

# ESTUDIO DEL $Rh_{13}$ POR MEDIO DE ORBITALES MOLECULARES

Rómulo Galicia

Instituto Mexicano del Petróleo  
Investigación Básica de Procesos  
Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152  
07730 México D.F. Apdo. Postal 14-805

(recibido enero 9, 1985; aceptado mayo 22, 1985)

## RESUMEN

Por medio del método de orbitales moleculares conocido como SCF- $X_{\alpha}$ -SW se obtuvo la estructura electrónica del cúmulo con 13 átomos de rodio. Los cálculos realizados son del tipo espín restringido y espín no-restringido. Los resultados con espín restringido muestran cierta similitud con la estructura electrónica obtenida vía la teoría de bandas. Así, por ejemplo, se puede identificar en la distribución de niveles de energía del  $Rh_{13}$  una banda "d" y una banda "sp". El perfil de densidad de estados generado para el cúmulo se asemeja al obtenido por teoría de bandas, siendo la principal diferencia la alta densidad de estados en la posición del nivel de Fermi en el caso del cúmulo comparada con una baja densidad en el sólido. Por otro lado, los cálculos con espín no-restringido dan lugar a un estado de alto espín con 13 electrones no-apareados y un desdoblamiento promedio de niveles correspondientes de espín mayoritario y minoritario de aproximadamente 0.6 eV. Cálculos más detallados son necesarios para aclarar el "magnetismo" del  $Rh_{13}$  y cómo los efectos del tamaño del cúmulo dominan la convergencia hacia las propiedades del sólido.

## ABSTRACT

The electronic structure of the  $Rh_{13}$  cluster has been calculated using the SCF- $X\alpha$ -SW method. Spin restricted and spin un-restricted type calculations were done. The spin restricted results show an electronic structure which grossly resembles the one obtained from band theory. From the cluster energy levels distribution a "d" and a "spin" band are identified. Cluster density of states (DOS) profiles are compared to the bulk DOS of rhodium, being the main difference the high cluster DOS at the Fermi level position with respect to a low bulk DOS in the same place. Spin un-restricted calculations led us to a high-spin state of 13 majority-spin electrons and an average exchange splitting of about 0.6 eV. Additional calculations are needed in order to understand the "magnetism" found for  $Rh_{13}$  and to see how the cluster size effects dominate the convergence towards the bulk properties.

## INTRODUCCION

En los últimos años ha habido un gran interés teórico y experimental por el estudio de las propiedades de agregados atómicos llamados cúmulos<sup>(1)</sup>. Atención especial se ha dedicado a cúmulos de metales de transición (MT) por su relevancia tecnológica<sup>(2)</sup>, por ejemplo los catalizadores heterogéneos utilizados en diferentes procesos industriales consisten de pequeños cúmulos de MT soportados en óxidos de aluminio y silicio. También desde el punto de vista científico los cúmulos metálicos han atraído la atención empleándose como modelos del sólido<sup>(3)</sup> y por las propiedades intrínsecas que manifiestan<sup>(4)</sup>. Existen diferentes enfoques teóricos para estudiar las propiedades de los cúmulos<sup>(5)</sup>, uno de ellos es el de orbitales moleculares (OM)<sup>(5)</sup>, el cual considera al cúmulo como una molécula. El estudio de la estructura electrónica de cúmulos de MT empleando métodos de OM limita en general el tamaño del cúmulo, así entre más sofisticado es el método menos átomos se pueden tratar. La mayoría de estudios con OM de cúmulos de MT se han hecho en metales del primer renglón<sup>(6)</sup> y pocos existen, sin tomar en cuenta los cúmulos con 2 átomos (dimeros), en MT del segundo y tercer renglón<sup>(3,7,8)</sup>. Hasta donde el autor conoce no existe en la literatura un cálculo de estructura electrónica con OM del rodio el cual es un metal de transición del segundo renglón. En este trabajo se estudia la estructura electrónica del cúmulo con 13 átomos de rodio en un arreglo octaédrico, usándose el método de OM denominado campo autoconsistente- $X\alpha$ -ondas

dispersadas conocido en la literatura como SCF- $X_{\alpha}$ -SW<sup>(9,10)</sup>. (Una de las virtudes de este método es tratar sistemáticamente cúmulos relativamente grandes, 20 átomos, de metales de transición con moderado tiempo de computadora). El trabajo se presenta en la forma siguiente: en la primera sección se describe el procedimiento de cálculo y los datos empleados, la segunda sección contiene los resultados obtenidos con espín restringido, mientras que la tercera sección muestra los resultados para el caso de espín no-restringido. En la cuarta sección se discuten los resultados, y finalmente en la última sección se presentan las conclusiones.

