



**Universidad** Zaragoza

# TRABAJO DE FIN DE GRADO

## **Estudio computacional de sub-nanoclusters de níquel**

*Computational study of nickel-based sub-  
nanoclusters*

Departamento de Química Física de la Universidad de Zaragoza

Jorge Gonzalo Alcega

Dirigido por Julen Munárriz Tabuenca

Ponente: 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 o las reacciones de reducción y evolución de oxígeno. Esto se debe a que, al estar formados por un reducido número de átomos (presentan un diámetro inferior a 1 nm) permiten maximizar el uso del metal considerado. Además, en la actualidad se tiende a favorecer el empleo de metales de transición no nobles, que resultan fácilmente accesibles en la naturaleza, y, por tanto, mucho más baratos que los metales nobles tradicionalmente empleados en catálisis. De entre este tipo de sistemas, se han seleccionado los sub-nanoclústeres de Ni, que depositados sobre una superficie basada en nitruro de boro hexagonal (h-BN), presentan propiedades catalíticas prometedoras en la reacción de reformado seco de metano.

Pese a su elevado interés catalítico, la modelización computacional de sistemas basados en sub-nanoclústeres suponen un reto para los métodos de cálculo actuales basados en DFT. Esto se debe a que son sistemas con un alto grado de fluxionalidad, es decir, poseen un gran número de geometrías (mínimos locales de energía) accesibles (que depende de la temperatura de trabajo), y la mayor actividad catalítica no corresponde necesariamente al mínimo absoluto (la estructura más estable), sino que puede corresponder a otras presentes en pequeñas proporciones. Esto se traduce en la necesidad de describir el sistema como un colectivo estadístico de distintas estructuras, en proporciones variables según la diferencia de energía entre ellas y la temperatura de trabajo. Así, para describir de forma adecuada el sistema, se requiere obtener energías relativas muy precisas, ya que los errores en la diferencia de energía implicarán una variación de la composición del sistema, y, por tanto, de las propiedades catalíticas.

En este contexto, en este Trabajo de Fin de Grado se han comparado los resultados proporcionados por diferentes métodos basados en DFT para sub-nanoclústeres de Ni<sub>4</sub>, tanto en fase gaseosa como depositados sobre h-BN. Los funcionales considerados son variados e incluyen la representación de tres grandes familias: GGA (de la cual se eligió el funcional PBE), meta-GGA (cuyo representante es el funcional SCAN) y funcionales híbridos (se consideraron PBE0 y HSE06). De este modo, el objetivo fundamental de este TFG es analizar las diferencias en las geometrías de los mínimos locales de energía y las diferencias de energía relativa entre ellos en función del método empleado, como paso previo al estudio explícito de las propiedades catalíticas del sistema.

Los resultados revelaron que, si bien las geometrías de las diferentes estructuras no presentan una gran dependencia del funcional empleado (aunque en algunos casos se observaron diferencias significativas), las energías relativas de las mismas (y, por tanto, la composición del colectivo estadístico de estructuras) presentan una dependencia crítica del funcional empleado. Esto pone de manifiesto la necesidad de seleccionar de forma muy cuidadosa el método de cálculo.

## Abstract

Metal sub-nanoclusters have great potential for use as catalysts in reactions of industrial interest, such as dry methane reforming or oxygen reduction and evolution reactions. This is because, as they are made up of a small number of atoms (with a diameter of less than 1 nm), they allow maximizing the use of the metal considered. In addition, there is currently a tendency to favor the use of non-noble transition metals, which are easily accessible in nature and, therefore, much cheaper than the noble metals traditionally used in catalysis. Among this type of system, Ni sub-nanoclusters have been selected, which, deposited on a surface based on hexagonal boron nitride (h-BN), present promising catalytic properties in the dry methane reforming reaction.

Despite their high catalytic interest, the computational modeling of systems based on sub-nanoclusters is a challenge for current calculation methods based on DFT. This is because they are systems with a high degree of fluxionality, that is, they have a large number of accessible geometries (local energy minima) (which depends on the working temperature), and the highest catalytic activity does not necessarily correspond to the absolute minimum (the most stable structure), but may correspond to others present in small proportions. This translates into the need to describe the system as a statistical collective of different structures, in variable proportions according to the energy difference between them and the working temperature. Thus, to adequately describe the system, it is necessary to obtain very precise relative energies, since errors in the energy difference will imply a variation in the composition of the system, and, therefore, in the catalytic properties.

In this context, in this Final Degree Project the results provided by different methods based on DFT for Ni<sub>4</sub> sub-nanoclusters, both in the gas phase and deposited on h-BN, have been compared. The functionals considered are varied and include the representation of three large families: GGA (from which the PBE functional was chosen), meta-GGA (whose representative is the SCAN functional) and hybrid functionals (PBE0 and HSE06 were considered). Thus, the fundamental objective of this TFG is to analyze the differences in the geometries of the local energy minima and the differences in relative energy between them depending on the method used, as a previous step to the explicit study of the catalytic properties of the system.

The results revealed that, although the geometries of the different structures do not present a great dependence on the functional used (although in some cases significant differences were observed), the relative energies of the same (and, therefore, the composition of the statistical collective of structures) present a critical dependence on the functional used. This highlights the need to select the calculation method very carefully.

## Abreviaturas utilizadas

DFT: Teoría del Funcional de la Densidad (*Density Functional Theory*)

$E_x$ : Energía de intercambio

$E_{xc}$ : Energía de intercambio-correlación

GGA: Aproximación de gradiente generalizado (*Generalized Gradient Approximation*)

h-BN: Nitruro de boro hexagonal

HF: Método de *Hartree-Fock*

HK: Teorema de *Hohenberg-Kohn*

HSE06: Funcional híbrido de *Heyd-Scuseria-Ernzerhof*

KS: Aproximación de *Kohn-Sham*

LDA: Aproximación de densidad local (*Local Density Approximation*)

PBE: Funcional de tipo GGA de *Perdew-Burke-Ernzerhof*

PBE0: Funcional híbrido que incluye la combinación lineal  $E_x^{\text{PBE}} + E_x^{\text{HF}}$  (3:1)

QTC: Química Teórica y Computacional

SCAN: Funcional meta-GGA *Strongly Constrained and Appropriately Normed*

SCF: Método de campo autoconsistente (*Self-Consistent Field*)

SEP: Superficie de energía potencial

VASP: Software de cálculo mecánico-cuántico *Vienna Ab initio Simulation Package*



# Índice de contenidos

1. Introducción	1
2. Metodología	5
3. Objetivos	12
4. Resultados y discusión	13
4.1. Clústeres de Ni <sub>4</sub> en fase gas	13
4.1.1. Geometría	14
4.1.2. Energías Relativas	14
4.1.3. Distribución de Boltzmann	15
4.2. Clústeres de Ni <sub>4</sub> soportado en h-BN	17
4.2.1. Geometría	17
4.2.2. Energías Relativas	21
4.2.3. Distribución de Boltzmann	22
5. Conclusiones	24
6. Referencias bibliográficas	25
ANEXO I – Estructuras	
ANEXO II – Energías relativas	



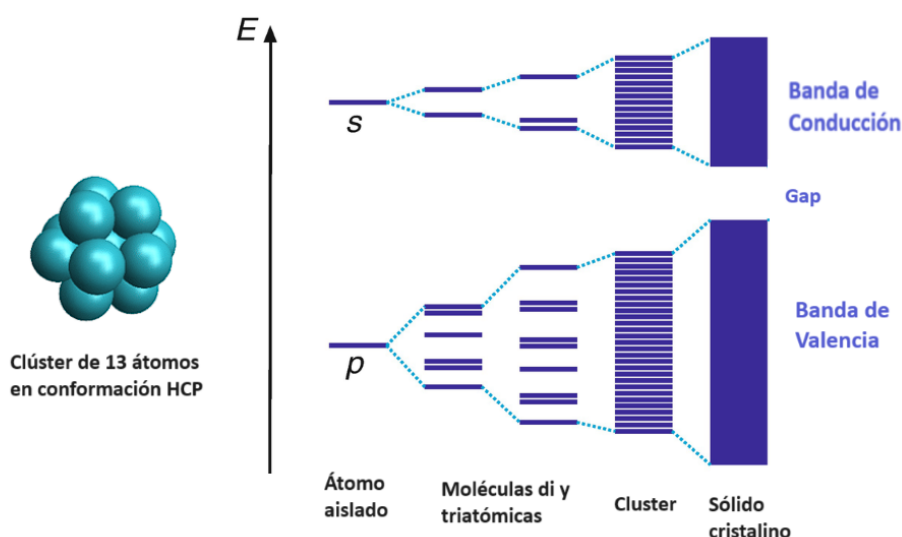
# 1. Introducción

La Química es la disciplina científica que estudia el comportamiento, la estructura, propiedades y transformaciones de la materia, tanto a nivel macroscópico como a nivel atómico y molecular. Históricamente, este estudio se ha basado en la realización de experimentos empíricos de los distintos compuestos químicos, y, en base a los datos obtenidos, el desarrollo de modelos para explicar las propiedades fisicoquímicas de los sistemas estudiados. En paralelo a esta vertiente “clásica”, en el último siglo se ha desarrollado otra rama fundamentada en la aplicación de las Matemáticas y la Física Teórica a la comprensión y estudio de los sistemas químicos conocida como Química Teórica (QT). La QT utiliza la mecánica cuántica, la mecánica estadística y/o la mecánica clásica para abordar los distintos problemas químicos, tales como dilucidar la estructura y propiedades de las moléculas (momento dipolar, constantes de acoplamiento en RMN, etc.) o entender los comportamientos termodinámicos y cinéticos que éstas presentan. Tal rama está íntimamente relacionada con la llamada Química Computacional (QC), que emplea algoritmos matemáticos para obtener resultados relevantes, sin desarrollar, necesariamente, nuevos modelos teóricos. A este respecto, cabe destacar que, pese a que el estudio teórico de los sistemas químicos mediante, por ejemplo, la resolución de la ecuación de onda de Schrödinger, no necesita *a priori* recurrir a la ayuda de programas informáticos, las ecuaciones resultantes son enormemente complicadas para ser resueltas “*a mano*”, necesitándose por tanto recurrir a la ayuda de éstos. De este modo, la Química Teórica y Computacional (QTC) suelen considerarse de forma conjunta, siendo este el tratamiento que se les dará en el presente Trabajo de Fin de Grado.<sup>1</sup> Así, dependiendo del nivel de precisión deseada y la naturaleza del sistema a estudiar se puede obtener información de sistemas con varios miles de átomos, como es el caso de los sistemas bioquímicos mediante el uso de métodos de dinámica molecular, o la descripción detallada de la estructura electrónica de sistemas con varios átomos metálicos mediante la resolución aproximada (pero precisa) de la ecuación de Schrödinger.

Aquí es donde entra en juego la convergencia de ambas disciplinas y el verdadero potencial de la QTC. Mediante el uso de la mecánica cuántica, se puede abordar el tratamiento del enlace químico de forma exacta para átomos hidrogenoides y de forma aproximada para moléculas con dos o más electrones. Sin embargo, gracias a las distintas aproximaciones (como HF y DFT) y su implementación computacional en diferentes paquetes de software (como Gaussian y VASP) es posible, entre muchas de sus aplicaciones, calcular energías de interacción e identificar estados de transición e intermedios de reacción en procesos complejos (tales como ciclos catalíticos) de muy difícil (en ocasiones imposible) acceso de manera experimental. Para realizar los cálculos derivados de la ecuación de Schrödinger, se requiere una gran capacidad computacional debido a la gran complejidad de las ecuaciones que hay que resolver, por lo que estos son realizados por un conjunto de ordenadores de alta capacidad, denominados clústeres de cálculo.<sup>2</sup>

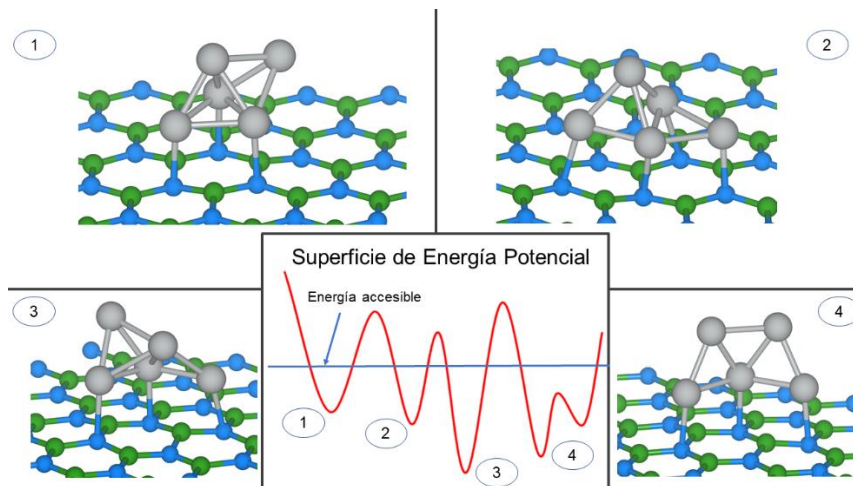
Una de las principales aplicaciones de la QTC es en el estudio de los sistemas que precisan de catalizadores para su óptimo funcionamiento o inclusive los propios catalizadores implicados. Como se ha mencionado anteriormente, de forma experimental hay algunas estructuras que no pueden aislarse y que pueden ser clave para dilucidar el mecanismo por el que transcurre la reacción, como pueden ser la interacción catalizador-sustrato o entre el catalizador y el soporte catalítico (en el caso de la catálisis soportada). Así, de forma teórica es posible determinar matemáticamente las barreras de activación de las diferentes reacciones que componen el mecanismo de reacción, de forma que se puede predecir la viabilidad de una reacción y, con ello, ser modificada para alterar las propiedades de los productos de reacción de forma económica. En el caso de los metales de transición es especialmente destacable el estudio teórico de la sustitución de metales pesados y muy caros (debido a su escasez) como el rodio y el platino por otros medioambientalmente más sostenibles como el níquel o el cobalto. Esto ha permitido, en algunos casos mantener, e incluso mejorar, las prestaciones catalíticas. Uno de estos casos es el de la obtención de hidrógeno vía reformado seco de gas natural.<sup>3</sup>

En este contexto, cabe destacar los sub-nanoclústeres metálicos, que son agrupaciones de unos pocos átomos (entre 4-10) con un diámetro menor que 1 nm. Esto los hace especialmente relevantes en catálisis heterogénea soportada –en la que los clústeres se depositan sobre una determinada superficie– ya que permiten maximizar el coste económico del empleo de los metales anteriormente mencionados. Así, en lugar de emplear un metal con fase sólida como catalizador, se emplean pequeñas agrupaciones de átomos, reduciendo así la cantidad de metal empleada. No obstante, los sub-nanoclústeres presentan una estructura electrónica peculiar e intermedia entre la de una molécula (basada en orbitales moleculares con energías discretas) y un sólido (que presenta bandas continuas de energía), tal como se ilustra en la Figura 1.



