

Estudio teórico de la coordinación del NO₂ a metales en fase gas y en la zeolita CuZSM-5

Luis Rodríguez Santiago

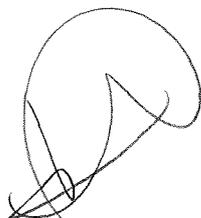
Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona

Departament de Química
Universitat Autònoma de Barcelona

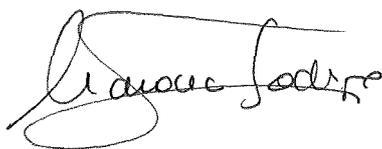
Estudio teórico de la coordinación del NO_2 a metales en
fase gas y en la zeolita CuZSM-5

Memoria presentada por LUIS
RODRÍGUEZ SANTIAGO para
optar al grado de Doctor en
Ciencias Químicas.

Vº Bº,



Vicenç Branchadell Gallo



Mariona Sodupe Roure

Índice

| | |
|--|----|
| Índice..... | i |
| Abreviaturas | v |
| 1. Introducción | 1 |
| 1.1 Los sistemas M-NO ₂ y su interés químico..... | 6 |
| 1.1.2 El problema de la eliminación de los óxidos de nitrógeno | 8 |
| 1.1.2.1 La zeolita ZSM-5 | 10 |
| 1.1.2.2 La zeolita CuZSM-5..... | 12 |
| 1.1.2.2.1 Estado de oxidación y localización del cobre en la zeolita..... | 13 |
| 1.1.2.3 Posibles mecanismos para la descomposición y la reducción del NO sobre la zeolita CuZSM-5 | 14 |
| 1.1.3. Trabajos teóricos anteriores | 15 |
| 1.2. Los métodos teóricos..... | 17 |
| 1.2.1. El cálculo de la energía | 18 |
| 1.2.1.1. El método de Hartree-Fock | 19 |
| 1.2.1.2. La correlación electrónica..... | 20 |
| 1.2.1.3. Teoría de perturbaciones | 20 |
| 1.2.1.4. Interacción de configuraciones..... | 21 |
| 1.2.1.4.1. Método QCISD(T) | 22 |
| 1.2.1.4.2. Métodos CPF y MCPF | 23 |
| 1.2.1.5. Método CCSD(T)..... | 24 |
| 1.2.1.6. Métodos del funcional de la densidad..... | 25 |
| 1.2.1.6.1. Aproximación de la densidad local | 27 |
| 1.2.1.6.2. Aproximación de los gradientes generalizados..... | 28 |
| 1.2.1.6.3. Funcionales híbridos | 28 |
| 1.2.2. Tratamiento de sistemas grandes..... | 29 |
| 2. Resultados | 33 |
| 2.1. Comparación de diferentes métodos de cálculo aplicados al estudio de interacciones metal-ligando..... | 35 |
| 2.2. Estudio de los sistemas MNO ₂ con M=Be, Mg, Ca y Sr. | 41 |
| 2.3. Estudio del sistema Cu(NO ₂) ₂ | 44 |
| 2.4. Estudio de la coordinación del NO ₂ al Cu ⁺ en fase gas y en una zeolita. | 47 |
| 3. "Theoretical Study of the Bonding of NO ₂ to Cu and Ag" | 51 |

| | |
|---|-----|
| 4. "Comparison of Density Functional and Coupled Cluster Methods in the Study of Metal-Ligand Systems: ScCO ₂ and CuNO ₂ "..... | 59 |
| 5. "Coordination of NO ₂ to Alkaline-Earth Metals. A theoretical Study"..... | 67 |
| 6. "Coordination of NO ₂ to Cu and Mg in M(NO ₂) ₂ Complexes. A Theoretical Study" | 75 |
| 7. "Coordination of Cu ⁺ Ions to Zeolite Frameworks Strongly Enhances their Ability to Bind NO ₂ . An ab initio Density Functional Study" | 105 |
| 8. Conclusiones | 115 |
| 9. Referencias..... | 121 |

Abreviaturas

| | |
|----------|---|
| BH-LYP | Funcional de intercambio <i>Half and Half</i> de Becke y funcional de correlación |
| B-LYP | Funcional de intercambio de Becke y funcional de correlación de Lee, Yang y Parr |
| B3-LYP | Funcional de intercambio de Becke con tres parámetros y funcional de correlación de Lee, Yang y Parr |
| B-P | Funcional de intercambio de Becke y funcional de correlación de Perdew de Lee, Yang y Parr |
| CCSD | Método <i>coupled cluster</i> con excitaciones simples y dobles |
| CCSD(T) | Método <i>coupled cluster</i> con excitaciones simples y dobles y estimación perturbativa de las excitaciones triples |
| CISD | Método de interacción de configuraciones con excitaciones simples y dobles |
| CPF | Método <i>coupled pair functional</i> |
| DFT | Teoría del funcional de la densidad |
| E_{ca} | Afinidad electrónica |
| E_I | Potencial de ionización |
| ESR | Espectroscopia <i>electron spin resonance</i> |
| EXAFS | Espectroscopia <i>Extended X-ray absorption fine structure</i> |
| GGA | Aproximación de los gradientes generalizados |
| IR | Espectroscopia infrarroja |
| LYP | Funcional de correlación de Lee, Yang y Parr |
| MBPT | <i>many body perturbation theory</i> |
| MCPF | Método <i>coupled pair functional</i> modificado |
| MP2 | Método de Møller-Plesset hasta segundo orden |
| QCISD | Método de interacción de configuraciones cuadrático con excitaciones simples y dobles |
| QCISD(T) | Método de interacción de configuraciones cuadrático con excitaciones simples y dobles y estimación perturbativa de las excitaciones triples |
| QM-MM | Método que combina la mecánica cuántica y la mecánica molecular |
| VWN | Funcional de correlación de Vosko, Wilk y Nusair |

XAFS *Espectroscopia X-ray absorption fine structure*
ZSM *Zeolite socony mobil*

1. Introducción

Durante los últimos años se ha invertido un gran esfuerzo en el estudio del enlace químico en sistemas con metales de transición, debido a la gran potencialidad de estos compuestos. Las interacciones entre un metal y un ligando son abundantes en numerosos sistemas de interés químico y biológico. La química de estos compuestos ofrece grandes oportunidades tanto para el descubrimiento de nuevos materiales como para su utilización como catalizadores.

Los metales de transición son ideales como catalizadores ya que en ellos existe un gran número de estados electrónicos de baja energía que pueden fácilmente donar o aceptar electrones. Los compuestos de metales de transición pueden disociar fácilmente enlaces como C-H, C-O, C-N, N-O, etc. Esto es así gracias a la fuerza del enlace formado entre el metal y el átomo de H, O, C o N.

El estudio experimental de sistemas que incorporan metales de transición puede ser bastante difícil debido, por ejemplo, a la presencia de distintos estados electrónicos cercanos en energía o a los diferentes modos de coordinación posibles de los ligandos, lo que dificulta la caracterización de estos compuestos. Por otra parte, en muchas ocasiones, en los complejos de metales de transición las energías de disociación que se miden experimentalmente son promedio de todos los ligandos, cuando la energía que nos interesa en un proceso catalítico suele ser la que corresponde a la disociación del primer ligando. Para complementar la descripción proporcionada por los experimentos se hace necesario el estudio de estos sistemas mediante métodos teóricos. En particular, el estudio teórico de

complejos metal-ligando aislados proporciona información detallada acerca del enlace entre ambos y de su geometría. Este tipo de estudios puede ser muy útil para abordar, posteriormente, el estudio de sistemas más complejos.

Es importante destacar que el estudio teórico de sistemas con metales de transición presenta ciertas dificultades. Los metales de transición poseen un número elevado de electrones y esto aumenta considerablemente el tiempo de cálculo necesario en un estudio teórico, sobre todo si se utilizan métodos de cálculo sofisticados. Por otra parte, la presencia de distintas configuraciones electrónicas muy cercanas energéticamente en los compuestos con metales de transición dificulta considerablemente su estudio desde un punto de vista metodológico. Sin embargo, el gran avance en el campo de la informática de los últimos años, con ordenadores cada vez más potentes, y el desarrollo de nuevos métodos y algoritmos de cálculo, ha producido un gran progreso en el estudio de estos compuestos.

Nuestro trabajo se enmarca dentro del estudio de complejos de metales de transición y con él nos hemos planteado dos tipos de objetivos. Por una parte se han aplicado diversas metodologías al estudio de sistemas MNO_2 para obtener información acerca de su precisión en el cálculo de propiedades de este tipo de sistemas. En particular, se pretende estudiar a fondo la aplicación de los métodos del funcional de la densidad (DFT) a sistemas metal-ligando sencillos, ya que debido a su bajo coste computacional, estos métodos pueden ser aplicados posteriormente a sistemas mayores. Por otra parte, se estudia a fondo el enlace entre el metal y el NO_2 , ya que la formación de sistemas del tipo MNO_2 juega un papel importante en la eliminación catalítica de los óxidos de nitrógeno utilizando como catalizador un tipo determinado de compuestos aluminosilicatos, que son las zeolitas. Por último, se estudia el enlace entre el metal y el NO_2 en el interior de una zeolita, lo que nos proporcionará información sobre uno de los pasos clave en la eliminación catalítica de los óxidos de nitrógeno sobre dicho catalizador.

Para llevar a cabo estos objetivos en primer lugar se ha estudiado el sistema MNO_2 con $M=Cu, Ag$ y el sistema $ScCO_2$. Con éstos se ha realizado el estudio de calibración de los diferentes métodos. El sistema $ScCO_2$ se aparta ligeramente del objetivo temático de este trabajo, pero se ha escogido porque el Sc es un metal del principio de la serie de transición y por tanto es muy diferente del Cu. Además, cuando se estudia la energía de

disociación de este sistema con los métodos del funcional de la densidad, su comportamiento difiere mucho del comportamiento observado para el CuNO_2 y por tanto es un buen test para los métodos DFT. Estos estudios de carácter más metodológico han dado lugar a las dos publicaciones que se presentan en las páginas 51 y 59.

Para completar el estudio de la interacción del NO_2 con diferentes metales se han estudiado los sistemas MNO_2 con $\text{M}=\text{Be}$, Mg , Ca , Sr y $\text{M}(\text{NO}_2)_2$ con $\text{M}=\text{Mg}$, Cu para comparar los sistemas con metales de transición y con metales que no poseen electrones d de valencia. Estos estudios han dado lugar a otras dos publicaciones que se presentan en las páginas 67 y 75.

Finalmente se ha estudiado la coordinación del NO_2 al Cu^+ tanto en fase gas como en el interior de una zeolita, utilizando para ello un modelo que simula el entorno del Cu en la zeolita. Como se verá posteriormente, éste parece ser uno de los pasos clave en la descomposición de los óxidos de nitrógeno en zeolitas. Estos estudios han dado lugar a la publicación que se presenta en la página 105.

A continuación se discute brevemente el interés de los sistemas MNO_2 en fase gas, así como su implicación en el proceso de eliminación de óxidos de nitrógeno mediante catalizadores zeolíticos. Por otra parte, también se introducen brevemente los fundamentos teóricos en los cuales se basan los métodos de cálculo utilizados en este trabajo, ya que como se ha dicho, uno de los objetivos del estudio es la comparación de diferentes métodos aplicados a sistemas metal-ligando.

1.1 Los sistemas M-NO₂ y su interés químico

El NO₂ como ligando ha sido estudiado extensamente debido a su capacidad para enlazarse de diferentes formas,^{1,2} variando las características de los complejos según la forma de coordinación. En la figura 1 se muestran las posibles formas de coordinación del NO₂ a un átomo metálico. La coordinación más común en complejos de metales de transición con diferentes ligandos es la η^1 -N. También son bien conocidos los compuestos con nitritos actuando como ligandos bidentados η^2 -O,O.³ En los complejos con coordinación η^1 -O⁴⁻⁶ el oxígeno final se encuentra generalmente en trans respecto al metal.

Tal como se ha dicho, existen numerosos estudios experimentales de compuestos de metales de transición que contienen NO₂ en cualesquiera de estas formas de coordinación. Sin embargo, estudios en los que solo se considere el sistema MNO₂ son menos abundantes. La mayor parte de estos trabajos corresponden a estudios cinéticos de haces moleculares y a estudios espectroscópicos en matrices de Ar con complejos de metales

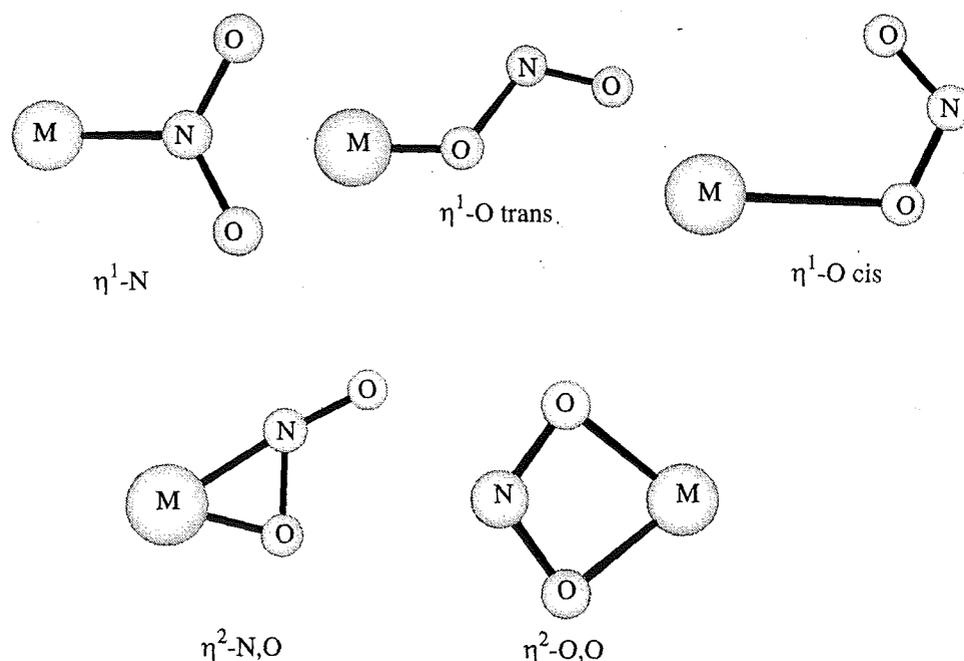


Figura 1: Modos de coordinación del NO₂ a un átomo metálico

alcalinos⁷⁻¹³ o alcalinotérreos.¹⁴⁻¹⁹ Estos estudios sugieren que el NO₂ se coordina al metal como ligando bidentado (η^2 -O,O) formando un complejo del tipo M⁺NO₂⁻. También se observa que el ligando tiene, aproximadamente, la misma geometría y las mismas propiedades del NO₂⁻. Los sistemas MNO₂ con metales de transición han sido menos estudiados. Los trabajos existentes son estudios en matrices de Ar del complejo CuNO₂²⁰ y estudios cinéticos de la reacción entre el Cu y el NO₂²¹. Estos últimos también sugieren la formación de un par iónico tal y como sucede con los metales alcalinos y alcalinotérreos.

El estudio de los sistemas MNO₂ y, en particular del CuNO₂, es importante en numerosos campos como por ejemplo los de la corrosión, la biología o el medio ambiente. En el caso de la corrosión, aunque la mayor parte de ésta es, en último término, debida al oxígeno atmosférico, cada vez es mayor el impacto producido por otros agentes generados por el hombre. Uno de estos agentes son los óxidos de nitrógeno (NO_x). Por otra parte, en los últimos tiempos se han desarrollado nuevas tecnologías en las cuales se utilizan componentes metálicos cada vez más pequeños. Esto significa que los sistemas metálicos son cada vez más susceptibles a los agentes contaminantes atmosféricos. En el ejemplo extremo de un circuito compuesto por cadenas de átomos, la reacción de un único átomo metálico podría iniciar el proceso de corrosión. El estudio de la interacción entre un átomo metálico y el agente contaminante es necesario para la comprensión y prevención de los procesos de corrosión.

En el campo de la biología, se sabe que enzimas de ciertas bacterias que contienen Cu catalizan la reducción de ión nitrito (NO₂⁻) a NO, N₂O y/o N₂ durante el proceso biológico denominado desnitrificación.²² Este proceso es primordial en el ciclo del nitrógeno ya que es el responsable del agotamiento del nitrógeno del suelo, necesario para el crecimiento de las plantas. Las enzimas que llevan a cabo este proceso se denominan nitrito reductasas. Se ha propuesto que el mecanismo de dicha reducción implica la coordinación inicial del NO₂⁻ a un átomo de Cu y se cree que el camino de reacción está influenciado por la forma de coordinación del nitrito. Sin embargo, existe cierta controversia sobre el modo de coordinación inicial del nitrito.²³ Debido a esto, el estudio de la coordinación del NO₂ al metal es de gran interés.

La denitrificación es también la vía por la cual se produce N_2O que parece ser uno de los responsables del calentamiento global de la atmósfera y de la pérdida del ozono en la estratosfera.²² También en el campo del medio ambiente el interés del estudio de los sistemas MNO_2 radica en la existencia de catalizadores que eliminan los óxidos de nitrógeno que se generan en las reacciones de combustión a alta temperaturas (NO_x , $x=1,2$).²⁴ Esta eliminación implica la coordinación del NO_2 a un centro activo metálico. A continuación se explica más detalladamente este proceso.

