual de las cargas negativas ya se ha considerado en la energía de delocalización. Por este motivo creemos que debe atribuirse mayor importancia al resultado final que a cada una de las partes. En efecto, pueden también imaginarse otras maneras ligeramente distintas de definir la energía de delocalización y así obtener otros resultados parciales.

Mencionaremos otro cálculo con orbitales localizados, siguiendo el trabajo que hizo Howard<sup>26</sup> para el ácido fluorhídrico HF. Este cálculo es independiente del anterior pues no usa el programa autoconsistente para nada. Consiste en evaluar las atracciones y repulsiones electrostáticas entre núcleos y nubes electrónicas (correspondientes al cálculo autoconsistente para  $D = \infty$ ) de los dos moléculas al acercarlas desde  $D = \infty$  a  $D = 2.76 \text{ \AA}$ . Supone que las nubes no se deforman al acercarse, y por este motivo no hace falta calcular la energía cinética de los electrones ni la energía potencial intramolecular como en el cálculo autoconsistente. Las integrales que aparecen están todas en las tablas 1 a 4 y los orbitales para el caso  $D = \infty$  se toman de la tabla 6(d). La energía total es:

$$\begin{aligned}
 E = & \frac{36}{r_{O_1O_2}} + \frac{6}{r_{O_2H}} + \iint \frac{\rho_1 \rho_4}{r_{14}} dv_1 dv_4 + \iint \frac{\rho_3 \rho_4}{r_{34}} dv_3 dv_4 + \\
 & + \iint \frac{\rho_1 \rho_2}{r_{12}} dv_1 dv_2 + \iint \frac{\rho_2 \rho_3}{r_{23}} dv_2 dv_3 - 6 \int \frac{\rho_2 dv_2}{r_{2O_1}} - \\
 & - 6 \int \frac{\rho_4 dv_4}{r_{4O_1}} - \int \frac{\rho_2 dv_2}{r_{2H}} - \int \frac{\rho_4 dv_4}{r_{4H}} - 6 \int \frac{\rho_3 dv_3}{r_{3O_2}} - \\
 & - 6 \int \frac{\rho_1 dv_1}{r_{1O_2}} \quad (51)
 \end{aligned}$$

donde  $\rho_1$  y  $\rho_2$  tienen el mismo significado que antes en la fórmula (31), y lla-

mamos

$$\rho_3 = 2 \varphi_1 \varphi_1$$

$$\rho_4 = 2 \varphi_2 \varphi_2$$

siendo como siempre  $\varphi_1 = c_{11} s + c_{12} h_1$

$$\varphi_2 = h_2$$

El resultado obtenido para  $D = 2.76 \text{ \AA}$ ,  $R = 0.96 \text{ \AA}$  es de  $-0.017 \text{ ua}$  ( $-0.46 \text{ eV}$ ), si se usa la aproximación de Mulliken en las integrales de tres centros)

La energía de la unión hidrógeno calculada por nuestro programa para este mismo caso ( $D = 2.76 \text{ \AA}$ ,  $R = 0.96 \text{ \AA}$ ) con las funciones autoconsistentes para  $D = \infty$  (funciones totalmente localizadas) resulta muy diferente de la del cálculo anterior. En lugar de  $-0.46 \text{ eV}$ , es  $-0.11 \text{ eV}$ . La diferencia se debe a que en el cálculo de la energía total se incluyen la energía cinética de los electrones, las energías potenciales intramoleculares y los efectos del intercambio. Todos estos términos se modifican al acercar las moléculas por el recubrimiento entre los orbitales. Por ejemplo, la energía cinética de los electrones en orbitales localizados ortonormales para  $R = 0.96 \text{ \AA}$  varía entre  $K = 6.4501 \text{ ua}$  y  $K = 6.5379 \text{ ua}$  al acercar las dos moléculas desde  $D = \infty$  hasta  $D = 2.76 \text{ \AA}$ . Algo semejante debe ocurrir con los otros términos.

A primera vista, parece que un cálculo del tipo de la fórmula (51) debería dar la suma de los términos electrostático y repulsivo de Coulson. Sin embargo, los cálculos anteriores demuestran que el término repulsivo es mucho más complejo y que solamente una parte del efecto de recubrimiento de los orbitales se ha tenido en cuenta en la fórmula (51).

### 11. Cargas asociadas a los átomos.-

Se calcularon las cargas negativas asociadas a los átomos por el método de Chirgwin y Coulson<sup>27</sup>. La fórmula es:

$$q_p = 2 \sum_{i=1}^2 c_{ip} (S c_i)_p$$

si 
$$\varphi_i = \sum_{p=1}^3 c_{ip} \chi_p = c_{i1} s + c_{i2} h_1 + c_{i3} h_2$$

$q_p$  indica la carga asociada al átomo  $p$ , de manera que  $q_1$ ,  $q_2$  y  $q_3$  representan respectivamente las cargas asociadas a  $H_1O_1$  y  $O_2$ .  $S$  es la matriz de los recubrimientos de 9 elementos, y  $c_i$  es el vector columna compuesto por los tres elementos  $c_{ip}$ . Luego, el producto  $(S c_i)$  es otro vector columna de tres elementos. Los resultados son los siguientes:

D (Å)	R (Å)	$q_1$	$q_2$	$q_3$
2.49	0.75	0.99	1.09	1.92
	0.96	0.97	1.16	1.87
2.76	0.75	0.98	1.06	1.96
	0.96	0.96	1.11	1.93
3.02	0.75	0.97	1.05	1.98
	0.96	0.95	1.08	1.97
$\infty$	0.75	0.97	1.03	2
	0.96	0.95	1.05	2

Se calcularon solamente dos dos valores de  $R$  más próximos a aquél que minimiza la energía, ya que así se obtiene una nueva medida de la delocalización de las cargas. Esta tabla se puede comparar con la que da las energías de delocalización, y se ve que las conclusiones anteriores se confirman. En efecto, la delocalización aumenta con  $R$  y disminuye con  $D$ .

Además, es interesante notar que la transferencia de carga se produce

desde  $O_2$  hacia  $O_1$ , siendo pequeñas las variaciones en la carga asociada al hidrógeno.

## 12. Momento dipolar.-

Para calcular el momento dipolar de la molécula de agua libre usamos los orbitales moleculares autoconsistentes del caso  $D=\infty$  (tabla 6 (d)); con ellos calculamos el momento dipolar de los grupos OH y de los pares aislados. Componiendo luego los vectores que corresponden a dos pares aislados y dos grupos OH según las cuatro direcciones de un tetraedro, se obtiene el momento dipolar total.

La distancia  $R$  se tomó  $0.96 \text{ \AA}$  como siempre.

Para el grupo OH el centro de carga positiva está en el punto  $R/2$ , mientras el centro de carga negativa está a la distancia  $d=0.62 \text{ \AA}$  del oxígeno (ver figura 7). Luego,

$$\mu' = 2 e \left( d - \frac{R}{2} \right) = 1.34 \times 10^{-18} \text{ uee} = 1.34 \text{ D}$$

En los pares aislados, el centro de carga positiva está en el oxígeno y el de carga negativa a la distancia  $d' = 0.29 \text{ \AA}$  del mismo (fig. 7). Luego, contribuyen al momento dipolar con:

$$\mu'' = 2 e d' = 2.79 \text{ D}$$

El momento dipolar total será:

$$\mu = 2 (\mu'' - \mu') \cos \frac{109^\circ}{2} = \frac{4}{\sqrt{3}} e \left( d' - d + \frac{R}{2} \right) = 1.67 \text{ D}$$

La geometría se ha indicado esquemáticamente en la fig 8, pero los ángulos tetraédricos de  $109^\circ$  en el plano resultan de  $90^\circ$ .



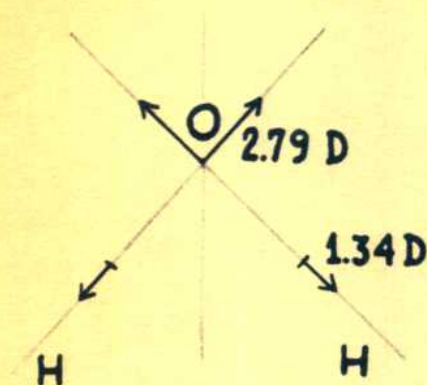


FIG. 8

Las integrales necesarias para calcular el centro de las distribuciones de cargas negativas se evaluaron con fórmulas analíticas<sup>28</sup>. Los resultados, referidos al centro de coordenadas ubicado en el punto medio de los dos átomos considerados en cada caso, son los siguientes:

$$(s \ z_m \ z_1) = 0.2847$$

$$(s \ z_m \ z_2) = 0.0301$$

$$(s \ z_m \ s_1) = -0.1269$$

$$(s \ z_m \ s_2) = 0.1064$$

$$(s_1 \ z_m \ z_2) = 0.0017$$

El valor experimental de  $\mu$  para la molécula de agua gaseosa es de 1.87 D

Cuando dos moléculas de agua se asocian, formando un puente hidrógeno, los orbitales moleculares cambian como se indica en la tabla 6 (casos (b) y (d)) desde  $D=\infty$  hasta  $D=5.2154$  ua ( $2.76 \text{ \AA}$ ). Si se calculan los centros de carga negativos que corresponden a los orbitales  $\varphi_1$  y  $\varphi_2$  en este segundo caso, las distancias  $d$  y  $d'$  toman los siguientes valores:

$$d = 0.77 \text{ \AA}$$

$$d' = 0.51 \text{ \AA}$$

Luego,

$$\mu = \frac{4}{\sqrt{3}} e \left( d' - d + \frac{R}{2} \right) = 2.40 \text{ D}$$

El aumento del momento dipolar por efecto de la unión hidrógeno fue calculado previamente por Eisenberg<sup>29</sup> y los resultados coinciden notablemente con éstos. También Onsager y Dupuis<sup>30</sup> obtienen un aumento grande de momento dipolar al pasar del vapor al hielo, llegando a  $\mu=3 \text{ D}$  en el último caso.

### 13. Conclusiones generales.-

De esta primera parte se concluye que nuestro cálculo explica satisfactoriamente la formación del puente hidrógeno en el caso del hielo. El valor obtenido para la energía de formación concuerda muy bien con el valor experimental.

