



**Universidad** Zaragoza

# TRABAJO DE FIN DE GRADO

**Estudio computacional de sistemas basados en  
sub-nanoclústeres metálicos**

*Computational study of systems based on  
metal sub-nanoclusters*

Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza

Lucía Vidal Aguilar

Dirigido por Julen Munárriz Tabuena y Victoriano Polo Ortiz



## Resumen

Los sub-nanoclústeres metálicos presentan un gran potencial para su uso como catalizadores en reacciones de interés industrial, tales como el reformado seco de metano y la reacción de reducción de oxígeno. Tradicionalmente, se han empleado como catalizadores sistemas basados en metales nobles, que presentan, en general, una gran actividad catalítica. Sin embargo, tienen un coste económico muy elevado, por lo que se están buscando soluciones en otros metales de transición no nobles, los cuales son mucho más accesibles y, por tanto, más baratos. Entre ellos, se han seleccionado los sub-nano clústeres de Ni, que, depositados sobre soportes basados en nitruro de boro hexagonal (h-BN), son catalizadores prometedores para la reacción de reformado seco de metano.

Con el objetivo de comprender mejor las características del sistema anterior, en este Trabajo de Fin de Grado se han aplicado técnicas de optimización global para explorar la superficie de energía potencial de sistemas formados por 4 y 5 átomos de Ni, tanto en fase gas como depositados sobre h-BN. Con la metodología anterior se espera poder identificar todos los mínimos de cada uno de los cuatros sistemas ( $\text{Ni}_4$  y  $\text{Ni}_5$  en fase gas y depositados sobre h-BN), y determinar cuáles de ellos son relevantes en función de la temperatura y en qué proporción. Esta búsqueda es relevante, ya que la distribución estadística de estructuras presentes en el sistema tiene una gran importancia en la actividad catalítica del mismo (que no ha sido estudiada explícitamente en este TFG). Además de la geometría, se ha analizado el magnetismo de los clústeres obtenidos, así como el cambio que experimenta el mismo cuando los clústeres pasan de estar en fase gas a depositarse sobre h-BN. Todos los cálculos del trabajo han sido realizados con el programa especializado en química (y física) cuántica Vienna ab Initio Simulation Package (VASP).

## Abstract

Metal sub-nanoclusters hold great potential as catalysts in relevant industrial processes, such as methane dry reforming and oxygen reduction reactions. Conventionally, catalysts based on noble metals have been used, generally exhibiting robust catalytic activity. Nevertheless, these noble metals come with a considerable economic cost, prompting the exploration of alternatives among non-noble transition metals that are more readily available and thus more cost-effective. Among these alternatives, nickel-based sub-nanoclusters deposited on hexagonal boron nitride (h-BN) substrates have emerged as promising catalysts for the methane dry reforming reaction.

In order to gain deeper insights into the properties of this system, global optimization techniques have been used to navigate the potential energy surface of systems consisting of 4 and 5 Ni atoms, both in gas phase and when deposited on h-BN. The aim is to identify all the energy minima for each of the four systems ( $\text{Ni}_4$  and  $\text{Ni}_5$  in the gas phase and when deposited on h-BN) and work out their significance depending on the temperature and their ratios. This exploration is relevant, as the statistical distribution of structures within the system plays a pivotal role in its catalytic activity (although this aspect has not been explicitly examined in this thesis). In addition to examining geometric properties, the magnetic characteristics of the obtained clusters have been analyzed, along with how these properties change as the clusters transition from the gas phase to being deposited on h-BN. All calculations presented herein were conducted utilizing the specialized quantum (and physical) chemistry software Vienna ab Initio Simulation Package (VASP).

# Índice de contenidos

1. Introducción y antecedentes	1
2. Metodología	4
3. Objetivos y planteamiento	8
4. Resultados y discusión	9
4.1. Clústeres de Ni <sub>4</sub>	9
4.1.1. Clústeres de Ni <sub>4</sub> en fase gas	9
4.1.2. Clústeres de Ni <sub>4</sub> depositados sobre h-BN	11
4.2. Clústeres de Ni <sub>5</sub>	16
4.2.1. Clústeres de Ni <sub>5</sub> en fase gas	16
4.2.2. Clústeres de Ni <sub>5</sub> depositados sobre h-BN	18
5. Conclusiones	23
6. Referencias	24

# 1. Introducción y antecedentes

La Química es una ciencia muy amplia que tiene como objetivo comprender la composición, estructura, propiedades y transformaciones de la materia. Tradicionalmente se ha centrado en el estudio empírico de los sistemas químicos, realizando experimentos en el laboratorio para poder observar y medir las propiedades de las diferentes sustancias, y, a partir de estas observaciones, construir modelos y teorías para explicar los comportamientos macroscópicos de los materiales, así como discernir otras características del sistema, como, por ejemplo, el posible mecanismo de una determinada reacción química.<sup>1</sup>

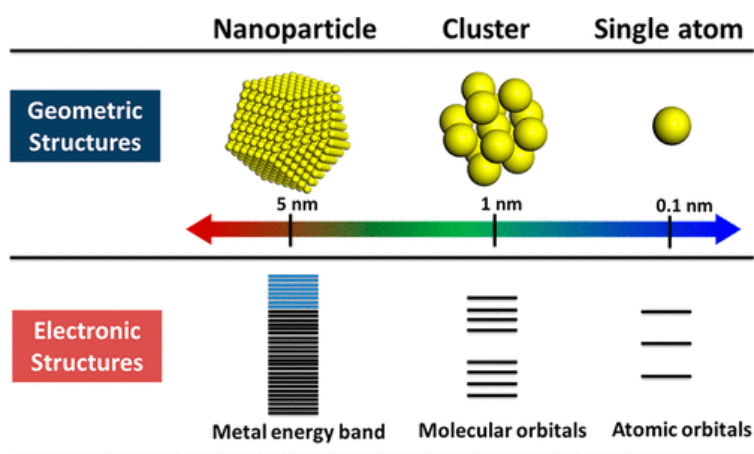
La Química Teórica y Computacional (QTC) aporta un punto de vista diferente desde el cual abordar estas mismas cuestiones. Así, antes de analizar la QTC, debemos explicar en qué consiste y qué sub-áreas la componen. La Química Teórica utiliza la mecánica cuántica, la mecánica estadística y la mecánica clásica como medio para comprender y explicar las estructuras y comportamientos termodinámicos y cinéticos de los sistemas químicos, si bien no implica necesariamente el uso de herramientas informáticas. Por ejemplo, la Teoría Atómica se desarrolló sin ayuda de computadores. En este sentido, es destacable la conexión con la Química Cuántica (incluida dentro de la Química Teórica), y se basa en la aplicación de la mecánica y la teoría cuántica a problemas químicos, como el estudio de propiedades tales como el enlace químico y la aromaticidad, la predicción de propiedades espectroscópicas y el estudio de mecanismos de reacción. La Química Computacional supone un ámbito de conocimiento independiente, basado en el empleo de algoritmos matemáticos para estudiar, simular y predecir el comportamiento de diversos sistemas químicos. Pese a que actualmente la Química Teórica se asocia estrechamente a la Química Computacional, la informática da solución a muchos otros problemas químicos. Por ejemplo, los estudios experimentales de cinéticas de reacción complejas requieren en muchos casos recurrir a técnicas de integración y análisis de datos en un entorno computacional, perteneciendo al ámbito de la Química Computacional, pero no al de la Química Cuántica.<sup>2</sup>

De cualquier modo, es evidente que una de las principales herramientas de la Química Cuántica es la Química Computacional, ya que los sistemas de ecuaciones derivados de la ecuación de Schrödinger son enormemente complejos y requieren soporte computacional para poder resolverse, y será, de hecho, el enfoque que se emplee en este Trabajo de Fin de Grado (TFG). A modo de resumen, podemos decir entonces que la QTC utiliza algoritmos matemáticos para simular y predecir el comportamiento de diversos compuestos y materiales a nivel atómico y molecular. Los cálculos se llevan a cabo utilizando ordenadores con alta capacidad de procesamiento, lo que permite desentrañar problemas muy complejos, y obtener información que difícilmente puede extraerse en el laboratorio. Este es el caso de la caracterización de intermedios de reacción de vida extremadamente corta, la localización de estados de transición o el análisis de la estructura electrónica y el magnetismo de una determinada molécula. Esto hace que, hoy por hoy, la QTC ocupe un lugar prominente en el marco de la investigación química.<sup>3</sup>

Entre las múltiples aplicaciones de la QTC destaca la catálisis, ya que, tal como se ha introducido, permite acceder a información de estructuras no detectables experimentalmente, como la interacción entre el catalizador y los diferentes intermedios –y entre el catalizador y el soporte en el caso de catálisis soportada–, determinación de barreras de reacción y análisis del mecanismo, y diseño de modificaciones para crear nuevos sistemas con propiedades mejoradas.<sup>4</sup> Esto presenta una gran importancia en el marco socioeconómico actual, puesto que supone una importante ayuda para encontrar catalizadores óptimos que mejoren el rendimiento de los

procesos químicos, tanto desde el punto de vista económico como desde un enfoque medioambiental.

Este TFG se centrará en aplicar la QTC al estudio de sistemas basados en sub-nanoclústeres de níquel, que presentan actividad catalítica en el proceso de reformado seco de metano.<sup>5</sup> Los sub-nanoclústeres metálicos son agrupaciones de unos pocos átomos (alrededor de 10 como máximo) que presentan un diámetro inferior a 1 nm, y tienen un comportamiento muy particular. Su estructura electrónica difiere de la que presenta un átomo aislado, y de la estructura en bandas que caracterizan a los sistemas macroscópicos con enlace metálico (Figura 1).<sup>6</sup> Asimismo, presentan una relación superficie/volumen elevada, lo cual permite maximizar la superficie de contacto entre el metal y los reactivos, aumentando la actividad específica (por masa de catalizador).



**Figura 1.** Representación esquemática de la evolución de las propiedades electrónicas al pasar de un átomo aislado a una nanopartícula. Reproducido con permiso de la referencia 6 (Copyright *American Chemical Society*).

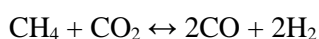
Por otro lado, la actividad catalítica depende enormemente del tamaño de partícula, sin existir, a priori, una manera de determinar qué tamaño dará lugar a las mayores actividades; así como del soporte empleado para depositar los clústeres (o agregados).<sup>7</sup> Igualmente, dentro de un mismo tamaño de partícula, existe un gran número de mínimos de energía accesibles a la temperatura de trabajo, lo que se traduce en la necesidad de modelizar el sistema, no solo mediante una única estructura correspondiente al mínimo global (o absoluto), sino incluyendo un colectivo estadístico de estructuras accesibles a la temperatura de trabajo (aunque en diferentes proporciones). Así, puede darse el caso de que el mínimo con mayor actividad catalítica no sea el mínimo absoluto, sino un mínimo local presente en proporciones muy pequeñas.<sup>8</sup> Esto hace que el modelado de este tipo de sistema presente un gran coste computacional, debido a la necesidad de explorar la Superficie de Energía Potencial del sistema (ver Metodología), para poder identificar todos los mínimos de energía que van a formar parte del sistema en las condiciones de trabajo.

Generalmente, los sub-nanoclústeres de los metales nobles (tales como Au, Ag y Pt) se han estudiado más en profundidad, debido a su relevante actividad catalítica en múltiples reacciones químicas. Sin embargo, los elevados costes de este tipo de especies, así como su limitada abundancia, han favorecido la exploración de catalizadores constituidos por otros metales de la primera serie de transición, mucho más económicos, como es el Ni, que está cobrando gran relevancia en los últimos años como alternativa a los metales nobles dentro del

mundo de la catálisis. En particular, una de las aplicaciones más estudiadas es su uso soportado en diferentes superficies para catalizar reacciones muy importantes a nivel industrial.<sup>9</sup>

Cabe destacar también que los métodos para producir hidrógeno tienen una gran importancia en la actualidad debido a que constituyen una potencial fuente de energía limpia y versátil. Además, es necesaria su síntesis porque juega un papel muy importante como materia prima en muchos procesos en la industria química. Los dos tipos de métodos disponibles para generar hidrógeno son el reformado de combustibles fósiles y, en un porcentaje muy inferior, la electrólisis del agua.<sup>9</sup> En este sentido, catalizadores de níquel adsorbidos en diversas superficies han sido estudiados en ambos procedimientos de obtención de hidrógeno. Los metales nobles también presentan una alta actividad catalítica para estas reacciones, pero además del alto coste, son más susceptibles al envenenamiento por CO, lo que favorece todavía más la búsqueda de catalizadores de Ni.<sup>10</sup> Sin embargo, uno de los problemas principales de los catalizadores de Ni es que a altas temperaturas tienden a desactivarse por deposición de carbono. Afortunadamente, tras diversos estudios se ha concluido que el tamaño de partícula está muy ligado a este proceso, y por debajo del límite de los 2 nm se ve ralentizado, lo cual refuerza el uso de sub-nanoclústeres como catalizadores.<sup>9</sup>

En este contexto, este TFG se centra en el estudio de sub-nanoclústeres que consisten en cuatro y cinco átomos de níquel tanto en fase gas como depositados en láminas 2D de nitruro de boro hexagonal (referido de aquí en adelante como h-BN). Esta superficie tiene una estructura análoga al grafeno, y presenta una serie de propiedades únicas: es un material con una extremada resistencia térmica y química, lo que lo convierte en un excelente soporte para catalizadores. Además, su estructura laminar y su alta estabilidad térmica permiten una distribución uniforme sobre su superficie (monodispersión), lo que, como se ha comentado previamente, resulta en una mayor eficiencia en reacciones catalíticas.<sup>11</sup> Igualmente, como se ha introducido antes, se han realizado estudios experimentales de la actividad catalítica de clústeres de Ni soportados en una superficie de h-BN para reformado seco de metano,<sup>5</sup> que permite utilizar dos gases de efecto invernadero para obtener gas de síntesis (mezcla equimolecular de H<sub>2</sub>/CO) según la reacción:



La mezcla resultante sirve como materia prima de muchas reacciones, como la síntesis de metanol o la obtención de hidrocarburos líquidos (síntesis de Fischer–Tropsch)<sup>12</sup>

La selección del sistema a estudiar pretende, por un lado, comprender de forma fundamental la estructura de los clústeres de Ni<sub>4</sub> y Ni<sub>5</sub>, tanto en fase gas como soportados sobre h-BN. Por otro lado, se espera comprender mejor la interacción y los cambios estructurales que sufre el sistema cuando se deposita sobre h-BN, como paso previo para analizar (en el futuro), el efecto de la adición de dopantes (como pueden ser átomos de carbono), que mejoren la actividad del sistema.<sup>5</sup>



## 2. Metodología

En general, para poder resolver la estructura electrónica de un sistema mecano-cuántico, hay que recurrir a la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. En muchos casos de interés, incluyendo los considerados en este TFG, los sistemas se encuentran en un estado estacionario, por lo que la ecuación anterior puede simplificarse a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación 1). Dicha ecuación nos permite calcular los estados estacionarios del sistema, así como las energías permitidas de los mismos, siendo el principal objetivo encontrar el estado fundamental, es decir, el de menor energía.

$$\hat{H}\psi(r_1, R_1, \dots, r_N, R_K) = E\psi(r_1, R_1, \dots, r_N, R_K) \quad (1)$$

En la Ecuación 1, las variables  $R_K$  y  $r_N$  corresponden a la posición de los núcleos y los electrones, respectivamente;  $\psi$  es la función de onda del sistema, que contiene toda la información accesible del mismo, y  $E$  es la energía total del mismo.  $\hat{H}$  corresponde al operador Hamiltoniano, que toma la siguiente expresión (ecuación 2) para un sistema de varios núcleos ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) y electrones ( $i, j$ ), sin interacciones spin-órbita:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_{\alpha} \frac{1}{M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_{\alpha} \sum_{\beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}} + \sum_i \sum_{j > i} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{\alpha} \sum_i \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} \quad (2)$$

Los dos primeros términos corresponden a la energía cinética de los núcleos y los electrones, respectivamente; mientras que los tres últimos corresponden a la energía potencial de interacción entre parejas de núcleos, electrones, y núcleos con electrones, respectivamente.

Sin embargo, la ecuación de Schrödinger presenta una extraordinaria complejidad, que hace que solo pueda resolverse analíticamente para sistemas muy sencillos, que no involucren más de un electrón, como puede ser el átomo de hidrógeno, o el  $\text{He}^+$ . Más en particular, el problema aparece con los tres últimos términos, que ponen de manifiesto la interacción entre diferentes partículas del sistema: estos movimientos no son independientes entre sí y no es posible la separación de variables para encontrar una solución analítica para la ecuación de Schrödinger. Para poder resolverla hay que recurrir a diversos métodos aproximados que permitan obtener soluciones aceptables. En este sentido, la principal aproximación se trata de la aproximación de Born-Oppenheimer, que consiste en el desacoplamiento adiabático de los movimientos electrónico y nuclear. Esta metodología se basa en que los núcleos, al ser mucho más pesados que los electrones, se mueven muy lentamente respecto a ellos, por lo que se puede considerar que los electrones se mueven en el campo de energía potencial generado por los núcleos. Esto permite resolver el problema electrónico para posiciones fijas de los núcleos y, posteriormente, abordar el estudio del movimiento nuclear, reduciendo así la dimensión del problema al movimiento nuclear. En este marco, la función de onda del sistema puede expresarse como el producto de dos funciones, una que describe el comportamiento electrónico y otra para el movimiento nuclear.