**Figura 1.** Representación esquemática de un nanoclúster y la comparativa en las propiedades electrónicas al pasar de un átomo a un sólido cristalino. Reproducido con permiso de la referencia 4.

Una característica definitoria de los sub-nanoclústeres es la facilidad que tienen para cambiar sus conformaciones, es decir, son sistemas altamente fluxionales: los átomos que los conforman son capaces de intercambiar posiciones adquiriendo así distintas geometrías moleculares, lo que hace que existan distintos mínimos locales (además del mínimo absoluto) accesibles en energía (ver Figura 2).

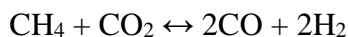


**Figura 2.** Distintas estructuras de un mismo sub-nanoclúster de Ni, intercambiables mediante procesos de fluición.

Este hecho es de vital importancia en catálisis debido a que, para una misma molécula, puede ocurrir que la estructura de menor energía (i.e. el mínimo absoluto) no sea aquella que tiene mayor actividad catalítica, sino que esta recaiga en algún mínimo local accesible.<sup>5</sup> Computacionalmente, esto requiere de modelar todos los posibles mínimos locales en energía que la molécula puede adquirir y determinar cuál es el más estable y en qué proporción se encuentra cada uno (ver Metodología), así como aquel con mayor actividad catalítica para un determinado proceso.

En este TFG se van a considerar sub-nanoclusters de cuatro átomos de níquel, primero en fase gas y después depositados sobre una superficie bidimensional (2D) de nitruro de boro hexagonal (h-BN). Esta superficie, análoga al grafeno, presenta excelentes propiedades: es un material con una resistencia térmica y química extremadamente alta, lo que lo convierte en un soporte excelente para catalizadores. Además, su estructura laminar y su increíble estabilidad térmica permiten una distribución uniforme de los clústeres sobre su superficie, lo que resulta en una mayor eficiencia en reacciones catalíticas. Cabe destacar también que los catalizadores basados en níquel resultan de gran relevancia en catálisis por dos motivos: por un lado, presenta una gran abundancia en la naturaleza, de modo que resulta barato de obtener y, por otro, posee una alta actividad química, que permite su uso en un amplio abanico de reacciones químicas, como el reformado seco de metano.<sup>6</sup> El principal problema de los catalizadores basados en clústeres de Ni (así como de otros metales de transición) es la posibilidad de desactivación de estos por deposición sobre partículas carbonáceas generadas como subproductos en determinadas reacciones (como el reformado de metano), proceso conocido como “*coking*”. Sin embargo, estudios recientes han concluido que dicho proceso solo es

relevante en tamaños de partícula de más de 2 nm, hecho que refuerza la premisa de utilizar procesos catalíticos vía sub-nanoclusters debido a sus pequeños tamaños (inferiores a 1 nm).<sup>7</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, obteniéndose resultados satisfactorios. Más en concreto, esta reacción permite utilizar dos gases de efecto invernadero (CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>) para obtener gas de síntesis (mezcla equimolecular de H<sub>2</sub>/CO) según la siguiente reacción:<sup>6</sup>



La mezcla resultante sirve como materia prima de muchas reacciones, como por ejemplo la síntesis de metanol o la obtención de hidrocarburos líquidos vía Fischer-Tropsch.

En lo referente al modelado computacional de los sistemas anteriormente descritos, hay que destacar que la elección del método de cálculo es de vital importancia, ya que este afectará previsiblemente a la energía relativa de las diferentes estructuras, lo que se traducirá en un diferente peso relativo (es decir en su presencia en diferente proporción) en el colectivo estadístico de estructuras accesibles en las condiciones de reacción. Esto dará lugar a diferentes velocidades de reacción, al estar los sistemas más activos presentes en diferentes proporciones. Por tanto, resulta importante realizar una comparativa de los resultados de energía relativa proporcionados por diferentes métodos de cálculo. Este análisis constituye el eje vertebrador del presente TFG, tal como se explica en la Sección 3 (Objetivos y Planteamiento).

## 2. Metodología

Según la mecánica cuántica, para obtener matemáticamente la estructura electrónica de un sistema químico, se debe resolver la ecuación de autovalores asociados al operador Hamiltoniano, es decir la ecuación de Schrödinger dependiente del tiempo. Sin embargo, el estudio de muchos sistemas químicos, como los considerados en este TFG, no requiere del estudio de la evolución temporal, al encontrarse estos en un estado estacionario (es decir, sus propiedades no dependen del tiempo). Así, la ecuación anterior se puede simplificar a la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ecuación 1), que es más sencilla (pese a presentar también una enorme complejidad).

$$\hat{H}\Psi(r_1, R_1, \dots, r_n, R_k) = E\Psi(r_1, R_1, \dots, r_n, R_k) \quad (1)$$

En ambas ecuaciones, las variables  $r_n$  y  $R_k$  corresponden a las posiciones de los electrones y los núcleos, respectivamente, mientras que la variable  $t$  representa el tiempo.  $\Psi$  es la función de onda, que contiene toda la información accesible del sistema,  $E$  es la energía total del sistema y  $\hat{H}$  es el operador Hamiltoniano, que se desglosa a continuación para un sistema de varios núcleos ( $\alpha, \beta$ , etc.) y electrones ( $i, j$ , etc.) sin acoplamiento spin-órbita.

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

El primer término de la ecuación corresponde a la energía cinética de núcleos y electrones, respectivamente. Los tres términos a continuación representan, respectivamente, las energías potenciales de interacción de núcleos, electrones y de interacción electrón-núcleo.

La ecuación de Schrödinger, sin embargo, presenta una complejidad extrema, y solo se puede resolver analíticamente para átomos hidrogenoides ( $\text{He}^+$ ,  $\text{Li}^{2+}$ ) y moléculas con un solo electrón (dentro de la aproximación de Born-Oppenheimer, que se explica a continuación) debido a los términos referentes a la energía potencial de interacción núcleo-núcleo, núcleo-electrón y electrón-electrón (o interelectrónica). Estos términos no son independientes entre sí y no se pueden separar las variables para resolver la ecuación diferencial. Es aquí donde se implementa la llamada aproximación de Bohr-Oppenheimer, que consiste en el desacoplamiento adiabático de los movimientos entre núcleos y electrones. Dado que los núcleos son más pesados que los electrones, se mueven con una velocidad mucho menor que estos, por lo que se puede reducir el problema al estudio del movimiento de los electrones en un campo potencial generado por los núcleos. Con esta aproximación se puede simplificar notablemente el problema, y resolver la ecuación de Schrödinger para la estructura electrónica y para una configuración nuclear dada.

Así se resuelve el problema del término de interacción núcleo-electrón y núcleo-núcleo, ya que se considera que los núcleos están fijos durante el movimiento electrónico,

pero no el de interacción interelectrónica puesto que los movimientos de los electrones del sistema siguen estando interrelacionados (es decir, se mueven a la vez). Para abordar este problema se han propuesto varias aproximaciones; de entre ellas, destaca el método HF o de campo autoconsistente SCF (*self-consistent field* en inglés) donde cada electrón se mueve en un campo promedio formado por el resto de los electrones. Este método presenta el inconveniente de no considerar la correlación electrónica (interacción electrón-electrón instantánea) en el cálculo, limitando así su precisión. A este respecto, cabe destacar que la correlación electrónica es de vital importancia en Química, lo que hace necesario incluirla para obtener resultados precisos. Uno los métodos más empleados para ello es DFT (*Density Functional Theory*), que es el que se utilizará en este TFG. Una de las mayores ventajas de DFT radica en su eficiencia computacional, ya que, en lugar de realizar una descripción del sistema basada en la función de onda, con  $3N$  variables (donde  $N$  es el número de electrones del sistema y 3 son las dimensiones espaciales), utiliza la densidad electrónica que depende solamente de las 3 coordenadas espaciales.<sup>1</sup>

Entender el funcionamiento de DFT requiere primero analizar los teoremas que lo componen y posteriormente su aplicación en la resolución de estructuras moleculares. Históricamente, DFT se desarrolló en base a los teoremas de Hohenberg-Kohn (HK), que se comentan a continuación. El primer teorema establece la existencia de una relación unívoca entre la densidad electrónica y la función de onda (ambas en el estado fundamental).

$$\rho(r) \rightarrow \psi(r_1, \dots, r_n) \quad (3)$$

$$\psi_0 = \psi_0[\rho(r)] \quad (4)$$

De la ecuación (3) se demuestra que la función de onda exacta del sistema en el estado fundamental es funcional de la densidad electrónica para dicho sistema (ecuación 4).<sup>\*</sup> Así pues, la energía exacta del sistema se expresa como suma de tres contribuciones.

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{en}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (5)$$

Donde  $T[\rho]$  representa la energía cinética del sistema y  $E_{en}[\rho]$  es la energía de interacción electrón-núcleo, ambas relativamente fáciles de calcular.  $E_{ee}[\rho]$  es la energía de interacción entre electrones y es aquí donde radica la dificultad de los cálculos, al no disponerse de un modo exacto para calcularla. En este sentido, el segundo teorema de HK enuncia que la densidad del estado fundamental ( $\rho_0$ ) minimiza la energía electrónica total del sistema, por lo que, conocido el funcional de la densidad, se puede calcular aproximadamente iterando cantidades aproximadas a  $\rho'$ . El cálculo entonces se mejora minimizando  $E[\rho']$  y con esto se calculan los observables deseados. Sin embargo, estos teoremas no explican la forma de obtener el funcional ni su relación con  $E_{ee}[\rho]$ .

---

<sup>\*</sup> Un funcional es una función que depende de otra función

La solución a este problema la dieron W. Kohn y L. J. Sham mediante las denominadas ecuaciones de Kohn-Sham (6) y (7) que expresan la energía como funcional de la densidad electrónica:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_{eff}(r)\rho(r) dr + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (6)$$

Donde  $E_H$  es la energía de Hartree/Coulomb,  $E_{xc}$  es la energía de intercambio-correlación y  $v_{eff}(r)$  es el potencial efectivo, que corresponde a la suma de los potenciales externos y el potencial de intercambio-correlación aplicados sobre el sistema.

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + v_{eff}(r) \right) \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (7)$$

En la ecuación (7),  $\varphi_i(r)$  representan los orbitales de Kohn-Sham, que son las funciones propias del operador Hamiltoniano asociado a esta ecuación de autovalores y  $\varepsilon_i$  la energía asociada a dichos orbitales. El procedimiento de aplicación es el siguiente: dado que se desconoce el término de intercambio-correlación, *i.e.* el funcional de densidad exacto del sistema, se parte de un funcional  $\rho(r)$  inicial y se calcula el potencial efectivo,  $v_{eff}(r)$ ; a continuación, se aplica la ecuación (8) y se minimiza la energía, encontrando una  $\rho'(r)$  nueva. Dicho procedimiento se repite de forma iterativa hasta alcanzar la convergencia. La densidad electrónica del sistema será entonces la dada por los orbitales de Kohn-Sham según la ecuación (8).<sup>10</sup>

$$\rho(r) = \sum_i^N |\varphi_{i(r)}|^2 \quad (8)$$

De cualquier modo, sigue siendo necesaria la expresión de  $E_{xc}$ , y es aquí donde entran en juego los denominados “*funcionales aproximados*”. A continuación, se van a enumerar los funcionales considerados en este TFG, clasificados según la familia a la que pertenecen (en función de cómo abordan matemáticamente el cálculo de  $E_{xc}$ ), por orden de complejidad creciente.

#### ❖ GGA (PBE)

GGA son las siglas de *Generalized Gradient Approximation*, este tipo de funcionales semilocales no solo toman la densidad electrónica como parámetro, sino que también emplean el gradiente de la densidad electrónica  $\nabla\rho(r)$ . Con esto se obtiene una descripción más precisa del sistema que cuando sólo se emplea la densidad electrónica (que correspondería a los métodos LDA: *Local Density Approximation*), ya que tiene en cuenta que la densidad electrónica del sistema no se distribuye espacialmente de forma homogénea. Esto se muestra en la ecuación (9).<sup>9</sup>

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (9)$$

El funcional GGA utilizado es PBE, que presenta una tradición extendida en la Química para los sistemas periódicos aquí tratados (ver después).<sup>9</sup>

### ❖ Meta-GGA (SCAN)

Como su nombre indica, son un tipo de funcional “*más allá*” de los GGA, esto es debido a que además de considerar el gradiente de densidad electrónica, también tienen en cuenta la densidad de energía cinética local del sistema,  $\tau(r)$ . Esto permite tratar los diferentes tipos de enlace químico de forma más precisa que los GGA, lo que es de vital importancia para el estudio de las interacciones débiles o enlaces de compuestos metálicos.<sup>11</sup>

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho, \tau] = \int_{te} f(\rho(r), \nabla\rho(r), \tau(r)) d^3r \quad (10)$$

$$\tau[\rho] = \frac{1}{2} \sum_i^{ocup} (\nabla\phi_i(r))^2 \quad (11)$$

El funcional meta-GGA elegido es el funcional SCAN<sup>12</sup>, que es especialmente adecuado para sistemas con interacciones débiles y constantes de red cristalina.

### ❖ Híbridos (PBE0 y HSE06)

Los funcionales híbridos son un tipo especial de funcionales formados por la contribución de un funcional GGA o meta-GGA y una parte de energía de intercambio exacta obtenida mediante HF.<sup>†</sup>

Para este estudio se ha seleccionado, por un lado, el funcional PBE, basado en su homólogo GGA, PBE: incluye la correlación electrónica obtenida mediante PBE y  $\frac{3}{4}$  la energía de intercambio de PBE, mientras que el cuarto de energía de intercambio restante lo aporta HF, tal como se muestra en la ecuación 12. Se ha elegido también el funcional híbrido HSE06<sup>14</sup>, que también se basa en la combinación entre PBE y HF, pero es más sofisticado, y presenta una precisión mejorada en sistemas metálicos, ya que trata de forma distinta las interacciones de corto (SR, *short range*) y largo alcance (LR, *large range*), tal como se muestra en la ecuación 13.

$$E_{xc}^{PBEO}[\rho] = \frac{1}{4}E_x^{HF} + \frac{3}{4}E_x^{PBE} + E_c^{PBE} \quad (12)$$

$$E_{xc}^{HSE06}[\rho] = \frac{1}{4}E_x^{HF_{SR}}(\mu) + \frac{3}{4}E_x^{PBESR}(\mu) + E_x^{PBELR}(\mu) + E_c^{PBE} \quad (13)$$

Hay que destacar que cada funcional posee una combinación diferente de parámetros, por lo que pueden resultar muy específicos para un tipo de problema concreto, lo que se traduce en un gran número de funcionales diferentes, muchos de ellos desarrollados para obtener magnitudes diferentes (parámetros termodinámicos, energías de reacción,

---

<sup>†</sup> Si bien la correlación electrónica en HF presenta un error relativamente alto, la energía de correlación sí que se calcula de forma exacta con HF.