1.1.2 El problema de la eliminación de los óxidos de nitrógeno

Los óxidos de nitrógeno son contaminantes que pueden estar presentes en concentraciones importantes en el ambiente. Las principales fuentes de estos contaminantes son los procesos de combustión, como por ejemplo, los que se dan en centrales térmicas o en vehículos a motor. En estos procesos se emiten óxidos de nitrógeno principalmente en forma de NO y, en menor medida, de NO_2 . En el aire se producen reacciones químicas que oxidan parte del NO a NO_2 . Por tanto, el resultado final es la suma de NO y NO_2 que normalmente se conoce como NO_x . Estos óxidos también pueden experimentar reacciones para formar nuevos óxidos de nitrógeno como NO_3 , N_2O_5 e incluso HNO_2 o HNO_3 . Todos estos compuestos pueden afectar a la salud humana, especialmente el NO_2 debido a su fuerte carácter oxidante, provocando diversas enfermedades.²⁵ Por otra parte, el HNO_3 puede causar efectos dañinos importantes sobre los ecosistemas cuando se deposita en el suelo a través de la denominada lluvia ácida.

Por todas estas razones, la eliminación de los óxidos de nitrógeno de las emisiones de gases a la atmósfera es un problema que ha sido estudiado extensamente durante las últimas décadas. El problema principal para su eliminación es que el componente mayoritario, NO , a pesar de ser termodinámicamente inestable por debajo de 1200 K con respecto a los elementos, N_2 y O_2 , es cinéticamente estable en dichas condiciones.²⁶ Por tanto, la forma de eliminar los óxidos de nitrógeno será mediante un proceso catalítico. Dentro de éste tenemos dos posibilidades: la reducción catalítica selectiva del NO y la descomposición catalítica directa del NO en sus elementos N_2 y O_2 .

La dificultad en la búsqueda de un catalizador activo para dichos procesos estriba en el hecho de que el O_2 , presente en el gas o generado por la descomposición de los óxidos de nitrógeno puede, en la mayor parte de los casos, envenenar la actividad del catalizador. Por tanto, un catalizador efectivo debe poder debilitar el enlace NO, pero de forma que el enlace entre la superficie y el oxígeno sea lo suficientemente débil para permitir al oxígeno desorber a temperaturas razonables.

Durante décadas se han buscado catalizadores efectivos para la descomposición directa del NO en N_2 y O_2 sin grandes resultados. Sin embargo, Iwamoto et al.²⁷ han probado durante los últimos años diversos catalizadores zeolíticos que parecen apropiados para dicho proceso. Entre éstos, la zeolita ZSM-5 intercambiada con iones Cu (CuZSM-5) presenta una actividad bastante apreciable.²⁸ A pesar de ello, la actividad de dicho catalizador no es todavía suficiente para su implantación práctica. Por ello, el estudio de la descomposición de NO sobre CuZSM-5 es necesario para conocer como se produce dicho proceso y por tanto para mejorar su actividad.

Por otra parte, en la reducción catalítica selectiva, el reductor debe ser oxidado por los óxidos de nitrógeno sin ser quemado por el oxígeno. Es decir, en este caso además de una alta actividad del catalizador, el reductor, generalmente un hidrocarburo, debe poseer una alta selectividad para reaccionar con los óxidos de nitrógeno y no con el oxígeno. El conocimiento del mecanismo de reacción y en concreto de los intermedios que se forman en la reacción es muy importante para mejorar la actividad y selectividad en el proceso. Hasta el momento, la reducción catalítica selectiva se ha empleado a gran escala en la industria utilizando como reductores compuestos que ya contienen un átomo de nitrógeno.²⁶ Entre estos, el más utilizado es el NH_3 . Sin embargo su utilización presenta problemas importantes de tipo medioambiental debido a la cantidad de NH_3 que no reacciona en el proceso. Por ello, es de gran interés la búsqueda de catalizadores capaces de reducir selectivamente los óxidos de nitrógeno con otros reductores como por ejemplo hidrocarburos. Además, estos últimos están presentes entre los productos de combustión en muchos de los procesos en los que se generan los óxidos de nitrógeno. Existe gran cantidad de catalizadores activos para la reducción catalítica selectiva de los óxidos de nitrógeno,^{26,29,30} si bien la zeolita CuZSM-5 es también en este caso el catalizador más estudiado debido a su alta actividad.²⁴

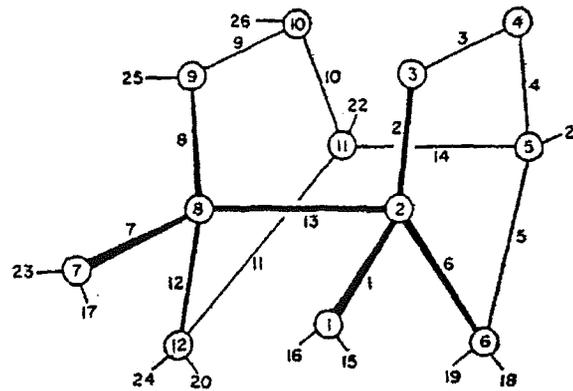


Figura 2: Numeración de los centros tetraédricos en la ZSM-5

1.1.2.1 La zeolita ZSM-5

En general, una zeolita es un aluminosilicato cristalino que tiene por celda unidad $M_{(x/n)}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]$, donde M^{n+} es un catión que puede ser intercambiado en el interior de la zeolita. La estructura espacial de la zeolita se construye a partir de tetraedros de oxígenos con Al^{3+} o Si^{4+} en el centro. Para obtener la neutralidad de carga en el sistema cada Al^{3+} debe ser compensado por una carga positiva adicional en la red proporcionada por el átomo M que puede ser por ejemplo un protón. Esta composición tan simple puede cristalizar en una gran variedad de estructuras tridimensionales.³¹ Estas estructuras se caracterizan por poseer poros y canales en su interior de tamaño molecular y uniforme. Estas características de las zeolitas han sido generalmente aprovechadas por la industria para su utilización en procesos en los que se selecciona el tamaño de los productos, por ejemplo en reacciones con hidrocarburos para seleccionar el tamaño de la cadena hidrocarbonada.³²

Otra característica común a todas las zeolitas es que su estructura tridimensional puede ser construida a partir de una unidad formada por relativamente pocos átomos, que se repite. En el caso de la ZSM-5 existen dos fases diferentes, la ortorrómbica donde la unidad que se repite consta de 12 átomos tetraédricos independientes,³³ y la monoclinica donde dicha unidad consta de 24 posiciones tetraédricas independientes.³⁴ Existe una transición de fase sobre los 340 K y la fase ortorrómbica es la que se observa a temperaturas más altas. Nosotros nos centraremos en esta fase ya que la temperatura de trabajo del catalizador siempre es superior a los 340 K. En la figura 2 se muestra la unidad

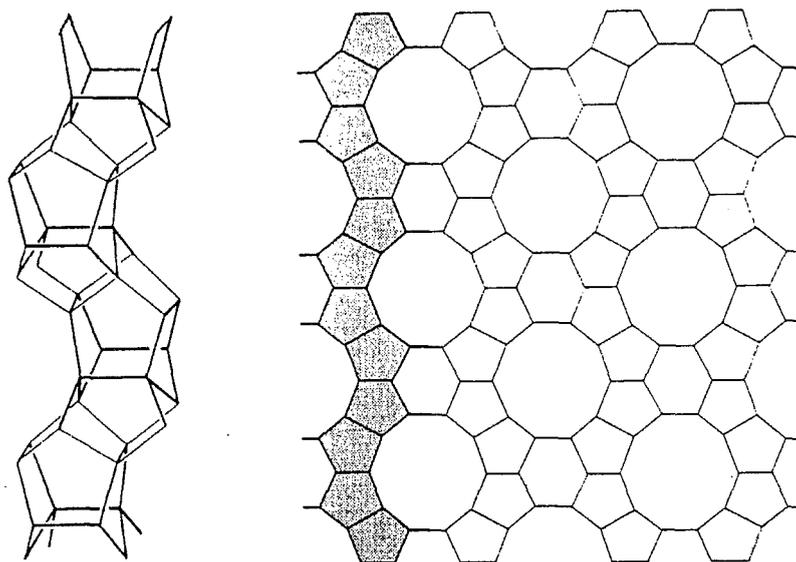


Figura 3: Diagrama de la estructura de una cadena y una capa en la ZSM-5

de 12 posiciones tetraédricas que se repite en la fase ortorrómbica de la ZSM-5. Cada uno de los círculos que se observa en la figura corresponde a uno de los átomos tetraédricos, mientras que los oxígenos se sitúan sobre las líneas que unen los centros tetraédricos. Los átomos tetraédricos se numeran de forma que en la estructura final de la zeolita cada uno de esos centros tetraédricos está etiquetado con un número.

Experimentalmente, no es posible distinguir entre Al y Si mediante difracción de rayos-X y por tanto no conocemos con exactitud las posiciones que ocupan los átomos de Al en la estructura. Cálculos teóricos de orbitales moleculares realizados por Derouane et al.³⁵ indican que la posición más favorable energéticamente para el Al puede ser la 12 (T12). Esta creencia es todavía hoy la más aceptada por la mayor parte de investigadores, si bien cálculos más recientes indican que otras posiciones podrían ser más favorables.^{36,38} En cualquier caso, Schröder et al.³⁹ encuentran que la mayor diferencia energética entre dos posiciones cuando se substituye el Al en todas las posiciones posibles es de unos 5 kcal mol⁻¹.

Las unidades como la representada en la figura 2 se unen entre ellas para formar cadenas como se muestra en la figura 3. En la misma figura se puede observar como uniendo diversas cadenas se obtienen capas donde se aprecian unas oberturas de unos 5.1-5.5 Å formadas por anillos de 10 centros tetraédricos.

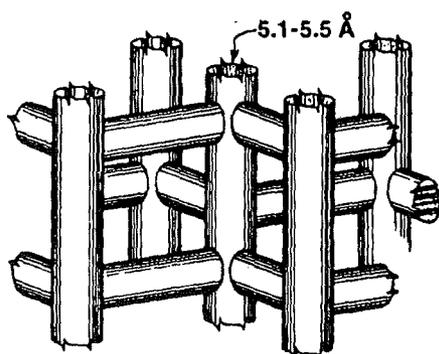


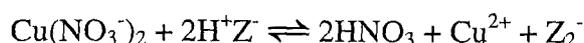
Figura 4: Sistema de canales en la ZSM-5

La estructura tridimensional final de la zeolita ZSM-5 se obtiene por la unión de diversas capas y se muestra esquemáticamente en la figura 4. En ella se puede apreciar el sistema de canales de esta zeolita. Hay dos tipos de canales: rectos y en zig-zag. En las intersecciones de ambos se crean cavidades de unos 9 Å de diámetro donde se cree se localizan los centros activos de la zeolita.

Comercialmente, las zeolitas se caracterizan por su relación Si/Al o, más comúnmente, por su relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Esta relación determina la cantidad de cationes que pueden ser intercambiados en la zeolita. En las zeolitas que a nosotros nos interesan dicha relación suele ser del orden de 30.

1.1.2.2 La zeolita CuZSM-5

La forma comercial de la zeolita ZSM-5 suele ser protonada (HZSM-5) o sódica (NaZSM-5), es decir, los cationes que compensan las cargas negativas creadas por la presencia de cada Al^{3+} son H^+ y Na^+ , respectivamente. Para obtener la CuZSM-5 se intercambian estos cationes por iones Cu^{2+} mediante una sal de Cu^{2+} :



De esta forma cada uno de los iones Cu^{2+} compensaría dos cargas negativas de la zeolita. Esto es bastante improbable ya que, como se ha dicho antes, la relación Si/Al es del orden de 30 unidades y por tanto es poco probable que dos Al^{3+} , a los cuales están asociadas las cargas negativas, estén lo suficientemente cercanos como para que un único ión Cu^{2+} pueda compensar dos cargas negativas de la zeolita. Por tanto, en la mayor parte de los casos una de las cargas positivas del Cu^{2+} estará compensada por un anión externo a la red como por ejemplo OH^- u O^- .^{40,41} De esta manera, en una zeolita tendremos especies de la forma $\text{Z}^-\text{Cu}^{2+}\text{O}^-$ y $\text{Z}^-\text{Cu}^{2+}(\text{OH})^-$. También, según el grado de intercambio de iones Cu^{2+} podremos tener otras especies como por ejemplo $(\text{Cu-O-Cu})^{2+}$ o incluso pequeñas partículas de óxido de cobre (CuO) depositadas en el interior de los canales.⁴²

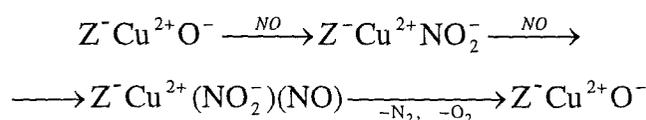
1.1.2.2.1 Estado de oxidación y localización del cobre en la zeolita

Numerosos autores de trabajos experimentales han propuesto que al calentar la zeolita CuZSM-5 a la temperatura a la cual es activa parte de los iones Cu^{2+} se reducen a Cu^+ en un proceso que denominan autoreducción.⁴³⁻⁴⁷ Por ello, no existen evidencias claras acerca del estado de oxidación del Cu en la forma activa de la zeolita para la descomposición o reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno, puesto que ambas especies Cu^+ y Cu^{2+} están presentes.

La localización de los átomos de Cu en el interior de la red zeolítica también ha sido estudiada en numerosos trabajos. Se han identificado varias posiciones en el interior de la zeolita en las cuales pueden acomodarse los átomos de Cu. En general, a partir de experimentos ESR, XAFS, EXAFS e IR se observa que el Cu^+ se coordina a 2 o 3 átomos de oxígeno de la red.^{46,48-53} Dichos experimentos indican que las distancias Cu-O en este caso están alrededor de los 2.0 Å. El Cu^{2+} parece preferir números de coordinación mayores,^{49,54-56} cuatro o cinco, con distancias Cu-O alrededor de 1.95 Å, en un entorno más simétrico, plano-cuadrado o bien de pirámide de base cuadrada.

1.1.2.3 Posibles mecanismos para la descomposición y la reducción del NO sobre la zeolita CuZSM-5

Para la descomposición directa del NO sobre el catalizador se han propuesto diversos mecanismos. Algunos de estos mecanismos consideran que el Cu^+ es la especie activa^{43,45,53,57} mientras que otros consideran que la especie activa es el Cu^{2+} .⁵⁸ Tanto en un caso como en el otro, algunos de los mecanismos proponen la formación de complejos de Cu con NO_2 como uno de los pasos clave en la descomposición del óxido de nitrógeno. Además, se conoce que la descomposición no tiene lugar en ausencia de oxígeno, lo cual se puede atribuir a la formación de NO_2 . De los trabajos de Valyon et al.⁵⁹ y Spoto et al.⁵³ se deriva uno de los mecanismos propuestos:



La diferencia entre los distintos mecanismos de este tipo propuestos estriba en la formación de la especie $\text{Z}^- \text{Cu}^{2+} \text{O}^-$.

En la reducción catalítica selectiva, el mecanismo es todavía más oscuro. La mayor parte de los autores únicamente se centra en una parte del mismo. La participación del NO_2 como intermedio en este proceso ha sido propuesta en varios trabajos. Por ejemplo, Hamada et al.⁶⁰ han observado que la reducción del NO_2 es más sencilla que la del NO y por tanto la oxidación del NO a NO_2 ha sido tomada por estos autores como el primer paso del proceso. Otras observaciones experimentales son: la oxidación heterogénea de NO a NO_2 es más sencilla sobre la zeolita CuZSM-5 que sobre otras zeolitas o que en fase gas;⁶¹ la presencia de vapor de agua inhibe la oxidación de NO a NO_2 y también la reducción catalítica de lo que se deduce que ambos procesos están íntimamente ligados. Por todas estas razones, se cree que la participación del NO_2 es importante en los primeros pasos de la reducción catalítica del NO sobre la zeolita CuZSM-5. También Shelef²⁴ considera que la reducción catalítica selectiva comienza con la formación de NO_2 en el centro activo de la zeolita análogamente a lo que sucede en el primer paso del mecanismo presentado más arriba para la descomposición directa. Tabata et al.⁶² proponen que la formación de

complejos de Cu con NO_2 es el primer paso del mecanismo y otros autores como Adelman et al.⁶³ creen que la especificidad de la zeolita CuZSM-5 con respecto a algunos hidrocarburos en la reducción catalítica está relacionada con la naturaleza de los complejos CuNO_2 que se forman en el centro activo.

Así pues, cada vez existen mayores evidencias que indican que la formación de complejos del tipo CuNO_2 es uno de los pasos clave tanto en la descomposición directa como en la reducción catalítica de los óxidos de nitrógeno sobre la zeolita CuZSM-5. Sin embargo, se conoce muy poco acerca de la naturaleza exacta de los complejos que se forman y su posterior evolución para finalmente descomponer en O_2 y N_2 . En el presente trabajo no se ha entrado en el estudio de los mecanismos sino que nos hemos centrado en el estudio de la interacción del Cu con NO_2 tanto en fase gas como dentro de una zeolita. El estudio teórico de dicha interacción proporcionará información sobre el carácter de los complejos que se forman en el centro activo de la zeolita, lo que puede ser muy útil para entender la posterior evolución de la reacción.