También se concluye que la delocalización de las cargas juega un papel importante y no puede despreciarse. En efecto, la energía de delocalización es aproximadamente igual a la de formación de la unión, de manera que los cálculos más simples de tipo electrostático o con orbitales localizados no son adecuados. Si obtienen resultados aproximados al valor experimental es porque otros efectos igualmente importantes se compensan entre sí. El efecto de la delocalización no es solamente importante en la energía de formación de la unión hidrógeno sino que también produce un aumento considerable (del orden del 50%) en el momento dipolar.

Otra consecuencia de este cálculo, es que no resulta necesario incluir en el sistema de base orbitales excitados del hidrógeno para explicar la formación de la unión, como sugiere Paoloni<sup>17</sup>.

También se obtiene el aumento de la distancia OH al acercar la otra molécula, aunque numéricamente el

efecto es mucho menor que el experimental. Esto puede deberse, como ya dijimos, a la rigidez del campo exterior considerado. En efecto, una de las aproximaciones más serias de este método es que desprecia el efecto del intercambio de los cuatro electrones considerados con los otros de las mismas moléculas. El error correspondiente a esa aproximación debe aumentar al disminuir la distancia  $D$  entre los dos oxígenos. Otro efecto no considerado y que puede ser de importancia cuando la distancia  $O_1H(R)$  es mayor que  $D/2$ , es la correlación del movimiento de los protones. Si  $R > D/2$ , la molécula cuyo oxígeno es  $O_2$  estará en una situación inestable y otro de sus hidrógenos se moverá alejándose del oxígeno. No hay ninguna manera simple de tener en cuenta estos efectos en los cálculos.

La forma de la función potencial para el movimiento del protón entre los dos oxígenos es asimétrica y no presenta el segundo mínimo encontrado por otros autores. Las distancias de equilibrio  $R$  y  $D$  se obtienen con un error de aproximadamente 20%.



## SEGUNDA PARTE - ESTUDIO DE LOS DEFECTOS IONICOS

## 1. Hipótesis fundamentales.-

Los defectos iónicos en el hielo, lo mismo que los defectos de valencia, fueron postulados por Bjerrum<sup>3</sup> para explicar la conductividad eléctrica del cristal. Por analogía con el agua líquida se llama ion positivo al grupo  $H_3O^+$  y ion negativo al grupo  $HO^-$ , pero se supone que en el hielo la simetría se mantiene tetraédrica alrededor de cada oxígeno.

En nuestro sistema de dos moléculas de agua, al sacar o agregar un protón se obtienen las situaciones dibujadas en la figura 1. El conjunto que estudiamos  $O_1-H \dots O_2$  no es más neutro, como en las uniones normales, y nos interesa calcular las modificaciones que se producen por ese motivo.

Como el ion  $H_3O^+$  tiene una unión OH más que la molécula neutra, equivale a tener dos híbridos con carga  $-1$  y uno solo con carga  $-2$ , es decir, un solo par aislado. Luego, la carga  $q_1$  pasará de 5 a 4. En cambio, la carga negativa extra del ion  $HO^-$  estará ubicada en uno de los híbridos dirigidos según  $u'$ ,  $v'$ ,  $w'$  y la carga  $q_2$  cambiará de 4 a 5. En la fig. 9, los números indicados sobre las seis direcciones dan el número de electrones en los híbridos correspondientes.

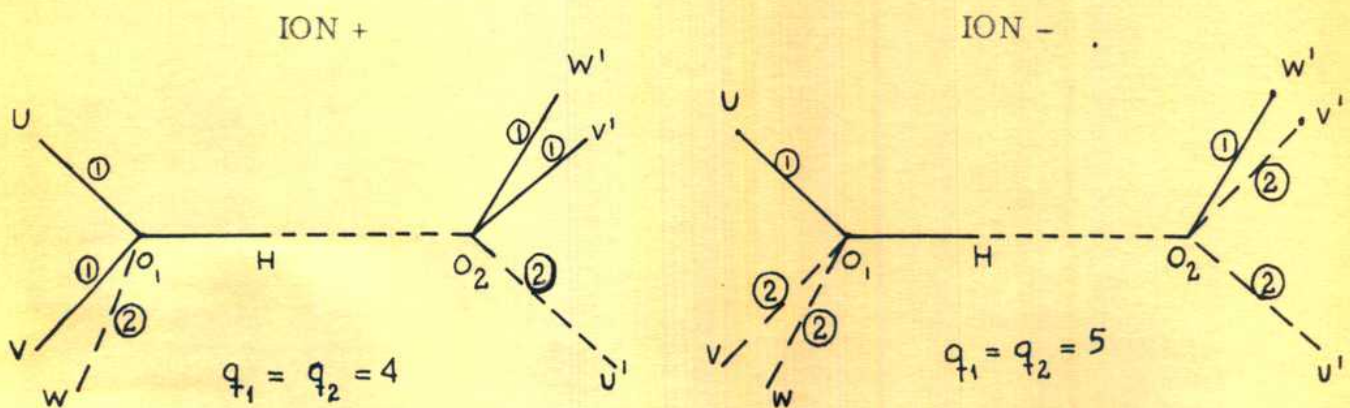


FIG. 9

De esta manera podemos reducir nuevamente el problema al de los cuatro electrones en el campo exterior producido por los tres núcleos y las nubes



$\beta_1$  y  $\beta_2$ . En el programa de cálculo autoconsistente sólo deben variarse los valores de  $q_1$  y  $q_2$  que son datos. En particular, las fórmulas (37) y (40) - (44) siguen siendo válidas con los nuevos valores de  $q_i$  y habrá tres situaciones diferentes que deberán promediarse, como en la fig. 5.

Al variar la distancia  $O_1 H (R)$ , la función potencial para el movimiento del protón debe ser simétrica con respecto al centro de la unión, pues se transfiere el carácter iónico de una molécula a la vecina (ver figura 1). Esto también resulta al observar que las cargas  $q_1$  y  $q_2$  son iguales en estos casos, mientras que en el caso normal neutro no lo eran.

## 2. Discusión de los resultados.-

La tabla 7 y la figura 10 muestran los resultados obtenidos para los iones positivos; la tabla 8 y la figura 11 lo mismo para los iones negativos.

Con respecto a la escala de energías se aplica el mismo criterio que en la figura 6: cada curva está desplazada de la anterior en 0.2 u.a (5.44 eV).

Las curvas son simétricas para distancias  $D$  finitas. No hemos dibujado la curva  $D = \infty$  en la figura 11, ya que coincide (aparte de una constante aditiva) con la del caso normal representado en la figura 6. Esto puede deducirse fácilmente de la figura 1. En cambio para los iones positivos la curva  $D = \infty$  difiere de la del caso neutro, siendo el valor de  $R$  que minimiza la energía mayor que en el caso neutro. La energía de disociación,  $[E(R = \infty) - E(R_{\text{mfn}})]$ , corresponde a la reacción:



y es de 0.40 u.a (10.9 eV). Rosenfeld<sup>24</sup> obtiene para la afinidad protónica de la molécula de agua 0.42 u.a (11.4 eV), que concuerda muy bien con nuestro resul-