## 1. METODOLOGIA Y DATOS

Todos los cálculos se llevaron a cabo dentro del formalismo del método de orbitales moleculares conocido como SCF- $X_{\alpha}$ -SW que se encuentra bien documentado<sup>(9,10)</sup> y por lo cual únicamente se describen a continuación los dos aspectos esenciales del método. El primero es la aproximación al potencial de intercambio por el potencial local  $X_{\alpha}$ <sup>(9)</sup>, potencial que determina la energía total y las ecuaciones de Schrödinger que hay que resolver. El segundo aspecto es el procedimiento de ondas dispersadas<sup>(10)</sup>, el cual proporciona la representación matemática que se usa para resolver las ecuaciones de Schrödinger. En el método SCF- $X_{\alpha}$ -SW, que de aquí en adelante llamaremos abreviadamente  $X_{\alpha}$ , aparecen un conjunto de ecuaciones mono-electrónicas integro-diferenciales análogas a las de Hartree-Fock (HF), las cuales se deben resolver en una manera autoconsistente para obtener los orbitales moleculares. A diferencia del potencial de intercambio que aparece en el método HF, el cual no es local, el potencial de intercambio  $X_{\alpha}$  es local y proporcional a la raíz cúbica de la densidad de carga. Para obtener la solución de las ecuaciones  $X_{\alpha}$  con la técnica de ondas dispersadas<sup>(10)</sup> se hace uso de la aproximación llamada "potencial muffin-tin", la cual se describe a continuación. Primero se divide el espacio en que se encuentra la molécula (o cúmulo) en tres regiones; la región I (llamada región atómica) consiste de un conjunto de esferas cada una rodeando un átomo y centrada en el núcleo, la región II (llamada región interatómica) es el espacio fuera de las esferas atómicas. Encerrando toda la molécula por una esfera que contenga la región I y la región II se obtiene la región III (llamada

región extramolecular), la cual consiste del espacio fuera de esta esfera. Segundo, se supone un potencial esféricamente simétrico dentro de cada una de las esferas atómicas de la región I y en la región II se supone un potencial constante. También se supone un potencial esféricamente simétrico en la región III. Teniendo el potencial en la forma anterior, "potencial muffin-tin", el objetivo es obtener la solución de las ecuaciones  $X_{\alpha}$  en todo el espacio (regiones I, II y III), para lo cual se proponen funciones de onda desarrollando éstas en ondas parciales en cada una de las regiones mencionadas. Al imponer la condición de continuidad sobre estas funciones de onda y su primera derivada a través de las fronteras de las regiones I, II y III se obtiene un conjunto de ecuaciones seculares dependientes de la energía. La solución de estas ecuaciones seculares da los eigenvalores o energías orbitales y los coeficientes del desarrollo en ondas parciales, determinándose así espacial y energéticamente los orbitales moleculares.

En el cálculo de la estructura electrónica del número  $Rh_{13}$ , los 13 átomos se arreglaron geoméricamente de tal manera que representarán un fragmento del rodio metálico con simetría fcc. La geometría obtenida es un cubooctaedro como se muestra en la Fig. 1, con un átomo central y 12 primeros vecinos a una distancia igual a la del sólido de 2.69 Å. Las esferas asociadas a los átomos se colocan tangentes una con otra y la esfera exterior tangente a las 12 esferas que rodean a la central. Se usó el mismo parámetro de intercambio  $\alpha$  en todas las regiones con un valor igual a 0.70217<sup>(11)</sup>. En el desarrollo en ondas parciales de las funciones de onda, se incluyeron ondas hasta  $\ell = 2$  para las regiones atómicas y hasta  $\ell = 4$  para la esfera exterior dando lugar a una matriz secular de 142 x 142. Asociando el grupo puntual  $O_h$  al cúmulo  $Rh_{13}$  se disminuyó el tiempo de cómputo ya que la matriz secular se redujo a una matriz diagonal por bloques, correspondiendo éstos a las representaciones irreducibles  $A_{1g}$ ,  $A_{1u}$ ,  $A_{2g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_g$ ,  $E_u$ ,  $T_{1g}$ ,  $T_{1u}$ ,  $T_{2g}$  y  $T_{2u}$ . Obtenidos los eigenvalores y los correspondientes orbitales moleculares se generaron perfiles de Densidad de Estados DOS del cúmulo reemplazando cada uno de los eigenvalores por una gaussiana de anchura igual a 0.2 eV.