1.1.3. Trabajos teóricos anteriores

El estudio teórico de los complejos MNO_2 es un campo en el que se han realizado pocos trabajos teóricos. Igual que sucede con los trabajos experimentales, la mayor parte de los estudios se han realizado con metales alcalinos.^{13,64-66} En estos trabajos se analizan las diferentes geometrías posibles para el sistema MNO_2 a nivel Hartree-Fock o como máximo MP2. En ellos se obtiene que la estructura más estable corresponde al NO_2 actuando como ligando bidentado a través de los dos oxígenos ($\eta^2\text{-O}_2$), tal como se sugería en los trabajos experimentales. También se analiza el espectro vibracional de dichos compuestos que indica que el ligando se comporta como el NO_2^- libre. No existen estudios teóricos del sistema MNO_2 con metales de transición, que como hemos visto son los más interesantes desde el punto de vista de las aplicaciones.

En el caso de la zeolita CuZSM-5 y la descomposición de los óxidos de nitrógeno sobre dicha zeolita, se han desarrollado numerosos trabajos teóricos en los últimos años. La coordinación del Cu en la zeolita ha sido el objeto de varios trabajos realizados con

diferentes métodos. Sayle et al.^{67,68} han realizado un estudio de dinámica molecular en el que investigan las posiciones que puede ocupar el Cu^+ en la zeolita. Obtienen algunas estructuras en las que el Cu^+ está dicoordinado, pero en la mayor parte de los casos obtienen números de coordinación mayores. También encuentran que grupos del tipo $[\text{Cu(II)-OH-Cu(I)}]$ son particularmente estables en esta zeolita.

Blint⁶⁹ ha realizado cálculos a nivel Hartree-Fock con *clusters* que simulan el entorno de un Al en la posición T12 de la zeolita de los cuales deduce que tanto el Cu^+ como el Cu^{2+} se encuentran enlazados a la zeolita en posiciones de baja simetría y que es la coordinación de moléculas de agua o iones OH^- los que proporcionan al Cu^{2+} el entorno altamente simétrico observado en los experimentos. Las distancias Cu-O que determinan van desde 1.75Å hasta 2.38Å. Teraishi et al.⁷⁰ utilizan también la dinámica molecular para investigar la coordinación del Cu en la zeolita. Posteriormente realizan cálculos Hartree-Fock con *clusters* pequeños extraídos de las estructuras obtenidas mediante la dinámica molecular. Sus resultados indican que la coordinación del Cu^{2+} en un anillo de seis miembros de la zeolita, en el que dos de los miembros del anillo son átomos de Al en posiciones T8, reproduce el entorno planocuadrado observado en los experimentos. También investigan la existencia de dímeros $[\text{Cu(II)-O-Cu(II)}]$ en el entorno del mismo anillo que, según ellos, se formarían después de la activación de la zeolita. La formación de estos dímeros explicaría el número de coordinación más pequeño de los átomos de Cu después del calentamiento sin tener que recurrir a la autoreducción del Cu^{2+} . Este estudio se basa en la presencia de dos Al en un mismo anillo, sin embargo, como se ha dicho antes, la relación Si/Al es bastante elevada en esta zeolita y, por tanto, es poco probable encontrar dos átomos de Al tan próximos.

Los métodos teóricos también se han utilizado para el estudio de alguno de los pasos supuestamente implicados en el mecanismo de descomposición de los óxidos de nitrógeno. Todos los trabajos realizados hasta la fecha han sido llevados a cabo con métodos del funcional de la densidad. En una serie de trabajos, el grupo de Schneider y Hass^{71,75} estudia varios aspectos de la adsorción de CO y NO en el centro activo de la zeolita. Estos autores simulan el entorno del cobre en la zeolita mediante moléculas de agua. Los resultados obtenidos con estos modelos son comparados con los obtenidos con otros modelos más realistas de la zeolita. El primero de ellos incluye dos átomos

tetraédricos de la zeolita y puede estar terminado bien por átomos de H (CuOT_2H_6) o bien por grupos OH ($\text{CuOT}_2(\text{OH})_6$), T es el centro tetraédrico y puede ser Al o Si. El segundo modelo que utilizan para simular el entorno del cobre es un anillo de 6 miembros ($\text{Cu}(\text{T}_6\text{O}_6\text{H}_{12})$). De sus resultados deducen que el modelo de moléculas de agua proporciona una buena descripción del centro activo comparado con los modelos más realistas. Sin embargo este modelo omite algunas características muy importantes de la zeolita, como por ejemplo la topología de la misma, o la carga introducida por la presencia de un Al^{3+} . Un modelo similar ha sido utilizado por Brand et al.⁷⁶ para estudiar la adsorción del CO y NO en la zeolita utilizando el modelo de moléculas de agua propuesto por el grupo de Schneider y Hass para representar el entorno del Cu.

Yokomichi et al.^{77,78} también estudian la adsorción del NO en el centro activo. Estos autores comparan la energía de enlace del NO al Cu^+ libre y al modelo $[(\text{HO})_2\text{Al}(\text{OH})_2]^- \text{Cu}^+$ que simula el entorno del Cu^+ en la zeolita. Encuentran que la energía de disociación aumenta cuando se considera la zeolita. Trout et al.⁷⁹ estudian las especies que participan en el mecanismo de autoreducción del Cu^{2+} a Cu^+ . Para ello utilizan diversos *clusters* que modelizan el entorno zeolítico del Cu. Los mismos autores, en otro trabajo,⁸⁰ realizan un estudio exhaustivo de los posibles intermedios que participan en el proceso de descomposición del NO en la zeolita, utilizando los mismos modelos que en el trabajo anterior. Dentro de este estudio analizan alguna de las posibles coordinaciones del NO_2 en el centro activo de la zeolita. El modelo y método de cálculo utilizado por estos autores difiere de los utilizados en nuestro trabajo. Su modelo consta de un tetraedro central AlO_4 rodeado por 4 tetraedros SiO_4 y terminado con grupos OH fijos.

1.2. Los métodos teóricos

Una vez elegido el sistema que será objeto de nuestra investigación debemos plantearnos cuales son los métodos más apropiados para el estudio de ese tipo de sistemas de entre todos los proporcionados por la química cuántica.

Durante los últimos años los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad han experimentado un desarrollo muy importante. Estos métodos permiten la

introducción de la correlación electrónica con un coste computacional menor que los métodos *ab initio* convencionales, por lo que en principio parecen muy adecuados para el estudio de sistemas relativamente grandes como son las zeolitas. Sin embargo, cuando se inició este trabajo la validez de los métodos basados en el funcional de la densidad en el estudio de sistemas metal-ligando no había sido suficientemente contrastada. Debido a esto, los primeros estudios de este trabajo, centrados en la interacción entre el metal y el ligando NO₂, se han utilizado como calibración de los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad. Dicha calibración se ha llevado a cabo comparando los resultados obtenidos usando métodos del funcional de la densidad con resultados obtenidos con métodos *ab initio* convencionales, de los cuales se conocen mejor sus ventajas y sus limitaciones. En concreto, el gran desarrollo de los medios informáticos ha propiciado que métodos *ab initio* convencionales que introducen la correlación extensamente, como por ejemplo métodos basados en la teoría *coupled cluster*, se puedan aplicar actualmente a sistemas cada vez mayores.

Por todo lo expuesto anteriormente, uno de los objetivos de este trabajo es la calibración de diferentes métodos aplicados al estudio de sistemas metal-ligando. Para dicha calibración hemos utilizado como referencia principalmente los resultados obtenidos con el método *coupled cluster* con excitaciones simples y dobles y estimación perturbativa de las triples (CCSD(T)), dado que éste es el método basado en una función de onda monoreferencial que mejores resultados proporciona de entre los disponibles actualmente. A continuación se resumen brevemente los fundamentos en los que se basan los métodos que hemos utilizado.

1.2.1. El cálculo de la energía

El propósito de la mayor parte de los métodos en química cuántica es resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo.

$$H \Psi = E \Psi \quad (1)$$

donde Ψ es la función de onda del sistema considerado, E es la energía y H es el hamiltoniano. Debido a que los electrones son mucho más ligeros que los núcleos, los movimientos electrónico y nuclear pueden ser tratados, generalmente, por separado, lo que

se conoce como aproximación de Born-Oppenheimer. Con esta aproximación, el problema a resolver es el de la ecuación de Schrödinger electrónica, pero debido a la presencia de términos bielectrónicos, esta ecuación no puede ser resuelta exactamente para moléculas con más de 1 electrón.

1.2.1.1. El método de Hartree-Fock

El modelo más simple para resolver la ecuación de Schrödinger electrónica es la aproximación del campo autoconsistente de Hartree-Fock (HF).^{81,82} Este es un método variacional en el cual la función de prueba utilizada es un producto antisimetrizado de funciones de onda monoeléctricas (determinante de Slater) denominadas spin-orbitales. De esta forma, cada electrón se mueve en el campo promedio creado por los núcleos y el resto de electrones. La expresión de la energía depende entonces de los spin-orbitales y minimizándola respecto a estos con la condición de ortonormalidad se obtienen las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$f(1)\psi_i(1) = \varepsilon_i \psi_i(1) \quad i = 1, 2, \dots \quad (2)$$

donde f es el operador de Fock y ψ_i es un spin orbital. Tomando cada spin-orbital como un producto de una función espacial (orbital molecular) y una función de spin y tomando los orbitales moleculares como combinaciones lineales de funciones de base atómicas se obtienen las ecuaciones de Roothaan. Resolviendo estas ecuaciones se obtienen los coeficientes de las funciones de base atómicas en los orbitales moleculares.

En el caso de que el número de funciones de base atómicas fuera infinito, se obtendría la mejor aproximación a la energía dentro de esta aproximación y nos encontraríamos en el llamado límite de Hartree-Fock. Dado que no es posible trabajar con un número infinito de funciones de base, hay que escoger conjuntos de base finitos. El número y el tipo de funciones de base atómicas influye de forma muy importante en la calidad de los resultados. Si sólo se utiliza una función de base por orbital hablamos de base mínima. Para mejorar los resultados se deben utilizar bases extendidas. Éstas se nombran como doble- ζ , triple- ζ , etc., dependiendo de si se utilizan 2, 3, etc. funciones de base para cada orbital atómico. Además de éstas, también se necesitan funciones con momento angular más alto para describir correctamente la distorsión de la distribución

electrónica debida al enlace. Con el aumento del número de funciones de base se mejora el resultado, pero en ningún caso podemos conseguir obtener la energía exacta del sistema con una función de onda monoconfiguracional como es la función de onda Hartree-Fock.

1.2.1.2. La correlación electrónica

La diferencia entre la energía exacta no relativista del sistema y la energía límite Hartree-Fock se denomina energía de correlación electrónica. Como se ha dicho anteriormente, en el modelo de Hartree-Fock se supone que un electrón se mueve en el campo de potencial medio creado por los núcleos y por el resto de electrones. Es decir, se considera que el movimiento de un electrón es independiente de la posición instantánea de los otros y, por tanto, los electrones no se encuentran correlacionados. Sin embargo, para obtener resultados cuantitativos de propiedades de interés de los sistemas objetos de estudio debemos introducir la correlación electrónica mediante alguno de los métodos que se describen a continuación.

1.2.1.3. Teoría de perturbaciones

Los métodos perturbacionales que se usan normalmente se basan en la teoría de Rayleigh-Schrödinger y constituyen la llamada *Many Body Perturbation Theory* (MBPT).⁸³⁻⁸⁸ En este caso el hamiltoniano del sistema se expresa como:

$$H = H^0 + V \quad (3)$$

donde H^0 es el hamiltoniano de orden 0 del cual se conocen las funciones propias Ψ_i^0 y los valores propios ϵ_i^0 . V es la perturbación. La energía y la función de onda para cualquier estado no degenerado se puede desarrollar en serie de Taylor, y truncando la serie obtendremos las energías a diferentes ordenes. Normalmente, este método se aplica con la definición del hamiltoniano de orden 0 según la partición de Møller-Plesset (MP).⁸⁹ En ésta, el hamiltoniano de orden 0 se toma como suma de los operadores monoeléctricos de Fock. De esta forma la energía con la corrección de primer orden corresponde a la energía Hartree-Fock y por tanto las primeras correcciones a la energía aparecen a partir

del segundo orden. Habitualmente se utiliza este método hasta segundo orden (MP2) y el orden más elevado que se suele utilizar es MP4.

1.2.1.4. Interacción de configuraciones

El método de interacción de configuraciones⁹⁰⁻⁹² es un método variacional y en él la función de onda del sistema se expresa como una combinación lineal de determinantes de Slater contruidos a partir de las funciones monoeléctricas que se obtienen al resolver las ecuaciones de Hartree-Fock:

$$|\Psi\rangle = C_0 |\Phi_0\rangle + \sum_{a,r} C_a^r |\Phi_a^r\rangle + \sum_{a<b,r<s} C_{ab}^{rs} |\Phi_{ab}^{rs}\rangle + \dots \quad (4)$$

donde $|\Phi_0\rangle$ es el determinante de referencia (normalmente el determinante Hartree-Fock), $|\Phi_a^r\rangle$ es el determinante de la configuración monoexcitada en el que el spin-orbital ψ_a se ha substituido por el ψ_r , $|\Phi_{ab}^{rs}\rangle$ es el determinante de una configuración diexcitada y así sucesivamente. También se puede expresar la función de onda como:

$$\Psi = (I + T_1 + T_2 + \dots) |\Phi_0\rangle \quad (5)$$

En esta expresión T_1, T_2, \dots , son operadores definidos de la forma:

$$T_1 = \sum_{ar} C_a^r t_a^r, \quad T_2 = \frac{1}{4} \sum_{abrs} C_{ab}^{rs} t_{ab}^{rs} \quad (6)$$

donde $t_a^r, t_{ab}^{rs}, \dots$ son operadores que substituyen respectivamente uno, dos o más spin-orbitales en el determinante de referencia. Los coeficientes $C_a^r, C_{ab}^{rs}, \dots$ se pueden obtener o bien aplicando en método variacional lineal o bien con proyecciones adecuadas de la función de Schrödinger $(H-E)\Psi$:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | H - E | \Psi \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_a^r | H - E | \Psi \rangle &= 0 \\ \langle \Phi_{ab}^{rs} | H - E | \Psi \rangle &= 0 \\ &\dots \end{aligned} \quad (7)$$

De esta forma obtenemos un sistema de ecuaciones lineales con las que podemos determinar los parámetros desconocidos $E, C_a^r, C_{ab}^{rs}, \dots$. Definiendo:

$$\begin{aligned} E &= E_{HF} + E_{corr} \\ \bar{H} &= H - E_{HF} \end{aligned} \quad (8)$$

e incluyendo en la función de onda únicamente los determinantes correspondientes a excitaciones simples y dobles de la configuración de referencia, obtendremos las ecuaciones de la aproximación denominada CISD:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_2 \Phi_0 \rangle &= E_{corr} \\ \langle \Phi_a^r | \bar{\mathbf{H}} | (\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) \Phi_0 \rangle &= C_a^r E_{corr} \\ \langle \Phi_{ab}^{rs} | \bar{\mathbf{H}} | (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) \Phi_0 \rangle &= C_{ab}^{rs} E_{corr} \end{aligned} \quad (9)$$

Ésta es una aproximación bastante utilizada para reducir el número de determinantes de la función de onda que de otra forma sería demasiado elevado. El problema de este tipo de aproximaciones es que los métodos de interacción de configuraciones truncados no son consistentes con el tamaño, es decir, si consideramos por ejemplo el sistema A-B, la suma de las energías de los monómeros A y B no coincide con el valor obtenido para el sistema A+B a distancia infinita. Para resolver este problema se han ideado una serie de métodos, algunos de los cuales se muestran a continuación.

1.2.1.4.1. Método QCISD(T)

El método *quadratic configuration interaction* fue desarrollado por Pople et al.⁹³ en 1987. En este método se parte de las ecuaciones (9), del método CISD. Pero como se ha dicho antes, la energía que obtendríamos al resolver estas ecuaciones no es consistente con el tamaño. Para corregir este error se añaden términos cuadráticos a las ecuaciones (9) para obtener:

$$\begin{aligned} \langle \Phi_0 | \mathbf{H} | \mathbf{T}_2 \Phi_0 \rangle &= E_{corr} \\ \langle \Phi_a^r | \bar{\mathbf{H}} | (\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2) \Phi_0 \rangle &= C_a^r E_{corr} \\ \langle \Phi_{ab}^{rs} | \bar{\mathbf{H}} | (1 + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + (1/2) \mathbf{T}_2^2) \Phi_0 \rangle &= C_{ab}^{rs} E_{corr} \end{aligned} \quad (10)$$

Esto nos proporciona un nuevo sistema de ecuaciones que se debe resolver de forma iterativa para obtener la energía del sistema. Ahora la energía que se obtiene sí es consistente con el tamaño. Este es el método denominado QCISD llamado así porque aparecen términos cuadráticos. Es importante destacar que estos términos cuadráticos $\mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2$ y $1/2 \mathbf{T}_2^2$ representan excitaciones triples y cuádruples respectivamente. Sin embargo, este método no tiene todavía en cuenta todo el efecto de las excitaciones triples. El efecto de dichas excitaciones se

introduce como una perturbación de la solución obtenida con el método QCISD. El método que resulta de ello se denomina QCISD(T).