Pese a la importancia de la aproximación anterior, esta no resuelve el problema de la interacción electrón-electrón, ya que, independientemente del movimiento nuclear, existe una interdependencia del movimiento de los electrones del sistema. Una de las formas más sencillas de abordar este problema es el método de Hartree-Fock (HF) o método de campo auto-consistente (o en inglés, *self-consistent field*, SCF), que considera que cada electrón se mueve en el campo promedio generado por el movimiento del resto de electrones. Esta aproximación presenta una precisión muy limitada, ya que no considera la interacción instantánea electrón-electrón (denominada correlación electrónica), de gran importancia en Química. Sin embargo, tiene un gran valor académico, ya que sirve como punto de partida para el desarrollo de otros métodos más

complejos y precisos. Entre ellos, se encuentra la Teoría del Funcional de la Densidad (*'Density Functional Theory'*, DFT), basada en el teorema de Hohenberg-Kohn, según el cual la energía del estado electrónico fundamental de un sistema puede determinarse de forma unívoca si se conoce su densidad electrónica, es decir, la energía del sistema es un funcional (una función que depende de otra función) de la densidad electrónica. Esto supone un avance enorme en términos de coste computacional, ya que se pasa de trabajar con una función de onda de  $N$  electrones (que depende de  $3N$  variables) a la densidad electrónica, que depende sólo de tres variables.<sup>2</sup>

En términos prácticos, la energía del sistema se expresa como suma de tres contribuciones, tal como se muestra en la ecuación 3:

$$E(\rho) = T(\rho) + E_{en}(\rho) + E_{ee}(\rho) \quad (3)$$

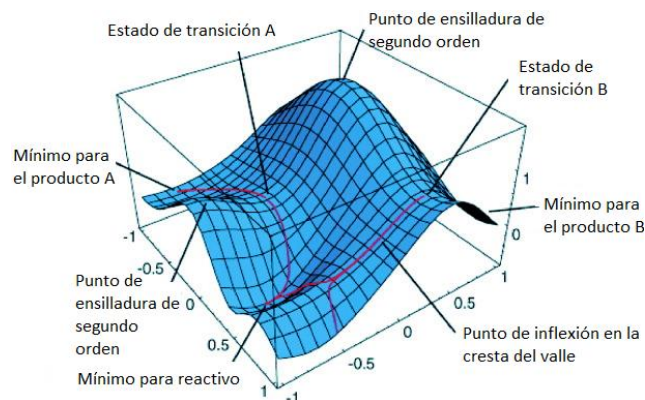
$T(\rho)$  corresponde a la energía cinética del sistema, y  $E_{en}(\rho)$  a la interacción electrón-núcleo, y ambos pueden obtenerse con relativa facilidad. El problema deriva del término de interacción electrón-electrón,  $E_{ee}(\rho)$ , ya que no se conoce su expresión de forma explícita. Sin embargo, existen diferentes formas de aproximarla, dando lugar a los conocidos como “funcionales aproximados”. De entre ellos, se ha seleccionado PBE, que presenta una gran tradición en sistemas periódicos como los considerados en este TFG (ver después).<sup>13</sup>

Finalmente, hay que destacar que, para construir de forma práctica la función de onda y la densidad electrónica, hay que emplear una serie de funciones auxiliares ( $\chi_i$ ) –funciones de base– cuya combinación ponderada en función de una serie de coeficientes ( $c_i$ ) da lugar a la función deseada, tal como se muestra en la ecuación 4 para la densidad electrónica de un sistema con  $N$  electrones  $\alpha$  y  $N$  electrones  $\beta$ .

$$\rho(\vec{r}) = 2 \sum_{i=1}^N |c_i \chi_i(r)|^2 \quad (4)$$

En este TFG se emplearon ondas planas como funciones de base, las cuales resultan muy adecuadas para cálculos computacionales de sistemas metálicos, superficies y sólidos cristalinos. Estas funciones presentan la expresión  $e^{-ikr}$ , donde  $r$  hace referencia a la posición, y  $k$  es una constante que depende de la periodicidad del sistema (siendo diferente para cada una de las ondas que componen el conjunto de bases empleado) y el nivel de cálculo (en este caso se consideró que las ondas planas abarquen un máximo de 450 eV).

La aproximación de Born-Oppenheimer presenta una enorme importancia en Química, ya que, además de ser una aproximación de cálculo, aporta un marco en el que interpretar la reactividad química. Dicha aproximación da lugar a la aparición de Superficie de Energía Potencial (SEP), que puede interpretarse como la función que proporciona la energía total del sistema en función de la geometría de este. El análisis matemático de la SEP permite identificar mínimos locales o absolutos, que se interpretan como estructuras estables, mientras que los puntos de silla se asocian a los estados de transición, que conectan dos o más mínimos por el camino de mínima energía (ver Figura 2). En este TFG se va a explorar la SEP de clústeres formados por 4 o 5 átomos de Ni, tanto en fase gas como adsorbidos en una superficie de h-BN, con el objetivo de encontrar todos los mínimos de esta y así identificar qué estructuras estarán presentes en el sistema y en qué proporción en función de la temperatura.



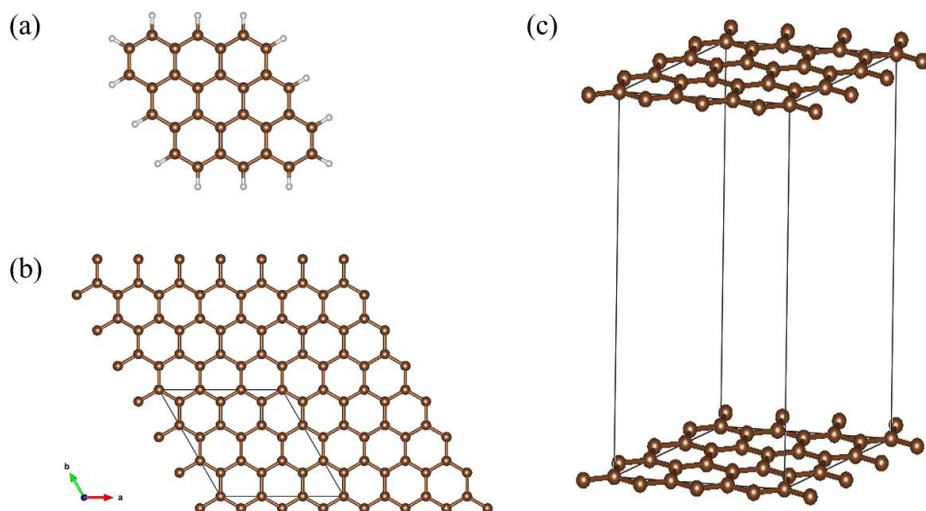
**Figura 2.** Ejemplo de una SEP.

La proporción relativa de cada uno de los mínimos que forman el colectivo de estructuras se obtendrá mediante una distribución de Boltzmann (ecuación 5):

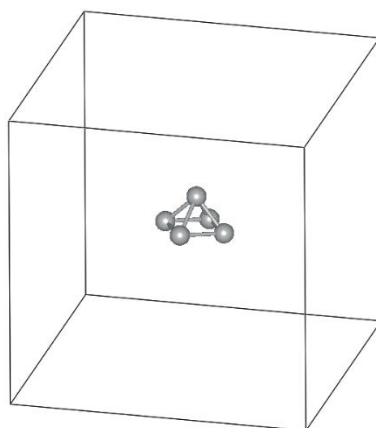
$$P_i = \frac{(2S_i+1) \cdot e^{-k_B T \cdot \Delta E_i}}{\sum_j (2S_j+1) \cdot e^{-k_B T \cdot \Delta E_j}} \times 100 \quad (5)$$

Donde  $P_i$  corresponde a la proporción del mínimo local  $i$  (en %),  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $S_i$  corresponde al spin del mínimo  $i$ , y  $\Delta E_i$  corresponde a la energía relativa de dicho mínimo respecto al mínimo absoluto (es decir, valdrá cero para este y tomará valores positivos para los diferentes mínimos locales). De este modo, podemos observar que la proporción de cada clúster será mayor cuánto más baja sea  $\Delta E_i$ , y dependerá también del espín y de la temperatura, de modo que la distribución es más difusa (aparece un mayor número de estructuras diferentes al mínimo global) cuanto mayor sea  $T$ .

Este trabajo implica el cálculo adsorción de clústeres de níquel sobre superficies, lo que hace que sea necesaria la selección de una metodología de cálculo adecuada para modelar la misma. En general, existen dos aproximaciones principales para tal propósito. Por un lado, se puede construir un modelo discreto (molecular) de la superficie, lo cual se hace seleccionando una fracción de esta, y completando las valencias de los átomos que quedan en el corte con hidrógenos. La segunda opción consiste en considerar que la superficie es infinita, lo que implica recurrir a sistemas de cálculo periódicos que replican una determinada celda unidad. Esto se ejemplifica en la Figura 3 para una superficie de grafeno. La ventaja de la segunda opción es que proporciona resultados más precisos ya que evita los errores introducidos al truncar la superficie, si bien el coste computacional es mucho mayor; además hay que tener en cuenta que el tamaño de la superficie debe ser lo suficientemente grande como para evitar la interacción entre imágenes adyacentes, por lo que debe seleccionarse una celda unidad que presente un gran valor del eje  $z$ , tal como se muestra en la Figura 3(c). En este TFG, se realizará un modelado periódico de los sistemas, lo cual implica que los clústeres en fase gas, pese a su carácter de estructuras discretas, también deben ser considerados como sistemas periódicos. Esto se consigue seleccionando una celda unidad muy grande, con una longitud de 20 Å en cada lado, lo cual evita la interacción entre sistemas adyacentes generados por replicación periódica de la celda unidad (ver Figura 4).



**Figura 3.** (a) Modelo molecular para una superficie de grafeno. (b) y (c) vista superior y frontal, respectivamente, para un modelo periódico de grafeno.



**Figura 4.** Ejemplo de celda unidad para el mínimo absoluto de  $\text{Ni}_5$  en fase gas.

Para explorar la SEP de los diferentes sistemas, se generaron, de forma aleatoria, una serie de estructuras iniciales, que posteriormente se optimizaron a los correspondientes mínimos, método conocido como *optimización global*. De este modo, muchas de las estructuras iniciales convergieron a la misma estructura final. Sin embargo, ara poder explorar de forma precisa la SEP, se requiere generar un gran número de estructuras iniciales (que dependen del tamaño y complejidad del sistema y se comentarán cuando se explique cada sistema), ya que, de lo contrario, podrían no incluirse todos los mínimos relevantes. Las estructuras iniciales se generaron mediante el programa *Parallel Global Optimization* (PGOPT).<sup>14</sup> Todos los cálculos presentados en este TFG se realizaron con el programa *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP).<sup>15</sup> Los cálculos se realizaron en los supercomputadores Memento y Cierzo, del Instituto Universitario de Investigación Biocomputación y Física de Sistemas Complejos (BIFI), en un entorno de trabajo basado en Linux.

### 3. Objetivos y planteamiento

El objetivo principal de este TFG consiste en estudiar computacionalmente la Superficie de Energía Potencial de sub-nanoclústeres de níquel formados por cuatro y cinco centros metálicos, tanto en fase gas como cuando se encuentran adsorbidos sobre una superficie de nitruro de boro hexagonal mediante la técnica de *optimización global* descrita en el apartado anterior. Los objetivos específicos se enumeran a continuación:

- Estudio de la SEP –análisis de mínimos locales y absolutos, diferencia de energía entre ellos y características geométricas– así como de la distribución estadística de estructuras en función de la temperatura de clústeres de Ni<sub>4</sub> y Ni<sub>5</sub> en fase gaseosa.
- Estudio de la SEP y distribución estadística de los sistemas anteriormente mencionados cuando se encuentran adsorbidos sobre h-BN.
- Análisis del cambio geométrico de clústeres cuando se someten a interacción con la superficie; así como de la interacción específica entre los átomos de Ni y la superficie.

En paralelo a los objetivos anteriores, a lo largo del TFG se desarrollan importantes objetivos formativos. De este modo, se profundizará en los conocimientos asociados a la Química Física, y más en particular a la Química Teórica y Computacional. Más en concreto, se adquirirán habilidades en el manejo del software de cálculo computacional mecano-cuántico específico para el estudio de la estructura electrónica de sistemas periódicos (el programa VASP), y la ampliación de los conocimientos de informática y sistemas operativos basados en Linux, que se hacen imprescindibles para el desarrollo del trabajo, ya que son los que permiten enviar los cálculos al supercomputador en el que se realizan, así como para generar los ficheros de entrada y analizar los ficheros de salida, y son también necesarios para el empleo del programa (PGOPT) que genera las estructuras iniciales que luego serán optimizadas.

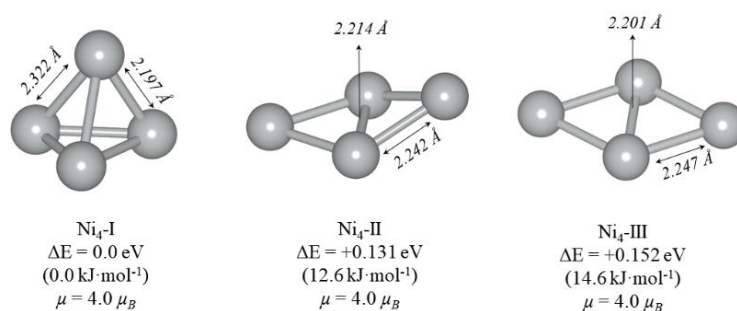
## 4. Resultados y discusión

A continuación, se presentan y discuten los resultados más relevantes derivados del presente Trabajo Fin de Grado. Para favorecer la lectura, los resultados se organizan en función del número de átomos de Ni de los clústeres considerados (4 ó 5).

### 4.1. Clústeres de Ni<sub>4</sub>

#### 4.1.1. Clústeres de Ni<sub>4</sub> en fase gas

En primera instancia, se llevó a cabo la exploración de la SEP para encontrar los diferentes mínimos de energía de clústeres formados por cuatro centros de níquel. Para ello, se consideraron un total de 50 estructuras iniciales generadas de forma aleatoria. Las diferentes optimizaciones dieron lugar a un total de 3 estructuras diferentes, que se muestran en la Figura 5. Antes de comenzar en detalle con la discusión, es importante explicar la notación empleada para nombrar a los diferentes agregados de átomos. Así, las estructuras se nombran indicando el número de átomos de Ni, seguidas de un número romano que indica su orden (creciente) en energía relativa. De este modo, Ni<sub>4</sub>-I corresponde al mínimo global, y el resto de estructuras a los denominados mínimo locales: Ni<sub>4</sub>-II (con una energía relativa de 12.6 kJ·mol<sup>-1</sup> respecto a Ni<sub>4</sub>-I) y Ni<sub>4</sub>-III (con una energía relativa de 14.6 kJ·mol<sup>-1</sup> respecto a Ni<sub>4</sub>-I). Esta notación se empleará también en el resto de sistemas presentados en los siguientes epígrafes.\*



**Figura 5.** Estructura de los mínimos locales obtenidos para clústeres de Ni<sub>4</sub> optimizados en fase gas. Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y kJ·mol<sup>-1</sup>), el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr) y las distancias Ni–Ni no equivalentes (en Å).

Como puede verse en la Figura 5, el mínimo global en fase gas (Ni<sub>4</sub>-I) presenta una geometría pseudo-tetraédrica, con cinco de las aristas midiendo 2.322 Å y la restante de 2.197 Å, lo que hace que este clúster no adopte una geometría de tetraedro perfecto. Por el contrario, los dos mínimos locales más altos en energía (Ni<sub>4</sub>-II y Ni<sub>4</sub>-III) muestran forma de romboide, siendo la principal diferencia entre ambos su grado de planaridad: mientras Ni<sub>4</sub>-II presenta forma de visagra, Ni<sub>4</sub>-III es prácticamente plano. Respecto a las distancias, estas son muy similares en ambas estructuras. Así, los lados del rombo presentan una distancia Ni–Ni de 2.242 y 2.247 Å para Ni<sub>4</sub>-II y Ni<sub>4</sub>-III, respectivamente; siendo las diagonales 2.214 Å y 2.201 Å para Ni<sub>4</sub>-II y Ni<sub>4</sub>-III, respectivamente. Cabe destacar que las tres estructuras presentan el mismo momento magnético: 4.0 magnetones de Bohr (μ<sub>B</sub>).

\* Se hace notar que, en la Figura 5, se indica la energía relativa de los clústeres en eV por tratarse de la unidad de referencia en estudios computacionales de química y física del estado sólido y catálisis heterogénea; si bien, con el fin de favorecer la transferabilidad de sus resultados y su comprensión por parte de un público más amplio, dicha diferencia se expresa también en las unidades recomendadas por el Sistema Internacional (kJ·mol<sup>-1</sup>).

Como se ha indicado en la Metodología, en las condiciones de trabajo típicas de un sistema real, el sistema estará formado por un colectivo estadístico de estructuras que presentará proporcionales variables de cada una de ellas según la temperatura. Para obtener una visión amplia de la distribución de mínimos en función de la temperatura, se calculó la distribución de Boltzmann a 300, 500 y 700 K, tal como se muestra en la Tabla 1. Como puede observarse, Ni<sub>4</sub>-I se encuentra, en todos los casos, en una proporción claramente mayoritaria, que oscila entre el 99% a 300 K y el 84% a 700 K. Sin embargo, la presencia de los otros dos mínimos (Ni<sub>4</sub>-II y Ni<sub>4</sub>-III) también es relevante a mayores temperaturas (en las que la distribución de estructuras tiende a homogeneizarse). De este modo, a 500 K hay un 4% de Ni<sub>4</sub>-II y un 3% de Ni<sub>4</sub>-III, mientras que a 700 K se alcanza un 10% de Ni<sub>4</sub>-II y un 7% de Ni<sub>4</sub>-III. Este hecho puede tener relevancia en catálisis ya que, como se ha comentado anteriormente, la mayor actividad catalítica puede corresponder a mínimos locales presentes en proporciones minoritarias.

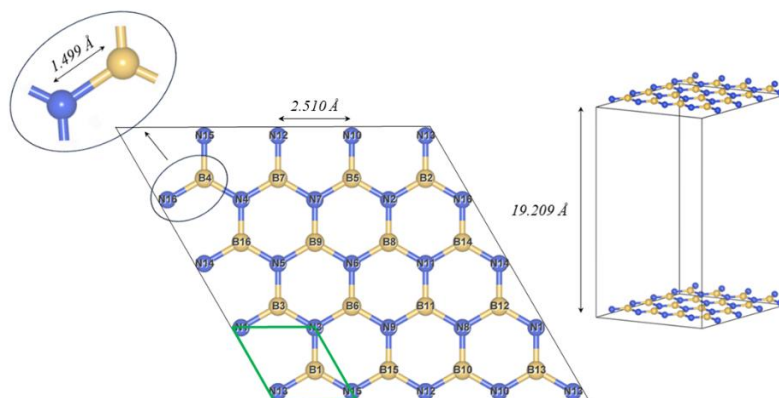
**Tabla 1.** Distribución de probabilidades de Boltzmann para los clústeres de Ni<sub>4</sub> en fase gas a 300, 500 y 700 K.

Estructura	Probabilidad (%)		
	T = 300 K	T = 500 K	T = 700 K
Ni <sub>4</sub> -I	99	93	84
Ni <sub>4</sub> -II	1	4	10
Ni <sub>4</sub> -III	0	3	7

En este punto, cabe destacar que el proceso de optimización de sub-nano clústeres de Ni<sub>4</sub> en fase gas, así como depositados sobre grafeno, fue explorado por Da Silva y colaboradores en 2017 (de hecho exploraron la serie Ni<sub>n</sub>,  $n = 1-5$ ).<sup>16</sup> Sin embargo, no realizaron optimización global mediante un set de estructuras generadas aleatoriamente, sino que prepararon las estructuras “*a mano*”. Obtuvieron el mismo mínimo global (el análogo a Ni<sub>5</sub>-I), pero sólo identificaron dos estructuras (las análogas a Ni<sub>5</sub>-I y Ni<sub>5</sub>-III), sin incluir la estructura en forma de “*bisagra*” (Ni<sub>5</sub>-II). Esto demuestra la importancia de emplear un gran número de estructuras obtenidas de forma aleatoria para explorar la SEP, y no solo unas pocas generadas de forma manual.