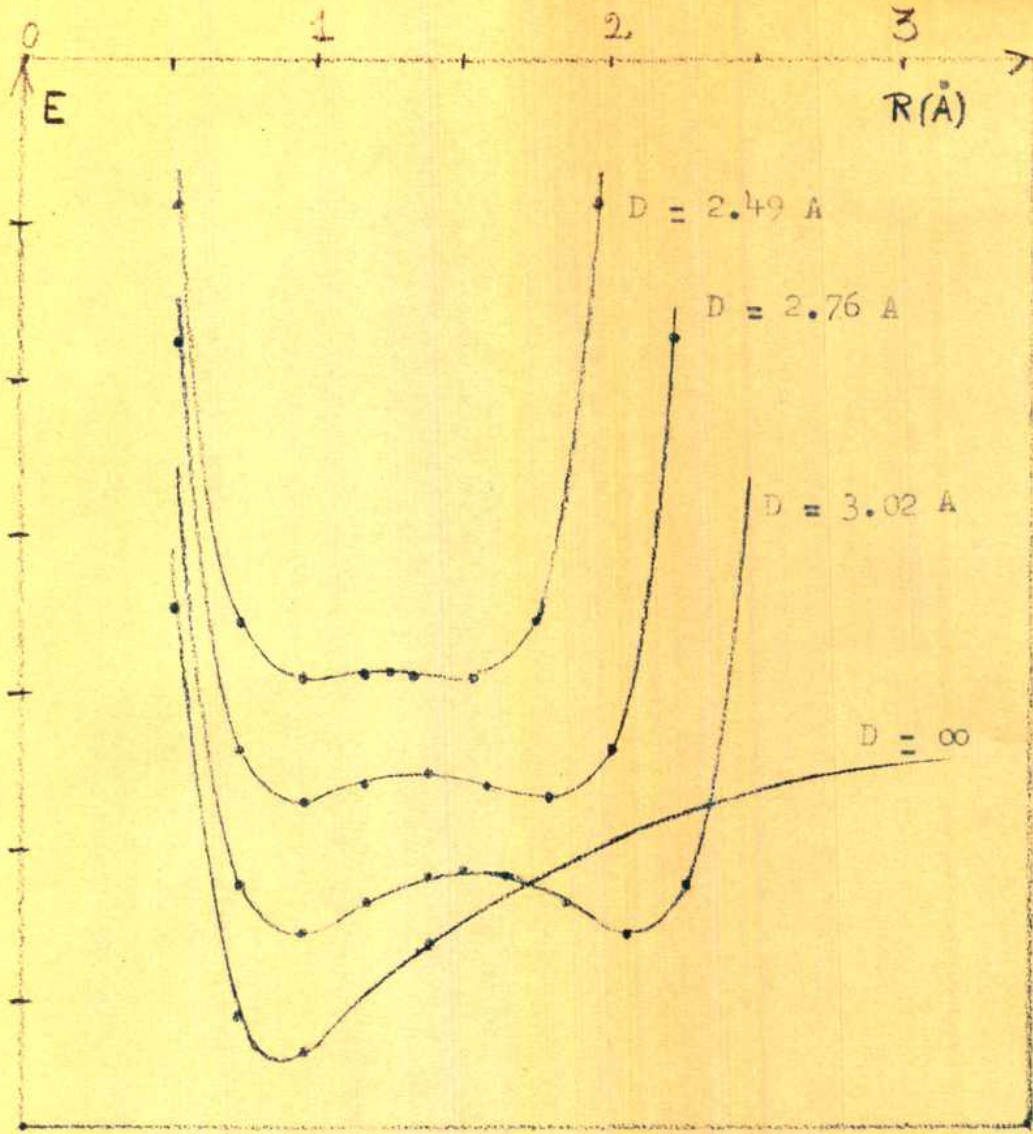


FIG 10

ENERGIA TOTAL DEL SISTEMA POSITIVO

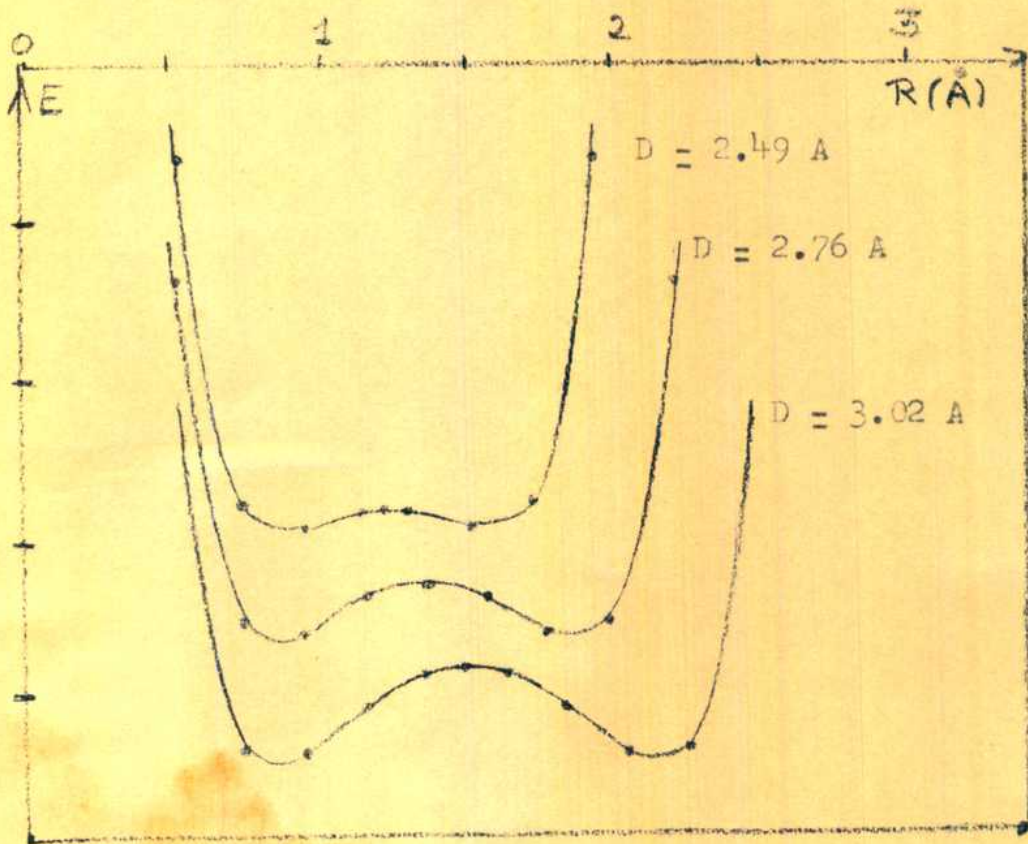


FIG 11

ENERGIA TOTAL DEL SISTEMA NEGATIVO

tado. El valor experimental es de aproximadamente 8 eV.

Nuevamente, la forma de las curvas cerca del mínimo fue ajustada con un polinomio de tercer grado y así se obtuvo el valor mínimo que está en la última fila de las tablas.

Las barreras de potencial que debe atravesar el protón para transferir el estado iónico de una molécula a la vecina son:

ION +			ION -		
D (Å)	$\Delta E$ (ua)	$\Delta E$ (eV)	D (Å)	$\Delta E$ (ua)	$\Delta E$ (eV)
2.49	0.007	0.19	2.49	0.023	0.62
2.76	0.036	0.98	2.76	0.070	1.90
3.02	0.077	2.20	3.02	0.129	3.50

La altura de estas barreras determina la movilidad de los protones en el hielo y por lo tanto, la conductividad eléctrica del cristal. Esa altura crece aproximadamente en forma lineal con D, lo que coincide con los resultados de Baker<sup>13</sup> obtenidos sumando dos potenciales de Morse. Baker no distinguía, sin embargo, entre las barreras para iones positivos y negativos.

Intuitivamente resulta razonable que la barrera sea más alta para el ión negativo, ya que en ese caso el protón se mueve entre dos conjuntos cargados negativamente que lo atraen. En cambio, en el caso de iones positivos el protón se mueve entre dos grupos neutros, con los cuales la interacción electrostática será seguramente menor.

Si en lugar de hacer el cálculo completo para los valores finitos de D, superponemos simétricamente dos curvas del tipo  $D = a \exp(-bD)$ , como lo hizo Baker con los potenciales de Morse, obtenemos las siguientes barreras:



ION +			ION -		
D (Å)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E$ (IC) (eV)	D (Å)	$\Delta E$ (eV)	$\Delta E$ (IC) (eV)
2.49	2.9	----	2.49	5.5	4.6
2.76	4.1	4.0	2.76	7.4	6.5
3.02	4.9	----	3.02	9.2	8.2

Se observa que el efecto de la interacción entre el ion y la molécula (de hidrógeno), no es sólo de bajar la energía total del sistema sino también de bajar la altura de las barreras en forma muy considerable (ver por ejemplo la figura 12). El efecto es particularmente importante para distancias mayores que como veremos más adelante, son las que determinan la movilidad. El efecto de la interacción de configuraciones (I.C.) es menor para los positivos que para los negativos, ya que la curva correspondiente en los primeros disocia correctamente y en los negativos no.

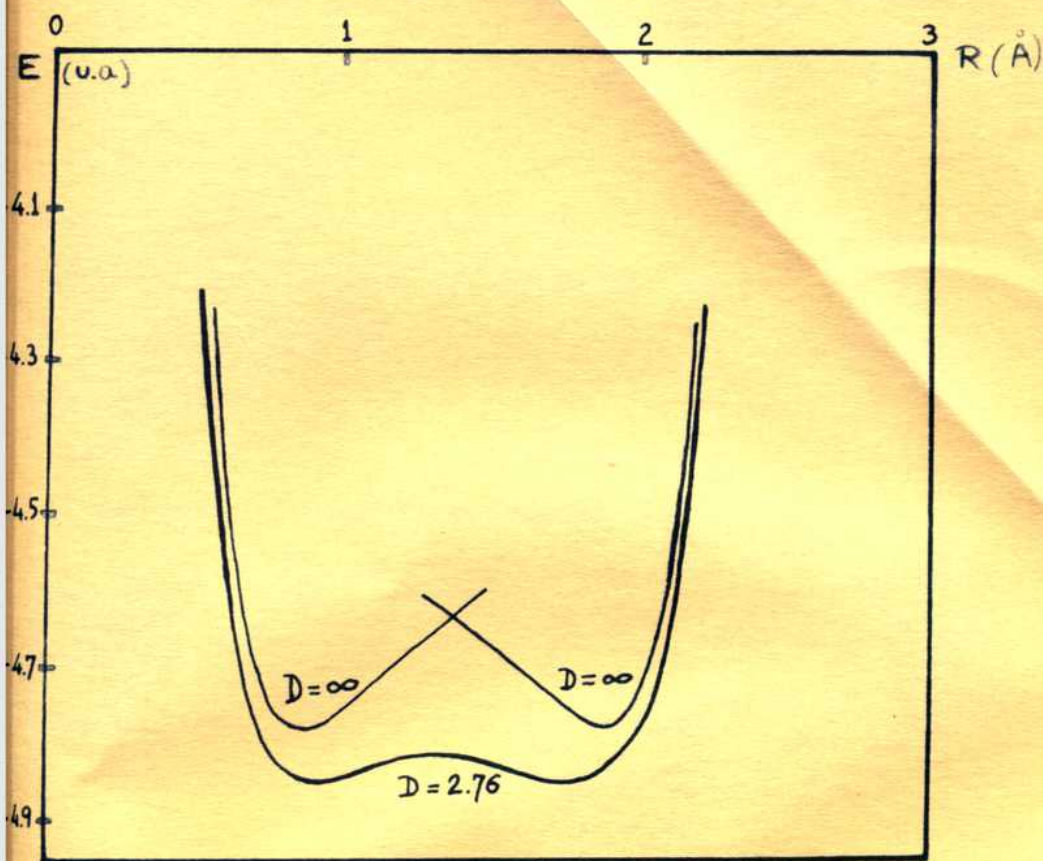


FIG. 12

BARRERA DE POTENCIAL PARA EL ION POSITIVO



### 3. Cargas asociadas a los átomos. -

Con la fórmula de Chirgwin y Coulson<sup>27</sup> se calcularon las cargas negativas asociadas a los átomos en estos casos.

Nuevamente éstas dan una idea de la delocalización de las cargas para los cuatro electrones considerados, cuando el protón está en su posición de equilibrio. Aquí no tiene mucho sentido hablar de energía de formación de la unión hidrógeno ni de energía de delocalización, ya que la energía de unión se debe a la hidratación de los iones  $\text{H}_3\text{O}^+$  y  $\text{HO}^-$ . Por este motivo las cargas asociadas a los átomos y los coeficientes de las tablas 7 y 8 serán las únicas descripciones que daremos sobre la forma de los orbitales moleculares.