1.2.1.4.2. Métodos CPF y MCPF

Estos métodos son una modificación del CISD que tiene en cuenta de forma aproximada efectos de excitaciones superiores y además es consistente con el tamaño. En primer lugar, se desarrolló el método *coupled pair functional* (CPF) por Ahlrichs et al.⁹⁴ Éstos parten de la energía de correlación CISD que también puede escribirse de la siguiente forma:

$$E_{corr} = \frac{2 \sum_P \langle \Phi_0 | \mathbf{H} - E_0 | \Psi_P \rangle + \sum_{P,Q} \langle \Psi_P | \mathbf{H} - E_0 | \Psi_Q \rangle}{1 + \sum_P \langle \Psi_P | \Psi_P \rangle} \quad (11)$$

donde

$$\Psi_{CISD} = \Phi_0 + \Psi_c = \Phi_0 + \sum_P \Psi_P = \Phi_0 + \Psi_S + \Psi_D \quad (12)$$

Ψ_S incluye todos los determinantes con excitaciones simples y Ψ_D todos los determinantes con excitaciones dobles. Para conseguir que esta energía sea consistente con el tamaño se modifica el denominador de esta ecuación de manera que

$$E_{corr} = 2 \sum_P \frac{\langle \Phi_0 | \mathbf{H} - E_0 | \Psi_P \rangle}{N_P} + \sum_{P,Q} \frac{\langle \Psi_P | \mathbf{H} - E_0 | \Psi_Q \rangle}{M_{P,Q}} \quad (13)$$

donde

$$N_P = 1 + \sum_Q T_{PQ} \langle \Psi_Q | \Psi_Q \rangle \quad (14)$$

$$M_P = \sqrt{N_P}$$

En esta ecuación se han introducido los términos T_{PQ} denominados factores topológicos. Éstos se determinan imponiendo dos condiciones. La primera es que se obtenga una descripción correcta de sistemas bielectrónicos separados por distancias infinitas, por ejemplo He_n . La segunda condición que se impone es la invarianza de la energía de correlación respecto a una transformación unitaria de los orbitales moleculares. La energía de correlación

definida por la ecuación (13) se determina variacionalmente. Posteriormente, este método ha sido modificado por Chong y Langhoff⁹⁵ introduciendo una nueva definición para el numerador de (13), ya que con la formulación inicial en algunos casos se obtiene una sobreestimación de las excitaciones superiores a dos. Esto es especialmente importante en el caso de los metales de transición. Este método es el denominado *modified coupled pair functional* (MCPF).

1.2.1.5. Método CCSD(T)

En el método *coupled cluster* (CC) general, desarrollado por Cížek⁹⁶ en 1966, la función de onda del sistema se expresa de la siguiente forma :

$$\Psi_{CC} = \exp(\mathbf{T}) \Phi_0 \quad (15)$$

donde $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \mathbf{T}_3 + \dots$. Si cogemos $\mathbf{T} = \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2$ tendremos el método *coupled cluster* con excitaciones simples y dobles (CCSD) formulado por Purvis y Bartlett⁹⁷ en 1982:

$$\Psi_{CCSD} = \exp(\mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2) \Phi_0 \quad (16)$$

Si utilizamos la expansión de esta exponencial:

$$\exp(\mathbf{T}) = I + \mathbf{T} + \frac{1}{2} \mathbf{T}^2 + \frac{1}{6} \mathbf{T}^3 + \dots \quad (17)$$

la función de onda CCSD nos quedará:

$$\Psi_{CCSD} = (I + \mathbf{T}_1 + \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_1^2 + \mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{T}_2^2 + \dots) \Phi_0 \quad (18)$$

Esto se introduce en las ecuaciones (7) igual que en el método QCISD(T) para encontrar los coeficientes C_a^r , C_{ab}^{rs} y la energía de correlación. De esta forma, se obtiene un conjunto de ecuaciones muy similares a (10) que se resuelven iterativamente. También en este caso hay que destacar la presencia de los términos $\mathbf{T}_1 \mathbf{T}_2$ o \mathbf{T}_2^2 que representan excitaciones triples y cuádruples, respectivamente. De esta forma estamos introduciendo parcialmente el efecto de estas excitaciones superiores. Además estos términos garantizan la consistencia con el tamaño. Igual que en el método QCISD(T) se termina de incluir el efecto de las excitaciones triples como una perturbación de la solución obtenida con el método CCSD. De esta forma tenemos el método CCSD(T).⁹⁸

1.2.1.6. Métodos del funcional de la densidad

Los métodos del funcional de la densidad son un procedimiento alternativo a los métodos *ab initio* convencionales para el cálculo de la energía de un sistema. Estos métodos se basan en la teoría del funcional de la densidad (DFT) desarrollada a partir de los años 60. Sin embargo, ha sido en los últimos años cuando han tomado un gran auge como método de cálculo útil para la química cuántica. La ventaja de los métodos basados en la teoría del funcional de la densidad, es que permiten estudiar sistemas con gran número de electrones introduciendo correlación, donde la utilización de otros métodos no es posible.

El punto de partida de la teoría del funcional de la densidad moderna es el teorema de Hohenberg-Kohn.⁹⁹ Dicho teorema nos dice que si conocemos la densidad electrónica, $\rho(r)$, tenemos suficiente información para determinar completamente las propiedades electrónicas del estado fundamental de un sistema dado. En particular la energía electrónica de un sistema se puede escribir como un funcional de la densidad:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{ext}(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (19)$$

donde cada uno de los términos representa, respectivamente, la energía cinética, la energía de interacción con un potencial externo, por ejemplo el creado por los núcleos, y la interacción electrón-electrón. Pero la teoría no nos da la forma exacta que tiene este funcional. La implementación práctica se basa en el formalismo de Kohn-Sham¹⁰⁰ en el cual se introducen orbitales, φ_i , que corresponderían a un sistema de N electrones sin interacción que tiene la misma densidad electrónica que el sistema real con interacción.

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\varphi_i|^2 \quad (20)$$

De esta forma podemos escribir de nuevo la ecuación (19) como:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + J(\rho) + E_{xc}(\rho) + E_{ext}(\rho) \quad (21)$$

donde $T_s(\rho)$ es la energía cinética del sistema de electrones sin interacción y viene dada por

$$T_s(\rho) = \sum_{i=1}^N \langle \varphi_i | -\frac{1}{2} \nabla^2 | \varphi_i \rangle \quad (22)$$

$J(\rho)$ es la interacción de Coulomb electrón-electrón clásica y E_{xc} es la energía de correlación e intercambio

$$E_{xc}(\rho) = T(\rho) - T_s(\rho) + V_{ee}(\rho) - J(\rho) \quad (23)$$

La energía del método de Hartree Fock sería un caso particular de dicha ecuación donde $E_{xc}(\rho)$ correspondería a la energía de intercambio del método de Hartree-Fock.

Al minimizar, en el sentido variacional, la energía $E(\rho)$ dada por la ecuación (21), se obtienen las denominadas ecuaciones de Kohn-Sham

$$h_{KS} \varphi_i = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{ef}(r) \right] \varphi_i = \varepsilon_i \varphi_i \quad i = 1, 2, \dots \quad (24)$$

donde el potencial efectivo v_{ef} es

$$v_{ef}(r) = v(r) + \int \frac{\rho(r')}{|r' - r|} d'r + v_{xc}(r) \quad (25)$$

$v(r)$ es el potencial externo y $v_{xc}(r)$ es el potencial de intercambio y correlación que está relacionado con el funcional de intercambio y correlación por

$$v_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (26)$$

Resolviendo de forma iterativa estas ecuaciones obtendremos los orbitales φ_i . En la práctica, los orbitales de Kohn-Sham se expresan como combinación lineal de funciones de base atómicas:

$$\varphi_i = \sum_{\mu=1}^M c_{\mu i} \chi_{\mu} \quad (27)$$

Introduciendo esto en las ecuaciones de Kohn-Sham éstas se convierten en un problema análogo al de las ecuaciones de Roothaan del método de Hartree-Fock. Resolviendo dichas ecuaciones de forma iterativa encontraremos los coeficientes de los mejores orbitales. En este proceso de resolución de las ecuaciones de Kohn-Sham interviene la densidad electrónica $\rho(r)$ dentro de una integral y su integración se debe realizar de forma numérica por lo que es

bastante costosa. Para simplificarla, en algunos programas se aproxima la densidad con una combinación lineal de un conjunto auxiliar de funciones de base

$$\rho(r) \approx \sum_k a_k f_k(r) \quad (28)$$

Los coeficientes de esta combinación lineal se obtienen ajustando por mínimos cuadrados la densidad aproximada a la exacta. Ahora tendremos una expresión analítica de la densidad y las integrales que quedan son tricéntricas y por tanto, más sencillas. Hasta este punto, este método sería exacto si conociéramos exactamente E_{xc} pero el problema es que no sabemos como obtener este término. Por lo tanto, lo que se hace es aproximar E_{xc} para poder utilizar el método de Kohn-Sham. Tenemos tres grandes tipos de métodos DFT según el tipo de aproximación que utilizan para estimar E_{xc} .

1.2.1.6.1. Aproximación de la densidad local

Normalmente se calculan de forma independiente los términos de intercambio y correlación tanto en los métodos que utilizan la aproximación local como en los que utilizan otras aproximaciones

$$E_{xc} = E_x + E_c \quad (29)$$

En la aproximación local E_{xc} sólo es función de la densidad. Esta aproximación se basa en considerar la energía de intercambio de un gas uniforme de electrones en términos de la densidad electrónica

$$E_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \int \rho^{4/3} dr \quad (30)$$

Para calcular la energía de correlación de un gas uniforme de electrones existen muchas parametrizaciones, una de las cuales (VWN) se debe a Vosko, Wilk y Nusair¹⁰¹ los cuales la obtuvieron basándose en simulaciones de Monte Carlo. Con esta aproximación se observa, en general, que la energía de enlace en muchos sistemas está sobreestimada.

1.2.1.6.2. Aproximación de los gradientes generalizados

Para corregir las deficiencias de la aproximación local se introduce la aproximación de los gradientes generalizados (GGA) donde E_{xc} depende del gradiente de la densidad además de depender de la densidad:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f(\rho(r), |\nabla\rho(r)|) dr \quad (31)$$

Estas correcciones de gradiente se introducen debido a que la densidad electrónica contiene fluctuaciones locales que se describen mejor introduciendo el gradiente de la densidad electrónica en el funcional. En general, en estas aproximaciones se parte del funcional de intercambio de la aproximación local y se añaden términos de corrección de gradiente. Un ejemplo sería el funcional de Becke de 1988.¹⁰²

Con estas correcciones de gradiente del funcional de intercambio se consigue compensar la sobreestimación de las energías de enlace de la aproximación local. Las consecuencias químicas de las correcciones del gradiente en la correlación son relativamente pequeñas comparadas con las correspondientes para el intercambio. Los funcionales más populares para la correlación actualmente son los de Perdew de 1986,¹⁰³ de Perdew y Wang de 1991¹⁰⁴ y el de Lee, Yang y Parr (LYP).¹⁰⁵

1.2.1.6.3. Funcionales híbridos

Otra forma de resolver las deficiencias de los funcionales locales es introducir parte de la energía de intercambio exacta (E_x^{HF}) dentro del funcional de intercambio. El funcional más sencillo de este tipo es el compuesto al 50% por el intercambio exacto y el obtenido en la aproximación local. Este funcional se denomina *half and half*.¹⁰⁶ También se han desarrollado funcionales híbridos más complejos en los cuales se introducen coeficientes que se determinan empíricamente. Por ejemplo Becke¹⁰⁷ ha propuesto un funcional en el cual

$$E_{xc} = E_{xc}^{LDA} + a_0 (E_x^{HF} - E_x^{LDA}) + a_x \Delta E_x^{B88} + a_c \Delta E_c^{PW91} \quad (32)$$

donde a_0 , a_x y a_c se determina ajustándolos a datos experimentales. ΔE_x^{B88} y ΔE_c^{PW91} son respectivamente las correcciones de gradiente de los funcionales de intercambio y correlación de Becke de 1988 y de Perdew-Wang de 1991. También se utiliza para la correlación el funcional LYP con lo que el método toma el nombre B3-LYP. Esta combinación es una de las más populares actualmente. Con este tipo de funcionales se puede conseguir una gran precisión en los resultados obtenidos y el reto planteado actualmente es eliminar los aspectos semiempíricos de este modelo.

1.2.2. Tratamiento de sistemas grandes

A pesar del gran progreso experimentado en los últimos tiempos en la predicción de estructuras mediante las técnicas *ab initio* anteriormente comentadas, muchos sistemas moleculares son todavía demasiado grandes para ser objeto de estudio de la química cuántica. Este es, por ejemplo, el caso de las zeolitas, donde un modelo que represente correctamente la estructura de canales de la zeolita constaría de un número de átomos demasiado elevado. Una alternativa mucho menos costosa computacionalmente es el uso de funciones de potencial analíticas. Existen diversos tipos de potenciales analíticos que van desde los campos de fuerzas para moléculas orgánicas hasta los potenciales de tipo par iónico para describir los cristales iónicos.

Los campos de fuerzas suelen proporcionar estructuras precisas de moléculas orgánicas, pero generalmente no pueden describir la formación y ruptura de enlaces químicos. Estos métodos tienen también dificultades en la descripción de las diferentes coordinaciones de metales de transición en complejos organometálicos. Tanto los campos de fuerzas como los métodos del par iónico pueden describir correctamente estructuras de sólidos, pero son poco apropiados para describir la estructura de centros activos de catalizadores o defectos en semiconductores y cristales iónicos, así como para la descripción de reacciones en las que intervienen dichos centros activos. Una solución al problema la proporcionan los métodos híbridos, llamados así porque combinan métodos de la mecánica cuántica con métodos de mecánica molecular. El sistema a estudiar se divide en dos partes, la primera constará de los átomos directamente implicados en el proceso

químico a estudiar, los cuales se describen mediante uno de los métodos de la química cuántica. La segunda parte estará constituida por el resto de átomos del sistema y se supone que tienen una menor influencia en el proceso que se estudia. Este segundo subsistema se describe mediante un campo de fuerzas o con el método del par iónico.

En la literatura se puede encontrar un gran número de implementaciones de esta idea aplicada a diferentes sistemas y que utilizan diferentes métodos de la mecánica cuántica.¹⁰⁸⁻¹¹⁴ Nosotros hemos utilizado uno de estos métodos para comparar los resultados que se obtienen en la interacción del Cu con el NO₂ en una zeolita utilizando un modelo de *cluster* libre tratado a nivel de mecánica cuántica, con los obtenidos cuando dicho modelo de *cluster* se introduce dentro de la estructura de la zeolita. Para ello se ha adoptado el método desarrollado por el grupo de Berlín¹⁰⁸ en el cual la parte de mecánica cuántica se trata a nivel del funcional de la densidad y para la parte de mecánica molecular se usa el método del par iónico¹¹⁵ combinado con el denominado método *shell model*.¹¹⁶

En el método *shell model* se representa un anión, en este caso O²⁻, como un núcleo positivo con toda la masa y una corteza negativa sin masa. Ambos se conectan mediante una función de potencial armónico, las constantes de fuerza de la cual están relacionadas con las polarizabilidades de los iones libres. Por tanto, el resultado es que tenemos dos tipos de iones, uno positivo y otro negativo y tendremos que tener en cuenta las interacciones con ambos.

En el método del par iónico las interacciones entre los iones se describen mediante interacciones coulombicas de largo alcance y mediante interacciones repulsivas de corto alcance de la forma

$$E(r) = Ae^{-r/\rho} - Cr^{-6} \quad (33)$$

También se incluye otro término armónico a tres cuerpos centrado en cada átomo tetraédrico de la red que tiene la siguiente forma:

$$E(\theta) = \frac{1}{2} K(\theta_0 - \theta)^2 \quad (34)$$

A, ρ , C, θ_0 y K son parámetros que se optimizan ajustándolos o bien a datos experimentales o bien a datos *ab initio*.

En el método híbrido que nosotros hemos utilizado, después de una serie de consideraciones que se detallan en la referencia 108, se obtiene la siguiente expresión para la energía total del sistema:

$$E(s) = E_{QM}(C) + E_{MM}(S) - E_{MM}(C) \quad (35)$$

donde $E_{QM}(C)$ es la energía obtenida para el *cluster* que tratamos a nivel de mecánica cuántica, $E_{MM}(S)$ es la energía obtenida a nivel de mecánica molecular para el sistema completo y $E_{MM}(C)$ es la energía obtenida a nivel de mecánica molecular para el *cluster*. Los gradientes sobre los núcleos, necesarios para la optimización de estructuras, vienen dados por la expresión:

$$\begin{aligned} F_{\alpha}(s) &= F_{\alpha,QM}(C) + F_{\alpha,MM}(S) - F_{\alpha,MM}(C) & \alpha \in C \\ F_{\beta}(S) &= F_{\beta,MM}(S) & \beta \in O \end{aligned} \quad (36)$$

donde O es la parte del sistema que sólo se trata a nivel de mecánica molecular.