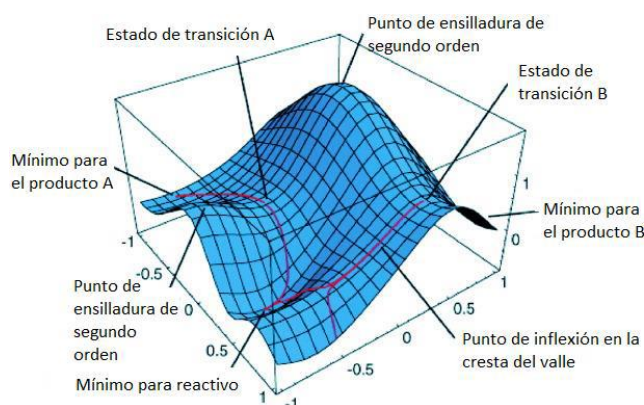
parámetros de celda en cristales, etc.), por lo que hay que ser muy cuidadoso a la hora de seleccionar el funcional. Por ello, en este TFG se plantea el uso de diferentes funcionales para el cálculo de clústeres de Ni<sub>4</sub>, con el objetivo de determinar si dan lugar a las mismas conclusiones.

Para finalizar el repaso del método de resolución de la ecuación de onda, hay que destacar que, para construir computacionalmente las funciones de onda, de modo que puedan usarse las ecuaciones de Kohn-Sham (6) y (7), además de la descripción de la densidad electrónica (ecuación (8)), deben emplearse unas funciones auxiliares ( $\chi_i$ ) llamadas funciones de base. Mediante una combinación lineal de estas, en base a unos coeficientes optimizados en el cálculo ( $c_i$ ) se llega a la función deseada, tal como se muestra en la ecuación 14 para un sistema de  $N$  electrones.

$$\rho(r) = 2 \sum_i^N |c_i \chi_i(r)|^2 \quad (14)$$

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 una expresión de la forma  $e^{-ikr}$ , siendo  $r$  la posición, y  $k$  una constante que depende de la periodicidad del sistema (y es diferente para cada una de las ondas que componen el conjunto de bases empleado) y del nivel de cálculo. Para este trabajo se seleccionó un valor máximo de 450 eV.

En este punto, es importante indicar que la aproximación de Bohr-Oppenheimer, anteriormente introducida, no solo se utiliza como una herramienta de cálculo, sino que sirve como marco teórico en Química para estudiar lo que se conoce como superficie de energía potencial (SEP) del sistema. Esta puede interpretarse como la función que determina la energía del sistema en función de la geometría que este adopte. Así, se pueden definir diferentes puntos en la SEP, que corresponden a diferentes tipos de estructuras desde el punto de vista químico. Por ejemplo, los mínimos locales, corresponden con geometrías moleculares estables (si bien pueden no ser necesariamente la más estable posible, que sería el mínimo absoluto), y los máximos locales (en una única dirección) serían estados de transición que conectan los mínimos locales entre sí por el camino de menor energía (ver Figura 3).



**Figura 3.** Ejemplo de una Superficie de Energía Potencial.

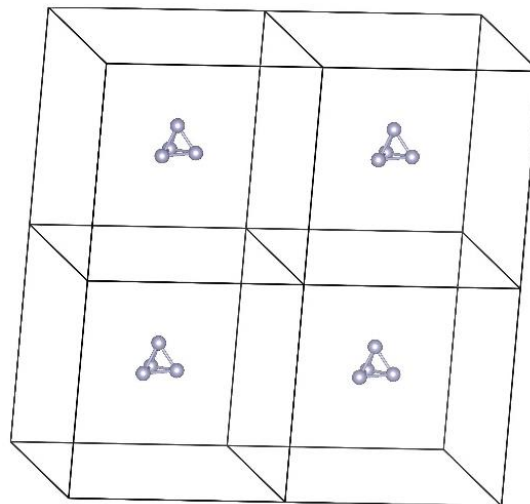
En este TFG se exploraron los posibles mínimos locales (y absolutos) de sub-nanoclústeres de Ni<sub>4</sub> en fase gas y depositados sobre h-BN. Los mínimos locales empleados como punto de partida se generaron en un TFG realizado durante el curso 2022-2023<sup>15</sup> empleando una técnica conocida como *optimización global*.<sup>16</sup> Esta se basa en generar, de forma aleatoria, una serie de estructuras iniciales, que posteriormente se optimizaron a los correspondientes mínimos (muchas de las estructuras iniciales convergen a la misma estructura final). En este punto, se destaca que, en el TFG anteriormente citado, sólo se consideró el funcional PBE, por lo que en este se completa con el resto de funcionales indicados previamente.

Una vez obtenidos los mínimos locales (y el absoluto), para calcular la proporción de cada uno a la temperatura de trabajo se utiliza la ecuación de distribución estadística de Boltzmann (ecuación 15).

$$P_i = \frac{(2S_i + 1)e^{-\Delta E_i/(k_B T)}}{\sum_j (2S_j + 1) \cdot e^{-\Delta E_j/(k_B T)}} \cdot 100 \quad (15)$$

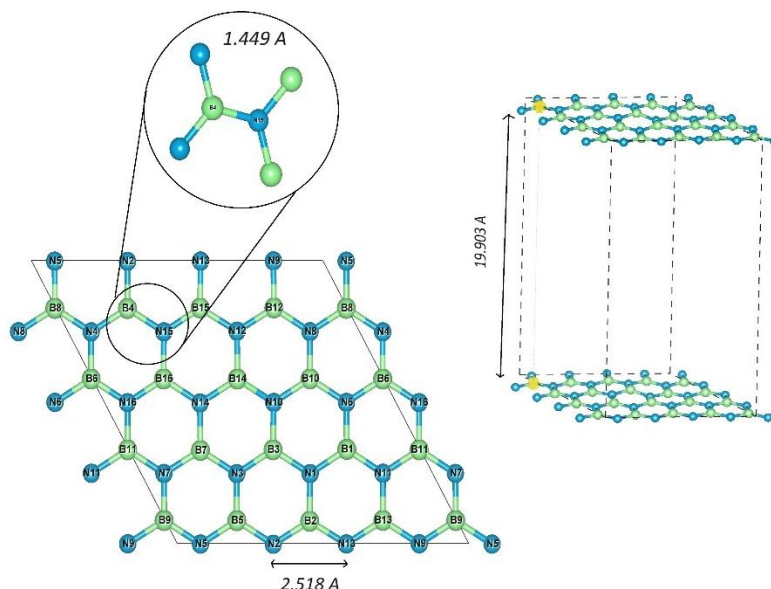
Donde  $P_i$  es la proporción del mínimo local  $i$  (%),  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $S_i$  corresponde al spin del mínimo  $i$ , y  $\Delta E_i$  corresponde a la energía relativa de dicho mínimo respecto al mínimo absoluto (valdrá cero para este y tomará valores positivos para los diferentes mínimos locales). Se observa que a menor  $\Delta E_i$  y mayor  $T$  habrá mayor proporción del clúster, dependiendo así mismo del spin.

Para poder considerar sistemas depositados en superficies, se recurrió a un modelo de cálculos periódicos (ver Figuras 4 y 5). Esto implica que los clústeres en fase gas también deban ser considerados como sistemas periódicos pese a ser moléculas discretas. Esto es posible considerando un sistema periódico de clústeres de Ni<sub>4</sub>, con celdas de gran tamaño, de forma que no haya interacción entre moléculas adyacentes. Para ello, se consideraron celdas 20 Å de lado (Figura 4). Igualmente, se considera un sistema periódico para los clústeres depositados sobre h-BN, tal como se muestra en la Figura 5.



**Figura 4.** Celdilla unidad de clúster de Ni<sub>4</sub> en fase gas. Se aprecian los límites de cada celda unidad y el espacio que separa a cada sub-nanoclúster del resto.

Se realiza el mismo tratamiento realizado en los clústeres en fase gas para los clústeres de Ni<sub>4</sub> depositados sobre una superficie de boruro de nitrógeno hexagonal. Para ello se toma un tamaño de celda 4x4 y 19 Å respecto a las capas superiores (eje z) de tal modo que se asegure que no existe interacción entre las celdas adyacentes (en las que se depositan los clústeres) tal y como se muestra en la Figura 5.



**Figura 5.** Estructura de la superficie y celda unidad de h-BN utilizada en los cálculos para los clústeres de Ni<sub>4</sub>. Se destacan las distancias N-N, B-N y entre celdas. En dicha representación los átomos de boro se muestran en verde y los de nitrógeno en azul.

Todos los cálculos presentados en este TFG se realizaron con el programa *Vienna Ab Initio Simulation Package* (VASP).<sup>17</sup> Los cálculos se realizaron en el supercomputador Cierzo, del Instituto Universitario de Investigación, Biocomputación y Física de Sistemas Complejos (BIFI), en un entorno de trabajo basado en Linux.

### 3. Objetivos

El objetivo principal de este TFG consiste en estudiar computacionalmente la Superficie de Energía Potencial de sub-nanoclústeres de níquel formados por cuatro centros metálicos tanto en fase gaseosa como soportados sobre una superficie de boruro de nitrógeno hexagonal mediante diferentes metodologías basadas en DFT; así como identificar las diferencias entre los distintos funcionales considerados. De este modo, se ha analizado qué efecto tienen los métodos elegidos en la energía relativa y la composición del sistema, como primer paso para el estudio detallado de las propiedades catalíticas de sub-nanoclústeres de Ni<sub>4</sub>. En este contexto se puede calcular de forma computacional la energía de las distintas conformaciones que puede adoptar una molécula mediante el estudio de las superficies de energía potencial (visto en Metodología) y con ello establecer los mínimos locales y absolutos para ver, según las condiciones del sistema (especialmente la temperatura de trabajo), qué conformación/es se presentan al realizar la reacción y cuáles no.

A continuación, se enumeran los objetivos específicos:

- Estudio de la SEP –análisis de mínimos locales y absolutos, diferencias de geometría entre ellos– y la distribución estadística de estructuras en función de la temperatura de clústeres de Ni<sub>4</sub> en fase gaseosa mediante los funcionales PBE, SCAN, PBE0 y HSE06.
- Estudio de la SEP y distribución estadística de estructuras en función de la temperatura, para clústeres de Ni<sub>4</sub> soportados sobre h-BN.
- Comparativa de las energías (y geometrías) relativas de los distintos mínimos según el funcional empleado, así como su efecto en la distribución estadística de los diferentes mínimos a distintas temperaturas.

De forma simultánea a los objetivos nombrados, a lo largo del TFG se desarrollarán objetivos de gran importancia formativa. Se ahondará en los conocimientos referentes al ámbito de la Química Física y más concretamente en el ámbito de la Química Teórica y Computacional. En relación con esto, se adquirirán habilidades en el manejo de software mecano-cuántico específico para realizar los cálculos computacionales requeridos para este TFG (VASP), así como de herramientas informáticas y sistemas operativos basados en Linux, siendo estos imprescindibles debido a su uso para enviar los respectivos cálculos al superordenador y posteriormente la obtención de ficheros de salida para su estudio.

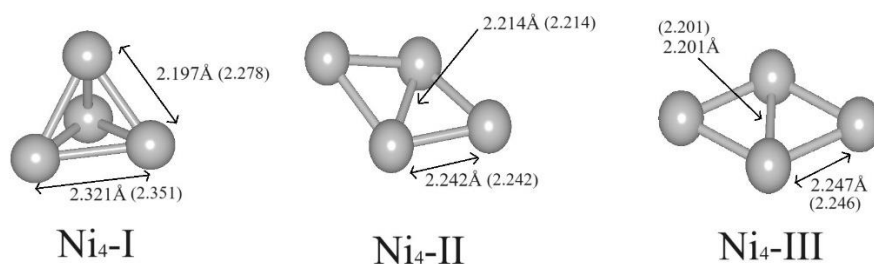
## 4. Resultados y discusión

A continuación, se presentarán y discutirán los resultados más relevantes de este TFG. En primer lugar, se analizarán los resultados de Ni<sub>4</sub> en fase gas y, posteriormente, los clústeres de Ni<sub>4</sub> depositados sobre una superficie de h-BN.

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

Antes de comenzar con la pertinente discusión, hay que explicar la notación empleada para nombrar las distintas estructuras obtenidas. De este modo, se indica la estequiometría del clúster (Ni<sub>4</sub> en este caso) seguida de un número romano. Dicho número corresponde al orden de energía obtenido en la primera optimización llevada a cabo con PBE. Así, Ni<sub>4</sub>-I se trata del mínimo absoluto con PBE, Ni<sub>4</sub>-II el siguiente mínimo local en energía, y así sucesivamente. Al realizarse cálculos con otros funcionales (PBE0, HSE06 y SCAN) se ha mantenido la nomenclatura anterior, pero los números romanos ya no se relacionan necesariamente con la energía relativa. En este punto, también hay que destacar que, al cambiar el funcional respecto a los primeros cálculos con PBE, se reoptimizó la geometría del sistema sólo para el caso del funcional SCAN; mientras que los cálculos con los funcionales híbridos se realizaron considerando la geometría optimizada con PBE. Esto se debe a que los cálculos con funcionales híbridos en sistemas periódicos que utilizan ondas planas como funciones de base son extremadamente costosos desde el punto de vista computacional. Por ejemplo, cada cálculo de energía de los clústeres en fase gas con funcionales híbridos tardó alrededor de 4 días consecutivos empleando 64 procesadores para el cálculo (siendo este valor de más de una semana para los cálculos sobre superficies). Así, si se optimizase la geometría molecular, habría que realizar una media de unos 20 cálculos de energía (los ciclos de optimización que se estima serían necesarios para alcanzar la geometría optimizada), lo que se traduciría en 80 días por estructura en fase gas (y más de 20 semanas para los cálculos en superficies); lo cual hace inviable el cálculo. Sin embargo, PBE0 y HSE06 se construyen sobre la base de PBE, y, en general dan lugar a geometrías similares (si bien la energía difiere notablemente), por lo que es una práctica común emplear las geometrías PBE y después realizar un cálculo de energía con los funcionales híbridos mencionados.

A continuación, se muestra la estructura de los 3 mínimos estudiados en fase gaseosa (Figura 6).



**Figura 6.** Estructura de los mínimos locales obtenidos para Ni<sub>4</sub> en fase gas para PBE. Entre paréntesis, las distancias obtenidas mediante SCAN.

A continuación, se realizará la comparativa entre las geometrías obtenidas para los mínimos en fase gas mediante PBE/PBE0/HSE06 y SCAN.