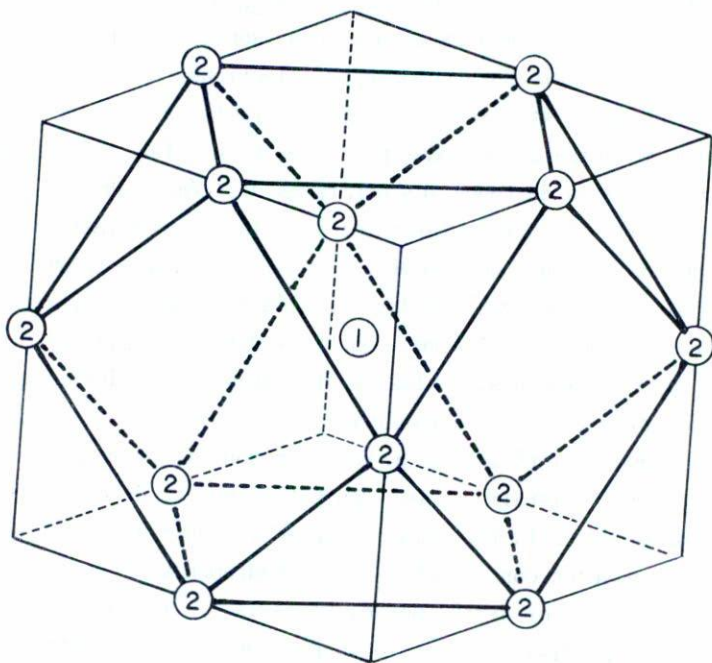


Fig. 1. Cúmulo cubo-octaédrico conteniendo 13 átomos; el átomo (1) es el átomo central y los marcados (2) son los 12 primeros vecinos.

## 2. ESPIN RESTRINGIDO

Los eigenvalores de energía del cúmulo  $Rh_{13}$ , obtenidos usando el método  $X_{\alpha}$  con espín restringido, se muestran en el diagrama de niveles de energía de la Fig. 2(a) en donde los orbitales moleculares están etiquetados bajo la simetría  $O_h$ . Todos los niveles de energía que aparecen en la Fig. 2(a) provienen de 8 electrones 4d y 1 electrón 5s de cada uno de los 13 átomos de rodio, más cierta contribución de los orbitales virtuales 5p del Rh. Es decir en el cúmulo  $Rh_{13}$  debe haber un número suficiente de orbitales de valencia para acomodar 117 electrones, así todos los niveles desde el  $1t_{2g}$  hasta el  $5t_{2g}$  están totalmente ocupados y el último ocupado par