ION +					ION -				
D(Å)	R(Å)	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>	D(Å)	R(Å)	Q <sub>1</sub>	Q <sub>2</sub>	Q <sub>3</sub>
2.49	0.96	0.77	1.46	1.77	2.49	0.75	1.03	1.18	1.79
2.76	0.96	0.71	1.43	1.86		0.96	1.02	1.29	1.69
3.02	0.96	0.68	1.40	1.92	2.76	0.75	1.00	1.13	1.87
∞	0.96	0.62	1.38	2		0.96	0.99	1.22	1.79
					3.02	0.75	0.97	1.10	1.93
						0.96	0.96	1.17	1.87
					∞	0.75	0.97	1.03	2
						0.96	0.95	1.05	2

Como antes,  $Q_1$  corresponde al hidrógeno,  $Q_2$  a  $O_1$  y  $Q_3$  a  $O_2$ . Para los iones positivos, como  $R_{\min} \sim 0.96 \text{ \AA}$  no calculamos sino un valor de  $R$ , en cambio para los iones negativos calculamos los dos puntos más cercanos a  $R_{\min}$ .

#### 4. Movilidad de los iones.-

Nuestras barreras, más altas para los iones negativos, concuerdan con el resultado experimental que da menor movilidad para esos iones que para los positivos. En efecto, Eigen y de Maeyer<sup>31</sup> consideran que ésta debe ser 10 ó 100 veces menor.

Recientemente, Gosar<sup>32</sup> desarrolló la teoría de la movilidad de iones positivos y obtuvo una expresión de ésta en función de la forma de la curva de energía potencial. Para potenciales simétricos es bien conocido que los niveles de energía aparecen por pares y al considerar que los protones atraviesan la barrera por efecto túnel resulta que la movilidad de éstos depende de la separación entre dichos pares. Para explicar la gran movilidad de los iones positivos en el hielo ( $\mu_+ = 0.075 \text{ cm}^2/\text{V seg}$ ) Gosar<sup>32</sup> debe admitir que la separación entre los primeros dos niveles (primer par) es de  $1.24 \times 10^{-3} \text{ eV}$ .

Según los cálculos para distintos tipos de potenciales simétricos hechos por Hornig<sup>14</sup> y por Gerson<sup>33</sup> esta separación corresponde a una barrera de 0.44 eV de altura aproximadamente y no depende mucho de la forma de la barrera. Interpolando en nuestra tabla anterior resulta que la distancia entre oxígenos correspondiente sería de  $D = 2.58 \text{ \AA}$  si se usa el cálculo completo, y mucho menor si se usan dos curvas tipo  $D = \infty$ .

Es razonable pensar que el valor de  $D = 2.58 \text{ \AA}$  se pueda obtener por vibraciones de la red, como indicamos en el sencillo cálculo que sigue.

A bajas temperaturas se puede suponer que la distancia  $D$  cumple la relación de Gauss:

$$F(D) = \sqrt{\frac{\beta}{\pi}} \exp \left[ -\beta(D - D_0)^2 \right]$$

siendo  $D_0$  el valor de equilibrio en el hielo y  $\beta$  un parámetro que depende de la frecuencia de vibración. Haas y Hornig<sup>34</sup> dan para ese parámetro el valor  $\beta = 2.69 \times 10^{17} \text{ cm}^{-2}$ .

El desplazamiento cuadrático medio del valor de equilibrio  $D_0$  se obtiene al resolver la integral:

$$\int_{-\infty}^{\infty} F(D) (D - D_0)^2 dD = \frac{1}{2\beta} = 0.0186 \text{ \AA}^2$$

La raíz cuadrada de este valor será  $0.136 \text{ \AA}$  y hace muy razonable el valor obtenido previamente de  $D = 2.58 \text{ \AA}$ .

La movilidad resulta ser muy sensible a la altura de las barreras de potencial, ya que en su expresión aparece la separación entre los dos primeros niveles al cuadrado. A su vez esta separación depende casi exponencialmente de la altura de la barrera. Por ese motivo nuestras barreras, más bajas que las de Baker, son más adecuadas para explicar la alta movilidad de los iones positivos.

Es interesante notar que al acercar las moléculas (disminuir  $D$ ), también aumenta la distancia  $R$  de equilibrio. Este efecto es equivalente al de bajar la barrera de potencial, en cuanto a la separación de los primeros niveles. Luego, hay dos efectos distintos que contribuyen en el mismo sentido a aumentar la posibilidad de transporte de carga cuando los oxígenos se acercan por vibraciones de la red cristalina.

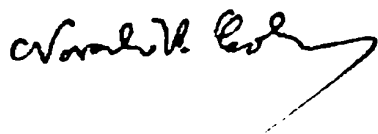
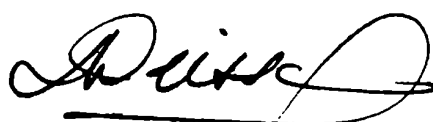
## 6. Conclusiones.-

Las curvas obtenidas al representar la energía total como función de la distancia  $O_1H(R)$  para cada valor de  $D$  tienen dos mínimos simétricos con respecto al centro de la unión. La altura de estas barreras de potencial, que debe atravesar el protón al pasar de un mínimo a otro, permite explicar los resultados de las movilidades iónicas en el hielo. En efecto, si bien para la distancia  $D$  de equilibrio el desdoblamiento entre niveles es muy pequeño, éste aumenta casi exponencialmente al disminuir  $D$ . Para valores de  $D$  muy razonables de obtener por las vibraciones de la red, se puede llegar a los desdoblamientos que requiere la teoría de Gosar<sup>33</sup>.

También se puede explicar que la movilidad de los iones negativos sea notablemente menor, ya que las barreras de potencial son mucho más altas. Sin embargo, el valor de la relación entre las movilidades de los dos iones parece difícil de obtener. La teoría desarrollada por Gosar se refiere únicamente a los iones positivos, que por ser los más móviles determinan el comportamiento eléctrico en corriente continua.

En el caso de iones positivos, Gosar estimó que la correlación entre el movimiento de los protones es importante y que el camino libre medio del ion  $H_3O^+$  es de aproximadamente  $3D$ . Por este motivo, creemos que cualquier cálculo mejor sobre este tema, en particular para los casos iónicos, debe tener en cuenta dicha correlación.

La importancia de la unión hidrógeno para los casos iónicos queda demostrada con las tablas del parágrafo 2 de esta segunda parte. Al sumar dos curvas del tipo obtenido para  $D = \infty$  se obtienen barreras de potencial mucho más altas que con el cálculo completo.



## AGRADECIMIENTOS

Agradezco:

a la doctora Norah V. Cohan por todo el interés que ha demostrado en este problema, por su colaboración, a menudo indispensable, y por las largas discusiones sobre los resultados.

al Laboratorio de Estructura Molecular y Espectroscopía, del Departamento de Física de la Universidad de Chicago, por habernos calculado gratuitamente una parte de las integrales moleculares necesarias.

al Instituto de Cálculo de la Universidad de Buenos Aires por varias horas de uso de la computadora Mercury y por las numerosas consultas contestadas sobre programación.

al Director del Departamento de Meteorología, doctor Julio V. Iribarne por haberme permitido la realización de esta tesis durante mi trabajo allí.

## REFERENCIAS

- 1 - R. Chidambaran Acta Cryst. 14 467 (1961)
- 2 - J. D. Bernal & R. H. Fowler J.Chem.Phys. 1 515 (1933)
- 3 - N. Bjerrum K.Danske Vid.Selsk. Fys Medd. 27 56 (1951)
- 4 - J. S. Rowlinson Trans.Far.Soc. 47 120 (1951)
- 5 - N. V. Cohan, M. Cotti, J. V. Iribarne & M. Weissmann Trans.Far.Soc. 58 490 (1962)
- 6 - C. A. Coulson Research 10 149 (1957) Puesta al día  
G. C. Pimentel y A. L. McClellan The hydrogen bond (W.H. Freeman and Company, San Francisco and London, 1960)
- 7 - C. A. Coulson & U. Danielsson Ark.Fys. 8 239,245 (1954)
- 8 - P. C. McKinney & G. M. Barrow J.Chem.Phys. 31 294 (1959)
- 9 - H. Tsubomura Bull.Chem.Soc. Japan 27 445 (1954)  
J.Chem.Phys. 23 2130 (1955), 24 927 (1956)
- 10 - E. R. Lippincott & R. Shroeder J.Chem.Phys. 23 1099 (1955)
- 11 - C. Reid J.Chem.Phys. 30 182 (1959)
- 12 - H. Granicher Phys.Kondens.Materie 1 1 (1963) Puesta al día  
C. Jaccard Helv.Phys.Acta 32 89 (1959)
- 13 - A. N. Baker J.Chem.Phys. 22 1625 (1954), 25 381 (1956)
- 14 - R. L. Somorjai & D. F. Hornig J.Chem.Phys. 36 1980 (1962)
- 15 - F. O. Ellison & H. Shull J.Chem.Phys. 23 2348 (1955)
- 16 - R. McWeeny & K.A. Ohno Proc.Roy.Soc.A 255 367 (1960)
- 17 - L. Paoloni J.Chem.Phys. 30 1045 (1959)
- 18 - C. C. J. Roothan Rev.Mod.Phys. 23 69 (1951)
- 19 - C. C. J. Roothan J.Chem.Phys. 19 1445 (1951)
- 20 - R. S. Mulliken J.Chimie Phys. 46 500,521 (1949)
- 21 - E. A. Magnusson & C. Zauli Proc.Phys.Soc. 78 53 (1961)

- 22 - S. W. Peterson & H. A. Levy Acta Crys. 10 70 (1957)
- 23 - B. J. Ransil Rev.Mod.Phys. 32 245 (1960)
- 24 - J. L. J. Rosenfeld J.Chem.Phys. 40 384 (1964)
- 25 - G. Herzberg Spectra of diatomic molecules D.Van Nostrand, New York  
1950 (2nd.ed) p.560
- 26 - B. B. Howard J.Chem.Phys. 39 2524 (1963)
- 27 - B. H. Chirgwin & C. A. Coulson Proc.Roy.Soc.A 201 196 (1950)
- 28 - C. A. Coulson Proc.Cambr.Phil.Soc. 38 210 (1950)
- 29 - D. S. Eisenberg Progress report Session 1962-3 Mathematical  
Institute : University of Oxford p.69
- 30 - L. Onsager & M. Dupuis Rendiconti S.I.F. X Corso p.294 (1960)
- 31 - M. Eigen & L. de Maeyer Proc.Roy.Soc.A 247 505 (1958)  
Coll.Physics of Ice crystals - Zürich - 1962
- 32 - P. Gosar Nuovo Cimento. 30 931 (1963)  
P. Gosar & M. Pintar Phys.Status Solidi 4 675 (1964)
- 33 - F. Gerson Helv.Chim.Acta 44 471 (1961)
- 34 - C. Haas & D. F. Hornig J.Chem.Phys. 32 1763 (1960)