### 4.1.1. Geometría

La comparativa entre las geometrías optimizadas mediante SCAN y PBE revela algunas diferencias en las distancias interatómicas (Ni-Ni). En algunos casos, la variación es muy leve, mientras que en otros es algo más prominente. En la estructura Ni<sub>4</sub>-I, las distancias Ni-Ni en la base han pasado de 2,321 Å a 2,351 Å, un cambio leve de apenas 0,03 Å; sin embargo, la distancia Ni-Ni apical ha aumentado de 2,197 Å a 2,278 Å (0,081 Å), un cambio algo más sustancial. Las estructuras de Ni<sub>4</sub>-II y Ni<sub>4</sub>-III no presentan cambios de distancias apreciables tal como se observa en la Figura 5, dando lugar a geometrías prácticamente idénticas.

De este modo, se aprecia que PBE y SCAN dan lugar a geometrías moleculares muy similares para los clústeres de Ni<sub>4</sub> en fase gas.

### 4.1.2. Energías Relativas

Las energías relativas al mínimo absoluto obtenidas empleando los distintos funcionales se muestran en la Tabla 1. Se hace notar que al mínimo absoluto para cada método se le asigna el valor de 0 (es decir, se toma como referencia), y la energía de los distintos mínimos locales se da en referencia a dicho valor. Por motivos históricos, las energías en Química y Física Computacional del estado sólido se suelen proporcionar en eV, por lo que se ha empleado dicha unidad. No obstante, dado que la unidad en el Sistema Internacional son los kJ·mol<sup>-1</sup>, en la Tabla 1 se proporcionan también las energías en dichas unidades.

**Tabla 1.** Energías relativas (en eV y KJ/mol) para los 3 mínimos y para cada funcional.

Estructura	Energía Relativa (eV)				Energía Relativa (kJ/mol)			
	PBE	PBE0	HSE06	SCAN	PBE	PBE0	HSE06	SCAN
Ni <sub>4</sub> -I	<b>0,000</b>	0,416	0,408	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	40,2	39,4	<b>0,00</b>
Ni <sub>4</sub> -II	0,130	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	0,955	12,6	<b>0,00</b>	<b>0,00</b>	92,2
Ni <sub>4</sub> -III	0,151	0,267	0,254	1,022	14,6	25,8	24,6	98,6

Tal como se observa en la Tabla 1, el mínimo absoluto es dependiente del método de cálculo, observándose dos tendencias diferentes. Por un lado, tanto PBE como SCAN predicen que el mínimo absoluto es Ni<sub>4</sub>-I, seguido de Ni<sub>4</sub>-II y de Ni<sub>4</sub>-III. Por el contrario, los funcionales híbridos, PBE0 y HSE06, predicen que el mínimo absoluto es Ni<sub>4</sub>-II, seguido de Ni<sub>4</sub>-III y de Ni<sub>4</sub>-I; es decir, el mínimo absoluto con PBE y SCAN pasa a ser el tercero por orden de energía cuando se emplean PBE0 y HSE06.

Si bien PBE (funcional de tipo GGA) y SCAN (meta-GGA) predicen el mismo mínimo absoluto (Ni<sub>4</sub>-I) y el orden de las siguientes estructuras es equivalente, la energía relativa de estas presenta importantes variaciones. Así, mientras que con PBE Ni<sub>4</sub>-II es sólo 0,130 eV (12,6 kJ·mol<sup>-1</sup>) menos estable que el mínimo absoluto, esta diferencia se

amplía a 0,955 eV (98,6 kJ·mol<sup>-1</sup>) en el caso de SCAN. Por el contrario, la diferencia energética entre Ni<sub>4</sub>-II y Ni<sub>4</sub>-III es bastante más similar en ambos casos (0,021 eV con PBE y 0,067 eV con SCAN), si bien sigue habiendo diferencias relativas notables.

En lo que respecta a los funcionales híbridos, ambos dan lugar a resultados muy similares. Más en particular, el mínimo absoluto es, en ambos casos, Ni<sub>4</sub>-II, y la diferencia en energía de este con el primer mínimo local de 0,267 eV para PBE0 y 0,254 eV para HSE06 (es decir, la diferencia entre ambas es de sólo 0,013 eV). Lo mismo sucede con siguiente estructura en estabilidad relativa, Ni<sub>4</sub>-I, que presenta una energía relativa de 0,416 eV cuando se calcula con PBE0 y de 0,408 eV cuando el cálculo se realiza con HSE06 (existiendo por tanto una diferencia entre ambas de sólo 0,008 eV). Estos resultados pueden interpretarse en términos de la similitud en la construcción matemática de HSE06 y PBE0: ambos toman la base de PBE, e incluyen un 25% de energía de intercambio de Hartree-Fock. HSE06 presenta mejoras para tener en cuenta de forma más precisa las interacciones de largo alcance, pero, al tratarse de un sistema molecular de sólo 4 átomos, estas interacciones apenas tienen relevancia, y, por ello, ambos métodos dan resultados muy similares.

Finalmente, es hay que destacar que los cuatro funcionales proporcionan el mismo estado de espín del sistema, prediciendo un momento magnético de 4,0  $\mu_B$  en todos los mínimos (Ni<sub>4</sub>-I, Ni<sub>4</sub>-II y Ni<sub>4</sub>-III).

### 4.1.3. Distribución Boltzmann

Como se ha indicado en la metodología, a una temperatura concreta de trabajo, un sistema real estará compuesto por un colectivo estadístico de estructuras en distinta proporción, que variará en función de la temperatura según la energía relativa de los distintos mínimos. Más en particular, a temperaturas bajas sólo serán accesibles los mínimos más bajos en energía, mientras que al aumentar la misma, irán apareciendo otras estructuras menos estables, en menoscabo del mínimo absoluto y los mínimos locales cercanos en energía.

De este modo, para analizar la variación de la composición del colectivo de estructuras en función de la temperatura y el funcional, se obtuvo la distribución de mínimos a 300, 500 y 700 K. Los resultados se muestran en la Tabla 2 –se han omitido los resultados de HS06 por ser prácticamente idénticos a los de PBE0, al ser las energías relativas proporcionadas por ambos métodos muy similares.

**Tabla 2.** Distribución de probabilidades de Boltzmann (en %) para los clústeres de Ni<sub>4</sub> en fase gas según el funcional empleado y la temperatura.

	T = 300 K			T = 500 K			T = 700 K		
	PBE	SCAN	PBE0	PBE	SCAN	PBE0	PBE	SCAN	PBE0
<b>Ni<sub>4</sub>-I</b>	99,1	100,0	0,0	92,7	100,0	0,0	83,5	100,0	0,1
<b>Ni<sub>4</sub>-II</b>	0,6	0,0	100,0	4,5	0,0	99,8	9,7	0,0	98,7
<b>Ni<sub>4</sub>-III</b>	0,3	0,0	0,0	2,8	0,0	0,2	6,8	0,0	1,2

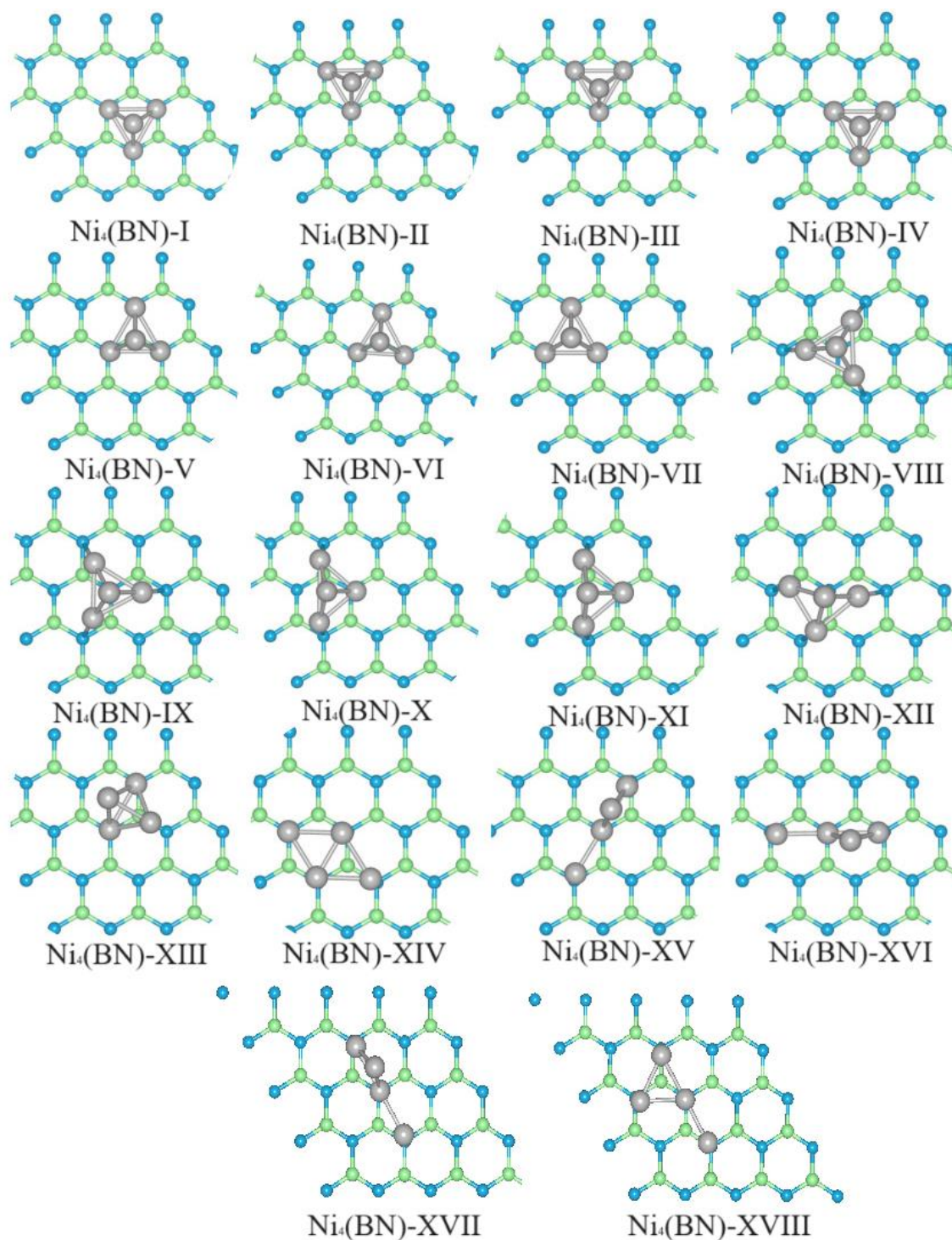
Como puede observarse, hay un claro predominio del mínimo absoluto, si bien al aumentar la temperatura se van poblando otras estructuras. Esto es especialmente relevante en el caso de PBE, en el que la menor diferencia energética entre el mínimo absoluto (Ni<sub>4</sub>-I) y los dos mínimos locales favorece la presencia significativa de estos últimos en el colectivo de estructuras. Así, por ejemplo, mientras que a 300 K hay un 99,1% de Ni<sub>4</sub>-I, esta proporción se reduce al 92,7% a 500 K y al 83,5% a 700 K, apareciendo en este caso cantidades muy significativas de Ni<sub>4</sub>-II (9,7%) y Ni<sub>4</sub>-III (6,8%). Por el contrario, en el caso de SCAN, la mayor diferencia energética entre Ni<sub>4</sub>-I (mínimo absoluto) y el resto de estructuras hace que este se mantenga en un 100% de presencia en el rango de temperaturas consideradas. Del mismo modo, el hecho de que con PBE0 (y HSE06) el mínimo absoluto sea Ni<sub>4</sub>-II y haya una diferencia energética importante con los otros dos mínimos, hace que este sea mayoritario en el rango estudiado.

Este hecho puede tener una gran relevancia en la catálisis ya que, como se ha introducido anteriormente, la mayor actividad catalítica puede corresponder a los mínimos locales de energía en lugar de a los mínimos absolutos. Así, el hecho de que haya un cambio de mínimo absoluto, y la presencia de mínimos locales (con potencial actividad catalítica) en proporciones variables según el método, afectará a las actividades catalíticas predichas computacionalmente.

## 4.2. Clústeres de Ni<sub>4</sub> soportados sobre h-BN

### 4.2.1. Geometría

En la Figura 7 se muestran los 18 mínimos de energía considerados, que fueron obtenidos mediante cálculos de optimización global con el funcional PBE.<sup>15</sup>



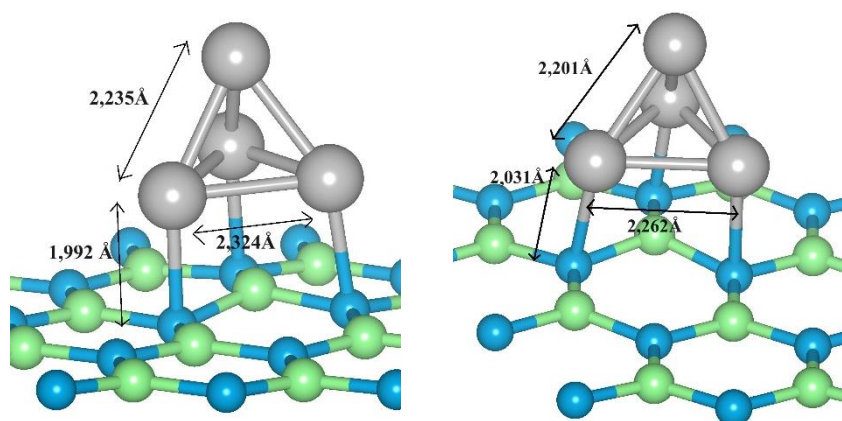
**Figura 7.** Vista superior de los 18 mínimos calculados con PBE. En esta representación los átomos de boro se muestran en verde y los de nitrógeno en azul.

La nomenclatura empleada es análoga a la considerada para los cálculos en fase gas, con la diferencia de que se añade el término “(BN)” para indicar que los sub-nano clústeres están depositados sobre la superficie de h-BN. Igualmente, el número romano que acompaña al nombre hace referencia al orden de energía relativo cuando los cálculos se realizan con PBE. Así, la estructura Ni<sub>4</sub>(BN)-I corresponde al mínimo global con PBE, Ni<sub>4</sub>(BN)-II al siguiente mínimo local en energía, y así sucesivamente.