cialmente (HOMO) con 3 electrones es el  $3t_{1g}$ , siendo el primer orbital desocupado (LUMO) el  $4t_{2u}$ . Los niveles  $3t_{1g}$  y  $4t_{2u}$  prácticamente resultaron degenerados; sin embargo, se alcanzó una buena convergencia al potencial autoconsistente del cúmulo  $Rh_{13}$  colocando 3 electrones en el orbital  $3t_{1g}$  y dejando desocupado el  $4t_{2u}$  (véase Tabla I). La Tabla I es un listado de las componentes principales de ondas parciales y energías, ocupaciones y distribuciones de carga de todos los orbitales del cúmulo  $Rh_{13}$  que aparecen en la Fig. 2(a). De particular interés es la distribución de carga entre las diferentes regiones del cúmulo, la cual indica que algunos orbitales como el  $5t_{2g}$  se extienden en toda la región del cúmulo, mientras que otros como el  $2t_{1g}$  excluyen al átomo central y están asociados exclusivamente con los átomos externos. Tales consideraciones son útiles al diferenciar las contribuciones de "superficie" y de "bulk" de la estructura electrónica de cúmulos metálicos y su relación con las correspondientes cantidades del metal cristalino. Del conjunto completo de energías orbitales del  $Rh_{13}$  mostrado en la Fig. 2(a) y usando la Tabla I, se puede definir una banda de niveles con carácter predominantemente d, acotada por abajo por el nivel  $2a_{1g}$  y por arriba por el nivel  $1a_{1u}$ . El "nivel de Fermi"  $E_f$  marcado en la Fig. 2(a) con una flecha horizontal se encuentra en el extremo de la banda "d" y alrededor de él se observa una alta densidad de estados. El nivel de Fermi separa los orbitales ocupados de los desocupados y en el caso de  $Rh_{13}$  con espín restringido,  $E_f$  coincide con el orbital  $3t_{1g}$ . Los niveles desde el  $4t_{2u}$  hasta el  $1a_{1u}$  están desocupados y son predominantemente d (ver Tabla I), excepto el nivel  $5t_{1u}$  el cual contiene contribuciones s, p y d. Los orbitales más altos que el  $1a_{1u}$  también tienen contribuciones s, p y d. De lo anterior se puede notar que hay una superposición de la banda "sp" con la banda "d", en la vecindad del nivel de Fermi  $E_f$ .

De los 3 niveles  $1a_{1g}$ ,  $1e_g$  y  $1t_{2g}$ , que se encuentran bien separados del extremo inferior de la banda "d", los dos más negativos  $1e_g$  y  $1t_{2g}$  también corresponden a orbitales d y son enlazantes entre el átomo central y los átomos externos del cubooctaedro. Estos orbitales están localizados predominantemente en el átomo central como puede verse de su distribución de carga en la Tabla I. El orbital  $1a_{1g}$  es enlazante con carácter s en el átomo central e "híbrido" spd en los átomos periféricos. Mientras que la