**TABLA 1 - INTEGRALES MOLECULARES MONOCENTRICAS**

$(S / -\Delta/2 / S)$	=	0.5
$(S_1 / -\Delta/2 / S_1)$	=	0.862604
$(S_1 / -\Delta/2 / Z_1)$	=	0
$(Z_1 / -\Delta/2 / Z_1)$	=	2.587812
$(O_1 \cdot S_1 S_1)$	=	1.1375
$(O_1 \cdot S_1 Z_1)$	=	0
$(O_1 \cdot Z_1 Z_1)$	=	1.1375
$(H \cdot S S)$	=	1
$(S S S S)$	=	0.625
$(S_1 S_1 S_1 S_1)$	=	0.826464
$(S_1 S_1 S_1 Z_1)$	=	0
$(S_1 S_1 Z_1 Z_1)$	=	0.826464
$(S_1 Z_1 S_1 Z_1)$	=	0.182671
$(S_1 Z_1 Z_1 Z_1)$	=	0
$(Z_1 Z_1 Z_1 Z_1)$	=	0.890449
$(X_1 X_1 S_1 S_1)$	=	0.826464
$(X_1 X_1 S_1 Z_1)$	=	0
$(X_1 X_1 Z_1 Z_1)$	=	0.794473



TABLA 2 INTEGRALES BICENTRICAS (OH)

R	1.0029	1.4116	1.8103	2.2090
(S S1)	0.769127	0.638125	0.508840	0.392029
(S Z1)	0.368570	0.382086	0.347980	0.292677
(S/ -Δ/2 /S1)	0.372580	0.235797	0.131466	0.062069
(S/ -Δ/2 /Z1)	0.486537	0.364669	0.237380	0.138489
(O1 . S S )	0.728392	0.606909	0.510842	0.435176
(O1 . S S1)	0.747442	0.580548	0.436551	0.319565
(O1 . S Z1)	0.316556	0.297459	0.250085	0.196897
(H . S S1)	0.757144	0.554860	0.385886	0.258084
(H . S Z1)	0.670823	0.555712	0.411370	0.284828
(H . S1S1)	0.855822	0.677155	0.545460	0.451207
(H . S1Z1)	0.360637	0.261344	0.181191	0.127388
(H . Z1Z1)	1.049217	0.809927	0.627867	0.501806
(H . XIX1)	0.759124	0.610770	0.504256	0.425908
(S S S1S1)	0.616741	0.547597	0.480618	0.420323
(S S S1Z1)	0.114848	0.118049	0.107486	0.091947
(S S Z1Z1)	0.642704	0.578523	0.510299	0.445768
(S S XIX1)	0.603760	0.532134	0.465778	0.407600
(S S S S1)	0.493508	0.385952	0.286354	0.203153
(S S S Z1)	0.323596	0.311179	0.259897	0.198613
(S1S1 S1S )	0.575814	0.459942	0.353029	0.262382
(S1Z1 S1S )	0.057446	0.054945	0.046122	0.035957
(Z1Z1 S1S )	0.584465	0.469224	0.361115	0.268721
(S1S1 Z1S )	0.263212	0.256593	0.220726	0.176425
(S1Z1 Z1S )	0.144683	0.120670	0.094475	0.070670
(Z1Z1 Z1S )	0.286456	0.279293	0.239741	0.191073
(X1X1 S1S )	0.571489	0.455302	0.348987	0.259213
(X1X1 Z1S )	0.251589	0.245243	0.211219	0.169102
(S S1 S S1)	0.428175	0.285122	0.174841	0.100052
(S S1 S Z1)	0.239992	0.195841	0.134924	0.083138
(S Z1 S Z1)	0.217078	0.185364	0.133048	0.084562

TABLA 2. INTEGRALES BICENTRICAS (OH)

R	2.3500	2.4910	2.8897	3.2884	3.6971
(S S1)	0.355076	0.320621	0.236791	0.171813	0.121898
(S Z1)	0.271506	0.250386	0.193943	0.145685	0.106113
(S/ -4/2 /S1)	0.044824	0.030746	0.004558	-0.007742	-0.012199
(S/ -4/2 /Z1)	0.111651	0.088771	0.042361	0.016169	0.002485
(O1 . S S )	0.412566	0.391831	0.341897	0.302284	0.269701
(O1 . S S1)	0.284774	0.253224	0.179904	0.126345	0.087158
(O1 . S Z1)	0.178957	0.161917	0.119615	0.086412	0.060898
(H . S S1)	0.222362	0.191057	0.122953	0.078165	0.048757
(H . S Z1)	0.247400	0.213964	0.139333	0.089012	0.055542
(H . S1S1)	0.424676	0.400954	0.345956	0.304079	0.270478
(H . S1Z1)	0.113374	0.101382	0.075803	0.058637	0.046410
(H . Z1Z1)	0.467526	0.437421	0.369769	0.320338	0.281941
(H . X1X1)	0.403251	0.382721	0.334050	0.295950	0.264747
(S S S1S1)	0.401084	0.382978	0.337700	0.300318	0.268806
(S S S1Z1)	0.086269	0.080719	0.066321	0.054329	0.044501
(S S Z1Z1)	0.424783	0.404916	0.354945	0.313638	0.278984
(S S X1X1)	0.389235	0.372009	0.329077	0.293659	0.263718
(S S S S1)	0.178380	0.156030	0.105020	0.069260	0.044522
(S S S Z1)	0.177810	0.158149	0.110287	0.074419	0.048522
(S1S1 S1S )	0.234840	0.209647	0.150340	0.106337	0.073778
(S1Z1 S1S )	0.032540	0.029308	0.021376	0.015259	0.010637
(Z1Z1 S1S )	0.240560	0.214788	0.154040	0.108943	0.075565
(S1S1 Z1S )	0.161004	0.146190	0.108870	0.079107	0.056000
(S1Z1 Z1S )	0.063280	0.056470	0.040359	0.028392	0.019575
(Z1Z1 Z1S )	0.174190	0.158072	0.117350	0.085070	0.060102
(X1X1 S1S )	0.231980	0.207076	0.148490	0.105034	0.072885
(X1 X1 Z1S )	0.154411	0.140249	0.104630	0.076125	0.053949
(S S1 S S1)	0.081030	0.065253	0.034440	0.017603	0.008625
(S S1 S Z1)	0.068670	0.056247	0.030827	0.016178	0.008083
(S Z1 S Z1)	0.070470	0.058170	0.032450	0.017240	0.008697

1385  
 TABLA 2 INTEGRALES BICENTRICAS (OH)

R	2.6077	3.0064	3.405	3.8036	4.2023
(S S I)	0.294018	0.24527	0.195983	0.14723	0.097812
(S Z I)	0.233224	0.178857	0.133366	0.097377	0.069382
(S/ -Δ/2 /SI)	0.021195	-0.000167	-0.009640	-0.012543	-0.012166
(S/ -Δ/2 /ZI)	0.072985	0.038977	0.011192	0.000952	0.004348
(OI . S S )	0.375964	0.329384	0.292790	0.262267	0.237117
(OI . S SI)	0.229435	0.162307	0.113729	0.079910	0.054044
(OI . S ZI)	0.146599	0.106897	0.078237	0.055460	0.038506
(H . S SI)	0.168205	0.107707	0.068395	0.043073	0.026740
(H . S ZI)	0.189195	0.122402	0.077673	0.048940	0.030344
(H . SISI)	0.383170	0.333501	0.293664	0.262292	0.237368
(H . SIZI)	0.092756	0.070025	0.054697	0.043045	0.035753
(H . ZIZI)	0.415210	0.337620	0.308320	0.273419	0.245142
(H . XIXI)	0.367151	0.321960	0.286337	0.257622	0.233532
(S S SISI)	0.362637	0.327508	0.290680	0.261540	0.236789
(S S SIZI)	0.076781	0.062552	0.051205	0.043011	0.035970
(S S ZIZI)	0.389342	0.342665	0.303014	0.271031	0.244090
(S S XIXI)	0.356585	0.317794	0.284513	0.256791	0.233138
(S S S SI)	0.139314	0.093157	0.064125	0.049596	0.035128
(S S S ZI)	0.142908	0.098587	0.066015	0.048284	0.037658
(SISI)SIS )	0.190528	0.136015	0.095293	0.066967	0.046003
(SIZI SIS )	0.026798	0.019405	0.013704	0.009663	0.006689
(ZIZI SIS )	0.195210	0.139369	0.096235	0.068504	0.047099
(SISI ZIS )	0.134528	0.099374	0.070175	0.051649	0.035554
(SI ZI ZIS )	0.051289	0.036463	0.025569	0.017739	0.012109
(ZIZI ZIS )	0.145279	0.107010	0.077164	0.054765	0.038052
(XIXI SIS )	0.188185	0.134783	0.094723	0.066159	0.045455
(XIXI ZIS )	0.129152	0.095541	0.069144	0.049191	0.034350
(S SI S SI)	0.054250	0.038307	0.024398	0.010732	0.003410
(S SI S ZI)	0.047444	0.025637	0.013315	0.006214	0.003357
(S ZI S ZI)	0.049350	0.027100	0.014257	0.007438	0.003526

TABLA 2 INTEGRALES BICENTRICAS (CII)