El análisis de la Figura 7 revela que la presencia de la superficie provoca que exista un número mucho mayor de mínimos locales de energía que cuando los clústeres se encuentran en fase gas, pasando de 3 a 18. Esto se debe a la existencia de distintas formas de interacción con la superficie, que da lugar a una SEP más compleja. Por otro lado, cabe destacar que aparecen muchas estructuras que presentan una gran similitud estructural. Así, los mínimos Ni<sub>4</sub>(BN)-I a Ni<sub>4</sub>(BN)-IV presentan una estructura basada en un tetraedro (semejante a Ni<sub>4</sub>-I) que se encuentra interaccionando con la superficie en el centro de los anillos de B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>, estando enlazado a la misma mediante los átomos de nitrógeno (mostrados en azul en la Figura 7). La diferencia entre estas estructuras radica en la distancia de interacción con la superficie, y pequeñas variaciones en la distancia Ni-Ni y Ni-N (entre 2 y 2,15 Å según la estructura), tal como se muestra en Anexo I. Los mínimos Ni<sub>4</sub>(BN)-V a Ni<sub>4</sub>(BN)-VII presentan también una estructura basada en un tetraedro (que presenta pequeñas variaciones estructurales según el clúster), y se diferencian del grupo anterior en que interaccionan con la superficie de h-BN de forma diferente: en este caso los tres átomos de Ni de la base interaccionan con un átomo de N, quedando el Ni apical encima de un átomo de N (tal como se muestra en la Figura 7). Los mínimos Ni<sub>4</sub>(BN)-VIII a Ni<sub>4</sub>(BN)-XI corresponden a variaciones de esta estructura tetraédrica enlazada a la superficie por tres átomos de Ni (que interaccionan específicamente con los átomos de N de la superficie), en las que se aprecian distorsiones significativas de la estructura tetraédrica del clúster. El mínimo Ni<sub>4</sub>(BN)-XIV presenta una estructura significativamente diferente, y más próxima a Ni<sub>4</sub>-III (es decir, los átomos de Ni adoptan la forma de una bisagra plana), en la que los 4 átomos de Ni interaccionan con la superficie mediante 4 átomos de N diferentes. A este respecto, se hace notar que la presencia de la superficie hace que no se observe ningún clúster análogo a Ni<sub>4</sub>-II (forma de bisagra no plana), ya que la interacción con el h-BN favorece que el clúster adopte una forma plana para maximizar tal interacción. Finalmente, las estructuras Ni<sub>4</sub>(BN)-XV a Ni<sub>4</sub>(BN)-XVIII presentan una estructura basada en un triángulo de átomos de Ni unido al cuarto átomo por un único extremo (ver Figura 7). Esta estructura no presenta analogía en fase gas, y se considera debida al efecto de la superficie. Cabe destacar también que, en todos los casos, la interacción entre el clúster de Ni<sub>4</sub> y la superficie se efectúa mediante los átomos de N de la misma, lo que se asocia a la presencia de un par de electrones libre en estos.

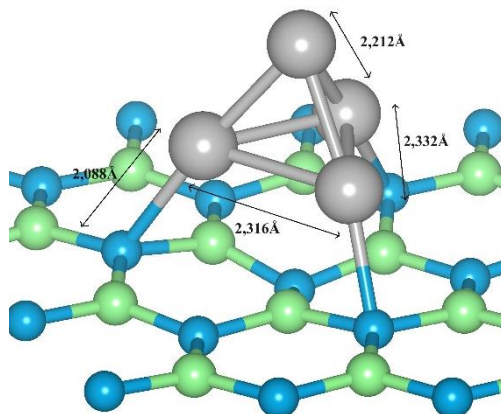
A continuación, se describirán detalladamente las diferencias de geometría más relevantes derivadas de la optimización con PBE o SCAN. En primera instancia, de forma análoga a lo que sucedía en los sistemas en fase gas, se observan algunos cambios en las

distancias interatómicas, siendo muy leves en algunos casos y más significativas en otros. En el caso de los mínimos Ni<sub>4</sub>(BN)-I a V, no se observan variaciones apreciables en las distancias Ni-Ni y Ni-N. Sin embargo, en Ni<sub>4</sub>(BN)-VI y Ni<sub>4</sub>(BN)-VII sí se observan significativas. Ambas se tratarán de forma conjunta mediante la Figura 8. Más en particular, se producen cambios notorios en todas las distancias y ángulos Ni-Ni-N: las distancias Ni-N se han reducido en todos los casos de 2,136 Å (PBE) a 1,992 y 2,031 Å (SCAN) respectivamente, lo que indica una mayor interacción con la superficie. Del mismo modo, las distancias Ni-Ni en la base se han reducido de 2,421 a 2,324 y 2,262 Å y las Ni-Ni apical pasan de ser todas iguales presentando un valor de 2,294 Å (PBE) a tomar valores de 2,235 Å y 2,201 Å (SCAN); todo ello resulta en un cambio de geometría de pseudo-tetraédrica a tetraédrica, estabilizando ambas estructuras con ello.



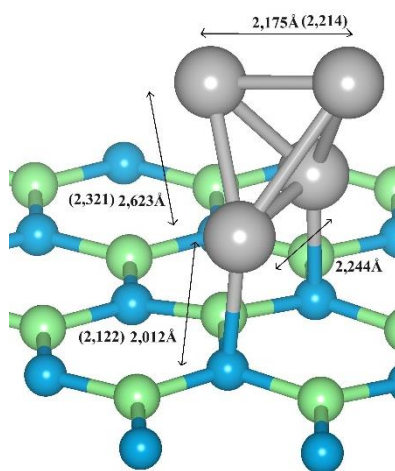
**Figura 8.** Vista frontal de a) Ni<sub>4</sub>(BN)-VI y b) Ni<sub>4</sub>(BN)-VII tras la optimización, con las distancias en Å para el funcional SCAN.

El siguiente sistema que presenta cambios es el mínimo Ni<sub>4</sub>(BN)-VIII, cuya geometría inicial es la de una pirámide trigonal como se muestra en la Figura 9. En este caso, ha ocurrido el proceso contrario a los dos mínimos anteriores; en lugar de igualarse las distintas distancias Ni-Ni para alcanzar una geometría más simétrica, estas se han distanciado. Así, en el caso del funcional SCAN el clúster adopta una geometría similar a un prisma trigonal, donde una distancia Ni-Ni se ha mantenido en 2,438 Å (valor obtenido con PBE), pero las otras dos han pasado de 2,433 Å y 2,454 Å (PBE) a 2,316 Å y 2,332 Å (SCAN), es decir, se han reducido alrededor de 0,1 Å. Igualmente, el Ni apical se ha alejando del eje C3 central de la molécula hacia uno de sus extremos.



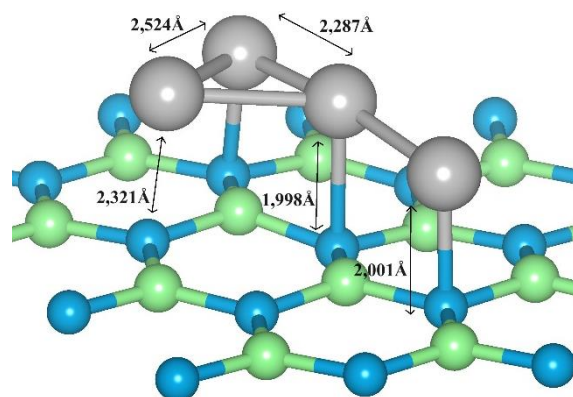
**Figura 9.** Vista frontal de Ni<sub>4</sub>(BN)-VIII tras la optimización, con las distancias en Å para el funcional SCAN.

Los mínimos Ni<sub>4</sub>(BN)-IX a Ni<sub>4</sub>(BN)-XII no presentan diferencias geométricas significativas. Por el contrario, la estructura Ni<sub>4</sub>(BN)-XIII sí presenta tales efectos (Figura 10). En este sentido, la estructura obtenida con PBE consiste en un pseudo-tetraedro similar a los mínimos Ni<sub>4</sub>(BN)-I a Ni<sub>4</sub>(BN)-VII, pero conectado a la superficie únicamente por dos enlaces Ni-N. Este patrón geométrico también se observa cuando se emplea el funcional SCAN, pero en este caso el tetraedro está muy distorsionado, de modo que dos de los átomos de níquel elongan sus enlaces con el átomo de níquel “apical”, pasando de 2,321 y 2,370 Å (PBE) a 2,623 y 2,651 Å (SCAN), mientras que el otro átomo de níquel superior, mantiene una distancia similar a la obtenida con PBE (Å).



**Figura 10.** Vista frontal de Ni<sub>4</sub>(BN)-XIII tras la optimización, con las distancias en Å para el funcional SCAN y entre paréntesis comparando a PBE.

Las estructuras Ni<sub>4</sub>(BN)-XIV a Ni<sub>4</sub>(BN)-XVII no presentan diferencias geométricas significativas en función de si se optimizan con PBE o con SCAN. Por último, se produce un caso atípico en la optimización de Ni<sub>4</sub>(BN)-XVIII. Dicha anomalía resulta en la elongación del enlace entre un átomo de níquel respecto del resto de átomos unidos a la superficie a tal nivel que desestabiliza la estructura de forma notable (Figura 11). Como puede verse en la figura, todos los átomos de níquel están unidos a la superficie mediante enlaces Ni-N con distancias semejantes de entre 1,998 y 2,001 Å. En dicha figura se ha detallado la distancia que correspondería al enlace cuya distancia optimizada es de 2,321 Å, lo que indica un debilitamiento considerable del enlace Ni-N. Este hecho se observa en la tabla completa de Energías relativas disponible en ANEXO II; para el funcional SCAN, el mínimo XVIII tiene una energía relativa de 230 kJ/mol, mientras que el resto de mínimos no superan los 100 kJ/mol, lo que respalda el hecho comentado y tratarse de una estructura muy inestable.



**Figura 11.** Vista frontal de Ni<sub>4</sub>(BN)-XVIII tras la optimización, con las distancias en Å. para el funcional SCAN.

## 4.2.2. Energías Relativas

De forma análoga a como se realizó para los clústeres en fase gas, en la Tabla 3 se presentan los cálculos de energías relativas (en eV y KJ/mol) para cada funcional. En la tabla se incluyen únicamente las estructuras que presenten una proporción igual o superior al 1% para alguna de las tres temperaturas consideradas (ver apartado 4.2.3. Distribución de Boltzmann). Igualmente, se hace notar que, de los 18 mínimos locales encontrados, 13 presentan una energía relativa inferior a 1 eV (o 96.5 KJ/mol) –17 si se consideran los funcionales híbridos PBE0 y HSE06– tal como se indica en el Anexo I.

**Tabla 3.** Energías relativas según el funcional (en eV y KJ/mol).

Estructura	Energía Relativa (eV)				Energía Relativa (KJ/mol)			
	PBE	PBE0	HSE06	SCAN	PBE	PBE0	HSE06	SCAN
Ni <sub>4</sub> (BN)-I	<b>0,000</b>	0,198	0,188	0,075	<b>0,0</b>	19,1	18,2	7,3
Ni <sub>4</sub> (BN)-II	0,050	0,162	0,153	0,062	4,9	15,7	14,8	6,0
Ni <sub>4</sub> (BN)-III	0,097	0,118	0,108	<b>0,000</b>	9,4	11,4	10,5	<b>0,0</b>
Ni <sub>4</sub> (BN)-IV	0,149	0,177	0,170	0,025	14,4	17,1	16,4	2,5
Ni <sub>4</sub> (BN)-V	0,170	0,023	0,022	0,216	16,4	2,2	2,1	20,8
Ni <sub>4</sub> (BN)-VI	0,206	0,007	0,007	0,261	19,9	0,7	0,7	25,2
Ni <sub>4</sub> (BN)-VII	0,250	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	0,240	24,1	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	23,2
Ni <sub>4</sub> (BN)-XIII	0,661	0,227	0,223	0,290	63,8	21,9	21,5	28,0

El análisis de la Tabla 3 revela que PBE, SCAN y los funcionales híbridos (PBE0 y HSE06) predicen tres mínimos absolutos diferentes. Este hecho supone una diferencia significativamente respecto a los resultados obtenidos para los clústeres en fase gas, en los que PBE y SCAN predicen el mismo mínimo absoluto. En este caso, mientras que el mínimo absoluto obtenido con PBE es Ni<sub>4</sub>(BN)-I, el mínimo absoluto con SCAN es Ni<sub>4</sub>(BN)-III. No obstante, pese a ser algo diferentes desde el punto de vista estructural, ambos sistemas son muy similares (tal como se ha explicado en el apartado anterior), y están basadas en un clúster de Ni<sub>4</sub> tetraédrico que interactúa con la superficie de la

misma forma (se sitúa en el centro de un anillo de  $B_3N_3$  y los tres átomos de Ni de la base interaccionan con tres átomos de N, Figura 7). Igualmente, ambos funcionales predicen una diferencia de energía muy pequeña (menor que 0,1 eV) entre las estructuras  $Ni_4(BN)$ -I,  $Ni_4(BN)$ -II y  $Ni_4(BN)$ -III. Sin embargo, la diferencia entre el mínimo absoluto y  $Ni_4(BN)$ -IV es significativamente mayor con PBE (0,149 eV) que con SCAN (0,025 eV). Las estructuras  $Ni_4(BN)$ -V a  $Ni_4(BN)$ -VII presentan una estructura bastante similar (ver apartado anterior), y PBE y SCAN determinan unas energías relativas para las mismas relativamente próximas. El mínimo local  $Ni_4(BN)$ -XIII muestra diferencias más significativas entre ambos métodos, presentando una energía relativa de 0,661 eV con PBE y 0,290 eV con SCAN.

Al igual que sucedía con los clústeres en fase gas, los resultados proporcionados por los funcionales híbridos (PBE0 y HSE06) son prácticamente iguales, y las diferencias entre las energías relativas predichas por ambos son, en todos los casos, menores que 0,01 eV. Como se ha comentado para los sistemas en fase gas, este resultado se asocia a la gran similitud existente entre ambos métodos. Por otro lado, ambos funcionales predicen que el mínimo absoluto es  $Ni_4(BN)$ -VII. Este sistema presenta una estructura tetraédrica e interacciona con la superficie de forma diferente a los mínimos absolutos determinados con PBE ( $Ni_4(BN)$ -I) y SCAN ( $Ni_4(BN)$ -III), ya que, en este caso, el clúster de  $Ni_4$  interacciona con átomos de N pertenecientes a tres anillos de  $B_3N_3$  diferentes (Figura 7). En línea con este resultado, los funcionales híbridos estabilizan relativamente las estructuras  $Ni_4(BN)$ -V,  $Ni_4(BN)$ -VI y  $Ni_4(BN)$ -VII (que presentan el tipo de interacción con la superficie citado anteriormente), frente a  $Ni_4(BN)$ -I a  $Ni_4(BN)$ -IV, que eran más estables con PBE y SCAN. Finalmente, el mínimo local  $Ni_4(BN)$ -XIII, adquiere un valor de energía relativa de 0,227 eV con PBE (0,223 eV con HSE06), muy similar a la energía relativa predicha por SCAN (0,290 eV), pero muy diferente a la calculada con PBE (0,661 eV). Como se verá en la próxima sección (al analizar la distribución de Boltzmann), esta estabilización relativa de  $Ni_4(BN)$ -XIII con respecto a PBE se traduce en que dicha estructura sea relevante en las temperaturas consideradas para los funcionales PBE0, HSE06 y SCAN, pero no para PBE.

Por último, un dato a tener en consideración es el cambio del momento magnético del clúster de 4.0 a 2.0  $\mu_B$  al ser absorbido en la superficie de h-BN. Este efecto se observa en todos los clústeres y con todos los funcionales. La única excepción es la estructura  $Ni_4(BN)$ -XIII, que, cuando se calcula con SCAN presenta un momento magnético de 4,0  $\mu_B$ , mientras que el resto de funcionales predicen 2.0  $\mu_B$ .