## 4.1.2. Clústeres de Ni<sub>4</sub> depositados sobre h-BN

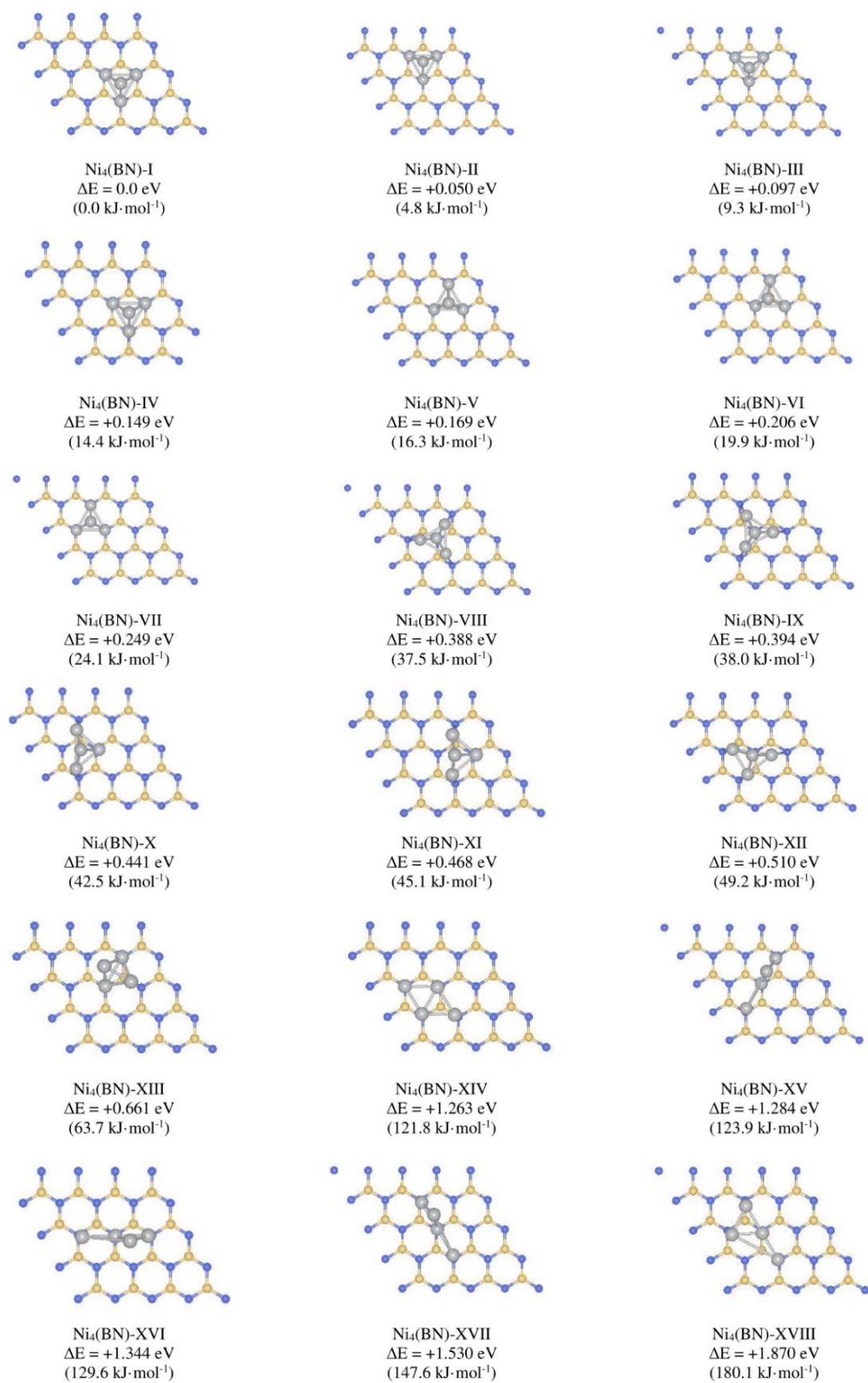
A continuación, se estudió la SEP de los clústeres de Ni<sub>4</sub> adsorbidos sobre una superficie de h-BN. Para ello, se optimizó previamente una capa de h-BN extraída del cristal de nitruro de boro.<sup>17</sup> Se seleccionó un tamaño de superficie de 4x4, es decir, se amplió el tamaño de celda del cristal de h-BN individual (mostrada en verde en la Figura 6) cuatro veces en los ejes *x* e *y* para evitar la interacción entre clústeres situados en celdas unidad adyacentes. Para evitar la interacción entre capas contiguas en el eje *z*, se seleccionó una distancia entre las capas de alrededor de 19 Å (Figura 6).



**Figura 6.** Estructura de la superficie y celda unidad de h-BN seleccionada para los cálculos de clústeres de Ni<sub>4</sub> adsorbidos sobre la misma. En la imagen, se han destacado las distancia N–B y N–N, así como la superficie que ocupa una única celda unidad (en verde). Los átomos de boro se muestran en amarillo, mientras que los de nitrógeno se muestran en azul.

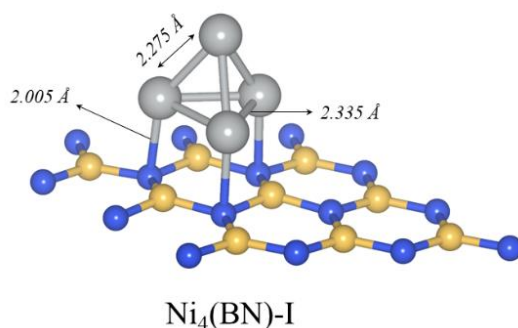
La presencia de la superficie hace que existan diferentes posibilidades de adsorción de los clústeres, lo que se traduce en la aparición de un mayor número de mínimos locales. Así, se consideraron un total de 150 estructuras iniciales, que convergieron a un total de 18 estructuras diferentes, de las cuales 13 presentan una energía relativa inferior a 1 eV (96.5 kJ·mol<sup>-1</sup>), tal como se muestra en la Figura 7 (en el Anexo I se presenta una vista más detallada de las estructuras obtenidas). Nótese que las estructuras se numeran como en el caso anterior, añadiendo “BN” para indicar que se encuentran adsorbidas sobre nitruro de boro hexagonal: Ni<sub>4</sub>(BN)-I corresponde al mínimo absoluto, Ni<sub>4</sub>(BN)-II al primer mínimo local, y así sucesivamente. La energía de adsorción de Ni<sub>4</sub>-I sobre la superficie es de 2.36 eV (-227.8 kJ·mol<sup>-1</sup>), por lo que el proceso de adsorción es favorable termodinámicamente. En todas las estructuras se observa como denominador común que el centro de níquel interacciona con los átomos de nitrógeno. Este hecho está directamente relacionado con la presencia de un par libre de electrones en los centros de nitrógeno, que hace que puedan ceder densidad electrónica al níquel, mientras que el boro es deficiente en electrones. Otro factor común de las estructuras consideradas es que, al adsorberse, el momento magnético de los clústeres de Ni<sub>4</sub> se reduce de 4.0 a 2.0  $\mu_B$  en todos los casos. A continuación, se van a describir más al detalle algunos de los mínimos más representativos.





**Figura 7.** Vista superior de los mínimos locales obtenidos para clústeres de Ni<sub>4</sub> optimizados adsorbidos la superficie 4x4 de nitruro de boro hexagonal (h-BN). Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y kJ·mol<sup>-1</sup>).

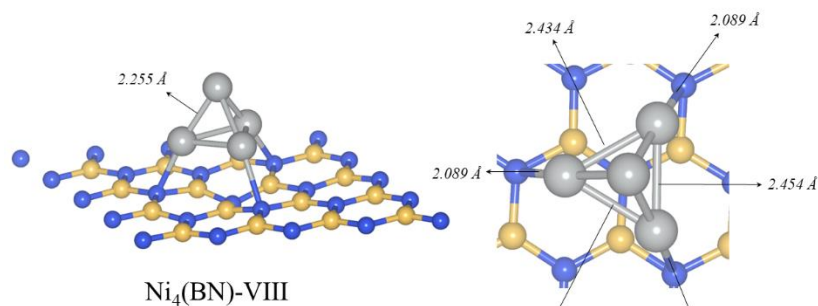
Las estructuras más estables presentan una geometría pseudo-tetraédrica cercana a la del mínimo global ( $\text{Ni}_4\text{-I}$ ) de los clústeres en fase gas, si bien en este caso se encuentra interaccionando con la superficie mediante tres átomos de níquel, que se enlazan directamente a tres átomos de nitrógeno, como se ve en la Figura 8. Así, en el mínimo global ( $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-I}$ ), la distancia de interacción Ni–N es de 2.005 Å, mientras que la distancia Ni–Ni es 2.335 Å para los átomos del plano y 2.275 Å desde la base a el átomo de Ni apical. Puede observarse que la presencia de la superficie se traduce en un aumento sensible de la distancia de interacción Ni–Ni en los átomos que se encuentran en contacto directo con la misma, que pasa de ser de 2.197 y 2.322 Å a 2.335 Å. Tal como puede observarse en la vista superior de la Figura 7, los átomos de Ni se encuentran exactamente sobre los átomos de N y el Ni apical se encuentra exactamente en el centro del triángulo formado por los tres átomos de Ni que forman la base que interacciona con la superficie. Esta simetría supone un cambio respecto al mínimo más estable obtenido para el  $\text{Ni}_4$  en fase gas, en la cual, al no medir lo mismo todas las aristas, uno de los átomos de Ni se encontraba ligeramente fuera de un imaginario eje  $C_3$  característico de un sistema tetraédrico.



**Figura 8.** Vista frontal de la estructura  $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-I}$  con las distancias de interacción en Å.

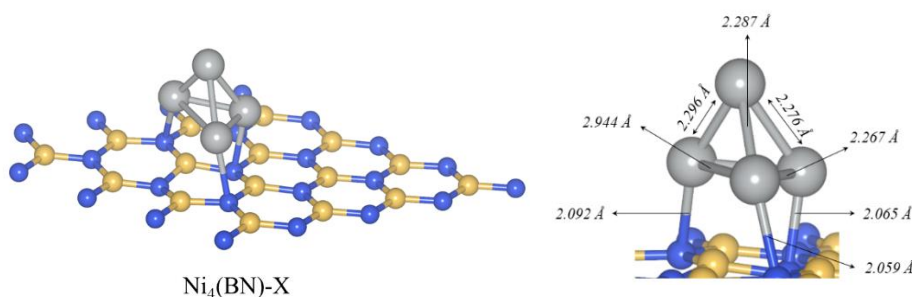
Los siguientes mínimos locales (más altos en energía), corresponden a pequeñas variaciones de la geometría del mínimo absoluto. En algunos casos, esto se debe a desviaciones de la posición del Ni apical, que deja de estar en el centro (es decir, sería más similar a la estructura  $\text{Ni}_4\text{-I}$ ). Esto se aprecia en los mínimos  $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-II}$ , III, IV, V, VI y VII. La distancia de interacción está en todos los casos alrededor de 2-2.15 Å, y las distancias Ni–Ni son muy similares a las observadas para  $\text{Ni}_4\text{-I}$ , por lo que no se comentan en más detalle. Estas pequeñas diferencias estructurales se reflejan del mismo modo en las diferencias de energía, estando la menos estable de este grupo ( $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-VII}$ ) solamente 0.249 eV sobre el mínimo absoluto, lo que hace que, como se verá más adelante, la mayoría de ellas se encuentre poblada en las temperaturas consideradas.

Las dos siguientes estructuras por orden de energía relativa ( $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-VIII}$  y  $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-IX}$ ) también están basadas en una estructura pseudo-tetraédrica (aunque la distorsión geométrica hace que esté más próxima a una pirámide trigonal) que interacciona con la base mediante tres átomos de nitrógeno; si bien, en este caso, los átomos de N corresponden a hexágonos de unidades de  $\text{B}_3\text{N}_3$  diferentes. En consecuencia, aumentan las distancias tanto dentro del clúster como con la superficie (N–Ni). Esto se puede apreciar de manera más clara en la Figura 9 (en la que se muestra  $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-VIII}$  como ejemplo representativo). De este modo, la distancia Ni–Ni más larga llega a ser de 2.454 Å, mientras que en las estructuras anteriores no superaba los 2.35 Å, y la distancia Ni–N más larga es de 2.236 Å, que los mínimos I a VII no superaba el valor de 2.15 Å.



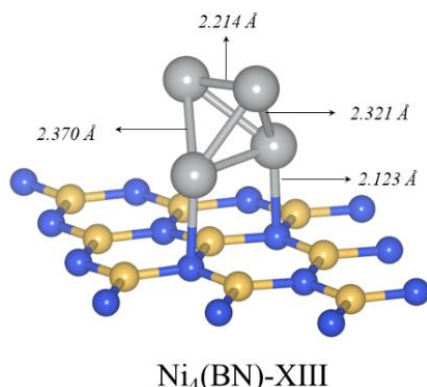
**Figura 9.** Vista de la estructura Ni<sub>4</sub>(BN)-VIII con las distancias de interacción en Å.

En algunos clústeres, como es el caso del Ni<sub>4</sub>(BN)-X, la deformación es incluso mayor, lo que hace que se distorsione completamente el aspecto pseudo-tetraédrico. Esta deformación geométrica tan notable se traduce en distancias Ni–Ni bastante irregulares (Figura 10) que oscilan entre los 2.267 Å y los 2.944 Å. Ocurrió algo similar en las siguientes dos estructuras (XI y XII).



**Figura 10.** Vista de la estructura Ni<sub>4</sub>(BN)-X. Se incluye una vista más detallada con las distancias de interacción en Å.

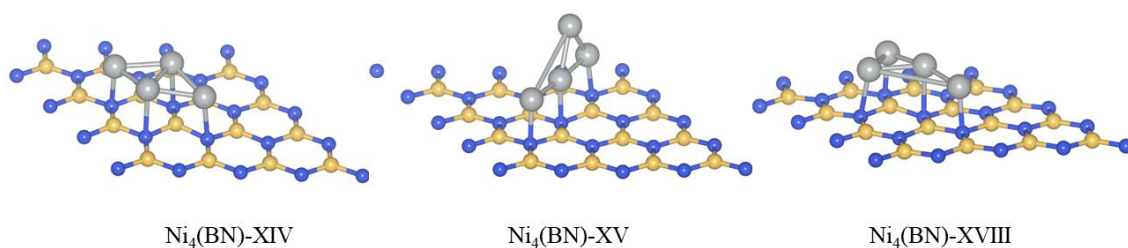
El decimotercer mínimo, Ni<sub>4</sub>(BN)-XIII (Figura 11), vuelve a adoptar una geometría pseudo-tetraédrica, pero en este caso la interacción tiene lugar con sólo dos átomos de N de la superficie, con una distancia Ni–N de 2.123 Å, mayor que los tetraedros que interaccionan por tres centros (especialmente cuando se comparan con Ni<sub>4</sub>(BN)- I). Las distancias entre los átomos de Ni no son todas iguales, perdiendo simetría, si bien en este caso, son comparables a las observadas en Ni<sub>4</sub>(BN)- I.



**Figura 11.** Vista de la estructura Ni<sub>4</sub>(BN)-XIII con las distancias de interacción en Å.

El resto de estructuras presenta una energía relativa significativamente superior – 1.26 eV (121.8 kJ·mol<sup>-1</sup>) para Ni<sub>4</sub>(BN)-XIV frente a 0.66 eV (63.8 kJ·mol<sup>-1</sup>) para Ni<sub>4</sub>(BN)-XIII – asociada a una estructura geométrica también muy diferente. De este modo, los mínimos locales Ni<sub>4</sub>(BN)-XIV, XV, XVI y XVII son más similares a las estructuras Ni<sub>4</sub>-II y III obtenidas del cálculo de los clústeres en fase gas. Más en concreto, Ni<sub>4</sub>(BN)-XIV corresponde a una estructura

basada en un romboedro plano que interacciona con la superficie mediante los cuatro átomos de Ni, con distancias Ni–N en torno a 1.965 Å. Se hace notar también que la interacción con h-BN hace que se pierda la estructura en forma de visagra de Ni<sub>4</sub>-II, pasando a ser plana. Además, las distancias de los lados del romboedro aumentan respecto a su análogo en fase gas, con distancias Ni–Ni de 2.349 Å, acomodándose así para una mejor interacción Ni–N. Los mínimos locales Ni<sub>4</sub>(BN)-XV, XVI y XVII también presentan una estructura plana, si bien en este caso la interacción con la superficie se efectúa mediante tres átomos de Ni (que se enlazan con tres átomos de N). Para el mínimo XV, la distancia N–Ni es de 1.940 Å. En general, para este bloque de geometrías romboédricas, la distancia de interacción entre la superficie y los clústeres es menor, pese a una mayor estabilidad de las estructuras tetraédricas anteriores. La estructura menos estable (Ni<sub>4</sub>(BN)-XVIII), también se enlaza a la superficie por 4 centros, pero las distancias de interacción entre los átomos de Ni del clúster son remarcadamente irregulares, y la distancia Ni–N es bastante superior al resto de los casos, con 2.141 Å. Los tres mínimos descritos (Ni<sub>4</sub>(BN)-XIV, XV y XVIII) quedan recogidos en la Figura 12..



**Figura 12.** Vista de la estructuras Ni<sub>4</sub>(BN)-XIV, XV y XVIII.

La distribución de probabilidades de Boltzmann del colectivo de estructuras a las mismas temperaturas que las consideradas en fase gas queda reflejada para este caso en la Tabla 2 (en la que se han incluido las estructuras que presentan una población de al menos un 1%). Si bien para los sistemas en fase gas podían encontrarse proporciones relevantes de clústeres con estructuras muy diferentes, en este caso sólo los clústeres de geometría pseudotetraédrica próximos al mínimo global (Ni<sub>4</sub>(BN)-I a VII) presentan poblaciones no despreciables.