Hasta aquí se han descrito los métodos que hemos utilizado en este trabajo. Como se ha indicado más arriba, el método CCSD(T) es el mejor método que se puede utilizar con los medios actuales y por ello los cálculos realizados con dicho método serán nuestra referencia al comparar diferentes métodos. Principalmente compararemos con los resultados obtenidos con los métodos del funcional de la densidad, que son la forma menos costosa de incluir la correlación electrónica.

En el siguiente capítulo se hace un resumen global de los resultados obtenidos junto con una discusión de los mismos. Las publicaciones a las que han dado lugar dichos trabajos se presentan a partir de la página 51.

2. Resultados

En este capítulo se presenta un resumen de los resultados más importantes obtenidos en este trabajo y que se recogen de una manera más extensa en las publicaciones a las que ha dado lugar. El capítulo se organiza de acuerdo con el planteamiento de objetivos que se hacía en la introducción. Es decir, en primer lugar se comentan los resultados correspondientes a los objetivos metodológicos, así como la naturaleza de la interacción entre un metal de transición y el NO_2 . Posteriormente se resumen los resultados correspondientes al estudio de otros sistemas MNO_2 y $\text{M}(\text{NO}_2)_2$. Finalmente se muestran los resultados obtenidos en el estudio del sistema $[\text{CuNO}_2]^+$ en fase gas y en el interior de la zeolita.

2.1. Comparación de diferentes métodos de cálculo aplicados al estudio de interacciones metal-ligando

Los resultados obtenidos en este estudio de muestran con todo detalle en los artículos presentados en las páginas 51 y 59. En primer lugar se ha analizado la interacción del NO_2 con los metales de transición Cu y Ag. Con este estudio se pretende por una parte la comparación entre diferentes métodos de cálculo aplicados a este tipo de sistemas y por otra el estudio del enlace entre el metal y el NO_2 . Para ello se han investigado todas las posibles coordinaciones del NO_2 al metal utilizando diferentes métodos de cálculo. Las geometrías optimizadas y las frecuencias vibracionales se han obtenido a nivel DFT y MP2. Las energías de disociación se han calculado con los métodos MCPF, QCISD(T) y

CCSD(T) con diferentes bases. Las estructuras correspondientes a mínimos energéticos obtenidos se muestran en las figuras 1 y 2 de las páginas 54 y 55. El estado fundamental es un 1A_1 para las estructuras C_{2v} y un $^1A'$ para la estructura C_s . Se puede observar que las geometrías obtenidas a nivel DFT y a nivel MP2 no presentan grandes diferencias.

Tanto en el caso del cobre como en el de la plata, el modo de coordinación más estable corresponde al NO_2 coordinado al metal a través de los dos oxígenos (η^2-O,O). El enlace, tanto en este modo de coordinación como en el η^1-O , es principalmente de carácter iónico. El metal transfiere el electrón s al orbital monoocupado del NO_2 de manera que se forma un complejo del tipo $M^+NO_2^-$ y esta interacción iónica se maximiza cuando el metal se coordina a través de los dos oxígenos. Los parámetros geométricos del fragmento NO_2 en estos isómeros y las frecuencias vibracionales, que se muestran en la tabla 2 de la página 56, confirman el carácter mayoritariamente iónico de las estructuras η^2-O,O y η^1-O mientras que muestran un carácter más covalente de la estructura η^1-N . El valor experimental de la tensión asimétrica NO del $CuNO_2$ (1220 cm^{-1})²⁰ es muy similar al valor que se obtiene para el isómero η^2-O,O a nivel DFT (1272 cm^{-1}) indicando que esta estructura podría ser la que se observa experimentalmente. Por otra parte, se puede ver que, en general, las frecuencias obtenidas a nivel MP2 para los sistemas NO_2 y NO_2^- libres se desvían mucho de las frecuencias experimentales, por lo que es de esperar que las obtenidas para los complejos tampoco serán muy precisas. Sin embargo, las frecuencias obtenidas a nivel DFT están en buen acuerdo con las experimentales.

Las energías relativas entre los diferentes modos de coordinación calculadas con todos los métodos se muestran en la tabla 1 de la página 55 y en ella es importante destacar varias cosas. El isómero η^2-O,O es claramente el más estable en todos los casos, sin embargo el orden de estabilidad de los isómeros η^1-O y η^1-N varía según el nivel de cálculo. A nivel CCSD(T) el isómero η^1-O es más estable que el η^1-N , si bien, en el caso del $AgNO_2$ ambos isómeros son casi degenerados. A nivel DFT el isómero η^1-N es más estable que el η^1-O lo que atribuimos a una sobrestimación en el cálculo DFT de la correlación electrónica en la estructura η^1-N , que es la estructura que presenta mayor carácter covalente.

Las energías relativas que se obtienen con el método MCPF son muy similares a las obtenidas a nivel CCSD(T). Los resultados QCISD(T) para el AgNO_2 son también muy similares a los CCSD(T), sin embargo, para el CuNO_2 son bastante diferentes. Esto ya ha sido observado por otros autores¹¹⁷ también en compuestos de Cu y se atribuye a una mala estimación de las excitaciones triples por parte del método QCISD(T). Por lo tanto, a pesar de que el método QCISD(T) debería proporcionar resultados similares al método CCSD(T) con un coste computacional ligeramente menor, hemos visto que no siempre es así. Por esta razón en el resto del trabajo hemos utilizado siempre el método CCSD(T) como referencia para el cálculo de energías.

Las energías de enlace se han calculado con todos los métodos para el isómero más estable de cada uno de los complejos y se muestran en la tabla 3 de la página 57. El método MP2 subestima claramente la energía de enlace con respecto al método CCSD(T), mientras que los valores que se obtienen con el método MCPF son sólo ligeramente superiores (entre 3 y 5 kcal mol⁻¹) a los obtenidos a nivel CCSD(T). Los resultados QCISD(T) para el complejo AgNO_2 son prácticamente iguales que los CCSD(T). No sucede lo mismo en el caso del CuNO_2 donde, como hemos dicho, el método QCISD(T) presenta deficiencias. Finalmente, a nivel DFT los valores de la energía de enlace son sensiblemente menores que los valores CCSD(T). La diferencia entre estos dos métodos es más importante para el CuNO_2 que para el AgNO_2 .

En resumen, podemos decir que los métodos MP2 y DFT proporcionan geometrías similares para estos sistemas, mientras que las frecuencias MP2 parecen poco precisas y las energías obtenidas con ambos métodos difieren de las obtenidas con métodos superiores. En particular el método DFT subestima de forma importante las energías de enlace respecto al método CCSD(T).

Este último resultado es contradictorio con gran cantidad de trabajos recientes realizados en el campo de los sistemas metal-ligando con un solo ligando,¹¹⁸⁻¹³⁴ que muestran que los métodos DFT proporcionan, en general, geometrías y frecuencias razonables pero energías de enlace mayores que las obtenidas con los métodos *ab initio* convencionales. Esto se corrige parcialmente con la utilización de funcionales híbridos que introducen parte del intercambio exacto. Para entender el comportamiento diferente del

CuNO₂ con respecto a otros sistemas metal-ligando, se ha realizado un estudio sistemático de los métodos del funcional de la densidad tomando los sistemas CuNO₂ y ScCO₂. El ScCO₂ ha sido estudiado previamente en nuestro grupo y muestra un comportamiento opuesto al del CuNO₂.

En el artículo que se presenta en la página 59 se estudian las geometrías, frecuencias vibracionales y energías de enlace para la estructura η^2 -O,O de ScCO₂ y CuNO₂ obtenidas con cuatro funcionales diferentes, B-P, B-LYP, B3-LYP y BH-LYP y se comparan con las que se obtienen con el método CCSD(T). También se estudia el efecto que produce el aumento del número de funciones de base sobre la energía de enlace. Los parámetros geométricos que se obtienen con todos los métodos se muestran en la tabla 1 de la página 62. Todos los métodos proporcionan valores muy similares. Si se comparan los valores obtenidos con los distintos funcionales y los obtenidos a nivel CCSD(T) la desviación no es en ningún caso superior al 3%.

Las frecuencias vibracionales se muestran en la tabla 2 de la página 62. Se puede observar que los valores obtenidos para el sistema CuNO₂ con los funcionales B-P y B-LYP son, en general, menores que los obtenidos a nivel CCSD(T). Cuando se introduce el intercambio exacto en el funcional (B3-LYP y BH-LYP) los valores de las frecuencias aumentan, de forma que los valores B3-LYP son ligeramente superiores a los valores CCSD(T) y los valores obtenidos con el funcional BH-LYP son aún mayores que los obtenidos con el funcional B3-LYP. En los valores obtenidos para las tres frecuencias correspondientes al ligando, NO₂, el error producido por el método BH-LYP es más del doble del producido por el resto de funcionales.

En el caso del ScCO₂ se obtienen valores similares de las frecuencias con los métodos B-P, B-LYP y B3-LYP, mientras que con el funcional BH-LYP los valores obtenidos son, en general, bastante mayores. De todo lo anterior podemos concluir que todos los funcionales proporcionan geometrías y frecuencias comparables a las que se obtienen a nivel CCSD(T). Únicamente se desvían ligeramente de este comportamiento las frecuencias obtenidas con el método BH-LYP. Este comportamiento ya ha sido observado en otros sistemas y está relacionado con el porcentaje de intercambio exacto que se

introduce en el funcional,¹³⁵ ya que las frecuencias que se obtienen a nivel Hartree-Fock son generalmente mayores que las experimentales.

Las energías de disociación, que se muestran en la tabla 3 de la página 63, presentan, como ya hemos avanzado antes, un comportamiento diferente para CuNO_2 y ScCO_2 . En el caso del CuNO_2 , las energías de enlace calculadas con los métodos DFT están siempre por debajo del valor que se obtiene a nivel CCSD(T), mientras que en el caso del ScCO_2 las energías de enlace DFT son siempre mayores que la energía CCSD(T) excepto en el caso del funcional BH-LYP. Si se comparan entre si los valores obtenidos con funcionales que poseen la misma parte para la correlación (B-LYP, B3-LYP y BH-LYP) se observa que la introducción del intercambio exacto y su incremento acerca las energías de disociación calculadas al valor CCSD(T).

En nuestros estudios anteriores se ha mostrado que ambos compuestos, CuNO_2 y ScCO_2 poseen un importante carácter iónico y por tanto la variación de las energías de enlace se puede relacionar con las variaciones en los potenciales de ionización de los metales y las afinidades electrónicas de los ligandos. El primer paso en la formación de un complejo iónico del tipo M-L se puede asociar a la formación de los iones M^+ y L^- . Por tanto, la energía asociada a dicho proceso será la diferencia entre el potencial de ionización del metal y la afinidad electrónica del ligando ($E_I(\text{M})-E_{ea}(\text{L})$). Esta cantidad se muestra en la tabla 6 de la página 64. Los valores obtenidos con los distintos funcionales para el CuNO_2 son considerablemente mayores que el valor CCSD(T). Esto se debe principalmente a la sobrestimación del potencial de ionización, ya que la afinidad electrónica es similar con todos los métodos. La variación de la cantidad $E_I(\text{M})-E_{ea}(\text{L})$ al cambiar de funcional está de acuerdo con la variación observada en las energías de enlace.

La sobrestimación de los potenciales de ionización de los metales de transición de la primera fila ya ha sido discutida antes por diversos autores.^{121,136,137} Según Ziegler y Li¹²¹ se debe a la sobrevaloración de las contribuciones a la energía de intercambio-correlación debidas a electrones del mismo spin. Este término es importante en la ionización del Cu donde se pasa de una configuración $4s^1 3d^{10}$ (Cu) a una configuración $3d^{10}$ (Cu^+). La inclusión del intercambio exacto en el funcional hace que disminuya el valor del potencial de ionización calculado del Cu acercándose éste al valor CCSD(T). Por

tanto, los valores de la energía de enlace del CuNO_2 obtenidos con los métodos DFT están subestimados debido a la sobrestimación del potencial de ionización, y se soluciona parcialmente añadiendo el intercambio exacto en el funcional. El valor CCSD(T) de la energía de enlace está probablemente sobrestimado debido a la subestimación del potencial de ionización comparado con el valor experimental.

En el caso del ScCO_2 los distintos funcionales proporcionan valores de la cantidad $E_I(\text{M})-E_{\text{ea}}(\text{L})$ menores que el valor CCSD(T). Esto se debe principalmente a la sobrestimación de la afinidad electrónica del CO_2 a nivel DFT. El potencial de ionización del Sc no presenta los mismos problemas que el del Cu ya que se pasa de una configuración $4s^2 3d^1$ (Sc) a $4s^1 3d^1$ (Sc^+) y por tanto, el término debido a electrones del mismo spin es el mismo en Sc y Sc^+ . También en el ScCO_2 la inclusión del intercambio exacto en el funcional acerca los valores de $E_I(\text{M})-E_{\text{ea}}(\text{L})$ obtenidos a nivel DFT al valor CCSD(T) de manera que la variación observada es cualitativamente la misma que en las energías de enlace calculadas. Sin embargo, mientras en el caso del CuNO_2 diferencias de más de 25 kcal mol^{-1} en el término $E_I(\text{M})-E_{\text{ea}}(\text{L})$ se traducen en diferencias de menos de 10 kcal mol^{-1} en las energías de enlace, en el ScCO_2 diferencias de menos de 10 kcal mol^{-1} en $E_I(\text{M})-E_{\text{ea}}(\text{L})$ pasan a ser de más de 20 kcal mol^{-1} en las energías de enlace. Por ello debe haber otro factor determinante en el caso del ScCO_2 .

La ionización del Sc a Sc^+ produce una configuración $3d^1 4s^1$. El electrón 3d participa en el enlace con el CO_2 mientras que el otro electrón se polariza a través de una hibridación sd para reducir la repulsión con el CO_2 . El coste de dicha polarización está relacionado con la energía de promoción 3d-4s en el Sc^+ . Esta promoción ya ha sido calculada por varios autores, tanto con métodos del funcional de la densidad^{121,127,128,130,137,138} como con métodos *ab initio* convencionales.¹³⁹ Se observa que, en general, los métodos DFT subestiman el coste de dicha promoción mientras que los métodos *ab initio* convencionales la sobrestiman. Por ejemplo, Russo et al.¹³⁷ calculan la excitación 3d-4s con el funcional B-LYP y obtienen un valor de 0.18 eV mientras que Raghavachari et al.,¹³⁹ con una base similar, obtienen un valor de 1.12 eV a nivel QCISD(T), es decir, la diferencia es de más de 20 kcal mol^{-1} (el valor experimental es de 0.60 eV ¹⁴⁰). Este efecto no se produce en el Cu^+ donde no hay electrón s y la capa 3d está completa.

También se ha analizado el efecto que produce el aumento de la base sobre las energías de enlace. En el CuNO_2 dicho efecto es pequeño con todos los métodos. En el ScCO_2 el aumento de la base produce una disminución en la energía de enlace con todos los funcionales, mientras que el valor MCPF (se ha utilizado este método que proporciona resultados similares al CCSD(T) ya que no ha sido posible el cálculo CCSD(T)) aumenta, de forma que los valores DFT y MCPF se aproximan. Únicamente el valor obtenido con el funcional BH-LYP es demasiado pequeño. Estas variaciones en el ScCO_2 se pueden relacionar con las variaciones del término $E_I(\text{M})-E_{\text{ca}}(\text{L})$ y de la energía de promoción 3d-4s al aumentar la base.

En este trabajo hemos visto cuales pueden ser las limitaciones de los métodos del funcional de la densidad y a que se deben dichas limitaciones en el estudio de sistemas metal-ligando. Hemos visto que todos los funcionales proporcionan geometrías muy similares pero para obtener energías precisas es necesaria la introducción del intercambio exacto en el funcional. Pero, si el porcentaje de intercambio exacto es demasiado grande no se obtienen buenos resultados, como pasa con el funcional BH-LYP en el sistema ScCO_2 . Por tanto, adoptaremos el funcional B3-LYP para el cálculo de geometrías y frecuencias, aunque también utilizaremos el método CCSD(T) para calcular las energías de enlace, ya que es en el cálculo de éstas donde los funcionales presentan mayores deficiencias.

En los siguientes trabajos se ha ampliado el estudio de la interacción de un metal con ligandos NO_2 utilizando para ello los sistemas MNO_2 con metales alcalinotérreos y $\text{M}(\text{NO}_2)_2$ con $\text{M}=\text{Cu}$ y Mg .

2.2. Estudio de los sistemas MNO_2 con $\text{M}=\text{Be}$, Mg , Ca y Sr .

Para profundizar en el estudio de las características del enlace $\text{M}-\text{NO}_2$ se han escogido los metales alcalinotérreos, con los que podremos observar el comportamiento de complejos MNO_2 en los que el metal no posee electrones d de valencia y comparar con los sistemas MNO_2 con metales de transición. Por otra parte, los trabajos experimentales de sistemas MNO_2 en fase gas han sido llevados a cabo en su mayoría utilizando metales

alcalinos o alcalinotérreos. Por último, los sistemas con metales alcalinotérreos son más sencillos de tratar de forma precisa que los metales de transición. En la página 67 se presenta la publicación que recoge con todo detalle los resultados obtenidos en este apartado.