R	2.8500	3.0923	3.4910	3.8897	4.2884
(S S)	0.244257	0.201568	0.145166	0.103265	0.072744
(S Z)	0.199244	0.168250	0.124825	0.090794	0.065050
(S/ $\sqrt{2}$ /S)	0.005424	-0.002996	-0.010680	-0.012661	-0.011902
(S/ $\sqrt{2}$ /Z)	0.045937	0.027042	0.008125	-0.001046	-0.004779
(O . S S )	0.346357	0.320656	0.285256	0.256563	0.232955
(O . S S)	0.186240	0.150518	0.105209	0.072983	0.050334
(O . S Z)	0.123416	0.101635	0.072780	0.051409	0.035947
(H . S S)	0.128552	0.097788	0.061903	0.038972	0.024471
(H . S Z)	0.145559	0.111167	0.070538	0.044351	0.027746
(H . S S)	0.350760	0.323339	0.286442	0.257088	0.233187
(H . S Z)	0.077904	0.066271	0.052044	0.041931	0.034498
(H . Z Z)	0.375554	0.342850	0.300048	0.266933	0.240536
(H . X X)	0.338362	0.313584	0.279640	0.252165	0.229512
(S S S S)	0.341834	0.317799	0.283925	0.255947	0.232671
(S S S Z)	0.067651	0.059916	0.049165	0.040631	0.033912
(S S Z Z)	0.259516	0.332941	0.295580	0.264923	0.239633
(S S X X)	0.332992	0.310227	0.278097	0.251459	0.229191
(S S S S)	0.109350	0.085177	0.055725	0.036012	0.023076
(S S S Z)	0.114500	0.090607	0.060361	0.039435	0.025422
(S S S S)	0.155505	0.126260	0.088816	0.061920	0.042875
(S Z S S)	0.022050	0.018050	0.012780	0.008938	0.006198
(Z Z S S)	0.159330	0.129370	0.090981	0.063411	0.043895
(S S S Z)	0.112250	0.092794	0.066783	0.047352	0.033216
(S Z S Z)	0.041760	0.033808	0.023641	0.016380	0.011273
(Z Z S Z)	0.121020	0.099902	0.071746	0.050780	0.035562
(X X S S)	0.153592	0.124705	0.087733	0.061175	0.042365
(X X Z S)	0.107865	0.089240	0.064301	0.045638	0.032034
(S S S S)	0.036760	0.024579	0.012399	0.006123	0.002964
(S S S Z)	0.032800	0.022319	0.011514	0.005779	0.002834
(S Z S Z)	0.034475	0.023656	0.012335	0.006238	0.003078



TABLA 3 INTEGRALES BICENTRICAS (OO)

R	4.0198	4.7000	5.2154	5.7000
(S1 S2)	0.030736	0.011103	0.004933	0.002240
(S1 Z2)	0.042624	0.015989	0.007256	0.003349
(Z1 Z2)	0.057629	0.022711	0.010569	0.004969
(S1 / -A <sup>2</sup> /S2)	-0.018535	-0.008861	-0.004559	-0.002309
(S1 / -A <sup>2</sup> /Z2)	-0.019048	-0.010889	-0.006010	-0.003175
(Z1 / -A <sup>2</sup> /Z2)	-0.014305	-0.012242	-0.007554	-0.004245
(O1 . S1S2)	0.016077	0.005125	0.002088	0.000879
(O1 . S1Z2)	0.024398	0.007944	0.003276	0.001392
(O1 . Z1S2)	0.020056	0.006700	0.002806	0.001207
(O1 . Z1Z2)	0.029746	0.010227	0.004351	0.001893
(O1 . S2S2)	0.248798	0.212766	0.191740	0.175439
(O1 . S2Z2)	0.039271	0.028721	0.023325	0.019520
(O1 . Z2Z2)	0.257723	0.218349	0.195826	0.178569
(S1S1 S2S2)	0.248759	0.212762	0.191739	0.175438
(S1S1 S2Z2)	0.039208	0.028715	0.023324	0.019527
(S1S1 Z2Z2)	0.257619	0.218338	0.195824	0.178568
(S1Z1 S2Z2)	0.012293	0.007744	0.005673	0.004347
(S1Z1 Z2Z2)	0.043328	0.030965	0.024813	0.020572
(Z1Z1 Z2Z2)	0.268293	0.224783	0.200430	0.182032
(X1X1 S2S2)	0.244328	0.209974	0.189697	0.173874
(X1X1 S2Z2)	0.037147	0.027590	0.022579	0.019005
(X1X1 Z2Z2)	0.252283	0.215116	0.193521	0.176836
(S1S1 S1S2)	0.014526	0.004788	0.001970	0.000836
(S1S1 S1Z2)	0.021878	0.007367	0.003074	0.001318
(S1S1 Z1S2)	0.018901	0.006452	0.002718	0.001175
(S1S1 Z1Z2)	0.027952	0.009801	0.004200	0.001837

TABLA 3. INTEGRALES BICENTRICAS (00)

R	4.0193	4.7000	5.2154	5.7000
(S1Z1 S1S2)	0.003209	0.001024	0.000409	0.000169
(S1Z1 S1Z2)	0.004982	0.001623	0.000657	0.000273
(S1Z1 Z1S2)	0.004903	0.001569	0.000628	0.000259
(S1Z1 Z1Z2)	0.007626	0.002488	0.001009	0.000420
(Z1Z1 S1S2)	0.015349	0.005047	0.002072	0.000877
(Z1Z1 S1Z2)	0.023188	0.007786	0.003240	0.001386
(Z1Z1 Z1S2)	0.020332	0.006898	0.002893	0.001245
(Z1Z1 Z1Z2)	0.030237	0.010526	0.004487	0.001954
(X1X1 S1S2)	0.014115	0.004659	0.001919	0.000815
(X1X1 S1Z2)	0.021224	0.007157	0.002990	0.001284
(X1X1 Z1S2)	0.018186	0.006229	0.002631	0.001139
(X1X1 Z1Z2)	0.026808	0.009439	0.004056	0.001779
(S1S2 S1S2)	0.000473	0.000073	0.000014	0.000003
(S1S2 S1Z2)	0.000702	0.000109	0.000021	0.000004
(S1S2 Z1Z2)	0.001036	0.000161	0.000031	0.000006
(S1Z2 S1Z2)	0.001049	0.000163	0.000032	0.000006
(S1Z2 Z1S2)	0.001039	0.000162	0.000031	0.000006
(S1Z2 Z1Z2)	0.001542	0.000242	0.000048	0.000010
(Z1Z2 Z1Z2)	0.002278	0.000361	0.000073	0.000015
(Y1Y1 X2X2)	0.240112	0.207293	0.167719	0.172350
(Y1Y1 Y2Y2)	0.240590	0.207512	0.167850	0.172434
(S1Y1 S2Y2)	0.006192	0.003876	0.002837	0.002173
(Z1Y1 S2Y2)	0.002102	0.001129	0.000745	0.000522
(Z1Y1 Z2Y2)	0.000923	0.000436	0.000261	0.000167
(X1Y1 X2Y2)	0.000239	0.000110	0.000065	0.000042

TABLA 4 INTEGRALES TRICENTRICAS , APROX. MULLIKEN

D=4.C193

R	1.8103	2.2090
(O1 . S S2)	0.14890	0.17401
(O1 . S Z2)	0.11247	0.12056
(H . SIS2)	0.01532	0.01532
(H . SIZ2)	0.02232	0.02300
(H . ZIZ2)	0.03266	0.03266
(S S SIS2)	0.01384	0.01384
(S S SIZ2)	0.01974	0.01983
(S S ZIZ2)	0.02764	0.02764
(S S1 S S2)	0.08850	0.08850
(S S1 S Z2)	0.06735	0.06184
(S S1 SIS2)	0.00773	0.00595
(S S1 SIZ2)	0.01090	0.00842
(S S1 ZIS2)	0.01088	0.0084
(S S1 ZIZ2)	0.01501	0.01156
(S S1 S2S2)	0.17023	0.14297
(S S1 S2Z2)	0.03337	0.02875
(S S1 Z2Z2)	0.17895	0.15052
(S Z1 S Z2)	0.04709	0.04709
(S Z1 SIS2)	0.00531	0.00446
(S Z1 SIZ2)	0.00741	0.00632
(S Z1 ZIS2 )	0.00771	0.00647
(S Z1 ZIZ2)	0.01064	0.00895
(S Z1 S2S2)	0.11795	0.10803
(S Z1 S2Z2)	0.02354	0.02207
(S Z1 Z2Z2)	0.12425	0.11394
(S S2 X1X1)	0.13919	0.16587
(S Z2 X1X1)	0.10508	0.11480

TABLA 4 INTEGRALES TRICENTRICAS, APROX.MULLIKEN  $D = 4.7$

R	1.0029	1.4116	1.8103	2.2090
(O1 . S S2)	0.05736	0.07041	0.08567	0.10387
(O1 . S Z2)	0.05023	0.06011	0.07071	0.08181
(H . S1S2)	0.00625	0.00545	0.00495	0.00473
(H . S1Z2)	0.00909	0.00797	0.00732	0.00710
(H . Z1Z2)	0.01511	0.01283	0.01133	0.01066
(S S S1S2)	0.00492	0.00471	0.00454	0.00446
(S S S1Z2)	0.00716	0.00688	0.00668	0.00660
(S S Z1Z2)	0.01046	0.01013	0.00982	0.00966
(S S1 S S2)	0.04039	0.04620	0.04988	0.05156
(S S1 S Z2)	0.03548	0.03961	0.04142	0.04094
(S S1 S1S2)	0.00411	0.00334	0.00262	0.00200
(S S1 S1Z2)	0.00596	0.00486	0.00382	0.00293
(S S1 Z1S2)	0.00600	0.00489	0.00384	0.00293
(S S1 Z1Z2)	0.00859	0.00702	0.00552	0.00422
(S S1 S2S2)	0.18519	0.16370	0.14005	0.11677
(S S1 S2Z2)	0.02815	0.02649	0.02418	0.02145
(S S1 Z2Z2)	0.19125	0.16973	0.14585	0.12217
(S Z1 S Z2)	0.01732	0.02424	0.02893	0.03115
(S Z1 S1S2)	0.00197	0.00201	0.00180	0.00150
(S Z1 S1Z2)	0.00287	0.00292	0.00262	0.00219
(S Z1 Z1S2)	0.00297	0.00303	0.00272	0.00226
(S Z1 Z1Z2)	0.00426	0.00435	0.00391	0.00326
(S Z1 S2S2)	0.08977	0.09908	0.09674	0.08799
(S Z1 S2Z2)	0.01390	0.01629	0.01692	0.01634
(S Z1 Z2Z2)	0.09283	0.10286	0.10086	0.09214
(X1X1 S S2)	0.04960	0.06374	0.08000	0.09900
(X1X1 S Z2)	0.04344	0.05443	0.06602	0.07796