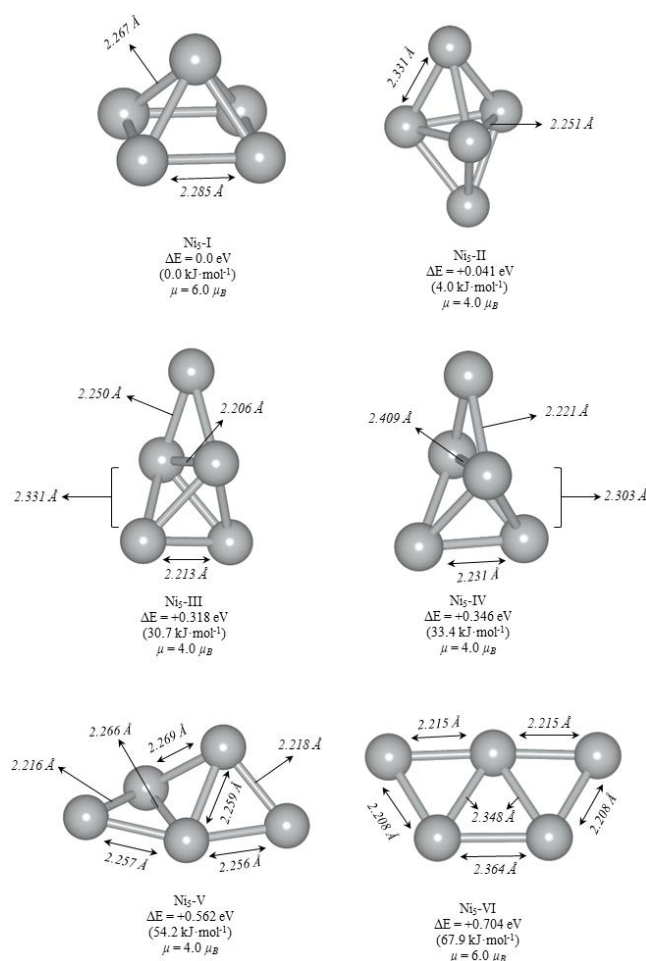
**Tabla 2.** Distribución de probabilidades de Boltzmann para los clústeres de Ni<sub>4</sub> adsorbidos en la superficie de h-BN (4x4) a 300, 500 y 700 K. Tal como se indica en el texto, se han incluido únicamente las estructuras que presentan una población de al menos un 1%.

Estructura	Probabilidad (%)		
	T = 300 K	T = 500 K	T = 700 K
Ni <sub>4</sub> -BN I	85	68	54
Ni <sub>4</sub> -BN II	12	21	24
Ni <sub>4</sub> -BN III	2	7	11
Ni <sub>4</sub> -BN IV	0	2	5
Ni <sub>4</sub> -BN V	0	1	4
Ni <sub>4</sub> -BN VI	0	1	2
Ni <sub>4</sub> -BN VII	0	0	1

## 4.2. Clústeres de Ni<sub>5</sub>

### 4.2.1 Clústeres de Ni<sub>5</sub> en fase gas

Tras analizar los clústeres constituidos por cuatro átomos de níquel, se llevó a cabo el mismo tipo de procedimiento para analizar la SEP de los sistemas formados por cinco átomos de níquel. En primer lugar, se estudiaron los clústeres en fase gas. En esta ocasión, debido al mayor número de átomos y, por tanto, el mayor número de posibilidades geométricas, se generaron 60 estructuras iniciales, que, tras ser sometidas a optimización estructural, resultaron en 6 mínimos diferentes, las cuales quedan recogidas en la Figura 13. La nomenclatura de las estructuras es paralela a los clústeres de cuatro átomos de Ni, siendo en este caso el mínimo absoluto Ni<sub>5</sub>-I.



**Figura 13.** Estructura de los mínimos locales obtenidos para clústeres de Ni<sub>5</sub> optimizados en fase gas. Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y kJ·mol<sup>-1</sup>) y el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr). Incluye las distancias Ni-Ni no equivalentes en Angstrom.

El clúster más estable, Ni<sub>5</sub>-I, presenta una geometría de pirámide de base cuadrada, con un eje de rotación C<sub>4</sub> en que atraviesa el átomo apical, generando una regularidad en las distancias de la estructura. Su momento magnético es de 6 magnetones de Bohr. Existen dos enlaces Ni-Ni diferentes: los establecidos entre los átomos que forman la base, y los que se dan entre estos átomos y el vértice de la pirámide, con distancias de enlace de 2.285 y 2.267 Å, respectivamente. Es decir, presentan distancias relativamente similares a las obtenidas para los tres mínimos de Ni<sub>4</sub> en fase gas. La segunda estructura más estable, Ni<sub>5</sub>-II, también tiene una geometría altamente simétrica, en este caso de bipirámide trigonal, y presenta un cambio de magnetismo frente a la

primera, siendo este ahora de 4 magnetones de Bohr. Esta estructura también tiene dos tipos de enlace Ni–Ni: los formados entre los átomos de la base triangular (con una distancia de 2.251 Å), y los que se establecen entre estos y los vértices (2.331 Å). Puede observarse asimismo que hay una mayor diferencia entre las dos distancias de enlace que en el caso anterior. También es destacable que la diferencia energética entre Ni<sub>5</sub>-I y Ni<sub>5</sub>-II sea mínima, sólo de 0.041 eV (4.0 kJ·mol<sup>-1</sup>), por lo que ambas están muy próximas a ser isoenergéticas.

En los dos mínimos siguientes, Ni<sub>5</sub>-III y Ni<sub>5</sub>-IV, existen unas similitudes notables respecto a la geometría: cuatro átomos forman un tetraedro (distorsionado) en uno de cuyos lados otro átomo de Ni forma un triángulo isósceles, tal como puede verse en la figura anterior. La distancia de este lado del tetraedro se ve modificada en consecuencia, generando modificaciones en las otras aristas. Esto queda reflejado en la Figura 13, donde para el Ni<sub>5</sub>-III, la distancia de la arista que forma parte del triángulo disminuye respecto a las demás y en el Ni<sub>5</sub>-IV aumenta, cambiando el sentido de la deformación. Ambos clústeres tienen el mismo momento magnético, 4  $\mu_B$ , y también presentan una energía relativa muy similar: 0.318 y 0.346 eV, respectivamente, observándose un aumento significativo respecto a las dos anteriores.

Los dos últimos mínimos locales, Ni<sub>5</sub>-V y Ni<sub>5</sub>-VI, también siguen un patrón geométrico común, según el cual, en este caso, los átomos de níquel se disponen formando una ‘W’. Podría considerarse que es una extensión de los clústeres obtenidos de Ni<sub>4</sub>-II y Ni<sub>4</sub>-III, en los que se ha añadido un átomo más. El Ni<sub>5</sub>-V sería similar al clúster ‘bisagra’ de cuatro átomos (Ni<sub>4</sub>-II), añadiendo el quinto átomo fuera de plano. Ni<sub>5</sub>-VI se asemeja a Ni<sub>4</sub>-III, plana, y el quinto átomo también se añade en el plano. Las distancias de enlace son comparables a sus análogos de Ni<sub>4</sub>, especialmente en el caso de Ni<sub>5</sub>-V, que presenta distancias de alrededor de 2.2 Å; si bien en Ni<sub>5</sub>-VI hay más variabilidad, contando con algunas distancias superiores a 2.3 Å. Estas dos estructuras presentan una significativa diferencia adicional, y es que el magnetismo de Ni<sub>5</sub>-V es de 4.0  $\mu_B$ , mientras que el de Ni<sub>5</sub>-VI es de 6.0  $\mu_B$ .

El estudio de la distribución de probabilidad de encontrar las diferentes estructuras en fase gas a 300, 500 y 700 K reveló que las únicas estructuras accesibles a estas temperaturas son las dos primeras, como queda recogido en la Tabla 3.

**Tabla 3.** Distribución de probabilidades de Boltzmann para los clústeres de Ni<sub>5</sub> en fase gas a 300, 500 y 700 K.

Estructura	Probabilidad (%)		
	T = 300 K	T = 500 K	T = 700 K
Ni <sub>5</sub> -I	87	78	73
Ni <sub>5</sub> -II	13	22	27

Los resultados obtenidos para Ni<sub>5</sub> en fase gas están de acuerdo con los obtenidos por el grupo de Da Silva,<sup>16</sup> que identificaron el mismo mínimo global (con estructura de pirámide de base cuadrada) y un mínimo local muy próximo en energía con geometría de bipirámide trigonal. Si bien el resto de estructuras son algo diferentes a las obtenidas en este trabajo, en términos generales son bastante similares a las presentadas en este TFG, lo cual es posiblemente debido a que los autores del artículo buscaron las estructuras sin la ayuda de un programa de generación automática de las mismas.

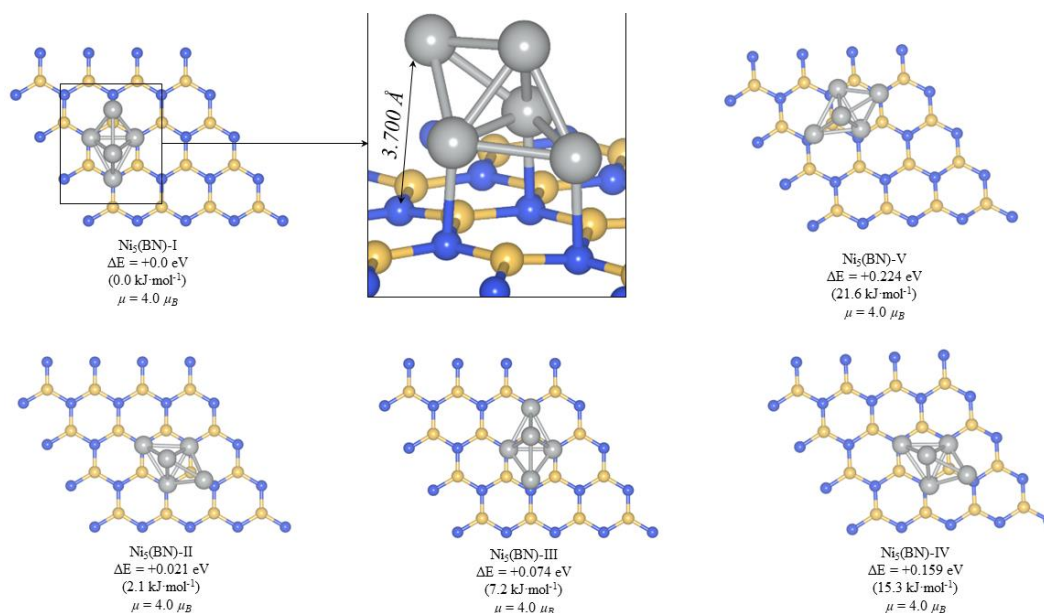


## 4.2.2. Clústeres de Ni<sub>5</sub> depositados sobre h-BN

De nuevo, se estudió la superficie de energía potencial de los clústeres de Ni<sub>5</sub> sobre la superficie de h-BN. Debido al mayor tamaño del sistema con respecto a Ni<sub>4</sub>, se consideró un mayor número de estructuras iniciales (200), que convergieron también a un número significativamente mayor de mínimos locales: 43 estructuras diferentes. El mínimo absoluto corresponde a Ni<sub>5</sub>(BN)-I, y la estructura menos estable, Ni<sub>5</sub>(BN)-XLIII, presenta una energía relativa de +2.513 eV respecto a este. La energía de interacción de Ni<sub>5</sub>-I sobre la superficie resultó ser de -2.12 eV (-204.9 kJ·mol<sup>-1</sup>), lo cual hace que el proceso sea termodinámicamente favorable, aunque la energía de interacción es algo menor en valor absoluto, 0.24 eV (22.9 kJ·mol<sup>-1</sup>), que para Ni<sub>4</sub>.

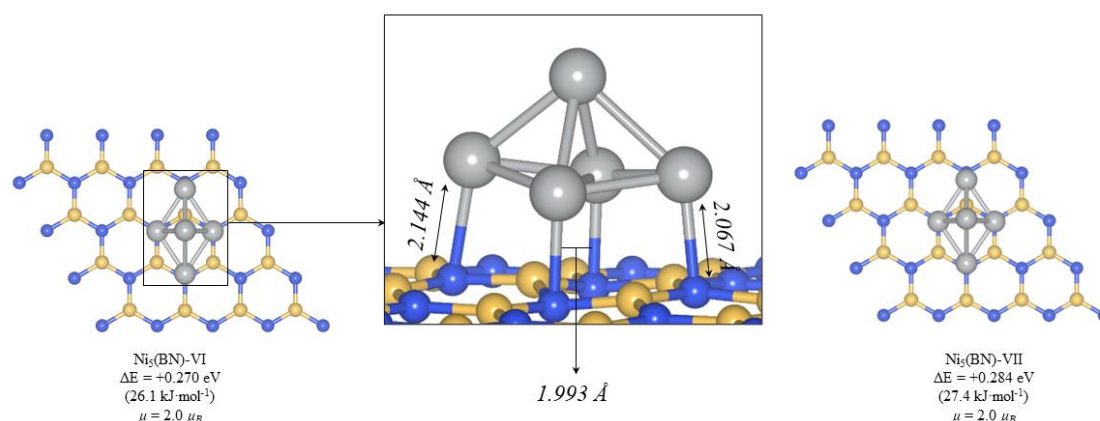
Teniendo en cuenta el elevado número de estructuras y la consiguiente imposibilidad de describir las todas, se incluye la imagen de todas ellas en el Anexo II, y se describirán solo las que se han considerado más relevantes, que se han agrupado según el modo de interacción con la superficie.

El primer grupo lo conforman el mínimo absoluto, Ni<sub>5</sub>(BN)-I, y los siguientes cuatro mínimos relativos (Ni<sub>5</sub>(BN)-II a V). Como se puede apreciar en la Figura 14, estos clústeres presentan en todos casos una geometría similar a la bipirámide trigonal del Ni<sub>5</sub>-II en fase gas, que interactúa con el h-BN mediante los tres átomos de Ni que forman una de las caras de la bipirámide; aunque con ligeras variaciones en las distancias Ni-Ni, y la forma de situarse sobre la superficie. Como se ha indica en la Figura 6 (que presenta la estructura del h-BN), la distancia entre dos N del mismo anillo en la superficie sin ningún clúster adsorbido es de 2.510 Å, por lo que las distancias entre los Ni que están interactuando con la superficie generalmente se deforman respecto a su clúster análogo en fase gas. Cabe destacar que en estas estructuras, existe un cuarto átomo de Ni que se dispone a 3.700 Å de un átomo de N de un anillo de B<sub>3</sub>N<sub>3</sub> contiguo. En este caso, dada la elevada distancia de interacción, no presenta mayor relevancia, pero será importante para otros mínimos menos estables que se comentarán a continuación. El magnetismo de estas estructuras es, en todos los casos, de 4 μ<sub>B</sub>, es decir, presentan el mismo que la estructura original en fase gas. La distancia de interacción N-Ni promedia 2.040 Å, por lo que es similar a la observada para la interacción de los clústeres de Ni<sub>4</sub> y la superficie (especialmente si consideramos el mínimo global). La Figura 14 incluye una vista lateral del mínimo absoluto, Ni<sub>5</sub>(BN)-I, que permite visualizar mejor cómo interactúa el clúster con la superficie. Tal como puede observarse, la diferencia energética en Ni<sub>5</sub>(BN)-I a III es mínima (0.074 eV entre estos dos sistemas), existiendo un salto de energía más pronunciado al pasar a Ni<sub>5</sub>(BN)-IV (0.159 eV) y Ni<sub>5</sub>(BN)-V (0.224 eV).



**Figura 14.** Vista superior de los mínimos locales obtenidos para clústeres de  $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-I}$ , II, III, IV y V. Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr). Además incluye una vista lateral detallada del mínimo absoluto.

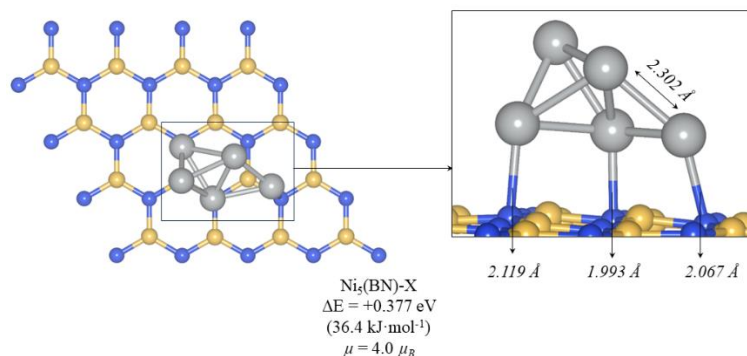
El siguiente grupo está conformado por los mínimos  $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-VI}$  y  $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-VII}$ , muy cercanos tanto en energía como en estructura. En este caso, existe una deformación según la cual los átomos de Ni de los extremos se acercan a la superficie, y la interacción pasa a ser a través de 4 átomos de N en vez de 3, dando lugar a una geometría de bipirámide trigonal muy distorsionada, que interactúa mediante dos de sus caras. En la Figura 15, se incluye una vista lateral más detallada del  $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-VI}$ . Las distancias Ni-N disminuyen, siendo de 1.993 Å para los átomos centrales, y 2.144 Å y 2.067 Å para los extremos. También cabe destacar que en este caso el momento magnético disminuye, de 4.0 a 2.0  $\mu_B$ .



**Figura 15.** Vista superior de los mínimos locales obtenidos para clústeres de  $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-VI}$  y VII. Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) y el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr). Además incluye una vista lateral detallada del mínimo  $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-VI}$  con las distancias de interacción (en Å).

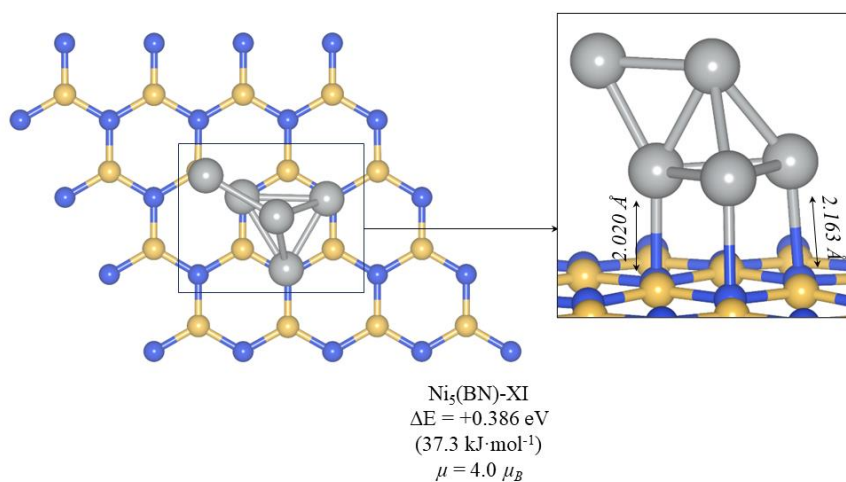


A continuación, se explican otras estructuras que se han considerado relevantes. Así, existe también un grupo de estructuras adsorbidas que adoptan una geometría similar a los mínimos Ni<sub>5</sub>-III y Ni<sub>5</sub>-IV obtenidos en fase gas. Sin embargo, existen varias opciones a la forma en cómo interaccionan con la superficie. En el mínimo Ni<sub>5</sub>(BN)-IX (Figura 16), el clúster interacciona a través de dos de los átomos de Ni del tetraedro con dos átomos de N del mismo anillo de B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, y el átomo que no forma parte del tetraedro (como se ha explicado para los mínimos 3 y 4 en fase gas), interacciona con otro N del anillo contiguo. Las distancias de interacción con la superficie varían significativamente (entre 1.993 Å y 2.119 Å).