Las estructuras que se obtienen con el método B3-LYP para los sistemas MNO_2 con metales alcalinotérreos se muestran en la figura 1 de la página 70. En todos los casos la coordinación más estable es la η^2-O,O al igual que sucedía con los sistemas $CuNO_2$ y $AgNO_2$. El $BeNO_2$ se diferencia del resto en que el estado fundamental es un 2B_1 mientras en los otros casos el estado fundamental es un 2A_1 . La coordinación η^1-N es la menos estable en todos los casos. El orden de estabilidad de las estructuras intermedias η^2-N,O y η^1-O depende del metal considerado.

Los cálculos muestran que el mecanismo de enlace en el estado 2A_1 es básicamente iónico de manera que los complejos presentan un carácter de $M^+NO_2^-$ donde el metal ha cedido un electrón al orbital monoocupado del NO_2 . El orbital monoocupado del complejo es básicamente el orbital s del metal. También se observa cierta retrodonación desde el NO_2 hacia los orbitales vacíos p y d del metal, siendo esta retrodonación más importante en el $BeNO_2$ que en el resto. Las geometrías del ligando NO_2 en el complejo también apoyan el carácter iónico del complejo.

El mecanismo de enlace en el estado 2B_1 de la coordinación η^2-O,O es también básicamente de tipo iónico pero difiere sensiblemente del mecanismo del estado 2A_1 . En el estado 2B_1 el orbital monoocupado corresponde principalmente al orbital $2b_1$ del NO_2 (ver figura 2 de la página 71). Además, el análisis de población de Mulliken muestra que la carga sobre el metal es mayor que en el estado 2A_1 , y que el electrón desapareado está localizado sobre el NO_2 . Todos estos datos son consistentes con cierta contribución de tipo $M^{+2}NO_2^{2-}$ al enlace. En este caso la retrodonación desde los orbitales ocupados del NO_2 hacia los orbitales p y d del metal es todavía más importante que en el estado 2A_1 . Las geometrías de los complejos en este estado son coherentes con este tipo de enlace.

Las energías relativas entre las distintas estructuras obtenidas con el funcional B3-LYP son consistentes con las obtenidas a nivel CCSD(T) en todos los casos excepto para el estado 2B_1 de la coordinación $\eta^2\text{-O}_2$, donde las diferencias son mayores. Al aumentar la base las diferencias entre los métodos B3-LYP y CCSD(T) (o MCPF) se reducen, aunque a pesar de todo, en el sistema CaNO_2 los dos métodos todavía difieren en $9.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. En el estado 2B_1 la retrodonación hacia los orbitales vacíos p y d del metal es más importante que en el estado 2A_1 . En el Ca y en el Sr los orbitales d son más accesibles y la retrodonación hacia dichos orbitales es mayor. Esto se puede relacionar de alguna manera con una excitación s-d en el metal. Esta excitación está mal descrita a nivel DFT en el Ca^+ y en el Sr^+ . Por ejemplo, la diferencia entre el 2S y el 2D en el Ca es de $29.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ a nivel B3-LYP y $38.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ a nivel CCSD(T) mientras el valor experimental es de $39.1 \text{ kcal mol}^{-1}$. Por tanto estos dos casos son los que muestran mayores diferencias entre los dos métodos.

Como se ha visto antes, el estado 2B_1 es el más estable en el caso del BeNO_2 . Esto se debe a que en el Be es el que tiene menor radio atómico y la repulsión con el ligando es menor ya que la capa interna sólo posee electrones 1s. Debido a esto, la distancia M-L puede ser más corta y las interacciones pueden compensar el coste de la transferencia de un segundo electrón al ligando. Esto no sucede con el resto de metales alcalinotérreos donde las distancias M-L son mayores.

El análisis de las frecuencias vibracionales muestra que el isómero $\eta^1\text{-N}$ es en todos los casos un estado de transición que conecta dos mínimos $\eta^2\text{-N}_2\text{O}$ equivalentes. Las frecuencias asociadas al ligando apoyan la visión del enlace propuesta tanto en el caso del estado 2A_1 (M^+NO_2^-) como en el caso del estado 2B_1 ($\text{M}^{2+}\text{NO}_2^{2-}$). Además, la frecuencia calculada para la tensión asimétrica NO en el CaNO_2 y en el SrNO_2 está en buen acuerdo con los valores experimentales.

Las energías de enlace se han calculado con varios métodos y varias bases y se muestran en la tabla 4 de la página 72. En todos los casos excepto en el BeNO_2 se observa buen acuerdo entre las energías obtenidas con el método B3-LYP y las obtenidas a nivel CCSD(T) (o MCPF). Al aumentar el tamaño de la base se puede apreciar que el valor MCPF de la energía de enlace del BeNO_2 aumenta apreciablemente, mientras que en el

resto de complejos dicho incremento no es tan importante. Por tanto, hay que destacar que con el método B3-LYP y con una base relativamente pequeña se obtienen resultados similares a los obtenidos a nivel MCPF con una base mayor.

Si se observa la variación de la energía de enlace al cambiar el metal se puede ver que el BeNO_2 es el que presenta el valor más alto, mientras que para el resto de complejos la energía de enlace aumenta al bajar en el grupo, siendo los valores del CaNO_2 y SrNO_2 muy similares. Al analizar este comportamiento se observa que la variación de la energía de interacción entre los iones M^+ y NO_2^- con respecto al inverso de la distancia M-O (ver figura 3 de la página 73) es la esperada para complejos de carácter iónico. Sin embargo, mientras la variación de la energía de enlace para MgNO_2 , CaNO_2 y SrNO_2 está gobernada principalmente por el valor del potencial de ionización, la variación de la energía de enlace entre MgNO_2 y BeNO_2 esta gobernada por el valor de la interacción entre los iones. Dicha interacción es extremadamente estabilizante en el BeNO_2 y hace que éste tenga la energía de enlace mayor a pesar de poseer un potencial de ionización muy grande. En la figura 3 de la página 73 se han incluido los valores obtenidos para CuNO_2 y AgNO_2 . Se puede observar que el comportamiento de la Ag es similar al del Ca y el del Cu es análogo al del Mg.

2.3. Estudio del sistema $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$.

En este trabajo se han estudiado, a nivel B3-LYP, todas las posibles estructuras que se pueden obtener combinando dos moléculas de NO_2 enlazadas a un átomo de Cu en los cuatro modos de coordinación considerados en el apartado anterior. En la página 75 se presenta la publicación donde se detalla este estudio. De todas la posibilidades, únicamente las 18 estructuras que se describen en la tabla 1 de la página 93 se han obtenido como puntos estacionarios. En la figura 2 de la página 100 se muestran las estructuras caracterizadas como mínimos.

La estructura más estable tiene simetría D_{2h} y corresponde a los dos NO_2 unidos al metal con coordinación $\eta^2\text{-O}_2\text{O}$ en el mismo plano (estructura AA). El estado fundamental es un ${}^2\text{B}_{3g}$. Las geometrías de los ligandos indican que el enlace, en todos los casos, es

básicamente de carácter iónico. Las estructuras más favorables para la interacción iónica son las AA y AAp, donde el metal interacciona directamente con los cuatro oxígenos. Sin embargo, la estructura AAp, de simetría D_{2d} con los dos NO_2 en planos perpendiculares, se encuentra situada $23.7 \text{ kcal mol}^{-1}$ por encima de la estructura D_{2h} .

En la figura 3 de la página 101 se muestra el diagrama de interacción de orbitales entre el Cu y dos moléculas de NO_2 para los estados ${}^2B_{3g}$ de la estructura D_{2h} y 2B_2 de la estructura D_{2d} . El enlace en la estructura D_{2h} se puede interpretar a partir de la interacción entre el estado ${}^2D(d^9)$ del Cu^{2+} con el fragmento $(\text{NO}_2)_2^{2-}$. La capa abierta proviene de la interacción entre el orbital $4b_{3g}$ del $(\text{NO}_2)_2^{2-}$ con el orbital $3d_{yz}$ del metal. Además, la donación desde el orbital $6a_g$ del $(\text{NO}_2)_2^{2-}$ hacia el orbital $4s$ del metal es muy importante. También se podría interpretar el enlace como la interacción entre el estado ${}^3D(d^9s^1)$ del Cu^+ y el fragmento $(\text{NO}_2)_2^-$. En este caso se produciría una promoción $3d-4s$ en el Cu^+ para reducir la repulsión con los ligandos. En el estado 2B_2 de la estructura D_{2d} la capa abierta proviene de la interacción entre el orbital $6b_2$ del $(\text{NO}_2)_2^{2-}$ y el orbital $3d_{xy}$ del metal. También en este caso la donación desde los ligandos al orbital $4s$ del metal es muy importante.

El orbital del NO_2 con mayor solapamiento con el metal es el $4b_2$. Por tanto, las interacciones más importantes con el metal son las producidas por los orbitales del $(\text{NO}_2)_2$ $4b_{3g}$ y $4b_{2u}$ en la estructura D_{2h} y $5e$ en la estructura D_{2d} . La diferencia energética entre ambas estructuras proviene principalmente de la interacción de estos orbitales del $(\text{NO}_2)_2$ con el metal. Mientras en la estructura D_{2d} los orbitales $5e$ forman dos interacciones repulsivas a 4 electrones con los orbitales d_{xz} y d_{yz} del metal, en la estructura D_{2h} el orbital $4b_{3g}$ forma una interacción estabilizante a tres electrones y el orbital $4b_{2u}$ permanece como orbital no enlazante. De esta manera, la estructura D_{2d} es menos estable que la D_{2h} debido a que en la primera se producen interacciones repulsivas metal-ligando, que involucran orbitales d del metal, mayores que en la segunda.

Con el objetivo de comparar el caso anterior con otro donde el metal no posee electrones d se ha considerado el sistema $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$. En este caso el mínimo global corresponde al estado 1A_1 de la estructura D_{2d} , mientras que la estructura D_{2h} es un estado de transición que conecta los dos mínimos D_{2d} equivalentes. La diferencia energética entre

las dos estructuras es bastante pequeña y es debida únicamente a la diferente repulsión estérica entre los ligandos.

En su trabajo experimental, Worden y Ball²⁰ sugieren, a partir del espectro vibracional, que en el sistema $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ el enlace de cada uno de los ligandos NO_2 con el metal es diferente. Sin embargo, en el caso del $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ experimentos de difracción de electrones¹⁴¹ muestran que ambos NO_3 son equivalentes. Los resultados obtenidos con el método B3-LYP para el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ están en muy buen acuerdo con dichos datos experimentales. El estado fundamental es un $^2\text{B}_{3g}$ y el mecanismo de enlace es el mismo que el descrito para el $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$. Por lo tanto, esta es otra evidencia que apoya que la estructura más estable en el sistema $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$ debe ser la D_{2h} tal como nuestros cálculos han determinado.

Las frecuencias calculadas para la estructura D_{2h} del $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$, que se muestran en la tabla 2 de la página 94, están en buen acuerdo con las observadas experimentalmente por Worden y Ball, y que ellos asignan a otro tipo de estructura. Por otra parte, las frecuencias calculadas para el $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ reproducen de forma excelente las determinadas experimentalmente por Rossi et al.¹⁴²

Las energías de enlace para los sistemas $\text{Cu}(\text{NO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ y $\text{Mg}(\text{NO}_2)_2$ (ver tabla 4 de la página 96) se han calculado, como en los casos anteriores, a nivel CCSD(T) además de B3-LYP. Comparando los valores obtenidos con la misma base se puede observar que las energías de enlace CCSD(T) son siempre mayores que las B3-LYP. Sin embargo, el comportamiento de los complejos de Cu y Mg es diferente. Como hemos visto antes, los valores de la energía de enlace en este tipo de compuestos se puede relacionar con los potenciales de ionización del metal y la afinidad electrónica de los ligandos. La mayor diferencia entre los valores B3LYP y CCSD(T) en los complejos de Cu que en los de Mg se debe a la diferente descripción del potencial de ionización del Cu a nivel B3-LYP y CCSD(T) como se ha visto en el apartado 2.1. Al aumentar la base, los valores de las energías de enlace calculadas a nivel CCSD(T) varían poco. Las variaciones que se observan se pueden relacionar con las variaciones en los potenciales de ionización calculados.

En la tabla 4 de la página 96 se puede observar que la energía de enlace del primer NO_2 (M-NO_2) es muy similar en el CuNO_2 y en el MgNO_2 , debido a que Cu y Mg poseen potenciales de ionización similares. Por otra parte, la energía de enlace Cu-NO_3 se incrementa respecto a la Cu-NO_2 debido a la mayor afinidad electrónica del NO_3 . La energía de enlace total de los complejos $\text{M(NO}_x)_2$ muestra importantes diferencias entre $\text{Cu(NO}_2)_2$ y $\text{Mg(NO}_2)_2$. Ahora tenemos que considerar el primer y el segundo potenciales de ionización de los metales. El segundo potencial de ionización del Cu es mucho mayor que el del Mg con lo que la energía de enlace total en el $\text{Cu(NO}_2)_2$ es menor que en el $\text{Mg(NO}_2)_2$.

2.4. Estudio de la coordinación del NO_2 al Cu^+ en fase gas y en una zeolita.

En este último estudio, que se detalla en la publicación presentada en la página 105, hemos aplicado los mismos métodos que en los apartados anteriores al estudio de la coordinación del NO_2 en el interior de la zeolita CuZSM-5 , que era uno de nuestros objetivos iniciales. Para ello, hemos utilizado un modelo que simula el entorno del Cu^+ en la zeolita y que se comentará más adelante. El modelo utilizado contiene un átomo de Al y como ya hemos indicado en la introducción, cada Al presente en la zeolita introduce una carga negativa. Por tanto, el sistema que tenemos será de la forma $\text{Z}^-\text{Cu}^+\text{NO}_2$ donde Z representa la zeolita. Es decir, formalmente, en el interior de la zeolita tenemos el sistema $[\text{CuNO}_2]^+$ y por ello se ha completado el trabajo con el estudio de este sistema en fase gas.

Para elegir el modelo que utilizaremos para representar el centro activo de la zeolita se ha determinado en primer lugar el entorno local del Cu^+ en el interior de la misma mediante cálculos de mecánica molecular. El sistema que hemos usado para ello está compuesto por todos los átomos que constituyen la celda unidad de la ZSM-5 donde se sustituye un átomo de Si por uno de Al y se introduce un ion Cu^+ ($\text{AlSi}_{95}\text{O}_{192}\text{Cu}$). El método de cálculo utilizado ha sido el del par iónico^{115,116} que ya se ha comentado en el apartado 1.2.2. Después de probar una gran cantidad de posiciones iniciales, se obtiene que la estructura más estable corresponde al Cu^+ coordinado a dos oxígenos contiguos al átomo

de Al. Por lo tanto, el modelo escogido para nuestro estudio es el que se muestra en la figura 1b de la página 108 compuesto por tres átomos tetraédricos y donde el Cu^+ se coordina a través de dos oxígenos. Los parámetros geométricos que se muestran en la figura han sido obtenidos a nivel B3-LYP. En la figura 1a de la página 108 se muestra la geometría que se obtiene para el centro activo cuando se introduce el efecto del resto de la zeolita mediante el método que combina la mecánica cuántica y la mecánica molecular (QM-MM)¹⁰⁸ que se ha descrito en la introducción. Comparando las figuras 1a y 1b de la página 109 vemos que el resto de la zeolita tiene una influencia pequeña sobre la estructura del centro activo.

Antes de pasar al estudio de la coordinación del NO_2 al Cu^+ en el interior de la zeolita, se ha estudiado dicha coordinación en fase gas. Las estructuras obtenidas para el sistema $[\text{CuNO}_2]^+$ se muestran en la figura 2 de la página 110. Las coordinaciones $\eta^1\text{-O}$ y $\eta^1\text{-N}$ corresponden a mínimos de la superficie de potencial, mientras que las coordinaciones $\eta^2\text{-N,O}$ y $\eta^2\text{-O,O}$ (en el estado $^2\text{A}_1$) corresponden a estados de transición. La coordinación más estable es la $\eta^1\text{-O trans}$. En la tabla 1 de la página 110 se muestran las energías de enlace y energías relativas de las diferentes estructuras. El estado fundamental es un $^2\text{A}_1$ en las estructuras C_{2v} y un $^2\text{A}'$ en las C_s y corresponde a la interacción entre el estado ^1S (d^{10}) del Cu^+ y el estado $^2\text{A}_1$ del NO_2 . El enlace en este estado es principalmente de tipo electrostático. En todos los casos la geometría del ligando es muy similar a la del NO_2 libre. Además la población del metal es cercana a $d^{10}s^1$ y el electrón desapareado permanece en el NO_2 .

En la estructura $\eta^2\text{-O,O}$ el estado electrónico $^2\text{B}_2$ está sólo 3.5 kcal mol⁻¹ por encima del estado fundamental y es un mínimo de una superficie de potencial excitada. Este estado proviene de la interacción del estado ^1S (d^{10}) del Cu con el $^2\text{B}_2$ del NO_2 . En este estado el orbital $6a_1$ del NO_2 está doblemente ocupado, mientras que el $4b_2$ está monoocupado. De esta manera, se produce donación desde el orbital $6a_1$ del NO_2 al $4s$ del metal y retrodonación desde los orbitales d del metal al $4b_2$ del NO_2 . La población d del metal en el estado $^2\text{B}_2$ de la coordinación $\eta^2\text{-O,O}$ es de 9.5 electrones, mientras que la población s es de unos 6.4 electrones. Por tanto, el efecto final es de una cierta promoción

3d-4s en el metal con lo que el enlace también se puede ver como la interacción del Cu^+ (d^9s^1) con el estado 2A_1 del NO_2 .