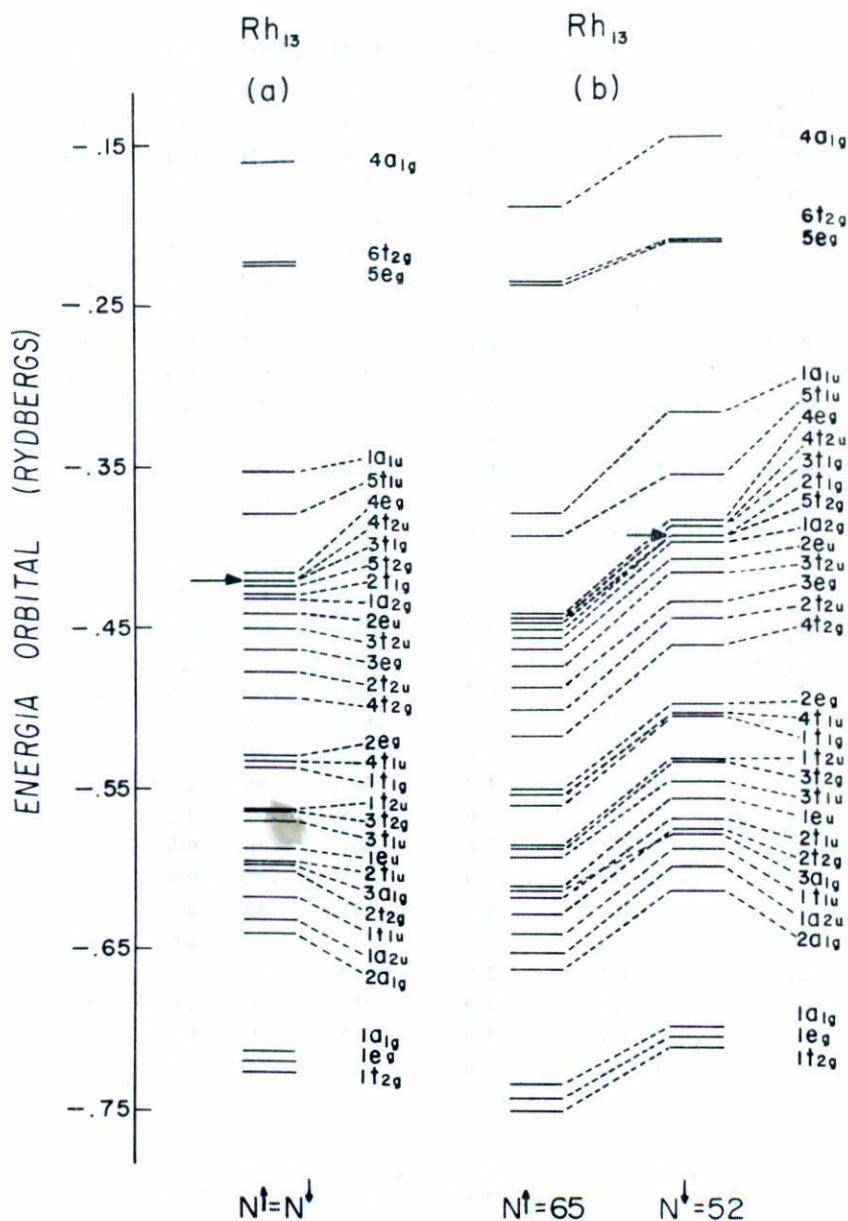


Fig. 2. a) Diagrama de niveles de energía del Rh<sub>13</sub> con espín restringido. La flecha indica la posición del nivel de Fermi.  
 b) Diagrama de niveles de energía de Rh<sub>13</sub> con espín no-restringido. La flecha indica la posición del nivel de Fermi.

TABLA I

Orbital	Energía (Ry)	Ocupación	Q(int)	Q(ext)	Q(Rh <sub>1</sub> )	Q(Rh <sub>2</sub> )
4a <sub>1g</sub> (s,p,d)	-0.1594	0.0	.241	.366	.094	.025
6t <sub>2g</sub> (s,p,d)	-0.2235	0.0	.333	.235	.049	.032
5e <sub>g</sub> (s,p,d)	-0.2256	0.0	.421	.211	.035	.028
1a <sub>1u</sub> (d)	-0.3522	0.0	.026	.000	.000	.081
5t <sub>1u</sub> (s,p,d)	-0.3778	0.0	.292	.111	.021	.048
4e <sub>g</sub> (d)	-0.4147	0.0	.046	.011	.143	.067
4t <sub>2u</sub> (d)	-0.4196	0.0	.052	.022	.000	.077
3t <sub>1g</sub> (d)	-0.4197	3.0	.092	.003	.000	.075
5t <sub>2g</sub> (d)	-0.4227	6.0	.085	.013	.224	.056
2t <sub>1g</sub> (d)	-0.4275	6.0	.078	.013	.000	.076
1a <sub>2g</sub> (d)	-0.4308	2.0	.090	.000	.000	.076
2e <sub>u</sub> (d)	-0.4399	4.0	.126	.000	.000	.073
3t <sub>2u</sub> (d)	-0.4493	6.0	.059	.001	.000	.078
5e <sub>g</sub> (d)	-0.4628	4.0	.100	.017	.054	.069
2t <sub>2u</sub> (d)	-0.4766	6.0	.120	.001	.000	.073
4t <sub>2g</sub> (d)	-0.4930	6.0	.091	.007	.003	.075
2e <sub>g</sub> (d)	-0.5253	6.0	.087	.002	.173	.062
4t <sub>1u</sub> (d)	-0.5311	6.0	.156	.014	.002	.069
1t <sub>1g</sub> (d)	-0.5360	6.0	.062	.005	.000	.078
1t <sub>2u</sub> (d)	-0.5612	6.0	.106	.001	.000	.074
3t <sub>2g</sub> (p,d)	-0.5620	6.0	.070	.002	.103	.069
3t <sub>1u</sub> (d)	-0.5706	6.0	.072	.007	.000	.068
1e <sub>u</sub> (d)	-0.5871	4.0	.126	.000	.000	.073
2t <sub>1u</sub> (s,p,d)	-0.5951	6.0	.136	.002	.052	.067
3a <sub>1g</sub> (s,d)	-0.5967	2.0	.364	.030	.019	.049
2t <sub>2g</sub> (d)	-0.6041	6.0	.124	.003	.008	.072
1t <sub>1u</sub> (d)	-0.6161	6.0	.141	.000	.002	.071
1a <sub>2u</sub> (d)	-0.6290	2.0	.082	.009	.000	.076
2a <sub>1g</sub> (d)	-0.6401	2.0	.160	.009	.009	.068
1a <sub>1g</sub> (s,p,d)	-0.7124	2.0	.192	.003	.196	.051
1e <sub>g</sub> (d)	-0.7181	4.0	.130	.001	.517	.029
1t <sub>2g</sub> (d)	-0.7253	6.0	.091	.002	.530	.031