### 4.2.3. Distribución de Boltzmann

A continuación (Tabla 4), se muestran las distribuciones de Boltzmann para los distintos funcionales, a las tres temperaturas de trabajo consideradas anteriormente (300, 500 y 700 K). Tal como se ha anticipado en el apartado anterior, en la tabla se muestran únicamente las estructuras que aparecen en el colectivo estadístico en una composición igual o superior al 1%. Se hace notar que, al igual que sucedía con los clústeres en fase gas, la distribución de estructuras predicha por PBE0 y HSE06 es muy similar (en la

mayoría de los casos indistinguible), por lo que, por simplicidad, se muestran únicamente los resultados de PBE0.

**Tabla 4.** Distribución de Boltzmann (en %) según el funcional para 300 K, 500 K y 700 K.

	T = 300 K			T = 500 K			T = 700 K		
	PBE	SCAN	PBE0	PBE	SCAN	PBE0	PBE	SCAN	PBE0
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-I</b>	85,4	3,6	0,0	67,7	8,8	0,4	54,6	12,0	1,3
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-II</b>	12,1	6,0	0,1	21,0	12,0	0,9	23,7	15,0	2,3
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-III</b>	2,0	65,8	0,5	7,1	50,5	2,5	10,9	42,0	4,9
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-IV</b>	0,3	24,6	0,0	2,1	27,9	0,6	4,6	27,4	1,8
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-V</b>	0,1	0,0	18,9	1,3	0,3	23,0	3,3	1,2	23,6
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-VI</b>	0,0	0,0	34,6	0,6	0,1	33,1	1,8	0,6	30,6
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-VII</b>	0,0	0,0	45,8	0,2	0,2	39,2	0,9	0,8	34,5
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-XIII</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,0	1,0

A simple vista, puede observarse que la variedad de estructuras a todas las temperaturas es muy superior a la que se observaba en fase gas, lo cual deriva parcialmente de la gran similitud entre muchos de los mínimos locales. En línea con la discusión en términos energéticos presentada anteriormente, PBE y SCAN favorecen las estructuras Ni<sub>4</sub>(BN)-I a Ni<sub>4</sub>(BN)-IV (si bien esta última es mucho más representativa en el caso de SCAN), mientras que los funcionales híbridos favorecen las estructuras Ni<sub>4</sub>(BN)-V a Ni<sub>4</sub>(BN)-VIII. Finalmente, Ni<sub>4</sub>(BN)-XIII sólo es relevante con los funcionales híbridos y SCAN (no con PBE), pese a estar presente sólo a partir de 500 K, y en proporciones muy reducidas (alrededor del 1%).

El hecho de que los sistemas depositados sobre la superficie de h-BN de lugar a un número mayor de mínimos locales permite observar claramente cómo evoluciona la composición del colectivo de estructuras con la temperatura. Así, al aumentar  $T$ , la energía térmica accesible al sistema aumenta, y se van poblando estructuras que no eran accesibles a temperaturas menores, por lo que la disminuye la proporción relativa del mínimo absoluto en favor de otros mínimos locales de mayor energía.

De cualquier modo, queda patente como la variación en el funcional empleado afecta enormemente a la composición del sistema, lo que, tal como se ha introducido previamente puede tener implicaciones muy relevantes en catálisis, al variar la proporción relativa de los mínimos más activos.

## 5. Conclusiones

En este TFG se ha realizado la exploración de la SEP para sub-nanoclústeres formado por 4 átomos de níquel, con actividad en el proceso de reformado seco de metano (si bien el objetivo de este trabajo no se ha centrado en el estudio de su actividad catalítica). Más en particular, se han considerado dos sistemas diferentes: clústeres de Ni<sub>4</sub> en fase gas y depositados sobre una superficie de boruro de nitrógeno hexagonal. La metodología empleada para la exploración de la SEP se basa en los métodos conocidos como *optimización global*, que consisten en generar estructuras de forma aleatoria para encontrar (mediante la optimización de geometrías) los mínimos locales del sistema. En este caso particular, no se ha realizado una *optimización global* completa, sino que se ha partido de la realizada en un TFG anterior, realizada con el funcional PBE, y se ha ampliado a otros funcionales. Es decir, se han seleccionado los mínimos obtenidos con PBE (de tipo GGA) y se han recalculado con tres funcionales más: SCAN (meta-GGA), PBE0 y HSE06 (híbridos). Así, se han comparado los resultados proporcionados por los 4 métodos, en lo referente a la geometría, energía relativa de los diferentes mínimos locales y composición del colectivo estadístico del sistema.

Los resultados han revelado que las optimizaciones geométricas realizadas con PBE y SCAN dan lugar, en general a estructuras muy similares, si bien se han identificado algunas variaciones significativas, tanto para los sistemas en fase gas como depositados sobre h-BN, si bien, en general, la variación es algo más pronunciada en presencia de la superficie.

En lo que respecta a las diferencias energéticas entre los diferentes mínimos locales, se ha observado que, tanto el mínimo global como el orden relativo del resto de mínimos locales dependen del funcional empleado. Más en particular, los sistemas en fase gas dan lugar a un mínimo global tetraédrico cuando se calculan con PBE y SCAN, mientras que los funcionales híbridos (PBE0 y HSE06) predicen un mínimo en forma de bisagra. Cuando se consideran los clústeres depositados sobre h-BN, PBE y SCAN dejan de ser coincidentes, y predicen mínimos globales diferentes, mientras que PBE0 y HSE06 siguen apuntando a la misma estructura. A este respecto, cabe destacar que los 4 predicen una estructura de Ni<sub>4</sub> pseudo-tetraédrica, que presenta el mismo tipo de interacción con la superficie en PBE y SCAN (si bien la estructura del clúster varía ligeramente), que es diferente al predicho por PBE0 y HSE06. Por otro lado, el orden de la mayoría de mínimos también depende del funcional empleado. Se ha observado igualmente que PBE0 y HSE06 dan lugar a resultados cuantitativamente similares, lo cual se asocia a las similitudes existentes entre ambos métodos.

Los resultados energéticos mencionados anteriormente se traducen en una diferente composición del colectivo estadístico de estructuras necesarios para representar los sistemas en condiciones realistas. Así, se ha observado que al variar el funcional, la composición (proporción relativa de cada mínimo) varía de forma muy significativa, teniendo esto importantes aplicaciones en el modelado preciso y realista de sistemas catalíticos. De este modo, los resultados obtenidos demuestran la importancia de seleccionar un método de cálculo adecuado para el sistema objeto de estudio, lo cual podría hacerse, por ejemplo, identificando estructuras de forma espectroscópica y seleccionando los métodos de cálculo que predigan una cantidad significativa de estas.

## 6. Referencias bibliográficas

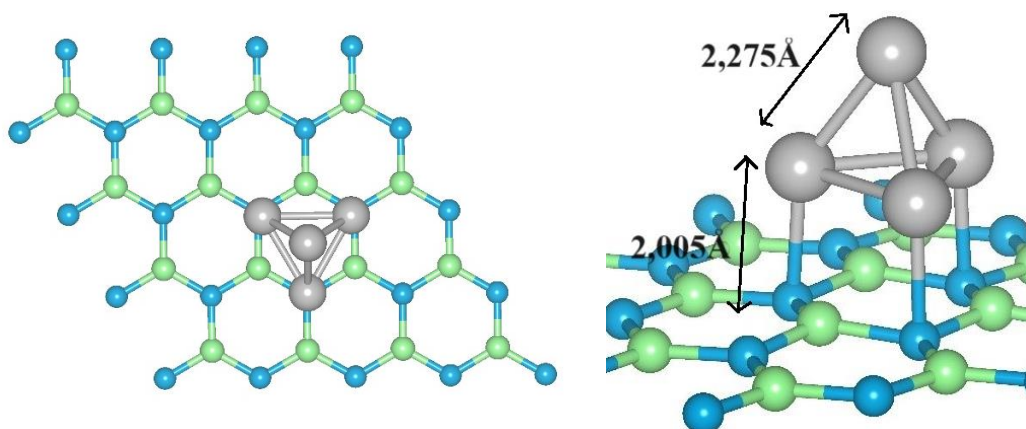
- [1] Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry*; 3<sup>rd</sup> ed, John Wiley & Sons, 2017.
- [2] Yound, D. *Computational Chemistry: A Practical Guide for Applying Techniques to Real Word Problems*, John Wiley & Sons, 2001.
- [3] van Santen, R.; Sautet, P. *Computational Methods in Catalysis and Materials Science: An Introduction for Scientists and Engineers*; 1<sup>st</sup> ed, John Wiley & Sons, 2009.
- [4] Böer, K.W.; Pohl, U. W. *The Origin of Band Structure*. Semiconductor Physics. Springer, Cham. (2022).
- [5] (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*.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Perdew, J. P.; Schmidt, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conf. Proc.* 6 Julio 2001.
- [9] Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [10] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *American Physical Society, Phys. Rev.* **1965**, *140*, A1133.
- [11] Goh T. *Exchange-Correlation Functionals: GGA vs. meta-GGA*, University of Chicago, 2020.
- [12] Sun J.; Ruzsinszky A.; Perdew J. P. Strongly Constrained and Appropriately Normed Semilocal Density Functional. *American Physical Society, Phys. Rev. Lett.* **2015**, *115*, 036402.
- [13] Wang Y.; Jin X.; Yu H. S.; Truhlar D. G.; He X. Revised M06-L functional for improved accuracy on chemical reaction barrier heights, noncovalent interactions, and solid-state physics. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* **2017**, *114*, 8487–8492.
- [14] Moussa, J.; Schultz, P.; Chelikowsky, J. Analysis of the Heyd-Scuseria-Ernzerhof density functional parameter space. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 204117
- [15] Vidal, L. Trabajo de Fin de Grado: Estudio computacional de sistemas basados en subnanoclusters metálicos. Universidad de Zaragoza. 2023.
- [16] 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.
- [17] 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.

## ANEXO I

En este anexo se muestran todas las estructuras de Ni<sub>4</sub>(BN) con sus respectivas energías relativas (en KJ/mol y eV) para cada funcional y sus momentos magnéticos (en magnetones de Bohr,  $\mu_B$ ).

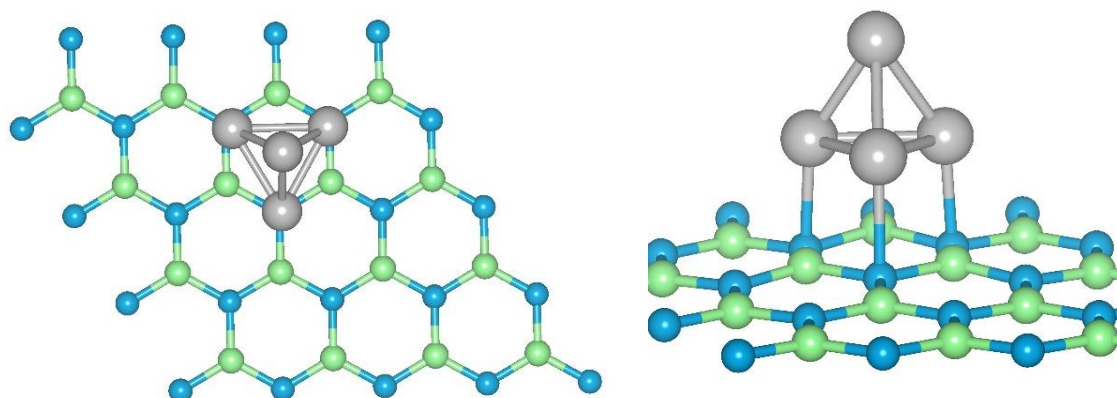
### Ni<sub>4</sub>(BN)-I

PBE	SCAN-optimizado	PBE0	HSE06
0.0 KJ/mol	7,27 KJ/mol	19,13 KJ/mol	18,16 KJ/mol
0.0 eV	0.075 eV	0.198 eV	0.188 eV
$\mu$ PBE	$\mu$ SCAN	$\mu$ HSE06	$\mu$ PBE0
2,00	-2,00	2,00	2,00



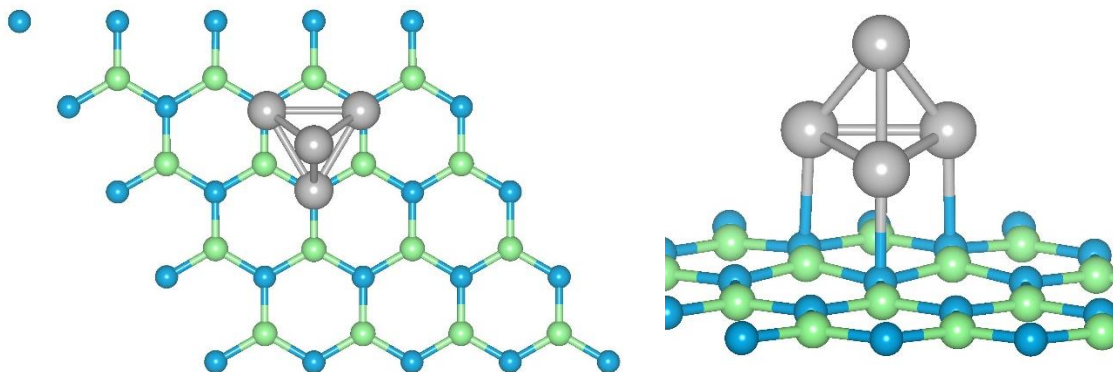
### Ni<sub>4</sub>(BN)-II

PBE	SCAN-optimizado	PBE0	HSE06
4,87 KJ/mol	5,97 KJ/mol	15,66 KJ/mol	14,78 KJ/mol
0.051 eV	0.062 eV	0.162 eV	0.153 eV
$\mu$ PBE	$\mu$ SCAN	$\mu$ HSE06	$\mu$ PBE0
2,00	-2,00	2,00	2,00



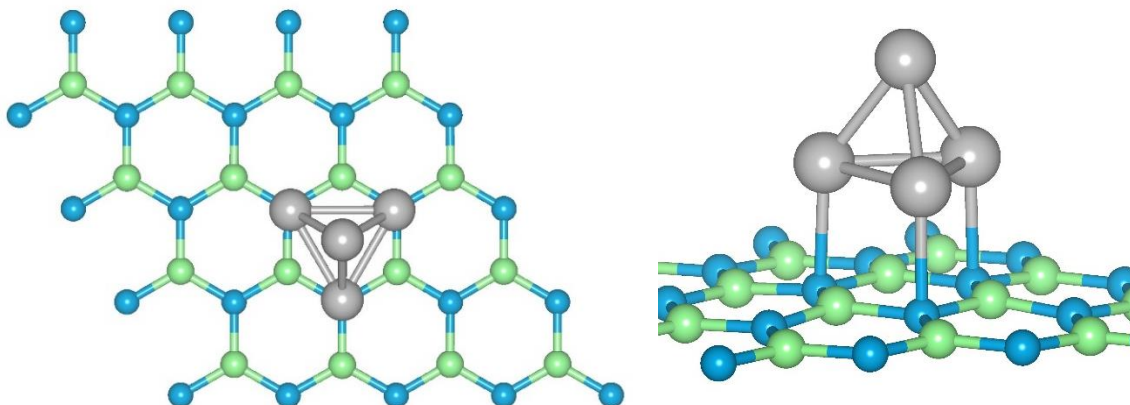
### Ni<sub>4</sub>(BN)-III

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
9,37 KJ/mol	0.0 KJ/mol	11,36 KJ/mol	10,45 KJ/mol
0.097 eV	0.0 eV	0.118 eV	0.108 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00