**Figura 16.** Vista superior de Ni<sub>5</sub>(BN)-IX. Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y kJ·mol<sup>-1</sup>), el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr) y las distancias de interacción (en Å)

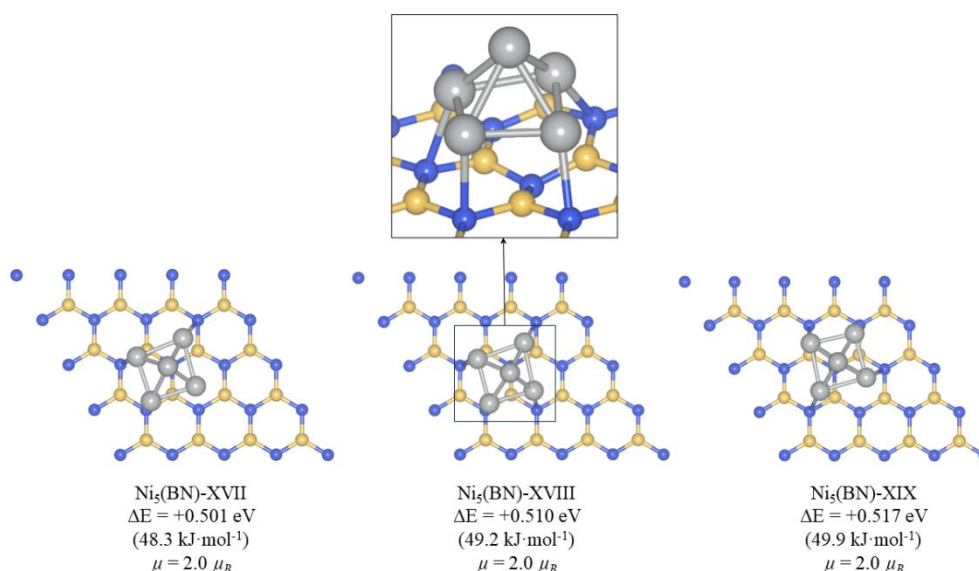
El clúster Ni<sub>5</sub>(BN)-XI (Figura 17), por su parte, adquiere la misma geometría, pero interaccionan 3 átomos de Ni del tetraedro con los 3 átomos de N de un mismo anillo. En este caso, la distancia N–Ni del átomo que está enlazado con el restante es de 2.020 Å, bastante inferior a las dos restantes, ambas midiendo 2.163 Å.



**Figura 17.** Vista superior de Ni<sub>5</sub>(BN)-XI. Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y kJ·mol<sup>-1</sup>), el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr) y las distancias de interacción con la superficie de h-BN (en Å).

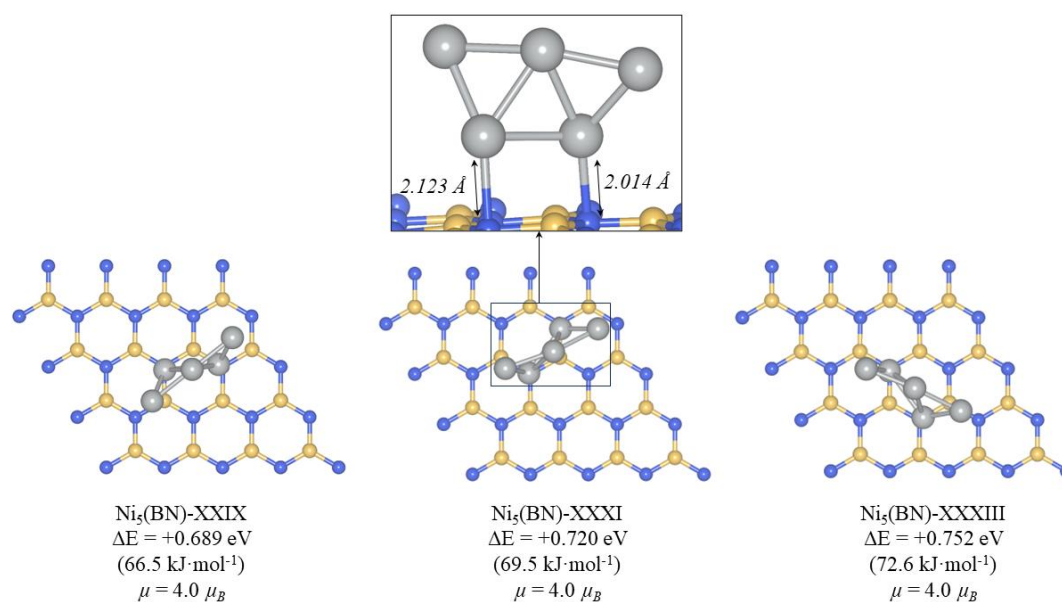
Ambas estructuras, y todas las que adoptan esta geometría que no han sido analizadas en detalle se pueden consultar en el Anexo II, presentando en todos los casos un magnetismo de 4.0  $\mu_B$ .

En el caso de Ni<sub>4</sub> analizado en el apartado anterior, la geometría de la estructura más estable coincidía tanto para la fase gas como para los clústeres adsorbidos, siendo esta cercana a un tetraedro. Sin embargo, la pirámide de base cuadrada, que era la situación más estable para Ni<sub>5</sub> en fase gas, no se encuentra accesible en términos energéticos cuando el clúster está interactuando con la superficie. La composición de la superficie de h-BN no facilita que el clúster de Ni pueda interactuar con el N formando una base cuadrada con todos los lados iguales, sino que favorece que esta se alargue para adaptarse a la estructura del soporte. En la Figura 18 quedan recogidos tres clústeres, Ni<sub>5</sub>(BN)-XVII, XVIII y XIX, los cuales adoptan esta geometría de pirámide de base cuadrada distorsionada. La figura también cuenta con una vista lateral detallada de uno de ellos, el Ni<sub>5</sub>(BN)-XVIII, en la que queda retratada la poca regularidad y falta de simetría del clúster. De hecho, las distancias N–Ni van desde 2.091 Å hasta 2.254 Å. Los lados de la base de la pirámide también aumentan para acomodar la superficie. Las tres estructuras presentan un magnetismo de 2.0 μ<sub>B</sub>. Cabe destacar que estas estructuras son bastante altas en energía relativa, entre 0.501 eV y 0.517 eV, por lo que no se encontrarán presentes en proporciones representativas en el colectivo de estructuras que conforma el sistema (ver después).



**Figura 18.** Vista superior de los mínimos locales obtenidos para clústeres de Ni<sub>5</sub>(BN)-XVII, XVIII y XIX. Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y kJ·mol<sup>-1</sup>) y el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr). Además incluye una vista lateral detallada del mínimo Ni<sub>5</sub>(BN)-XVIII.

La última estructura que se comenta corresponde a la análoga a la geometría de Ni<sub>5</sub>-V y VI en fase gas adsorbida en la superficie de h-BN. Este tipo de geometría aparece en las estructuras Ni<sub>5</sub>(BN)-XXIX, XXXI y XXXIII, estando la más estable de las tres 0.689 eV por encima del mínimo absoluto. El clúster metálico cuenta con dos interacciones N–Ni, y en el caso del trigésimo primer mínimo (que tiene la vista detallada en la Figura 19), cuentan con distancias de 2.123 Å y 2.014 Å. El momento magnético es de 4.0 μ<sub>B</sub>. Como en el caso anterior, la energía relativa de estas estructuras es demasiado alta como para estar presentes en proporciones relevantes.



**Figura 19.** Vista superior de los mínimos locales obtenidos para clústeres de Ni<sub>5</sub>(BN)-XXIX, XXXI y XXXIII. Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y kJ·mol<sup>-1</sup>) y el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr). Además incluye una vista lateral detallada del mínimo Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXI con las distancias de interacción (en Å).

Por último, se obtuvo la distribución de Boltzmann para los diferentes clústeres adsorbidos a diferentes temperaturas (T=300 K, 500 K y 700 K). Las únicas accesibles (con un porcentaje >1%) son las recogidas en la Tabla 4, que corresponden a las presentadas en la Figura 14, es decir, las que están íntimamente relacionadas con el mínimo absoluto.

**Tabla 4.** Distribución de probabilidades de Boltzmann para los clústeres de Ni<sub>5</sub> adsorbidos en la superficie de h-BN (4x4) a 300, 500 y 700 K. Tal como se indica en el texto, se han incluido únicamente las estructuras que presentan una población de al menos un 1%.

Estructura	Probabilidad (%)		
	T = 300 K	T = 500 K	T = 700 K
Ni <sub>5</sub> (BN)-I	67	55	47
Ni <sub>5</sub> (BN)-II	29	34	33
Ni <sub>5</sub> (BN)-III	4	10	14
Ni <sub>5</sub> (BN)-IV	0	1	3
Ni <sub>5</sub> (BN)-V	0	0	1

## 5. Conclusiones

En este TFG se ha explorado la SEP de una serie de estructuras basadas en sub-nano clústeres de níquel de relevancia en el proceso de reformado seco de metano, si bien el estudio de su actividad catalítica no forma parte de los objetivos de este trabajo. La metodología de *optimización global* empleada consiste en la generación aleatoria de una serie de estructuras iniciales, que son posteriormente optimizadas a sus respectivos mínimos de energía, de modo que, durante el proceso de optimización, muchas de las estructuras iniciales terminan convergiendo al mismo mínimo.

Se consideraron dos tipos de sistemas diferentes: Ni<sub>4</sub> y Ni<sub>5</sub>. En primer lugar, se estudió la estructura de los sistemas en fase gas, analizándose también el magnetismo de los diferentes clústeres y la composición estadística del colectivo de estructuras a diferentes temperaturas. A continuación, se depositaron sobre h-BN, y se analizó, además de los parámetros anteriores, el cambio de estructura y de magnetismo que tiene lugar cuando los clústeres pasan de estar en fase gas a estar soportados.

Para el Ni<sub>4</sub>, encontramos que los mínimos más abundantes en fase gas presentaban el mismo tipo de geometría que una vez adsorbidos en la superficie. Es importante destacar que, en este caso, la geometría pseudo-tetraédrica que definía al mínimo global poseía la orientación adecuada para permitir una fácil interacción N–Ni. Las distancias variaron ligeramente por esta necesidad de interacción con los átomos de Ni de la superficie. Se observó un cambio del magnetismo de 4 a 2  $\mu_B$  cuando todos los clústeres pasan de estar en fase gas a situarse sobre la superficie. Igualmente, se determinó que, en todos los casos, la interacción entre el Ni y la superficie tiene lugar mediante interacción directa con los átomos de N del h-BN.

Los sistemas basados en Ni<sub>5</sub> presentan un algo diferente. Aunque la geometría más estable en fase gas consiste en una pirámide de base cuadrada (si bien se encuentra muy cerca en energía de la bipirámide trigonal), esta geometría en la superficie se encuentra bastante más alta en energía que otras. Por el contrario, la bipirámide trigonal (interaccionando con el h-BN mediante los tres átomos que forman una de sus caras) pasa a ser el mínimo absoluto. Esto, de nuevo, se debe a la estructura de la superficie. Con esa celda unidad, es imposible encontrar cuatro átomos de nitrógeno que se encuentren equidistantes formando ángulos de 90° y que permitieran a un clúster de estas características interaccionar fácilmente con la superficie sin deformarse. Al igual que para Ni<sub>4</sub>, la interacción con la superficie tiene lugar exclusivamente mediante los átomos de N de la misma. El magnetismo de estas estructuras presenta una mayor variabilidad que para Ni<sub>4</sub>, ya que los clústeres de Ni<sub>5</sub> en fase gas muestran dos opciones de magnetismo, 4 y 6  $\mu_B$ . Por ejemplo, el mínimo absoluto (Ni<sub>5</sub>-I) presenta un magnetismo de 6  $\mu_B$ , mientras que el de la siguiente estructura en energía (Ni<sub>5</sub>-II) es de 4  $\mu_B$ . Cuando los clústeres se depositan en la superficie, el magnetismo también varía, y se relaciona con el modo de adsorción a la misma: en los casos en los que el clúster cuenta con 4 interacciones N–Ni que lo unen a la superficie, el magnetismo es de 2  $\mu_B$ , mientras que toma un valor de 4  $\mu_B$  cuando la interacción tiene lugar mediante dos o tres átomos de Ni.

Los clústeres en fase gas se han identificado en la superficie (junto con la aparición de otros nuevos), si bien el orden de energía relativo es, en general, diferente. De este modo, se puede extraer la conclusión de que la adsorción de los clústeres es un compromiso entre la estructura electrónica del clúster aislado y la interacción que tenga con la superficie.

## 6. Referencias

- [1] Simons, J. *An Introduction to Theoretical Chemistry*; Cambridge University Press, Cambridge, 2003.
- [2] Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models*, 2<sup>nd</sup> ed.; John Wiley & Sons, 2004.
- [3] Yound, D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real Word Problems*, John Wiley & Sons, 2001.
- [4] Chen, B. W. J.; Xu, L.; Mavrikakis, M. Computational Methods in Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.* **2021**, *121*, 2, 1007–1048.
- [5] Zhang, X.; Deng, J.; Lan, T.; Shen, Y.; Zhong, Q.; Ren, W.; Zhang, D. Promoting Methane Dry Reforming over Ni Catalysts via Modulating Surface Electronic Structures of BN Supports by Doping Carbon. *ACS Catal.* **2022**, *12*, 14152–14161.
- [6] Liu, L.; Corma, A. Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles. *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 4981–5079.
- [7] Doherty, F.; Wang, H.; Yang, M.; Goldsmith, B. R. Nanocluster and single-atom catalysts for thermocatalytic conversion of CO and CO<sub>2</sub>. *Catal. Sci. Technol.* **2020**, *10*, 5772–5791.
- [8] (a) Zhai, H.; Alexandrova, A. N.; Fluxionality of Catalytic Clusters: When It Matters and How to Address It. *ACS Catal.* **2017**, *7*, 1905–1911. (b) Zandkarimi, B.; Alexandrova, A. N. Surface-supported cluster catalysis: Ensembles of metastable states run the show. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2019**, e1420.
- [9] Meloni, E.; Martino, M.; Palma, V. A Short Review on Ni Based Catalysts and Related Engineering Issues for Methane Steam Reforming. *Catalysts* **2020**, *10*, 352.
- [10] Zhang, Z.; Su, J.; Matias, A. S.; Gordon, M.; Liu, Y. S.; Guo, J.; Song, C.; Dun, C.; Prendergast, D.; Somorjai, G. A.; Urban, J. J. Enhanced and stabilized hydrogen production from methanol by ultrasmall Ni nanoclusters immobilized on defect-rich h-BN nanosheets. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2020**, *117*, 29442–29452.
- [11] Zhang, K.; Feng, Y.; Wang, F.; Yang, Z.; Wang, J. Two dimensional hexagonal boron nitride (2D-hBN): synthesis, properties and applications. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 11992–12022.
- [12] Zhang, X., Deng, J., Lan, T., Shen, Y., Zhong, Q., Ren, W., & Zhang, D. (2022). Promoting Methane Dry Reforming over Ni Catalysts via Modulating Surface Electronic Structures of BN Supports by Doping Carbon. *ACS Catalysis*, *12*(22), 14152–14161.
- [13] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [14] Zhai, H.; Alexandrova, A. N. Ensemble-average representation of Pt clusters in conditions of catalysis accessed through GPU accelerated deep neural network fitting global optimization. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 6213–6226.
- [15] Kresse, G.; Furthmüller, J. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 11169–11186.
- [16] Rêgo, C. R. C.; Tereshchuk, P.; Oliveira, L. N.; Da silva, J. L. F. Graphene-supported small transition-metal clusters: A density functional theory investigation within van der Waals corrections. *Phys. Rev. B* **2017**, *95*, 235422.
- [17] Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures*, 2<sup>nd</sup> ed.; Interscience Publishers, 1963, 1, 85-237.

## ANEXO I

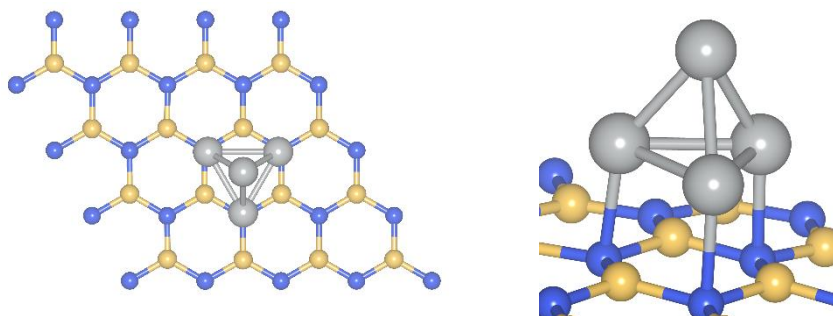
Este anexo incluye las imágenes detalladas para todas las estructuras de  $\text{Ni}_4(\text{BN})$ . Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr).