TABLA 4 INTEGRALES TRICENTRICAS , APROX. MULLIKEN  $D= 4.7$

R	2.3500	2.4910	2.8897	3.2884	3.6971
(O1 . S S2)	0.11102	0.11851	0.14111	0.16433	0.18554
(O1 . S Z2)	0.08564	0.08929	0.09748	0.09946	0.08994
(H . SIS2)	0.00471	0.00473	0.00495	0.00545	0.00625
(H . SIZ2)	0.00713	0.00721	0.00778	0.00890	0.01053
(H . ZIZ2)	0.01062	0.01066	0.01133	0.01283	0.01511
(S S SIS2)	0.00445	0.00446	0.00454	0.00471	0.00492
(S S SIZ2)	0.00660	0.00663	0.00678	0.00703	0.00729
(S S ZIZ2)	0.00965	0.00966	0.00982	0.01013	0.01046
(S SI S S2)	0.05169	0.05156	0.04988	0.04620	0.04039
(S SI S Z2)	0.04022	0.03922	0.03484	0.02826	0.01971
(S SI SIS2)	0.00181	0.00164	0.00122	0.00090	0.00065
(S SI SIZ2)	0.00265	0.00240	0.00179	0.00132	0.00095
(S SI ZIS2)	0.00264	0.00239	0.00177	0.00130	0.00094
(S SI ZIZ2)	0.00382	0.00345	0.00257	0.00189	0.00136
(S SI S2S2)	0.10898	0.10149	0.08209	0.06531	0.05056
(S SI S2Z2)	0.02041	0.01934	0.01612	0.01261	0.00875
(S SI Z2Z2)	0.11418	0.10646	0.08626	0.06845	0.05248
(S ZI S Z2)	0.03131	0.03115	0.02893	0.02424	0.01732
(S ZI SIS2)	0.00139	0.00128	0.00100	0.00076	0.00057
(S ZI SIZ2)	0.00204	0.00188	0.00147	0.00112	0.00083
(S ZI ZIS2)	0.00210	0.00193	0.00151	0.00115	0.00085
(S ZI ZIZ2)	0.00303	0.00279	0.00218	0.00166	0.00123
(S ZI S2S2)	0.08408	0.07995	0.06778	0.05579	0.04430
(S ZI S2Z2)	0.01591	0.01539	0.01342	0.01085	0.00773
(S ZI Z2Z2)	0.08818	0.08394	0.07128	0.05851	0.04602
(XIXI S S2)	0.10638	0.11407	0.13714	0.16069	0.18216
(XIXI S Z2)	0.08204	0.08591	0.09468	0.09720	0.08824

TABLA 4 INTEGRALES TRICÉNTRICAS, APROX. MULLIKEN  $\alpha = 5.2154$

R	1.0029	1.4116	1.8103	2.2090
(O1 . S S2)	0.03580	0.04442	0.05480	0.06768
(O1 . S Z2)	0.03206	0.03908	0.04712	0.05643
(H . S1S2)	0.00270	0.00232	0.00207	0.00193
(H . S1Z2)	0.00400	0.00345	0.00310	0.00292
(H . Z1Z2)	0.00683	0.00572	0.00494	0.00452
(S S S1S2)	0.00210	0.00200	0.00190	0.00184
(S S S1Z2)	0.00312	0.00297	0.00284	0.00276
(S S Z1Z2)	0.00468	0.00449	0.00429	0.00416
(S S1 S S2)	0.02499	0.02885	0.03151	0.03308
(S S1 S Z2)	0.02243	0.02547	0.02722	0.02775
(S S1 S1S2)	0.00177	0.00144	0.00112	0.00085
(S S1 S1Z2)	0.00263	0.00213	0.00167	0.00127
(S S1 Z1S2)	0.00265	0.00215	0.00168	0.00127
(S S1 Z1Z2)	0.00388	0.00316	0.00246	0.00187
(S S1 S2S2)	0.16480	0.14462	0.12272	0.10148
(S S1 S2Z2)	0.02246	0.02094	0.01898	0.01683
(S S1 Z2Z2)	0.16917	0.14896	0.12689	0.10542
(S Z1 S Z2)	0.01095	0.01558	0.01901	0.02111
(S Z1 S1S2)	0.00085	0.00086	0.00077	0.00064
(S Z1 S1Z2)	0.00126	0.00128	0.00114	0.00095
(S Z1 Z1S2)	0.00131	0.00133	0.00119	0.00099
(S Z1 Z1Z2)	0.00192	0.00196	0.00175	0.00145
(S Z1 S2S2)	0.07972	0.08738	0.08463	0.07636
(S Z1 S2Z2)	0.01103	0.01282	0.01324	0.01278
(S Z1 Z2Z2)	0.08192	0.09007	0.08759	0.07937
(X1X1 S S2)	0.02087	0.04014	0.05112	0.06448
(X1X1 S Z2)	0.02766	0.03533	0.04396	0.05376

TABLA 4 INTEGRALES TRICENTRICAS , APROX. MULLIKEN D= 5.215 4

R	2.6077	3.0064	3.4051	3.8038	4.2125
(O1 . S S2)	0.08346	0.10214	0.12310	0.14486	0.16492
(O1 . S Z2)	0.06668	0.07685	0.08491	0.08751	0.07978
(H . S1S2)	0.00189	0.00193	0.00207	0.00232	0.00270
(H . S1Z2)	0.00290	0.00303	0.00334	0.00389	0.00467
(H . Z1Z2)	0.00439	0.00452	0.00494	0.00572	0.00683
(S S S1S2)	0.00182	0.00184	0.00190	0.00200	0.00210
(S S S1Z2)	0.00275	0.00280	0.00291	0.00305	0.00319
(S S Z1Z2)	0.00411	0.00416	0.00429	0.00449	0.00468
(S S1 S S2)	0.03360	0.03308	0.03151	0.02885	0.02499
(S S1 S Z2)	0.02707	0.02516	0.02201	0.01765	0.01219
(S S1 S1S2)	0.00064	0.00047	0.00034	0.00025	0.00018
(S S1 S1Z2)	0.00095	0.00070	0.00051	0.00037	0.00027
(S S1 Z1S2)	0.00095	0.00070	0.00051	0.00037	0.00026
(S S1 Z1Z2)	0.00140	0.00103	0.00075	0.00055	0.00039
(S S1 S2S2)	0.08241	0.06608	0.05244	0.04112	0.03145
(S S1 S2Z2)	0.01464	0.01244	0.01020	0.00786	0.00537
(S S1 Z2Z2)	0.08602	0.06927	0.05507	0.04306	0.03262
(S Z1 S Z2)	0.02181	0.02111	0.01901	0.01558	0.01095
(S Z1 S1S2)	0.00051	0.00039	0.00029	0.00022	0.00016
(S Z1 S1Z2)	0.00075	0.00058	0.00044	0.00033	0.00024
(S Z1 Z1S2)	0.00078	0.00060	0.00045	0.00034	0.00024
(S Z1 Z1Z2)	0.00115	0.00089	0.00067	0.00050	0.00036
(S Z1 S2S2)	0.06585	0.05510	0.04510	0.03620	0.02819
(S Z1 S2Z2)	0.01179	0.01044	0.00882	0.00696	0.00484
(S Z1 Z2Z2)	0.06877	0.05779	0.04739	0.03793	0.02925
(X1X1 S S2)	0.08060	0.09951	0.12065	0.14246	0.16261
(X1X1 S Z2)	0.06438	0.07485	0.08317	0.08603	0.07861

TABLA 4 INTEGRALES TRICENTRICAS, APROX.MULLIKEN D= 5.7

R	1.4116	1.8103	2.2090	2.6077
(O1 . S S2)	0.02845	0.03543	0.04432	0.05557
(O1 . S Z2)	0.02554	0.03130	0.03830	0.04665
(H . SIS2)	0.00102	0.00090	0.00083	0.00079
(H . SIZ2)	0.00153	0.00136	0.00126	0.00121
(H . ZIZ2)	0.38209	0.34798	0.29268	0.23322
(S S SIS2)	0.00087	0.00082	0.00079	0.00077
(S S SIZ2)	0.00132	0.00125	0.00120	0.00117
(S S ZIZ2)	0.00203	0.00192	0.00184	0.00179
(S S1 S S2)	0.01834	0.02019	0.02141	0.02203
(S S1 S Z2)	0.01650	0.01789	0.01859	0.01861
(S S1 SIS2)	0.00063	0.00049	0.00037	0.00028
(S S1 SIZ2)	0.00096	0.00074	0.00056	0.00042
(S S1 ZIS2)	0.00097	0.00075	0.00057	0.00042
(S S1 ZIZ2)	0.00144	0.00112	0.00085	0.00063
(S S1 S2S2)	0.13021	0.10975	0.09003	0.07250
(S S1 S2Z2)	0.01705	0.01530	0.01346	0.01168
(S S1 Z2Z2)	0.13343	0.11283	0.09293	0.07519
(S Z1 S Z2)	0.01010	0.01250	0.01414	0.01500
(S Z1 SIS2)	0.00038	0.00034	0.00028	0.00022
(S Z1 SIZ2)	0.00057	0.00051	0.00042	0.00033
(S Z1 ZIS2)	0.00060	0.00053	0.00044	0.00035
(S Z1 ZIZ2)	0.00090	0.00080	0.00066	0.00052
(S Z1 S2S2)	0.07855	0.07560	0.06767	0.05787
(S Z1 S2Z2)	0.01041	0.01065	0.01020	0.00939
(S Z1 Z2Z2)	0.00497	0.00497	0.00497	0.00497
(XIXI S S2)	0.02568	0.03302	0.04220	0.05365
(XIXI S Z2)	0.02305	0.02917	0.03647	0.04504