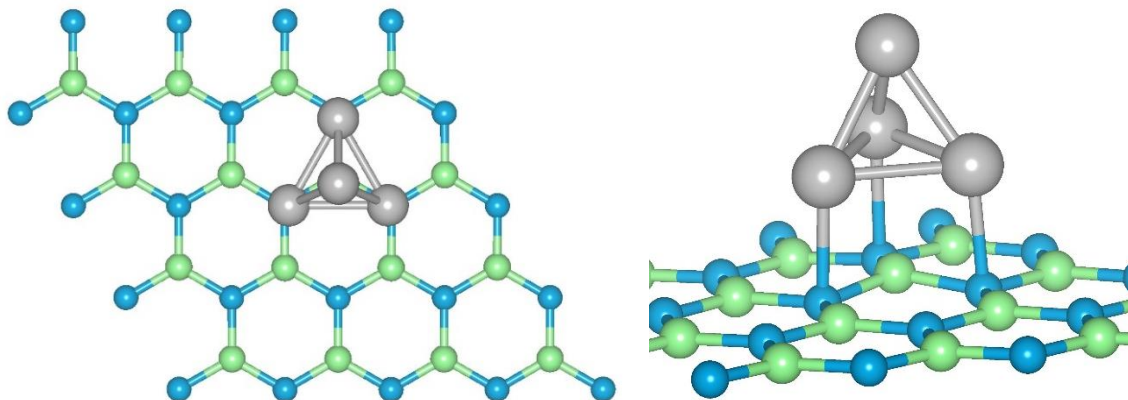
### Ni<sub>4</sub>(BN)-IV

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
14,41 KJ/mol	2,46 KJ/mol	17,06 KJ/mol	16,41 KJ/mol
0.149 eV	0.025 eV	0.179 eV	0.170 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00

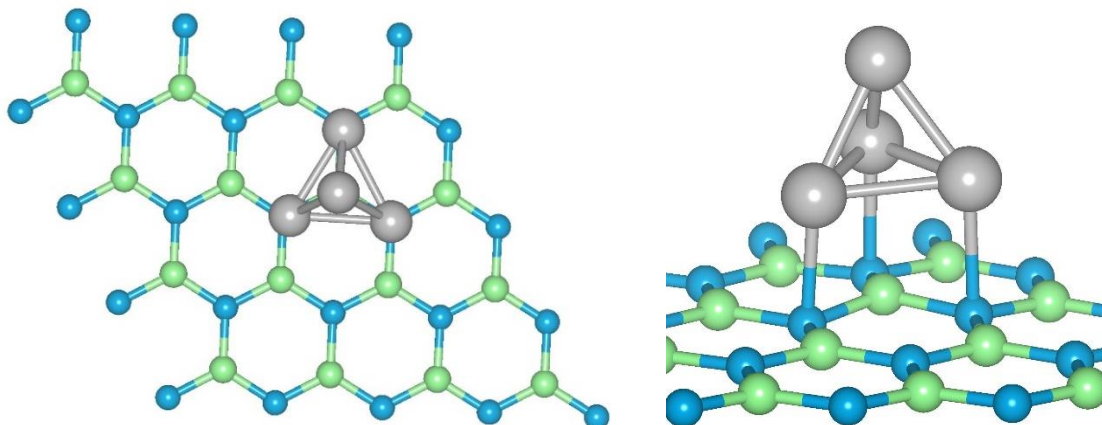


**Ni<sub>4</sub>(BN)-V**

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
16,36 KJ/mol	20,80 KJ/mol	2,21 KJ/mol	2,14 KJ/mol
0.169 eV	0.216 eV	0.023 eV	0.022 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00

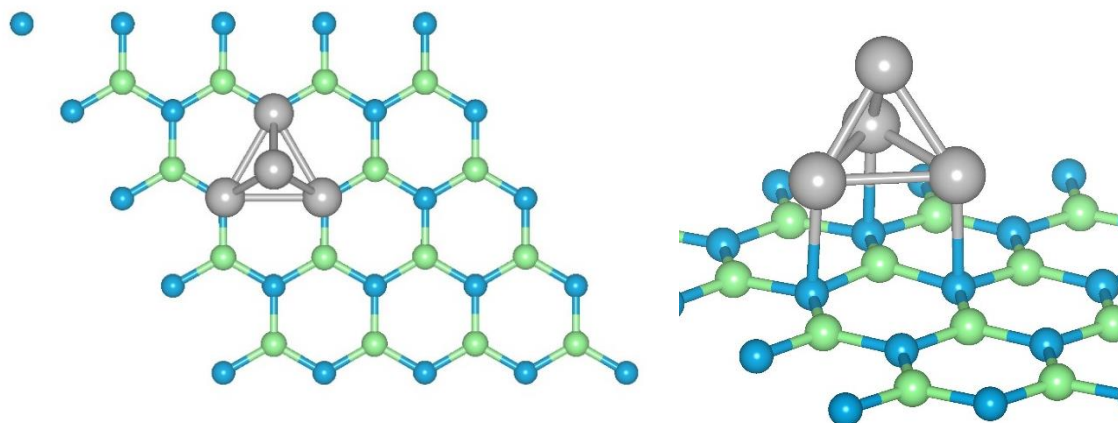
**Ni<sub>4</sub>(BN)-VI**

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
19,92 KJ/mol	25,20 KJ/mol	0,70 KJ/mol	0,66 KJ/mol
0.206 eV	0.261 eV	0.007 eV	0.007 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00



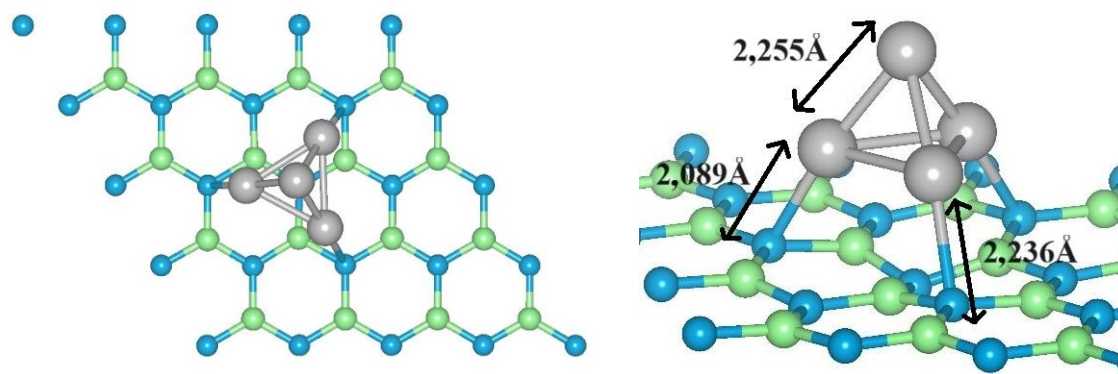
### Ni<sub>4</sub>(BN)-VII

PBE	SCAN-optimizado	PBE0	HSE06
24,11 KJ/mol	23,16 KJ/mol	0,0 KJ/mol	0,0 KJ/mol
0.250 eV	0.605 eV	0.0 eV	0.0 eV
$\mu$ PBE	$\mu$ SCAN	$\mu$ HSE06	$\mu$ PBE0
2,00	-2,00	2,00	2,00



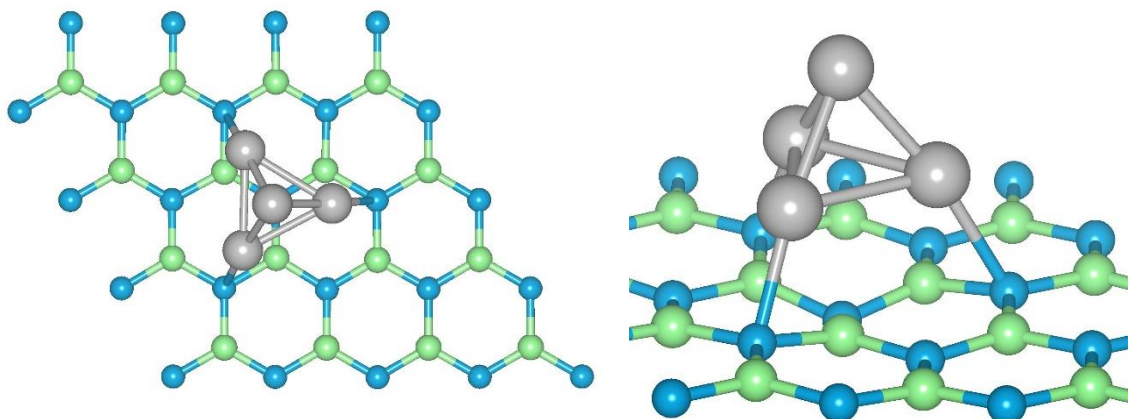
### Ni<sub>4</sub>(BN)-VIII

PBE	SCAN-optimizado	PBE0	HSE06
37,47 KJ/mol	57,83 KJ/mol	56,26 KJ/mol	55,82 KJ/mol
0.388 eV	0.599 eV	0.583 eV	0.578 eV
$\mu$ PBE	$\mu$ SCAN	$\mu$ HSE06	$\mu$ PBE0
2,00	-2,00	2,00	2,00



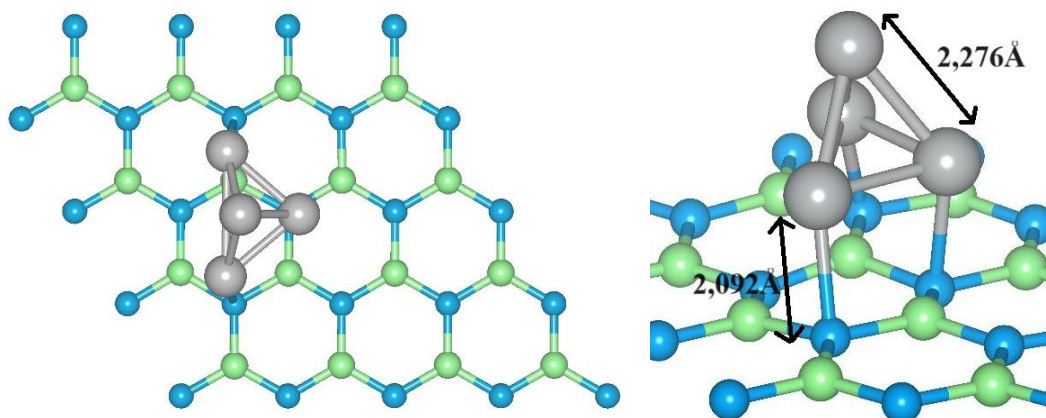
### Ni<sub>4</sub>(BN)-IX

PBE	SCAN-optimizado	PBE0	HSE06
38,07 KJ/mol	55,45 KJ/mol	52,06 KJ/mol	51,62 KJ/mol
0.395 eV	0.575 eV	0.539 eV	0.535 eV
$\mu$ PBE	$\mu$ SCAN	$\mu$ HSE06	$\mu$ PBE0
2,00	-2,00	2,00	2,00



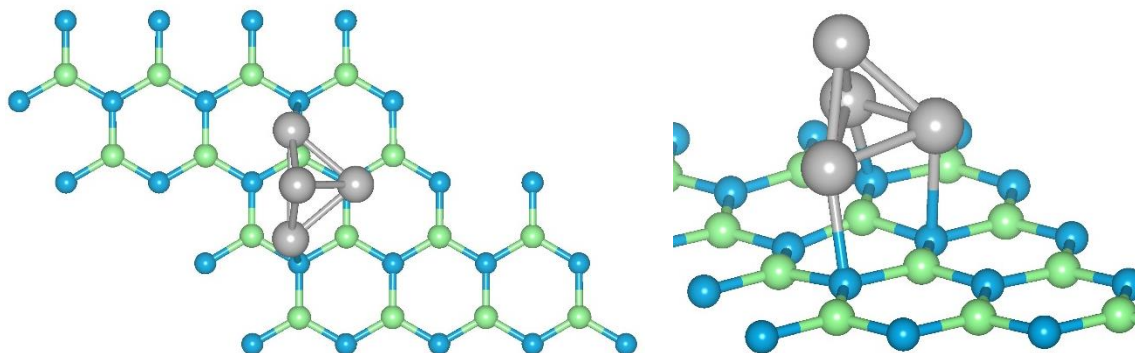
### Ni<sub>4</sub>(BN)-X

PBE	SCAN-optimizado	PBE0	HSE06
42,54 KJ/mol	47,22 KJ/mol	42,78 KJ/mol	41,93 KJ/mol
0.441 eV	0.489 eV	0.434 eV	0.435 eV
$\mu$ PBE	$\mu$ SCAN	$\mu$ HSE06	$\mu$ PBE0
2,00	-2,00	2,00	2,00

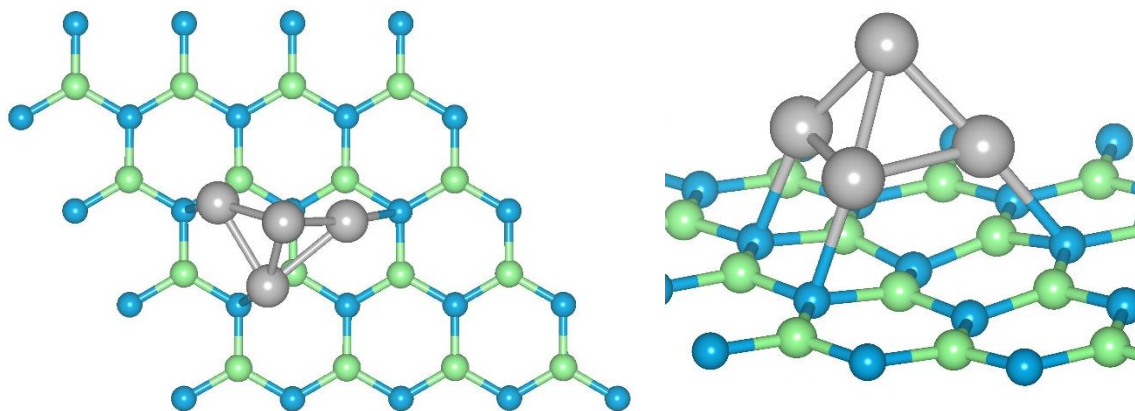


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XI**

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
45,17 KJ/mol	51,09 KJ/mol	41,45 KJ/mol	40,57 KJ/mol
0.428 eV	0.529 eV	0.430 eV	0.421 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00