### $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-I}$

$$\Delta E = +0.0 \text{ eV}$$

$$(0.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\mu = 4.6 \mu_B$$

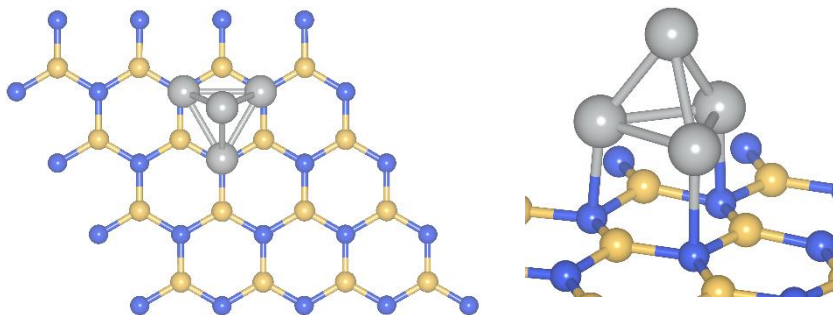


### $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-II}$

$$\Delta E = +0.050 \text{ eV}$$

$$(4.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\mu = 2.0 \mu_B$$

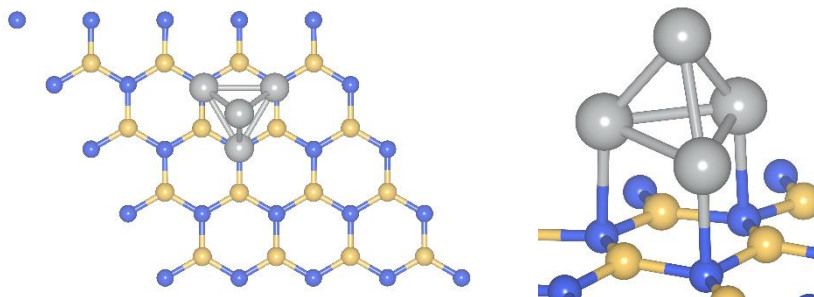


### $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-III}$

$$\Delta E = +0.097 \text{ eV}$$

$$(9.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\mu = 2.0 \mu_B$$

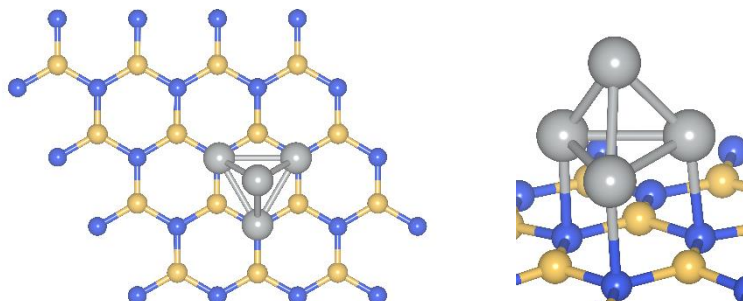


### $\text{Ni}_4(\text{BN})\text{-IV}$

$$\Delta E = +0.149 \text{ eV}$$

$$(14.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\mu = 2.0 \mu_B$$



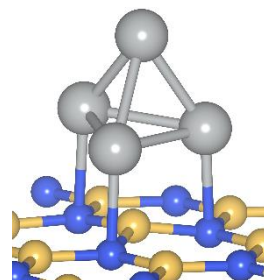
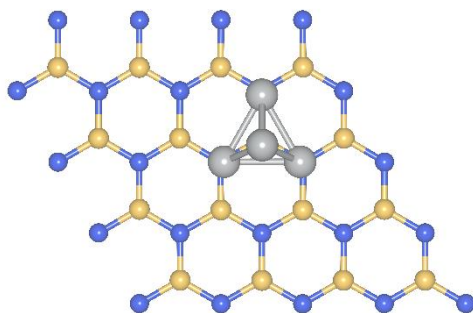


**Ni<sub>4</sub>(BN)-V**

$\Delta E = +0.169 \text{ eV}$

$(16.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

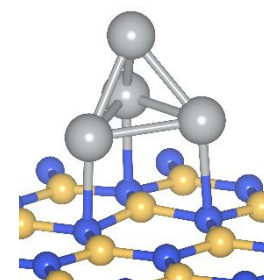
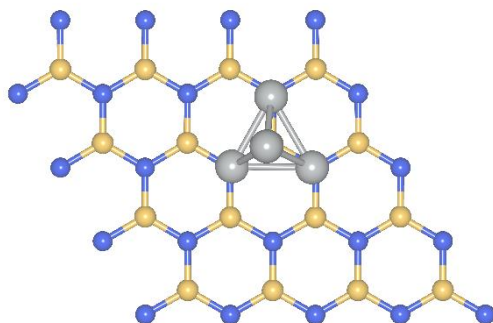


**Ni<sub>4</sub>(BN)-VI**

$\Delta E = +0.206 \text{ eV}$

$(19.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

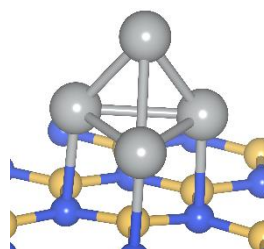
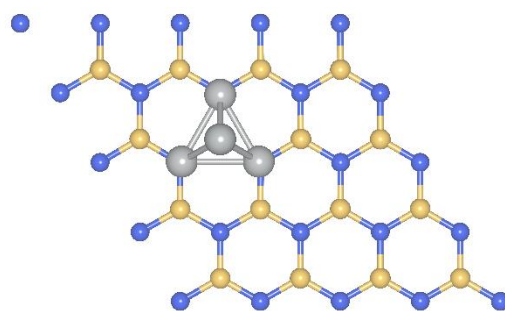


**Ni<sub>4</sub>(BN)-VII**

$\Delta E = +0.249 \text{ eV}$

$(24.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

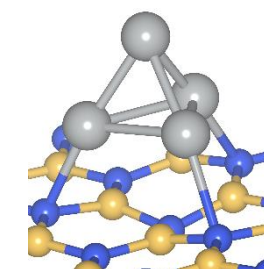
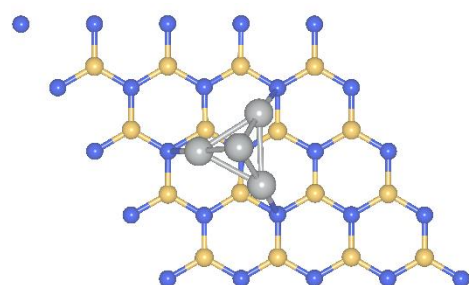


**Ni<sub>4</sub>(BN)-VIII**

$\Delta E = +0.388 \text{ eV}$

$(37.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

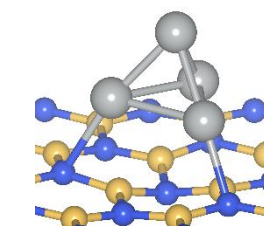
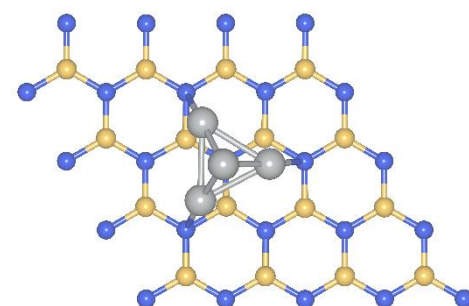


**Ni<sub>4</sub>(BN)-IX**

$\Delta E = +0.394 \text{ eV}$

$(38.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

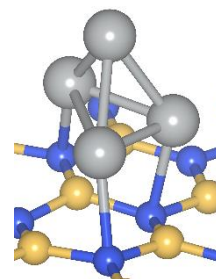
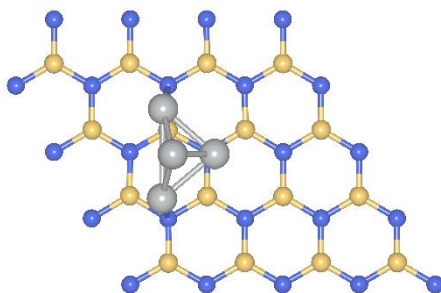


**Ni<sub>4</sub>(BN)-X**

$\Delta E = +0.441 \text{ eV}$

$(42.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

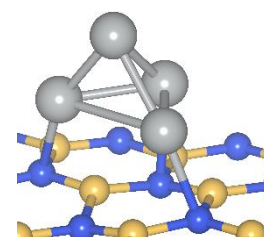
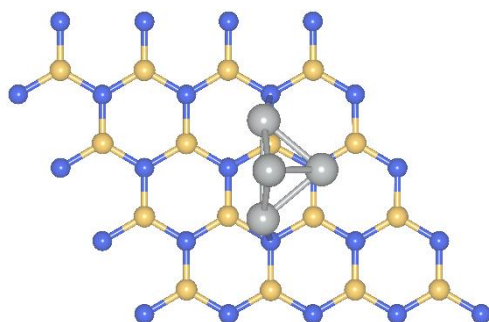


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XI**

$\Delta E = +0.468 \text{ eV}$

$(45.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

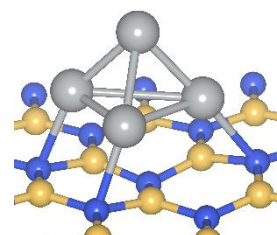
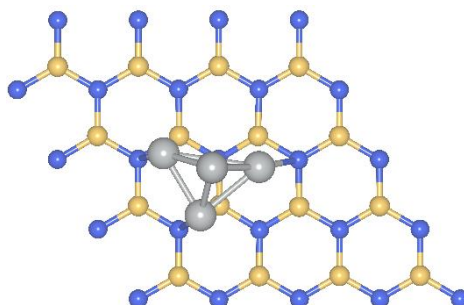


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XII**

$\Delta E = +0.510 \text{ eV}$

$(49.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

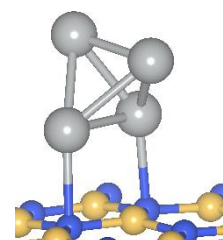
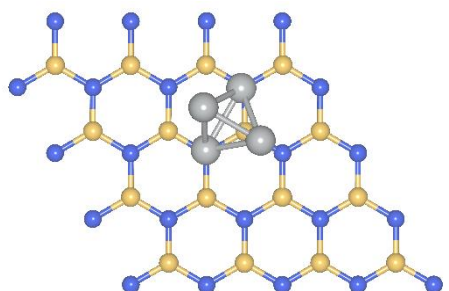


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XIII**

$\Delta E = +0.661 \text{ eV}$

$(63.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

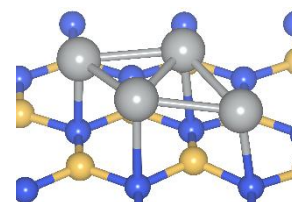
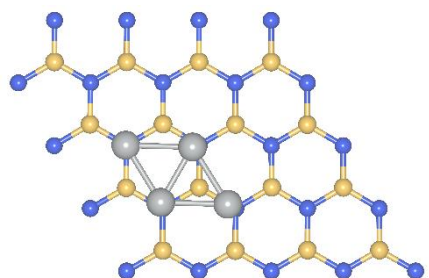


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XIV**

$\Delta E = +1.263 \text{ eV}$

$(121.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$



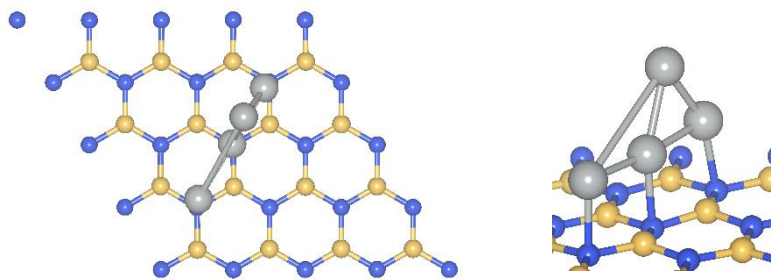


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XV**

$\Delta E = +1.284 \text{ eV}$

$(123.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

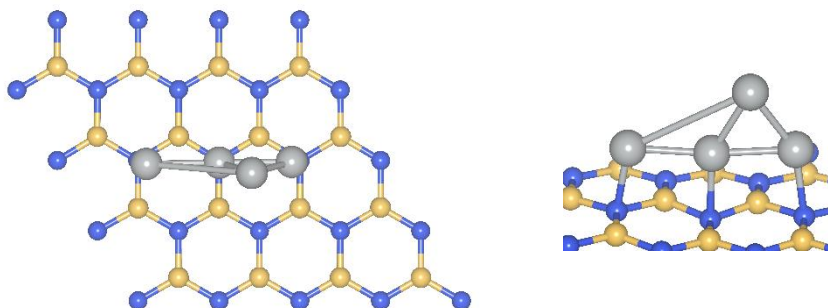


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XVI**

$\Delta E = +1.344 \text{ eV}$

$(129.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

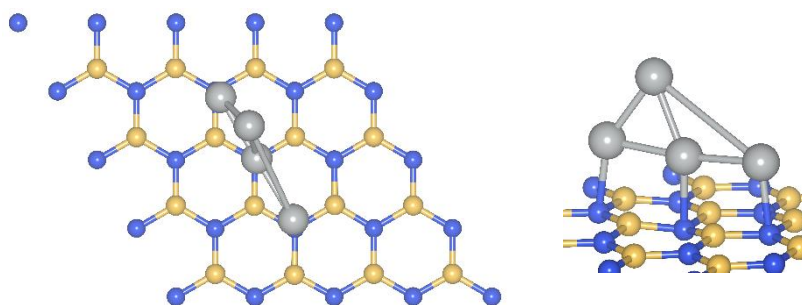


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XVII**

$\Delta E = +1.530 \text{ eV}$

$(147.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

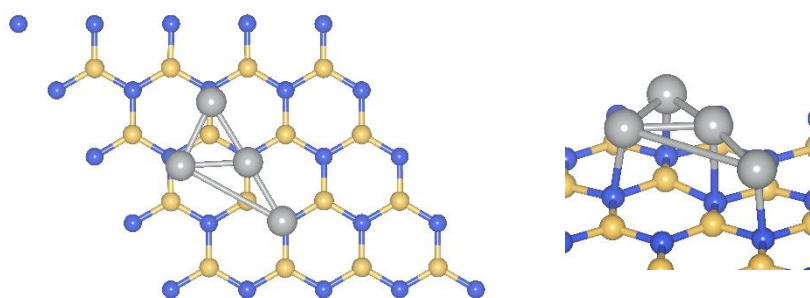


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XVIII**

$\Delta E = +1.870 \text{ eV}$

$(180.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$



## ANEXO II

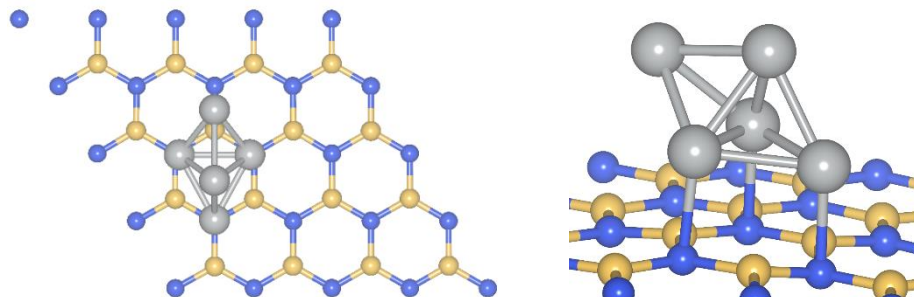
Este anexo incluye las imágenes detalladas para todas las estructuras de  $\text{Ni}_5(\text{BN})$ . Se indica asimismo la energía relativa respecto al mínimo global (en eV y  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), el momento magnético del sistema (en magnetones de Bohr).

### $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-I}$

$$\Delta E = +0.0 \text{ eV}$$

$$(0.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\mu = 4.0 \mu_B$$

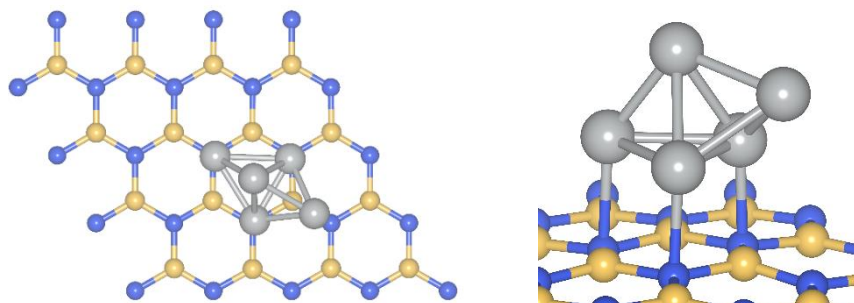


### $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-II}$

$$\Delta E = +0.021 \text{ eV}$$

$$(2.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\mu = 4.0 \mu_B$$

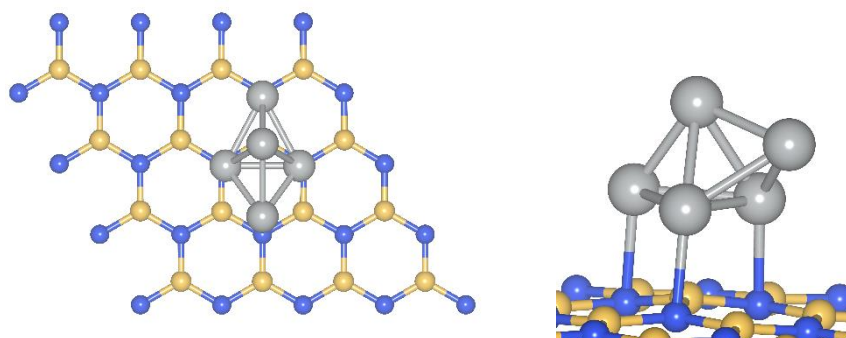


### $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-III}$

$$\Delta E = +0.074 \text{ eV}$$

$$(7.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

$$\mu = 4.0 \mu_B$$

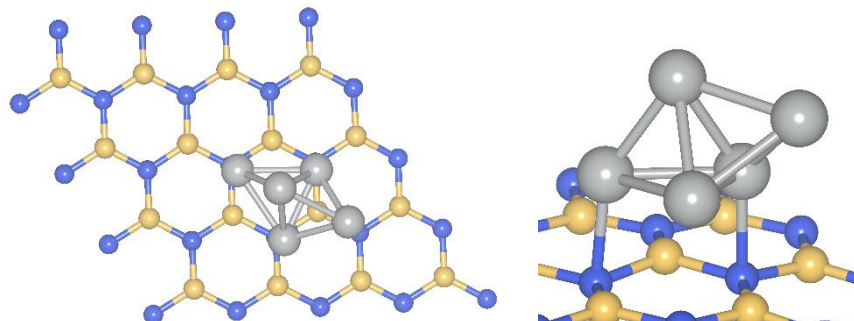


### $\text{Ni}_5(\text{BN})\text{-IV}$

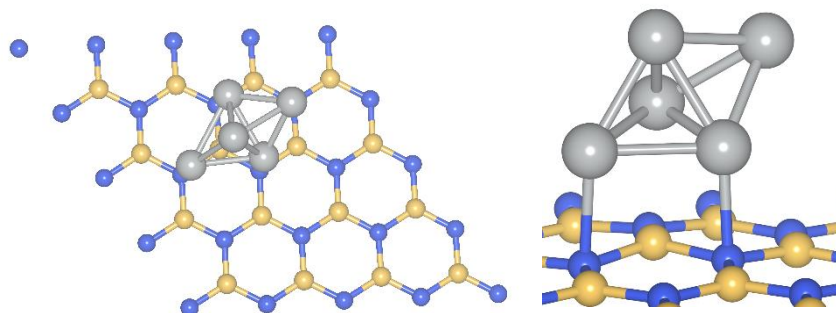
$$\Delta E = +0.159 \text{ eV}$$

$$(15.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$$

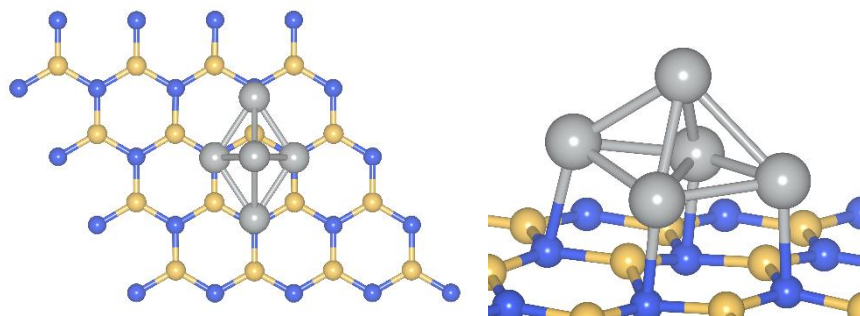
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