TABLA 4 INTEGRALES TRICENTRICAS , APPROX. MULLIKEN  $\zeta = 5.7$

R	2.8500	3.0973	3.4910	3.8817	4.2884
(O1 . S S2)	0.06373	0.07292	0.09030	0.10991	0.13039
(O1 . S Z2)	0.05129	0.05821	0.06787	0.07571	0.07861
(H . S1S2)	0.00078	0.00075	0.00083	0.00090	0.00102
(H . S1Z2)	0.00121	0.00124	0.00132	0.00148	0.00174
(H . Z1Z2)	0.00186	0.00188	0.00199	0.00222	0.00261
(S S S1S2)	0.00076	0.00077	0.00079	0.00082	0.00087
(S S S1Z2)	0.00117	0.00118	0.00122	0.00128	0.00136
(S S Z1Z2)	0.00178	0.00179	0.00184	0.00192	0.00203
(S S1 S S2)	0.02213	0.02203	0.02141	0.02019	0.01834
(S S1 S Z2)	0.01831	0.01775	0.01628	0.01410	0.01122
(S S1 S1S2)	0.00023	0.00019	0.00014	0.00010	0.00007
(S S1 S1Z2)	0.00035	0.00029	0.00021	0.00015	0.00011
(S S1 Z1S2)	0.00035	0.00029	0.00021	0.00015	0.00011
(S S1 Z1Z2)	0.00052	0.00043	0.00031	0.00023	0.00016
(S S1 S2S2)	0.06317	0.05484	0.04323	0.03387	0.02629
(S S1 S2Z2)	0.01064	0.00965	0.00809	0.00655	0.00500
(S S1 Z2Z2)	0.06570	0.05723	0.04531	0.03556	0.02753
(S Z1 S Z2)	0.01514	0.01500	0.01414	0.01250	0.01010
(S Z1 S1S2)	0.00019	0.00016	0.00012	0.00009	0.00006
(S Z1 S1Z2)	0.00028	0.00024	0.00018	0.00013	0.00010
(S Z1 Z1S2)	0.00030	0.00025	0.00019	0.00014	0.00010
(S Z1 Z1Z2)	0.00044	0.00037	0.00028	0.00021	0.00015
(S Z1 S2S2)	0.05184	0.04605	0.03738	0.02993	0.02361
(S Z1 S2Z2)	0.00878	0.00814	0.00702	0.00581	0.00451
(S Z1 Z2Z2)	0.05394	0.04806	0.03918	0.03143	0.02473
(XIXI S S2)	0.06190	0.07116	0.08859	0.10821	0.12860
(XIXI S Z2)	0.05078	0.05680	0.06656	0.07452	0.07756

TABLA 5 INTEGRALES TRICENTRICAS , APROX. ZAULI

D = 5.2154

R	1.4116	1.8103	2.6077	3.4051	3.8038
(O1 . S S2)	0.02771	0.03805	0.06844	0.11227	0.13674
(O1 . S Z2)	0.02930	0.03922	0.06547	0.09383	0.10195
(H . S1S2)	0.00319	0.00341	0.00359	0.00341	0.00319
(H . S1Z2)	0.00472	0.00513	0.00554	0.00535	0.00504
(H . Z1Z2)	0.00742	0.00803	0.00856	0.00803	0.00742
(S S S1S2)	0.00259	0.00274	0.00287	0.00274	0.00259
(S S S1Z2)	0.00403	0.00424	0.00438	0.00410	0.00382
(S S Z1Z2)	0.00591	0.00631	0.00666	0.00631	0.00591
(S S1 S2S2)	0.13696	0.11250	0.06864	0.03811	0.02771
(S S1 S2Z2)	0.01867	0.01582	0.01023	0.00597	0.00442
(S S1 Z2Z2)	0.14063	0.11571	0.07084	0.03946	0.02872
(S Z1 S2S2)	0.10198	0.09382	0.06549	0.03899	0.02918
(S Z1 S2Z2)	0.01649	0.01544	0.01129	0.00704	0.00535
(S Z1 Z2Z2)	0.10569	0.09737	0.06821	0.04075	0.03053
(S S2 X1X1)	0.02720	0.03743	0.06754	0.11090	0.13513
(S Z2 X1X1)	0.02851	0.03813	0.06413	0.09205	0.10013









TABLA 8 - Funciones de onda autoconsistentes y energía total del sistema para iones negativos.

a)  $D = 4.7$

1.0029	0.567	0.516	0.006	-0.262	0.379	-0.936	-2.114
1.4116	0.533	0.562	0.035	-0.203	0.373	-0.928	-2.558
1.8103	0.544	0.560	0.112	-0.166	0.465	-0.886	-2.593
2.2090	0.571	0.460	0.298	-0.061	0.645	-0.783	-2.574
2.3500	0.575	0.384	0.384	0	-0.719	0.719	-2.571
1.7578	-----						-2.594

b)  $D = 5.2154$

1.0029	0.562	0.521	0.002	-0.227	0.299	-0.959	-2.076
1.4116	0.528	0.571	0.017	-0.182	0.284	-0.955	-2.513
1.8103	0.534	0.590	0.059	-0.180	0.355	-0.926	-2.530
2.2090	0.559	0.567	0.168	-0.146	0.494	-0.864	-2.486
2.6077	0.584	0.403	0.403	0	-0.712	0.712	-2.466
1.6674	-----						-2.536

c)  $D = 5.7$

1.4116	0.525	0.575	0.008	-0.147	0.210	-0.975	-2.486
1.8103	0.529	0.601	0.030	-0.164	0.269	-0.955	-2.491
2.2090	0.547	0.610	0.091	-0.177	0.380	-0.912	-2.427
2.6077	0.581	0.547	0.255	-0.110	0.562	-0.822	-2.382
2.8500	0.594	0.418	0.418	0	-0.710	-0.710	-2.374
1.6156	-----						-2.503

1228

**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**Facultad de Ciencias Exactas y Naturales**

**ESTUDIO TEORICO DE LA UNION HIDROGENO  
Y DEFECTOS IONICOS EN EL HIELO**

**Mariana Weissmann**

**Resumen de la tesis presentada para optar  
al título de Doctor de la Universidad de Buenos Aires**

**- 1964 -**

El objeto de este trabajo es el estudio teórico de la unión hidrógeno por el método de los orbitales moleculares autocconsistentes, sin introducir parámetros experimentales. Se ha considerado el caso particular de uniones O-H . . . O, con los tres átomos en línea recta y en un campo exterior de simetría tetraédrica como en el hielo.

El sistema que se estudia es el de los cuatro electrones que forman la unión solamente, y la simplificación resulta necesaria pues el paso siguiente sería considerar dos moléculas de agua completas. Ese cálculo no puede realizarse prácticamente en forma exacta.

Los orbitales moleculares se obtuvieron por combinación lineal de orbitales atómicos de Slater,  $1s$  para el hidrógeno,  $2s$  y  $2p$  para el oxígeno. Estos últimos se consideraron de manera de formar híbridos tetraédricos. Los exponentes en dichas funciones se tomaron de las reglas de Slater y se consideraron fijos: 1 para el hidrógeno, y 2.275 para el oxígeno.

El campo exterior en que se mueven los cuatro electrones es el producido por las cargas positivas en los núcleos y por los otros electrones de los oxígenos ubicados también en orbitales híbridos tetraédricos. De esta manera se incorpora en el cálculo la simetría cristalina, pero no se considera, sin embargo, el efecto de átomos más alejados.

La primera parte del trabajo se refiere a la unión normal, y calcula la energía total del sistema O-H . . . O para distintos valores de las distancias interatómicas. La curva de la energía total como función de la distancia O-H para un valor fijo de la distancia O . . . O da la función potencial para el movimiento del protón a lo largo de la unión. Esta curva resulta muy asimétrica, y presenta un mínimo bien pronunciado. No presenta en cambio un segundo mínimo que encontraron otros autores con modelos semiempíricos.

La energía de formación de la unión hidrógeno se obtiene por diferencia entre los valores mínimos de las curvas para las distancias O . . . O de

equilibrio e infinita. Se obtiene un acuerdo muy bueno con el valor experimental de  $-0.26$  eV, deducido del calor de sublimación del hielo. En efecto, si las integrales tricéntricas se aproximan por el método de Mulliken se obtiene  $-0.46$  eV, pero si se calculan algunas de esas integrales (las de tipo híbrido) numéricamente, el valor llega a  $-0.27$  eV.

De las varias contribuciones a la energía de la unión: electrostática, delocalización, repulsión y dispersión, se calcularon explícitamente las dos primeras. Ambas resultan del mismo orden que la energía de la unión ( $-0.23$  eV y  $-0.35$  eV respectivamente) y por ese motivo se concluye que la delocalización de carga es muy importante y no puede despreciarse. Los otros dos términos resultan difíciles de definir en un cálculo completo de este tipo, pues parte de la repulsión debida al recubrimiento entre las nubes electrónicas ya se incluye en el cálculo de la delocalización. Otro efecto de la delocalización de la carga es el aumento del momento dipolar, que pasa de  $1.68$  D en la molécula de agua libre (calculado con este modelo) a  $2.46$  D en el hielo.

La segunda parte del trabajo estudia los defectos iónicos en el hielo. Al sacar o agregar un protón al sistema de dos moléculas de agua, el conjunto O-H...O que estudiamos no es más neutro como en la unión normal. Para nuestro cálculo lo que cambia es la ocupación de los híbridos tetraédricos que constituyen el campo exterior.

En estos casos la función potencial es simétrica, con dos mínimos idénticos, y la barrera de potencial que debe atravesar el protón para pasar de un mínimo a otro determina las propiedades eléctricas del cristal. En efecto, los iones  $H_3O^+$  y  $HO^-$  son los responsables de la conductividad eléctrica del hielo en corriente continua y su movilidad depende de la altura de dichas barreras de potencial. El valor calculado de la barrera para el ion positivo y la distancia O...O de equilibrio es de  $1.71$  eV, demasiado grande para explicar la alta



movilidad de estos iones ( $0.075 \text{ cm}^2/\text{V seg}$ ). Sin embargo, la variación de la distancia  $\text{O} \dots \text{O}$  es muy importante y para valores menores de la misma, fácilmente accesibles por las vibraciones de la red cristalina, se obtienen barreras que permiten explicar la movilidad. En efecto, si la distancia baja del valor de equilibrio  $2.78 \text{ \AA}$  a  $2.59 \text{ \AA}$  la barrera disminuye a  $0.44 \text{ eV}$ , un valor ya adecuado.

Para los iones negativos las barreras son más altas, correspondiendo con el resultado experimental de su menor movilidad (10 a 100 veces menor).

*J. J. J.*