En la figura 4 de la página 111 se muestran las diferentes coordinaciones obtenidas para el NO_2 enlazado al modelo que hemos descrito antes y que representa el centro activo en la zeolita. En general, las distancias entre el Cu^+ y el NO_2 son más cortas y las energías de enlace son mayores que en el sistema $[\text{CuNO}_2]^+$ libre. También se observan otros cambios importantes. En las estructuras $\eta^1\text{-O}$ (cis y trans) la energía de enlace del NO_2 aumenta ligeramente. En la coordinación $\eta^2\text{-N,O}$ el aumento es mucho más importante y además esta estructura pasa a ser un mínimo local. La estructura $\eta^1\text{-N}$ también se estabiliza, pero pasa a ser un estado de transición que conecta dos estructuras $\eta^2\text{-N,O}$ equivalentes. La coordinación más estable es ahora la $\eta^2\text{-O,O}$ y el estado fundamental es un ${}^2A''$ (que corresponde al 2B_2 del $[\text{CuNO}_2]^+$ libre) de forma que cambia el modo de coordinación y el estado fundamental respecto al complejo en fase gas. La energía de enlace del NO_2 en la estructura más estable a nivel B3-LYP ($42.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) aumenta de forma considerable respecto al valor en la estructura más estable en fase gas ($26.4 \text{ kcal mol}^{-1}$). Si se introduce el efecto del resto de la zeolita mediante el método QM-MM en la estructura más estable (figura 1a de la página 108), la energía de enlace pasa a ser de $42.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, muy similar a la obtenida con el modelo a nivel B3-LYP.

En la figura 3 de la página 111 se muestran los orbitales más importantes implicados en el enlace del NO_2 con el Cu^+ en la zeolita y en fase gas. En el estado fundamental del sistema ZCu el orbital $20a''$ está doblemente ocupado. Este orbital es básicamente el orbital d_{xy} del Cu^+ polarizado con el p_y para reducir la repulsión con la zeolita. Cuando se acerca el NO_2 la repulsión con este orbital es muy grande y un mecanismo para reducir dicha repulsión es la promoción de un electrón al orbital $36a'$ del sistema ZCu (básicamente el orbital 4s del Cu^+). Esta promoción produce además una reducción en la repulsión entre Z' y Cu^+ con lo que la distancia entre los dos fragmentos disminuye y por tanto la atracción electrostática aumenta. La promoción 3d-4s es más sencilla en el sistema ZCu que en el Cu^+ . El orbital $36a'$ del ZCu puede ahora interaccionar con el $6a_1$ del NO_2 para dar lugar al orbital $40a'$ del complejo ZCuNO_2 doblemente ocupado. El orbital $20a''$ del sistema ZCu, ahora monoocupado, interacciona

con el $4b_2$ del NO_2 para dar lugar a una interacción estabilizante a tres electrones. En la tabla 2 de la página 110 se puede comprobar que la población d del átomo de Cu en el sistema ZCuNO_2 decrece en 0.52 electrones respecto al ZCu , lo que apoya esta visión del enlace.

El estado ${}^2A'$ de la coordinación $\eta^2\text{-O}_2$, equivalente al 2A_1 en el sistema $[\text{CuNO}_2]^+$, está 32 kcal mol^{-1} por encima del ${}^2A''$. En este caso el orbital monoocupado es el $40a'$ cuya principal contribución corresponde al orbital $6a_1$ del NO_2 libre. El orbital antienlazante $23a''$ está doblemente ocupado.

En resumen podemos decir que el efecto de la zeolita es triple. Por una parte cambia el modo de coordinación respecto al sistema $[\text{CuNO}_2]^+$ en fase gas. Además, cambia el estado electrónico fundamental y por último aumenta de manera muy importante la energía de enlace del NO_2 debido a que se produce una promoción $3d\text{-}4s$ en el Cu^+ que reduce la repulsión entre el metal y la zeolita disminuyendo la distancia $\text{Cu}^+ \dots \text{O}(\text{zeolita})$ lo que hace aumentar la atracción electrostática.

Para entender si este efecto es exclusivo de sistemas zeolíticos, o bien si se produce igualmente con otros ligandos que poseen oxígenos, se han realizado algunos cálculos adicionales con el sistema $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2\text{NO}_2$. Se ha estudiado el estado 2B_2 de la coordinación $\eta^2\text{-O}_2$ donde el mecanismo de enlace es el mismo que en el ${}^2A''$ del ZCuNO_2 . La geometría que se obtiene para el fragmento CuNO_2 es casi idéntica a la obtenida en el sistema ZCuNO_2 (ver figura 6 de la página 113). La energía de disociación del NO_2 tomando como referencia la estructura angular del $\text{Cu}^+(\text{H}_2\text{O})_2$ es de $23.5 \text{ kcal mol}^{-1}$. Es decir, aumenta respecto al $[\text{CuNO}_2]^+$ libre, pero está muy lejos del valor obtenido para el ZCuNO_2 . Por tanto, gran parte del aumento de la energía de disociación del NO_2 en la zeolita proviene del incremento de la atracción entre la superficie zeolítica cargada negativamente y el Cu^+ debido a la promoción $3d\text{-}4s$ en el Cu^+ .

Podemos concluir que, aunque la estructura local del centro activo y el mecanismo de enlace puede ser descrito mediante modelos de moléculas de agua, la energía de enlace del NO_2 cambia de forma muy importante cuando se utilizan modelos más realistas, como el utilizado en este trabajo.

**3. “Theoretical Study of the Bonding of NO₂
to Cu and Ag”**

Theoretical study of the bonding of NO₂ to Cu and Ag

Luis Rodríguez-Santiago, Vicenç Branchadell, and Mariona Sodupe

Departament de Química, Universitat Autònoma de Barcelona, Edifici Cn Bellaterra, 08193 Spain

(Received 8 August 1995; accepted 31 August 1995)

The structure, binding energies, and vibrational frequencies have been determined for CuNO₂ and AgNO₂ in different coordination modes. Calculations have been performed using *ab initio* theoretical methods that include electron correlation and methods based on the density functional approach. Three structures are found to be stable minima on the potential energy surface: the C_{2v} bidentate η^2 -O,O, a C_s monodentate η^1 -O and the C_{2v} monodentate η^1 -N structures. For both CuNO₂ and AgNO₂ systems the η^2 -O,O coordination is found to be the most stable structure. The computed dissociation energies of CuNO₂ and AgNO₂ are 56 and 47 kcal/mol, respectively. © 1995 American Institute of Physics.

I. INTRODUCTION

The study of the bonding on metal–ligand systems is an area of great interest due to their applications in many fields.¹ Nitrogen oxides are pollutants and are known to take part in corrosion. Thus, the study of the interaction between NO₂ and metal systems can provide a better understanding of the chemistry of these processes. Furthermore, important reactions, such as denitrification of NO₂⁻ by nitrite reductases have been shown to be largely influenced by the coordination mode of NO₂ to the transition metal complex.²

There are different ways in which NO₂ can coordinate to a metal system.³ As a monodentate ligand, NO₂ can interact with the metal either through the nitrogen atom (η^1 -N coordination) or through one of the oxygen atoms (η^1 -O coordination). As a bidentate ligand, we can have the η^2 -N,O coordination when the metal interacts with one of the N–O bonds or the η^2 -O,O coordination when the metal interacts equally with both oxygen atoms. Experimental studies on alkali^{4–6} and alkaline-earth^{7,8} metal–NO₂ complexes agree that the bonding is ionic M⁺NO₂⁻. The data obtained in the IR spectra is consistent with a planar ring structure of C_{2v} symmetry, i.e., with an η^2 -O,O coordination.⁶ For Cu–NO₂, the infrared spectra also suggest the formation of the Cu⁺NO₂⁻ ion pair.⁹ However, the preferential coordination mode is not discussed from the experimental data.

Few theoretical calculations have been performed on the interaction of a single metal atom with NO₂.^{10,11} Calculations at the HF level for LiNO₂ and NaNO₂¹⁰ indicate that a C_{2v} bidentate and a C_s monodentate structure are minima, the first one being the most stable. This most stable η^2 -O,O bidentate structure of LiNO₂ and NaNO₂ has also been studied at the MP2 level.¹¹ Calculations on [MNO₂]⁺H₂O systems with M being an alkaline-earth metal have also been reported recently.¹² To our knowledge, no theoretical calculation has been performed for a transition metal–NO₂ compound.

In this paper, we present the study of the interaction of NO₂ to Cu and Ag. Calculations have been performed using conventional *ab initio* methods that include electron correlation and methods based on the density functional approach. We discuss the nature of the bonding and the relative stabili-

ties of the different coordination modes. The vibrational frequencies of each isomer are also reported.

II. METHODS

The Cu basis set is a [8s4p3d] contraction of the (14s9p5d) primitive set of Wachters¹³ supplemented with two diffuse *p* and one diffuse *d* functions.¹⁴ The final basis set is of the form (14s11p6d)/[8s6p4d]. For Ag we use the relativistic effective core potentials (RECP) developed by Hay and Wadt.¹⁵ These RECPs include the outermost core orbitals 4s and 4p in the valence shell. The valence basis set is described in Ref. 16 and is of the form (6s6p5d)/[5s4p4d]. These basis sets will be denoted as basis I. For N and O we use the (9s5p)/[4s2p] set developed by Dunning,¹⁷ supplemented with a valence diffuse function ($\alpha_{sp}=0.0639$ for nitrogen and $\alpha_{sp}=0.0845$ for oxygen) and one 3d polarization function.¹⁸ This basis set is referred to as D95+* in the Gaussian-92¹⁹ program system. With this, DZP+ basis set the MCPF computed electron affinity of NO₂ is 2.14 eV, in good agreement with the experimental value of 2.28 eV.²⁰

For the most stable isomer we have carried out calculations using the larger (10s6p)/[5s3p] triple- ζ quality basis set of Dunning for N and O,²¹ supplemented with a valence diffuse function ($\alpha_s=0.06$, $\alpha_p=0.04$ for nitrogen and $\alpha_s=0.08$, $\alpha_p=0.05$ for oxygen) and two *d* polarization functions (TZ2P+). In some calculations the metal basis set is further augmented by a single contracted set of *f* polarization functions that is based on a three-term fit to a Slater-type orbital (basis II), which leads to a (14s11p6d3f)/[8s6p4d1f] basis set for Cu²² and to a (6s6p5d3f)/[5s4p4d1f] for Ag,²³ and for N and O we use the larger (14s9p6d4f)/[5s4p2d1f] atomic natural orbital (ANO) basis sets.²⁴

For each isomer the geometry is fully optimized and the vibrational frequencies determined at the second-order Møller–Plesset perturbation (MP2) level of theory and using the density functional (DF) approximation.

In these density functional calculations we use the local density approximation with the parametrization of Vosko, Wilk, and Nusair,²⁵ and we include the gradient-based non-local corrections to the correlation and exchange potentials,

due to Perdew²⁶ and Becke,²⁷ respectively. These corrections are included in the self-consistent calculation. An uncontracted triple- ζ STO basis set²⁸ is used for all atoms, supplemented with a set of 3*d* polarization functions for the carbon and nitrogen atoms (TZP-STO). The frozen core approximation is used for all atoms.²⁹ For Cu the core includes up to the 2*s* and 2*p* shells, while for Ag the core includes up to the 3*d* shells. A set of auxiliary *s*, *p*, *d*, *f* and *g* STO functions, centered on all nuclei, is used to fit the molecular density and represent the Coulomb and exchange potential in each SCF cycle.³⁰ The numerical integration procedure has been developed by te Velde *et al.*³¹ and the geometry optimization is based on the analytical gradient method developed by Fan and Ziegler.³²

More extensive electron correlation calculations are performed using the essentially size-extensive modified coupled pair functional (MCPF)³³ method and the single- and double-excitation coupled cluster method with a perturbational estimate of the triple excitations CCSD(T).³⁴ The quadratic configuration interaction QCISD(T) method³⁵ is a cost-effective alternative to the coupled cluster approach and is supposed to be of nearly the same accuracy than the CCSD(T) method. Thus, in order to compare both methods for these kind of systems, we have also performed calculations at the QCISD(T) level of theory. In all cases, we correlate the valence *ns* and (*n* - 1)*d* electrons of the metal and all the NO₂ electrons except the 1*s* like electrons of the N and O atoms.

The MP2, QCISD(T), and CCSD(T) calculations were performed using the Gaussian-92 program system¹⁹ and open shell calculations were based on a spin unrestricted treatment. MCPF calculations were performed with the MOLECULE-SWEDEN program system³⁶ and density functional calculations with the ADF program.³⁷ In the MCPF cases, the open shell calculations were based on a spin restricted formalism, while the DF ones were unrestricted.

III. RESULTS AND DISCUSSION

The optimized structures of CuNO₂ and AgNO₂ at the MP2 and DF levels of theory are given in Figs. 1 and 2, respectively. Both for CuNO₂ and AgNO₂, we have only found three minima on the potential energy surface, the C_{2v} bidentate η^2 -O,O, the C_{2v} monodentate η^1 -N, and a C_s structure. An analysis of the results shows that this last isomer is monodentate, not bidentate. The metal-N bond distance is much larger (around 0.8 Å) than the metal-O bond distance. Moreover, the electron density map shows that there is not a bond path between the metal and the nitrogen atoms, thus indicating that these atoms are not bonded to one another.³⁸ Therefore, in this structure the NO₂ acts as a monodentate ligand leading to a trans η^1 -O coordination. It should be noted that we have not found the analog η^1 -O cis isomer. Any attempt to optimize such an structure collapsed to the η^2 -O,O isomer. The fact that we could not locate a C_s bidentate coordination, as in Sc-CO₂,³⁹ is probably due to the fact that in Cu and Ag the *d* shell is completely occupied and so there are not empty *d* orbitals to interact with the occupied orbitals of the ligand.

For both the CuNO₂ and AgNO₂ systems, in the η^2 -O,O and η^1 -O coordination modes, the bonding is mainly ionic

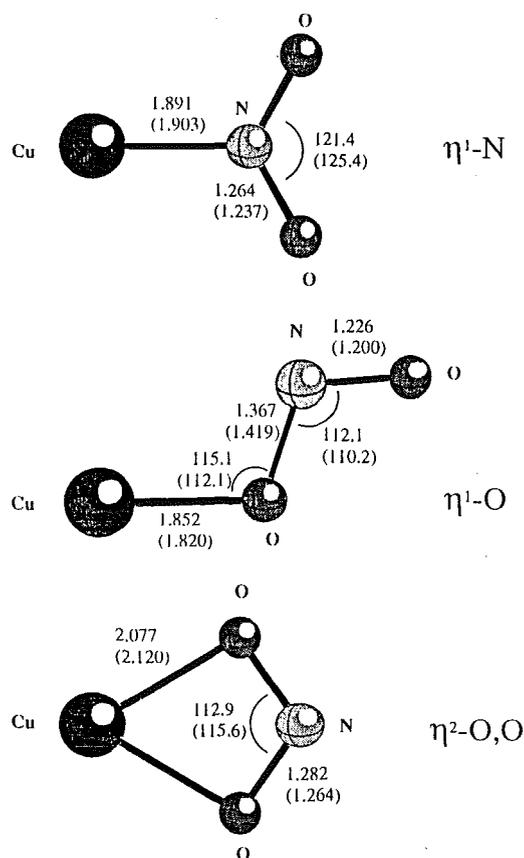


FIG. 1. Optimized structures of CuNO₂ at the MP2(DF) levels. Bond lengths are in Angstroms and angles in degrees.

and is derived by transferring the metal *s* electron into the monooccupied orbital of NO₂. The Mulliken population indicates that there is some back donation of charge from NO₂⁻ into the metal *s* and *p* orbitals. This donation is probably the responsible of the value of the \angle MON angle in the η^1 -O coordination, since for larger values of this angle the donation from NO₂⁻ to the *s* orbital of the metal would not be as favorable.

In agreement with the ionic nature of the bonding in the η^2 -O,O and η^1 -O modes, the geometrical parameters of the NO₂ fragment in the complex are more similar to those of free NO₂⁻⁴⁰ than to those of free NO₂.⁴² As an example, one can observe that for CuNO₂ the MP2 values of the \angle ONO angle in the η^2 -O,O mode (112.9°) and in the η^1 -O mode (112.1°) are much closer to the \angle ONO value of the isolated NO₂⁻ (115.7°) than to that of free NO₂ (133.2°). The NO distance in the η^2 -O,O coordination (1.282 Å) is also much more similar to the NO distance in NO₂⁻ (1.283 Å) than to the one in NO₂ (1.221 Å). For the η^1 -O coordination mode the two NO distances are different due to the symmetry of the structure, the one corresponding to the oxygen atom that is interacting with the metal being larger than that of free NO₂⁻. Similar results are obtained using the density functional approach.