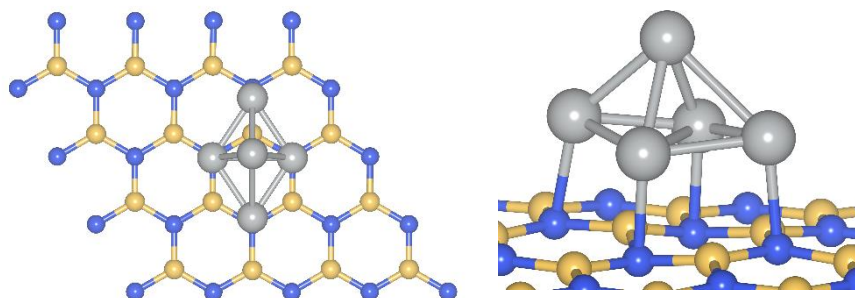
**Ni<sub>5</sub>(BN)-V**  
 $\Delta E = +0.224 \text{ eV}$   
(21.6 kJ·mol<sup>-1</sup>)  
 $\mu = 4.0 \mu_B$



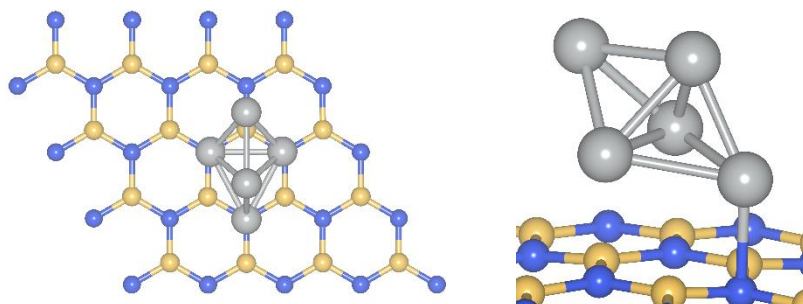
**Ni<sub>5</sub>(BN)-VI**  
 $\Delta E = +0.270 \text{ eV}$   
(26.1 kJ·mol<sup>-1</sup>)  
 $\mu = 2.0 \mu_B$



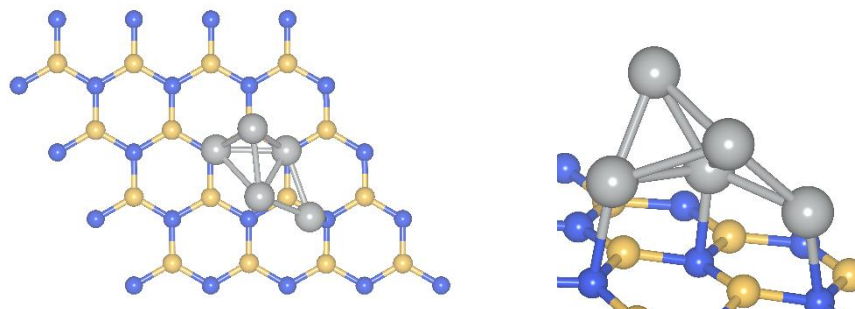
**Ni<sub>5</sub>(BN)-VII**  
 $\Delta E = +0.284 \text{ eV}$   
(27.4 kJ·mol<sup>-1</sup>)  
 $\mu = 2.0 \mu_B$



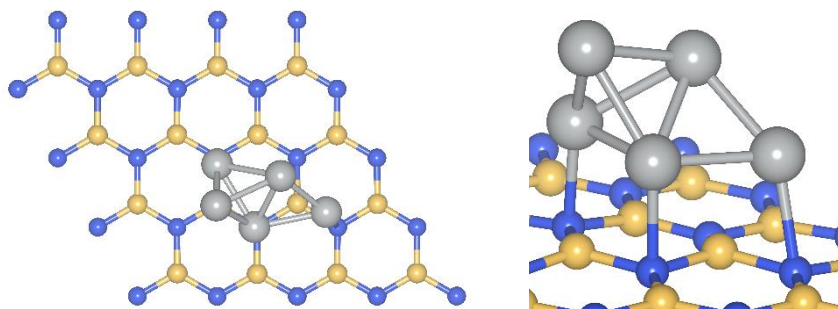
**Ni<sub>5</sub>(BN)-VIII**  
 $\Delta E = +0.342 \text{ eV}$   
(33.0 kJ·mol<sup>-1</sup>)  
 $\mu = 4.0 \mu_B$



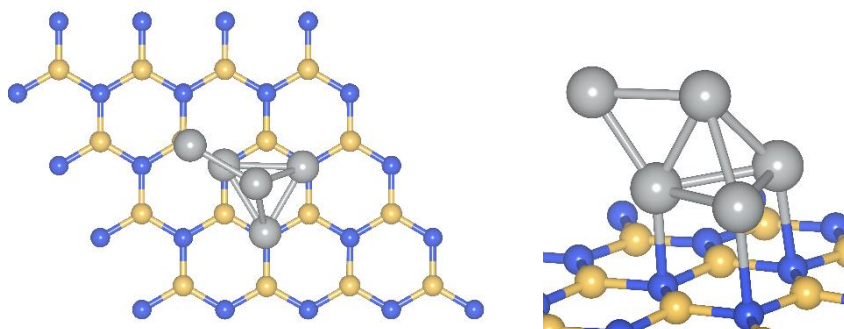
**Ni<sub>5</sub>(BN)-IX**  
 $\Delta E = +0.366 \text{ eV}$   
(35.3 kJ·mol<sup>-1</sup>)  
 $\mu = 4.0 \mu_B$



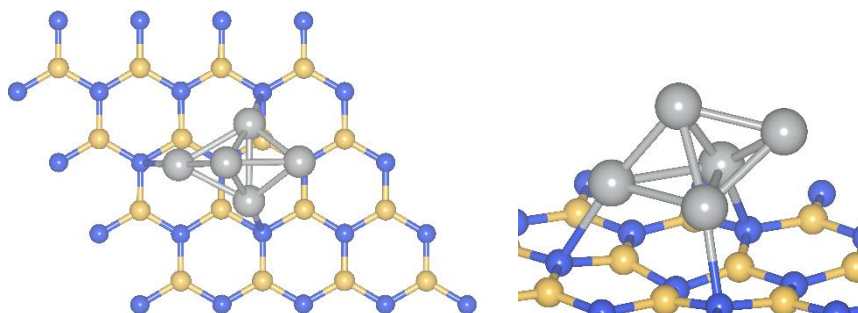
**Ni<sub>5</sub>(BN)-X**  
 $\Delta E = +0.377 \text{ eV}$   
(36.4 kJ·mol<sup>-1</sup>)  
 $\mu = 4.0 \mu_B$



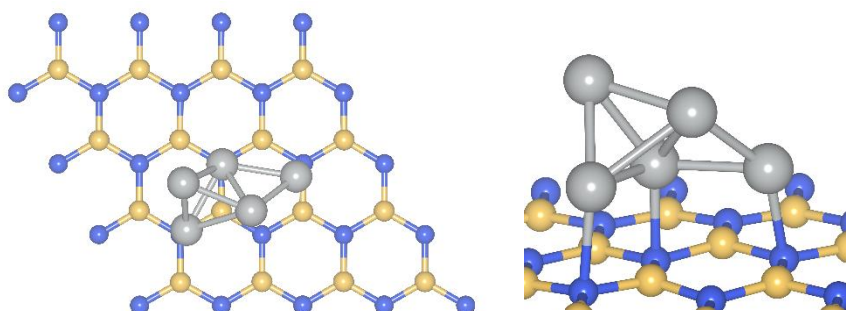
**Ni<sub>5</sub>(BN)-XI**  
 $\Delta E = +0.386 \text{ eV}$   
(37.3 kJ·mol<sup>-1</sup>)  
 $\mu = 4.0 \mu_B$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XII**  
 $\Delta E = +0.394 \text{ eV}$   
(38.0 kJ·mol<sup>-1</sup>)  
 $\mu = 4.0 \mu_B$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XIII**  
 $\Delta E = +0.406 \text{ eV}$   
(39.2 kJ·mol<sup>-1</sup>)  
 $\mu = 4.0 \mu_B$

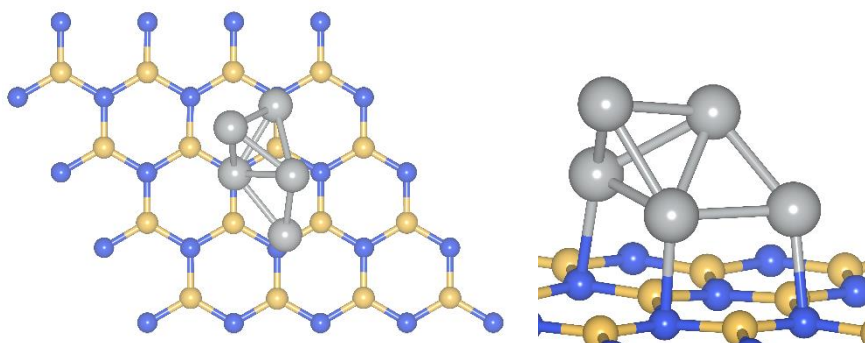




**Ni<sub>5</sub>(BN)-XIV**

$\Delta E = +0.407$  eV  
(39.2 kJ·mol<sup>-1</sup>)

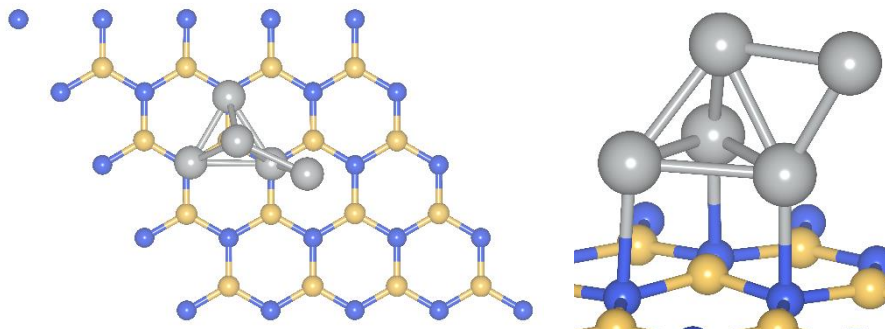
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XV**

$\Delta E = +0.460$  eV  
(44.4 kJ·mol<sup>-1</sup>)

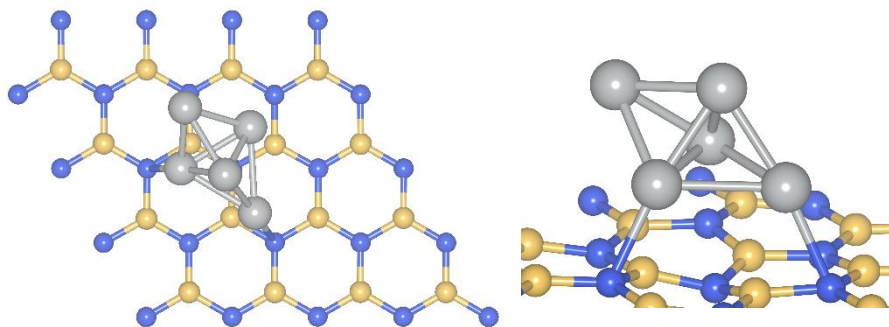
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XVI**

$\Delta E = +0.468$  eV  
(45.2 kJ·mol<sup>-1</sup>)

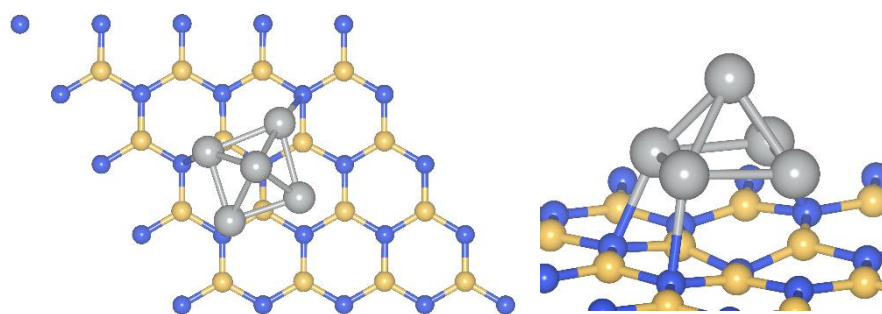
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XVII**

$\Delta E = +0.501$  eV  
(48.3 kJ·mol<sup>-1</sup>)