Tabla I. Energías, ocupaciones y distribuciones de carga de todos los orbitales moleculares (etiquetados de acuerdo al grupo O<sub>h</sub>) del cúmulo Rh<sub>13</sub> que aparecen en la Fig. 2(a). Para cada uno de los orbitales se muestran entre paréntesis las componentes principales de las ondas parciales. Q(int) es la carga interesférica. Q(ext) es la carga fuera de la esfera exterior. Q(Rh<sub>1</sub>) es la carga de la esfera asociada al átomo central. Q(Rh<sub>2</sub>) es la carga asociada a cada una de las esferas de los 12 primeros vecinos.



banda principal de niveles d en  $Rh_{13}$  corresponde a la banda d del sólido, los 2 niveles  $1e_g$  y  $1t_{2g}$  no tienen equivalente aproximado en rodio sólido y resultan al alcanzar el potencial autoconsistente del cúmulo  $Rh_{13}$  quedando la energía potencial del átomo central más negativa comparada con la de los átomos externos. Por otro lado, una buena representación de la banda sp del sólido es mucho más lenta en el cúmulo ya que hay muy pocos niveles y están muy espaciados como se observa en la parte superior de la Fig. 2(a).

Para comparar nuestros resultados con los obtenidos por teoría de bandas se generaron perfiles de densidad de estados DOS del cúmulo  $Rh_{13}$  vía una función de densidad de estados de la forma

$$N(\epsilon) = \sum_i \frac{n_i}{(2\pi\sigma)^{1/2}} e^{-\frac{(\epsilon - \epsilon_i)^2}{\sigma^2}}$$

En esta expresión  $\epsilon_i$  es la energía orbital,  $n_i$  el número de ocupación y  $\sigma$  es un parámetro de ensanchamiento escogido apropiadamente ( $\sigma = 0.2$  eV). La Fig. 3 muestra el perfil de DOS obtenido con la fórmula anterior y por comparación se muestra en la parte superior izquierda la DOS obtenida por teoría de bandas<sup>(12)</sup> del sólido. Los rasgos principales de la DOS del cúmulo pueden caracterizarse en términos de una progresión natural de los orbitales moleculares en orden creciente de energía, de enlaces dsp a orbitales enlazantes d, pasando por orbitales d esencialmente no-enlazantes (es decir débilmente enlazantes o débilmente antienlazantes) a estados d antienlazantes y finalmente a niveles antienlazantes que involucran funciones s y p (con cierta contribución d). La principal diferencia entre la DOS del cúmulo y la del sólido se observa en la posición del nivel de Fermi en donde el  $Rh_{13}$  exhibe una alta densidad de estados (véase Fig. 3) y el sólido una baja densidad de estados. Es claro de lo anterior que la región alrededor del nivel de Fermi no es fácil de reproducir con un cúmulo de 13 átomos de Rodio. Por otro lado aún y cuando se obtuvo una buena convergencia al potencial autoconsistente, el cálculo con espín restringido da los orbitales  $3t_{1g}$  ( $-0.4197 R_y$ ) y  $4t_{2u}$  ( $-0.4196 R_y$ ) con ocupaciones 3 y 0 respectivamente, prácticamente degenerados. Ya que estos orbitales pueden acomodar en total 12 electrones, la distribución de 3 en