In the η^1 -N coordination the \angle ONO angle is significantly larger and the NO distance is smaller than in the other

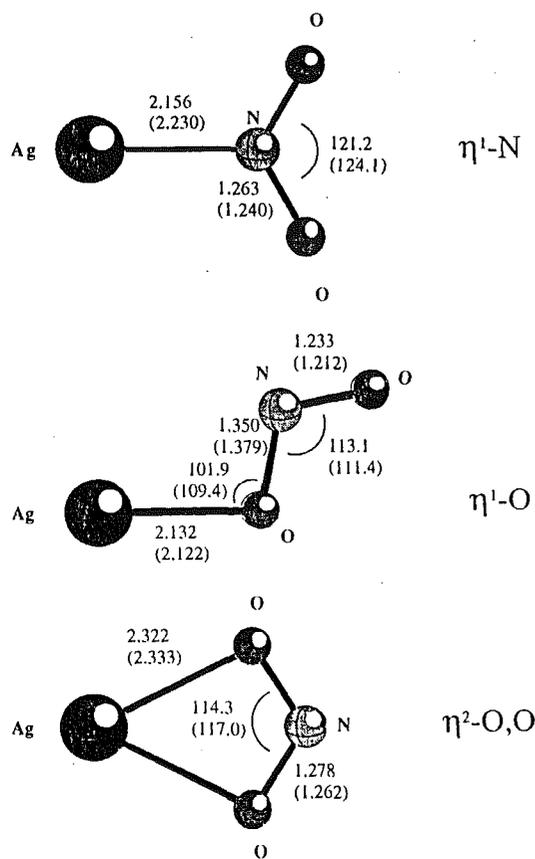


FIG. 2. Optimized structures of AgNO₂ at the MP2(DF) levels. Bond lengths are in Angstroms and angles in degrees.

two structures. In fact, the values of the geometrical parameters of the NO₂ fragment in this coordination mode are in between those of free NO₂ and NO₂⁻. In this coordination mode, the bonding could also be viewed as arising from the covalent interaction between the singly occupied *s* orbital of the neutral metal and the monooccupied *a*₁ orbital of NO₂, which is mainly centered on the nitrogen atom. Thus, although in this mode there is also a net positive charge on the metal, its value is smaller than in the other two coordination

modes, indicating that the covalent contribution to the bonding in this case is larger than in the $\eta^2\text{-O,O}$ and $\eta^1\text{-O}$ isomers.

The results obtained for CuNO₂ in the different coordination modes are very similar to those obtained for AgNO₂. The main difference corresponds to the metal-ligand distance which is larger in AgNO₂ than in CuNO₂, due to the larger size of Ag compared to that of Cu.

The relative energies of the different coordination modes of CuNO₂ and AgNO₂ at different levels of theory are given in Table I. It can be observed that for both CuNO₂ and AgNO₂, the most stable structure corresponds to the $\eta^2\text{-O,O}$ coordination. The relative ordering of the other two $\eta^1\text{-O}$ and $\eta^1\text{-N}$ modes depends on the level of calculation used. At the highest CCSD(T) level, the $\eta^1\text{-O}$ isomer appears to be more stable than the $\eta^1\text{-N}$ mode, although for AgNO₂ the CCSD(T) energy difference between the two modes is very small, 0.6(0.9) kcal/mol using the MP2(DF) geometries. Thus, for AgNO₂ more extensive calculations using larger basis sets would be necessary to conclusively determine the ordering of these two structures. At the MP2 and DF levels the $\eta^1\text{-N}$ isomer is computed to be more stable than the $\eta^1\text{-O}$ one. This is probably due to an overestimation of the electron correlation in the $\eta^1\text{-N}$ structure, which is the one with the largest covalent contribution to the bonding. The MCPF results agree well with the ones obtained at the CCSD(T) level. However, the QCISD(T) results show some unexpected important differences. That is, while for AgNO₂ the relative energies at the CCSD(T) and QCISD(T) levels are nearly the same, for CuNO₂ the computed relative energies with these two methods are very different. This anomalous behavior of the QCISD(T) method has also been reported recently for CuCH₃⁴⁴ and has been attributed to a bad estimation of the triple excitations. It is also interesting to note that the relative energies do not change significantly when we use the MP2 or the DF geometries. The only exception corresponds to the QCISD(T) value of CuNO₂, due to the anomalous behavior already mentioned.

The vibrational frequencies of CuNO₂ and AgNO₂ in each coordination mode at the MP2 and DF levels are given in Table II. For the purpose of comparison the frequencies of

TABLE I. Relative energies of the different coordination modes of CuNO₂ and AgNO₂ computed with several methods (in kcal/mol).

| System | Coordination | MP2 | DF | MCPF ^a | QCISD(T) ^a | CCSD(T) ^a |
|--------------------|-----------------------|------|------|-------------------|-----------------------|----------------------|
| Cu-NO ₂ | $\eta^1\text{-N}$ | 11.5 | 5.3 | 15.4 (15.2) | 20.7 (23.0) | 15.4 (15.7) |
| | $\eta^1\text{-O}$ | 10.9 | 11.9 | 11.2 (10.6) | 32.6 (37.1) | 13.0 (13.2) |
| | $\eta^2\text{-(O,O)}$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 (0.0) | 0.0 (0.0) | 0.0 (0.0) |
| Ag-NO ₂ | $\eta^1\text{-N}$ | 12.9 | 10.1 | 15.9 (15.9) | 15.7 (15.8) | 15.6 (15.7) |
| | $\eta^1\text{-O}$ | 13.7 | 16.3 | 14.0 (13.3) | 15.1 (14.8) | 15.0 (14.8) |
| | $\eta^2\text{-(O,O)}$ | 0.0 | 0.0 | 0.0 (0.0) | 0.0 (0.0) | 0.0 (0.0) |

^aGeometries are taken from MP2 (DF) calculations.

TABLE II. Vibrational frequencies of NO₂, NO₂⁻, and the CuNO₂ and AgNO₂ complexes in different coordination modes computed at the MP2 and DF levels (in cm⁻¹).

| System | Coordination | Method | ω_1 | ω_2 | ω_3 | ω_4^a | ω_5^b | ω_6^c |
|------------------------------|-----------------|-------------------|------------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|
| NO ₂ | | MP2 | | | | 748 | 1367 | 2183 |
| | | DF | | | | 727 | 1317 | 1600 |
| | | exp. ^d | | | | 750 | 1325 | 1634 |
| NO ₂ ⁻ | | MP2 | | | | 780 | 1313 | 1408 |
| | | DF | | | | 745 | 1272 | 1149 |
| | | exp. ^e | | | | 821 | 1332 | 1240 |
| Cu-NO ₂ | η^1 -N | MP2 | 128 | 336 | 358 | 804 | 1340 | 1598 |
| | | DF | 195 | 306 | 430 | 787 | 1293 | 1465 |
| | η^1 -O | MP2 | 119 | 137 | 408 | 813 | 1033 | 1517 |
| | | DF | 140 | 148 | 399 | 639 | 861 | 1574 |
| | η^2 -(O,O) | MP2 | 205 | 331 | 338 | 867 | 1321 | 1374 |
| | | DF | 108 | 281 | 381 | 838 | 1221 | 1272 |
| Ag-NO ₂ | η^1 -N | MP2 | 12 | 269 | 319 | 795 | 1323 | 1580 |
| | | DF | 147 | 213 | 362 | 769 | 1278 | 1436 |
| | η^1 -O | MP2 | 92 | 125 | 348 | 789 | 1108 | 1497 |
| | | DF | 93 | 141 | 334 | 681 | 901 | 1521 |
| | η^2 -(O,O) | MP2 | 210 | 283 | 332 | 856 | 1309 | 1381 |
| | | DF | 194 | 252 | 360 | 820 | 1214 | 1280 |

^aONO bending.^bNO symmetric stretching.^cNO asymmetric stretching.^dReference 45.^eReference 46.

NO₂ and NO₂⁻ are also included. The DF frequency values of free NO₂ and NO₂⁻ are in better agreement with experiment than the ones computed at the MP2 level. Moreover, with the density functional method the symmetric stretching of free NO₂⁻ is larger than the asymmetric one as in experiment, while with the MP2 method the results obtained show the reversed order. Thus, we expect the computed DF frequencies of the MNO₂ complexes to be more accurate than the MP2 ones, and we will only discuss the DF functional frequencies in the text.

It can be observed in Table II that for the η^2 -O,O coordination the frequencies associated with the NO₂ ligand resemble more those of free NO₂⁻ than those of free NO₂, thus confirming again the ionic nature of the bonding in these complexes. In the η^1 -O coordination the two NO stretching values are very different. This large separation is consistent with the lengthening of the NO bond interacting with the metal and the shortening of the other NO bond compared to free NO₂⁻. This difference is larger at the DF level than at the MP2 level, in agreement with the smaller metal-oxygen distance computed with the density functional approach. For the η^1 -N mode the frequency values of the two NO stretchings, as well as its difference, are larger than in the η^2 -O,O isomer. This again confirms our previous assumption that the bonding in the η^1 -N coordination has a larger covalent character.

From the results obtained one can, therefore, distinguish three situations, depending on the difference between the two stretching values of the NO₂ fragment. That is, in the η^2 -O,O isomer this difference, $\Delta\nu$, is very small, 51 and 66 cm⁻¹ for CuNO₂ and AgNO₂, respectively. However, for the η^1 -O mode this $\Delta\nu$ is the largest one, 713 and 620 cm⁻¹, respectively. Finally, the third situation corresponds to the

η^1 -N isomer for which $\Delta\nu$ (172 and 158 cm⁻¹) lies in between the ones obtained for the other two modes. Thus, the difference between these two stretching modes could help in the discussion of the kind of coordination that occurs in experiments. Finally, it has to be mentioned that the frequency value of the asymmetric stretching of NO determined experimentally (1220 cm⁻¹)⁹ is in excellent agreement with the value computed at the DF level (1272 cm⁻¹) for the η^2 -O,O isomer. This result confirms that the experimentally observed structure is the η^2 -O,O coordination which, according to our calculations, is the most stable one.

Finally, in Table III we present the bond dissociation energies, D_e , with respect to the neutral M and NO₂, of the most stable isomer of CuNO₂ and AgNO₂ at different levels of calculation and using different basis sets. The MP2 binding energy, computed with the DZP+ basis set, is about 6–7 kcal/mol smaller than the CCSD(T) one. In contrast, the MCPF value is about 3–5 kcal/mol larger than the CCSD(T) value. However, this difference between the MCPF and CCSD(T) values becomes less important (around 1–2 kcal/mol) when using the TZ2P+ basis set. As it was observed for the relative energies (see Table I), the QCISD(T) method gives nearly the same results as CCSD(T) in the case of AgNO₂, but not in the case of CuNO₂. However, the observed differences between the QCISD(T) and CCSD(T) methods on the binding energy of CuNO₂ are not as important as the ones determined for the relative energies. Absolute energies indicate that the η^1 -O and η^1 -N, particularly the first one, are worse described than the η^2 -O,O one, at the QCISD(T) level. The values obtained at the DF level are in both cases smaller than the CCSD(T) ones, this difference

TABLE III. Bond dissociation energies of the η^2 -(O,O) isomer of CuNO₂ and AgNO₂ computed with several methods and basis (in kcal/mol).

| System | Basis | MP2 | DF | MCPF ^a | QCISD(T) ^a | CCSD(T) ^a |
|--------------------|--------------------|------|------|-------------------|-----------------------|----------------------|
| Cu-NO ₂ | DZP+ ^b | 47.3 | | 59.3 (58.7) | 51.2 (51.1) | 54.1 (53.6) |
| | TZ2P+ ^b | | | 58.2 | 52.7 | 55.9 |
| | ANO ^c | | | 58.7 | | |
| | TZP-STO | | 45.2 | | | |
| Ag-NO ₂ | DZP+ ^b | 37.7 | | 47.1 (47.0) | 43.2 (43.3) | 43.9 (43.5) |
| | TZ2P+ ^b | | | 45.8 | 46.3 | 46.5 |
| | ANO ^c | | | 45.2 | | |
| | TZP-STO | | 39.1 | | | |

^aGeometries are taken from MP2 (DF) calculations.

^bBasis I for the metal.

^cBasis II for the metal.

being more important in the case of CuNO₂.

The effect of further increasing the basis set in the binding energies has also been studied at the MCPF level. It can be observed in Table III that using the larger ANO basis set the MCPF binding energies of CuNO₂ and AgNO₂ are slightly modified compared to the ones obtained with the TZ2P+. Thus, we do not expect the CCSD(T)/TZ2P+ binding energies of CuNO₂ and AgNO₂ to significantly change by further increasing the basis set. Our best estimate of the binding energies of CuNO₂ and AgNO₂ is then 56 and 47 kcal/mol, respectively. A larger binding energy for Cu-NO₂ was to be expected considering the ionic nature of the bonding and the fact the metal-ligand distance is smaller in CuNO₂ than in AgNO₂.

IV. CONCLUSIONS

The structure, binding energies, and vibrational frequencies have been determined for CuNO₂ and AgNO₂ in different coordination modes. Three stable minima are found on the potential energy surface: a cyclic C_{2v} bidentate η^2 -O,O structure, which is the most stable isomer in both CuNO₂ and AgNO₂, and the monodentate C_s η^1 -O and C_{2v} η^1 -N structures. For the η^2 -O,O and η^1 -O coordination modes the bonding is mainly ionic M⁺NO₂⁻, while for the η^1 -N structure the results obtained indicate a larger covalent contribution to the bonding. Our best estimate of the binding energies is 56 kcal/mol for CuNO₂ and 47 kcal/mol for AgNO₂.

The computed density functional frequencies are in good agreement with the experimental values. However, the density functional binding energies are smaller than the most accurate MCPF and CCSD(T) values. The QCISD(T) method behaves similarly to the CCSD(T) method in the case of AgNO₂, but it seems to fail for the CuNO₂ system.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been financially supported by DGICYT, (Grant No. PB92-0621). We would like to thank the Catalonia Supercomputer Center (CESCA) and the Center of Paralellism of Barcelona (CEPBA) for providing time in the CRAY Y-MP and the Convex C-3480 computers, respec-

tively. We would also like to thank Charles W. Bauschlicher for helpful discussions. L.R. Gratefully acknowledges the Spanish Ministry of Education and Science for a doctoral fellowship.

¹C. W. Bauschlicher and S. R. Langhoff, *Int. Rev. Phys. Chem.* **9**, 149 (1990); A. Veillard, *Chem Rev.* **91**, 743 (1991).

²N. Komeda, H. Nagao, G. Adachi, M. Suzuki, A. Vehara, and K. Tanada, *Chem. Lett.* 1521 (1993).

³M. A. Hitchman and G. L. Rowbottom, *Coord. Chem. Rev.* **42**, 55 (1982).

⁴D. E. Milligan, M. Jacox, and W. A. Guillory, *J. Chem. Phys.* **52**, 3864 (1970).

⁵D. E. Milligan and M. Jacox, *J. Chem. Phys.* **55**, 3404 (1971).

⁶M. Barbeschi, L. Bencivenni, and F. Ramondo, *Chem. Phys.* **112**, 387 (1987).

⁷S. A. McDonald and L. A. Andrews, *J. Mol. Spectrosc.* **82**, 455 (1980).

⁸D. E. Tevault and L. Andrews, *Phys. Lett.* **48**, 103 (1977).

⁹D. Worden and D. W. Ball, *J. Phys. Chem.* **96**, 7167 (1992).

¹⁰F. Ramondo, *Chem. Phys. Lett.* **156**, 346 (1989).

¹¹F. Ramondo, L. Bencivenni, N. Sanna, and S. Nunziante Cesaro, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **253**, 121 (1992).

¹²V. Rossi, C. Sadun, L. Bencivenni, and R. Caminiti, *J. Mol. Struct. (Theochem.)* **314**, 247 (1994).

¹³A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **52**, 1033 (1970).

¹⁴P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **66**, 4377 (1977).

¹⁵P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).

¹⁶S. R. Langhoff, L. G. M. Pettersson, C. W. Bauschlicher, and H. Partridge, *J. Chem. Phys.* **86**, 268 (1987).

¹⁷T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **53**, 2823 (1970).

¹⁸T. H. Dunning, P. J. Hay, in *Methods of Electronic Structure Theory*, edited by H. F. Schaefer (Plenum, New York, 1977).

¹⁹M. J. Frisch, G. W. Trucks, M. Head-Gordon, P. M. W. Gill, M. W. Wong, J. B. Foresman, B. G. Johnson, H. B. Schlegel, M. A. Robb, E. S. Replogle, R. Gomperts, J. L. Andrés, K. Raghavachari, J. S. Binkley, C. Gonzalez, R. L. Martin, D. J. Fox, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, and J. A. Pople, *Gaussian 92* (Gaussian, Pittsburgh, 1992).

²⁰B. M. Hughes, C. Lifschitz, and T. O. Tiernan, *J. Chem. Phys.* **59**, 3162 (1973).

²¹T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **55**, 716 (1971).

²²R. F. Stewart, *J. Chem. Phys.* **52**, 431 (1970).

²³S. P. Walch, C. W. Bauschlicher, and C. J. Nelin, *J. Chem. Phys.* **79**, 3600 (1983).

²⁴J. Almlöf, and P. R. Taylor, *J. Chem. Phys.* **86**, 4070 (1987).

²⁵S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

²⁶J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986); **34**, 7046 (1986).

²⁷A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).

²⁸P. Vernooijs, G. J. Snijders, and E. J. Baerends, *Slater Type Basis Functions for the Whole Periodic System*, Internal Report, Freie Universiteit Amsterdam, The Netherlands, 1981.