$$\mu = 2.0 \mu_B$$

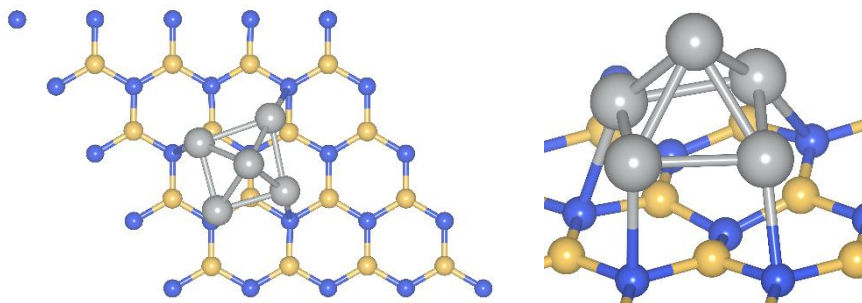


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XVIII**

$\Delta E = +0.510 \text{ eV}$

$(49.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

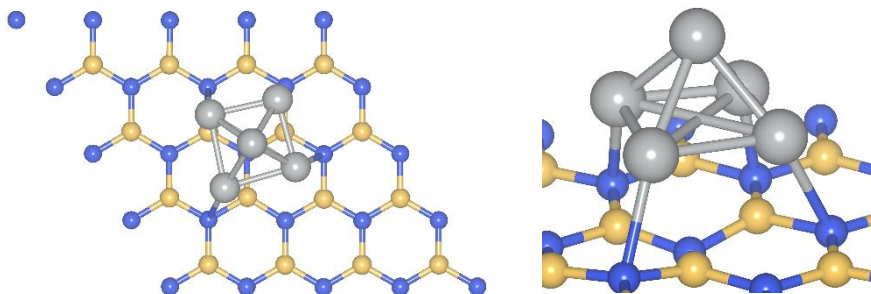


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XIX**

$\Delta E = +0.517 \text{ eV}$

$(49.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 2.0 \mu_B$

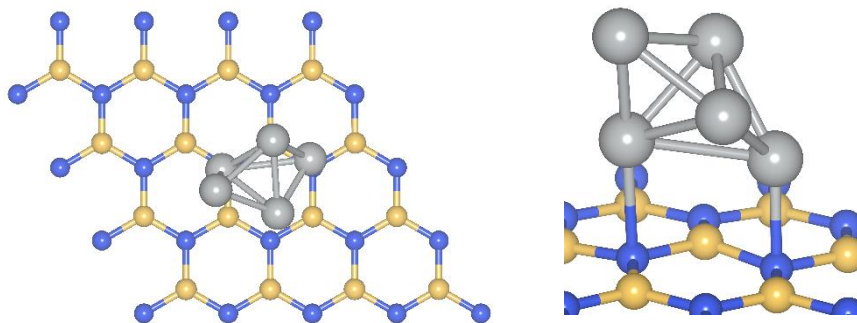


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XX**

$\Delta E = +0.531 \text{ eV}$

$(51.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

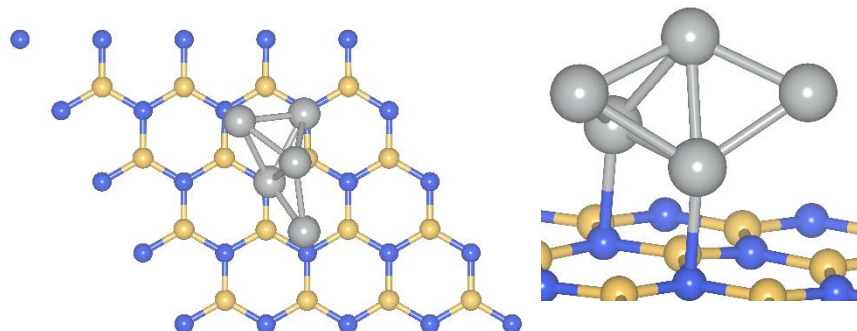


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXI**

$\Delta E = +0.544 \text{ eV}$

$(52.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

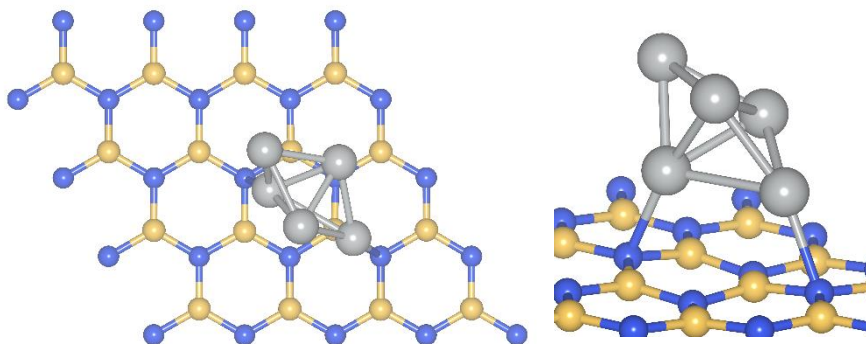


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXII**

$\Delta E = +0.549 \text{ eV}$

$(53.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

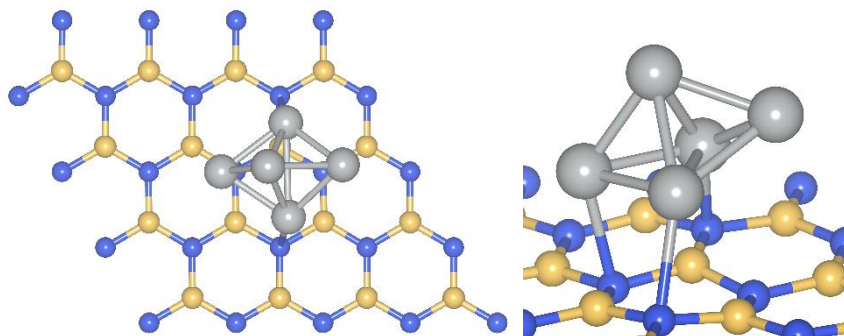


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXIII**

$\Delta E = +0.557 \text{ eV}$

$(53.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

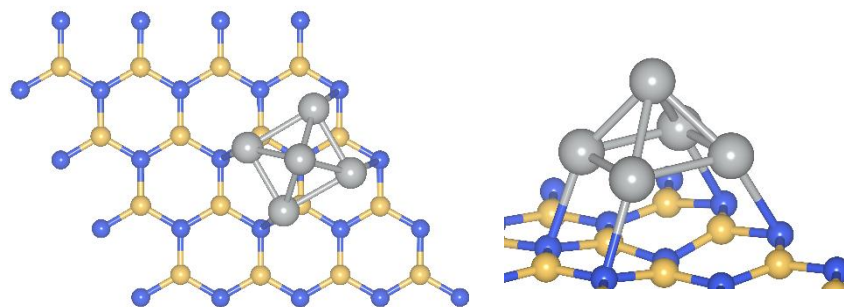


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXIV**

$\Delta E = +0.569 \text{ eV}$

$(54.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

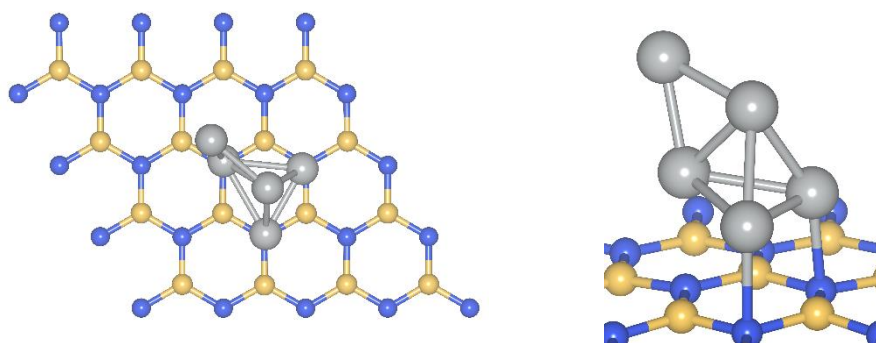


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXV**

$\Delta E = +0.581 \text{ eV}$

$(56.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

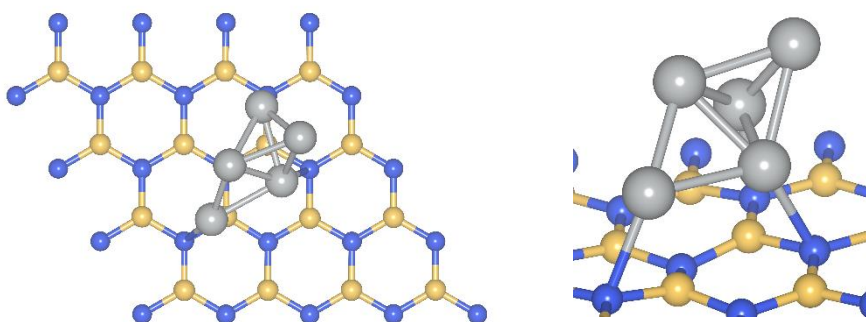


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXVI**

$\Delta E = +0.606 \text{ eV}$

$(58.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

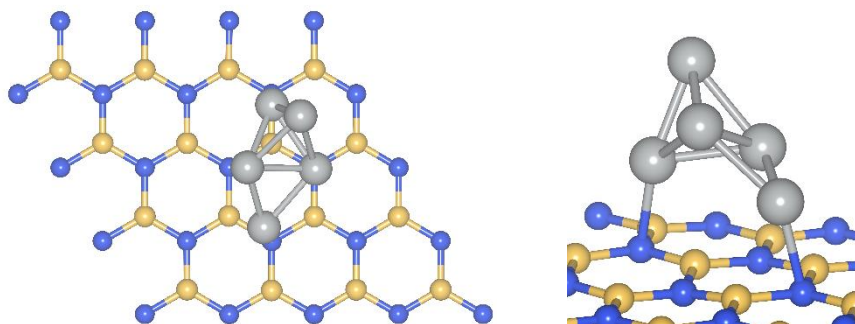
$\mu = 4.0 \mu_B$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXVII**

$\Delta E = +0.628$  eV  
(60.5 kJ·mol<sup>-1</sup>)

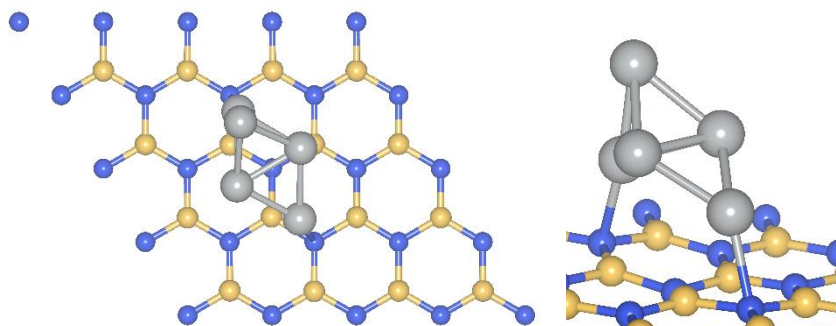
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXVIII**

$\Delta E = +0.640$  eV  
(61.8 kJ·mol<sup>-1</sup>)

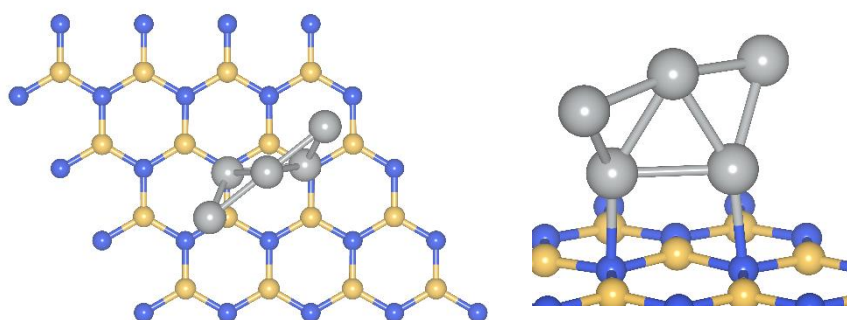
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXIX**

$\Delta E = +0.689$  eV  
(66.5 kJ·mol<sup>-1</sup>)

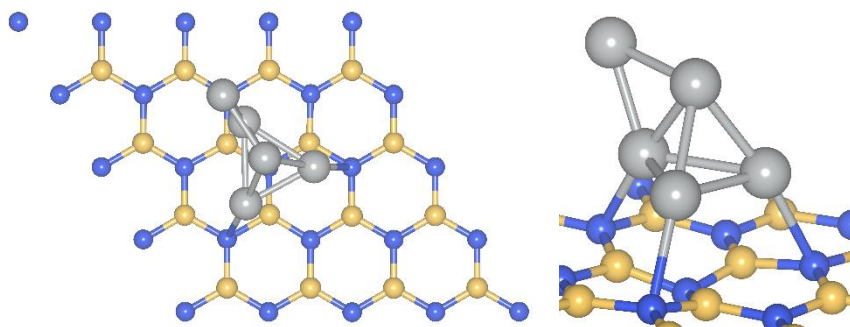
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXX**

$\Delta E = +0.715$  eV  
(69.0 kJ·mol<sup>-1</sup>)

$$\mu = 4.0 \mu_B$$

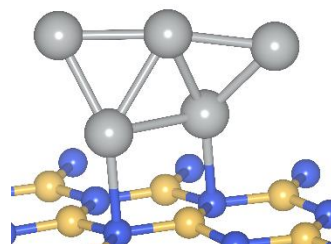
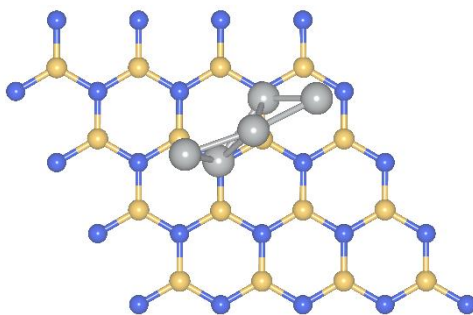




**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXI**

$\Delta E = +0.720$  eV  
(69.5 kJ·mol<sup>-1</sup>)

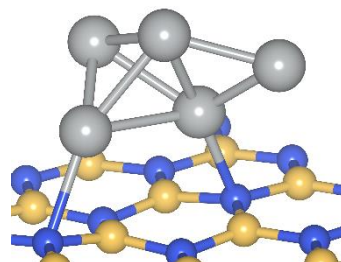
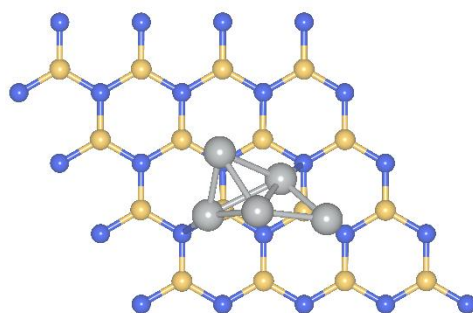
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXII**

$\Delta E = +0.728$  eV  
(70.3 kJ·mol<sup>-1</sup>)

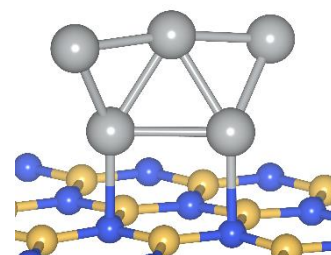
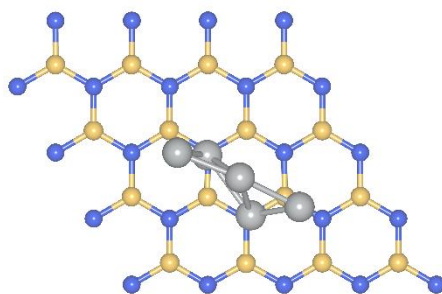
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXIII**

$\Delta E = +0.752$  eV  
(72.6 kJ·mol<sup>-1</sup>)

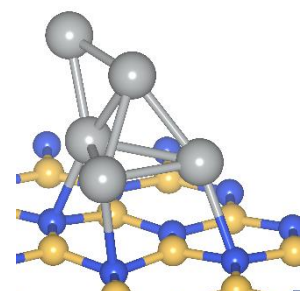
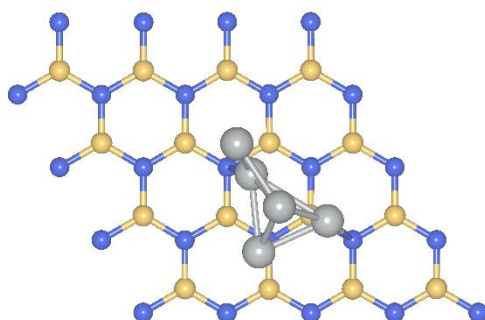
$$\mu = 4.0 \mu_B$$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXIV**

$\Delta E = +0.805$  eV  
(77.7 kJ·mol<sup>-1</sup>)

$$\mu = 4.0 \mu_B$$

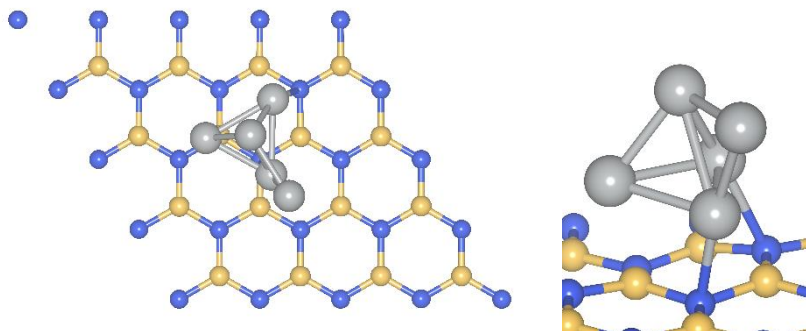


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXV**

$\Delta E = +0.841 \text{ eV}$

$(81.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

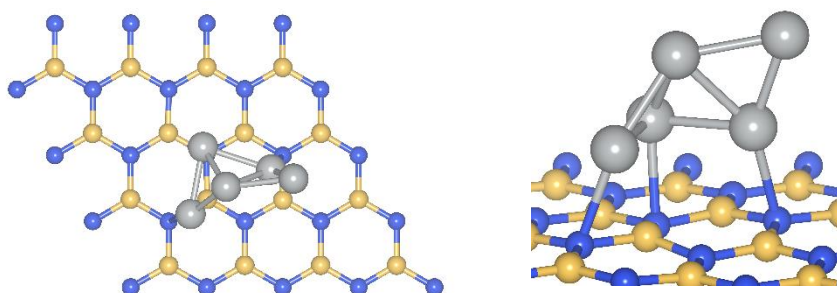


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXVI**

$\Delta E = +0.852 \text{ eV}$

$(82.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

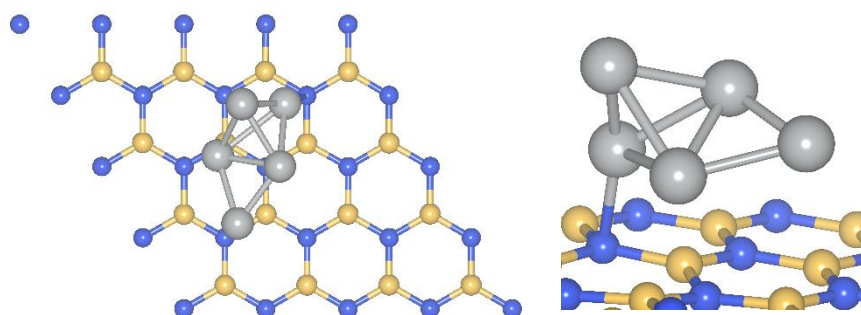


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXVII**

$\Delta E = +0.878 \text{ eV}$

$(84.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

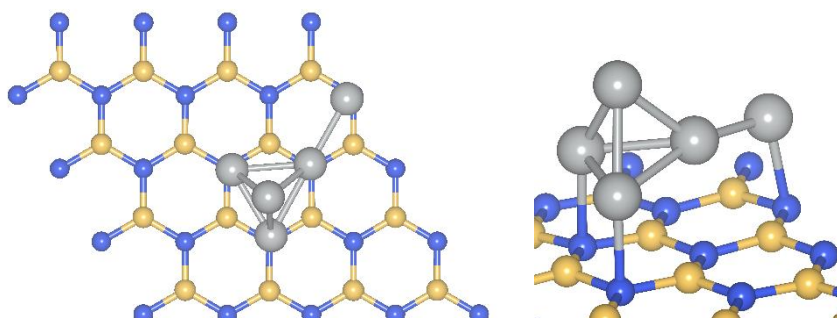


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXVIII**

$\Delta E = +0.900 \text{ eV}$

$(86.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

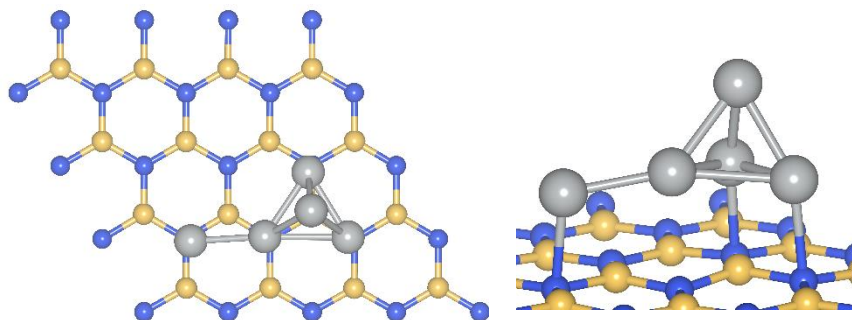


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XXXIX**

$\Delta E = +0.951 \text{ eV}$

$(91.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$

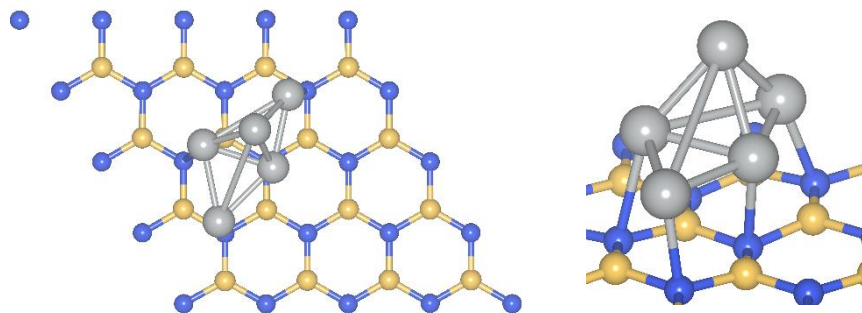


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XL**

$\Delta E = +0.959 \text{ eV}$

$(92.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 3.8 \mu_B$

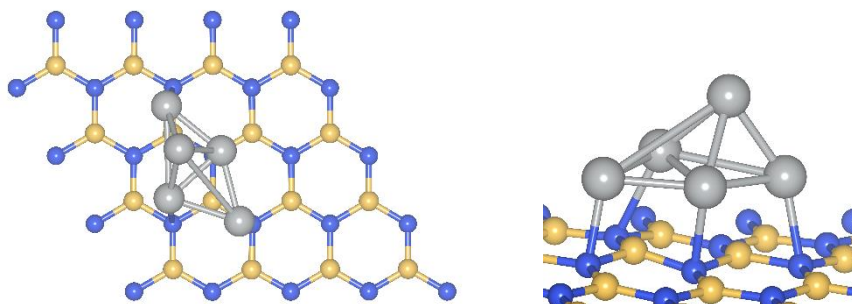


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XLI**

$\Delta E = +1.048 \text{ eV}$

$(101.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 3.2 \mu_B$

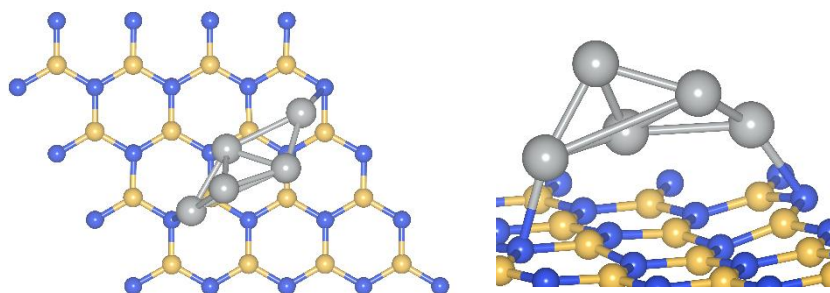


**Ni<sub>5</sub>(BN)-XLII**

$\Delta E = +1.119 \text{ eV}$

$(108.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.0 \mu_B$



**Ni<sub>5</sub>(BN)-XLIII**

$\Delta E = +2.513 \text{ eV}$

$(242.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$

$\mu = 4.6 \mu_B$