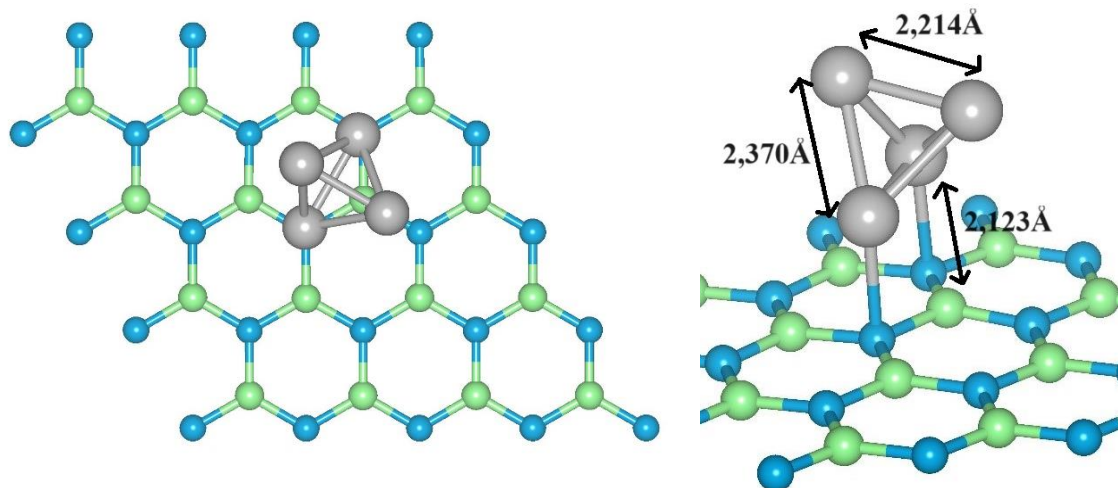
**Ni<sub>4</sub>(BN)-XII**

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
49,19 KJ/mol	70,05 KJ/mol	53,74 KJ/mol	52,97 KJ/mol
0.510 eV	0.726 eV	0.557 eV	0.549 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00

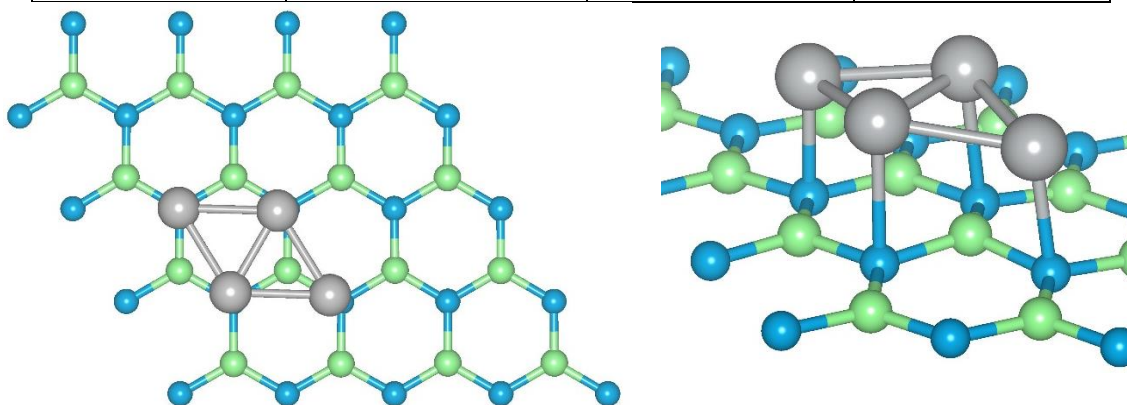


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XIII**

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
63,77 KJ/mol	28,01 KJ/mol	21,89 KJ/mol	21,50 KJ/mol
0.661 eV	0.290 eV	0.227 eV	0.223 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-4,00	2,00	2,00

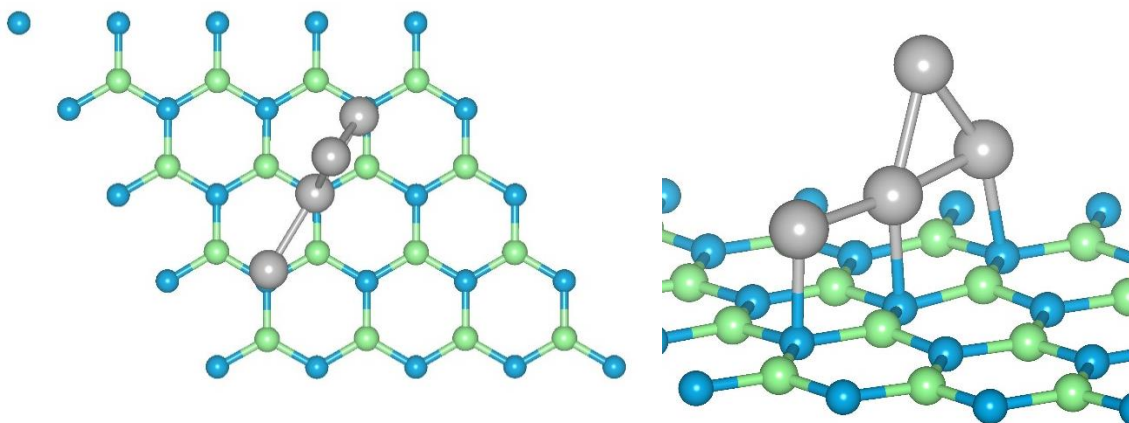
**Ni<sub>4</sub>(BN)-XIV**

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
121,88 KJ/mol	109,88 KJ/mol	52,80 KJ/mol	52,02 KJ/mol
1.263 eV	1.139 eV	0.547 eV	0.557 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00

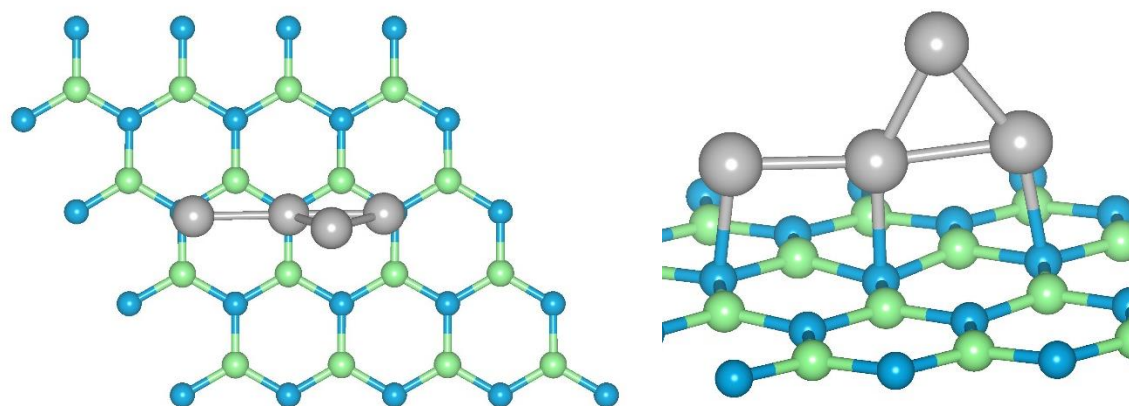


**Ni<sub>4</sub>(BN)-XV**

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
123,99 KJ/mol	119,27 KJ/mol	65,17 KJ/mol	64,14 KJ/mol
1.285 eV	1.236 eV	0.675 eV	0.665 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00

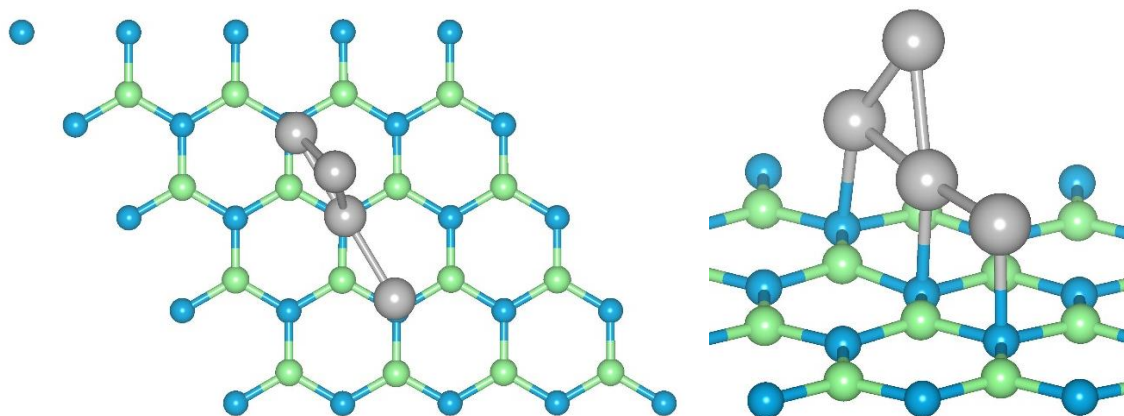
**Ni<sub>4</sub>(BN)-XVI**

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
125,46 KJ/mol	121,00 KJ/mol	68,63 KJ/mol	67,54 KJ/mol
1.300 eV	1.254 eV	0.711 eV	0.700 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00



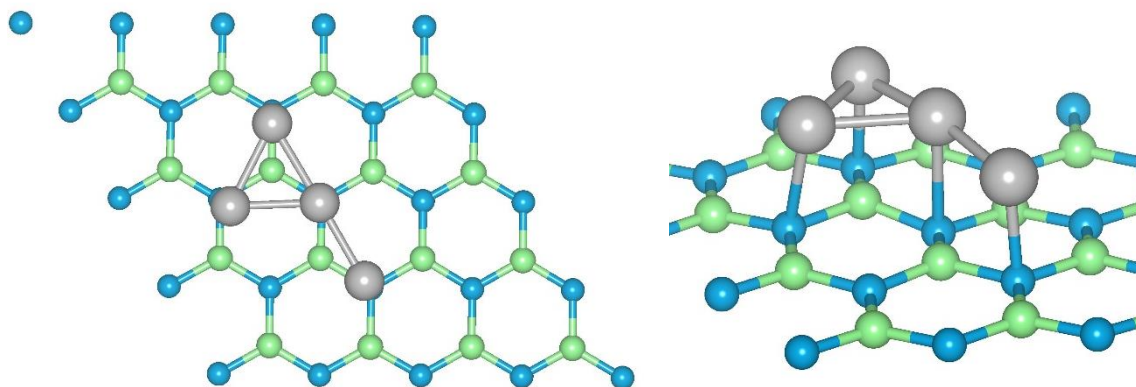
**Ni<sub>4</sub>(BN)-XVII**

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
119,97 KJ/mol	119,57 KJ/mol	68,48 KJ/mol	67,40 KJ/mol
1.243 eV	1.239 eV	0.710 eV	0.698 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00



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

<b>PBE</b>	<b>SCAN-optimizado</b>	<b>PBE0</b>	<b>HSE06</b>
180,51 KJ/mol	230,95 KJ/mol	100,29 KJ/mol	99,43 KJ/mol
1.871 eV	1.239 eV	1.039 eV	1.031 eV
<b>μ PBE</b>	<b>μ SCAN</b>	<b>μ HSE06</b>	<b>μ PBE0</b>
2,00	-2,00	2,00	2,00



## ANEXO II

En el siguiente Anexo se muestran las tablas completas referentes a las energías relativas (en eV y KJ/mol) así como el momento magnético para los 18 sub-nanoclusters de Níquel depositados sobre h-BN estudiados respecto de los funcionales estudiados en este TFG (en rojo se muestra el mínimo absoluto en cada caso).

PBE	E. Relativa (eV)	E. Relativa (KJ/mol)	Momento Magnético ( $\mu_B$ )
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-I</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	<b>2,00</b>
Ni <sub>4</sub> (BN)-II	0,050	4,87	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-III	0,097	9,37	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-IV	0,149	14,41	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-V	0,170	16,36	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VI	0,206	19,92	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VII	0,250	24,11	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VIII	0,388	37,47	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-IX	0,395	38,07	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-X	0,441	42,54	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XI	0,468	45,17	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XII	0,510	49,19	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XIII	0,661	63,77	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XIV	1,263	121,88	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XV	1,285	123,99	2,01
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVI	1,300	125,46	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVII	1,243	119,97	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVIII	1,871	180,51	2,00

PBE0	Energía Relativa (eV)	Energía Relativa (KJ/mol)	Momento Magnético ( $\mu_B$ )
Ni <sub>4</sub> (BN)-I	0,198	19,13	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-II	0,162	15,66	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-III	0,118	11,36	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-IV	0,177	17,06	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-V	0,023	2,21	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VI	0,007	0,70	2,00
<b>Ni<sub>4</sub>(BN)-VII</b>	<b>0,000</b>	<b>0,00</b>	<b>2,00</b>
Ni <sub>4</sub> (BN)-VIII	0,583	56,26	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-IX	0,540	52,06	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-X	0,443	42,78	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XI	0,430	41,45	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XII	0,557	53,74	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XIII	0,227	21,89	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XIV	0,547	52,80	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XV	0,675	65,17	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVI	0,711	68,63	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVII	0,710	68,49	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVIII	1,039	100,29	2,00

HSE06	Energía Relativa (eV)	Energía Relativa (KJ/mol)	Momento Magnético ( $\mu_B$ )
Ni <sub>4</sub> (BN)-I	0,188	18,16	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-II	0,153	14,78	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-III	0,108	10,45	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-IV	0,170	16,41	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-V	0,022	2,14	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VI	0,007	0,66	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VII	0,000	0,00	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VIII	0,578	55,82	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-IX	0,535	51,62	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-X	0,435	41,93	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XI	0,420	40,57	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XII	0,549	52,97	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XIII	0,223	21,50	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XIV	0,539	52,02	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XV	0,665	64,14	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVI	0,700	67,54	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVII	0,698	67,40	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVIII	1,030	99,43	2,00

SCAN-optimizadas	Energía Relativa (eV)	Energía Relativa (KJ/mol)	Momento Magnético
Ni <sub>4</sub> (BN)-I	0,075	7,27	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-II	0,062	5,97	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-III	0,000	0,00	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-IV	0,025	2,46	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-V	0,216	20,80	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VI	0,261	25,20	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VII	0,240	23,16	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-VIII	0,599	57,83	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-IX	0,575	55,45	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-X	0,489	47,22	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XI	0,529	51,09	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XII	0,726	70,05	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XIII	0,290	28,00	-4,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XIV	1,139	109,88	2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XV	1,236	119,27	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVI	1,254	121,00	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVII	1,239	119,57	-2,00
Ni <sub>4</sub> (BN)-XVIII	2,393	230,95	-2,03