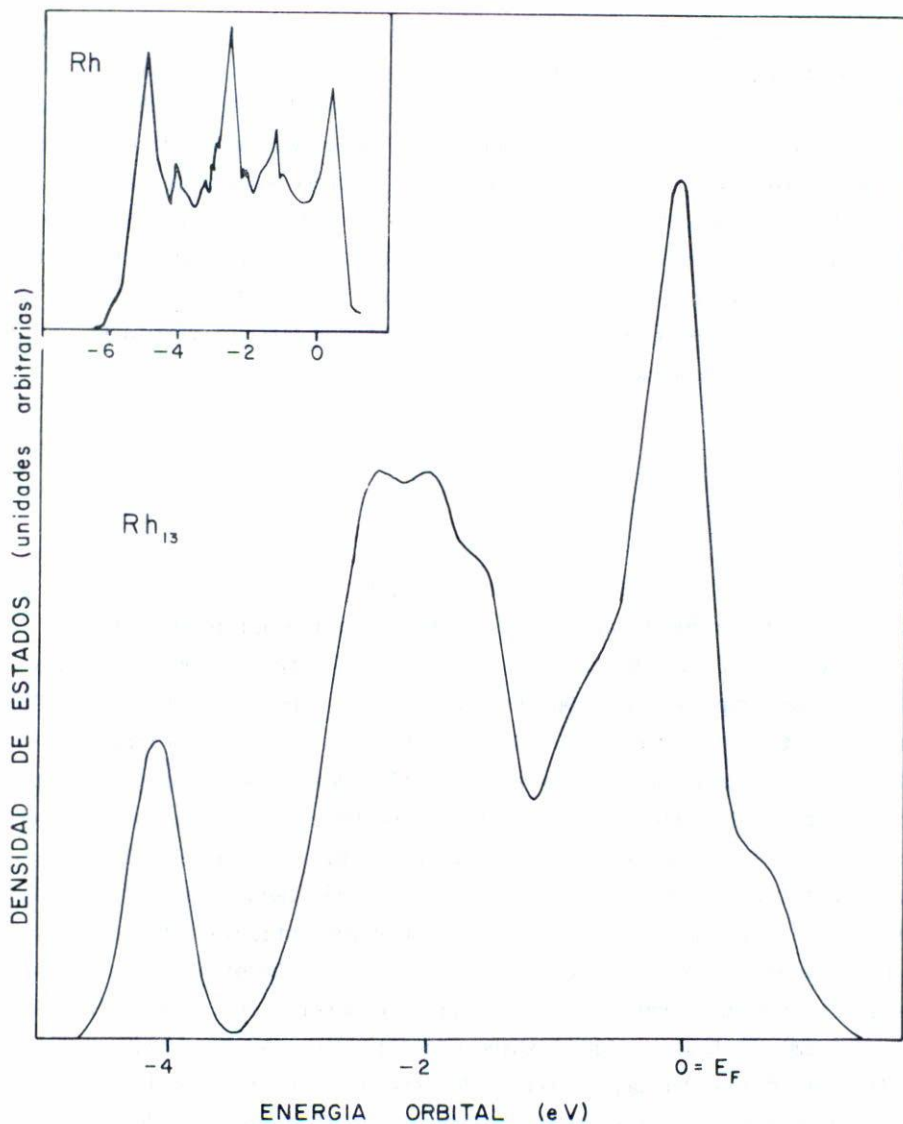


Fig. 3. Densidad de estados (DOS) del cúmulo  $Rh_{13}$  con espín restringido, mostrando en la parte superior izquierda la correspondiente DOS del sólido<sup>(12)</sup>.

$3t_{1g}$  y ninguno en el  $4t_{2u}$  no es muy clara. Para precisar la ocupación de estos niveles y tener una representación más exacta de la estructura elec-

trónica del  $Rh_{13}$  es necesario llevar a cabo cálculos  $\chi_\alpha$  con espín no restringido y éstos se presentan en la próxima sección.

### 3. ESPIN NO-RESTRINGIDO

Los eigenvalores de energía de los orbitales moleculares del cúmulo con espín no-restringido para el  $Rh_{13}$  se muestran en la Fig. 2(b). Se obtuvo una buena convergencia al potencial autoconsistente colocando un electrón en el nivel  $5t_{2g}^\downarrow$  ( $-0.3944 R_y$ ) y ninguno en el nivel  $2t_{1g}^\downarrow$  ( $-0.3937$ ). Los efectos de la polarización del espín son notables observándose un desdoblamiento promedio de niveles correspondientes de espín mayoritario y minoritario de aproximadamente 0.6 eV llevando a un estado neto de alto espín con 13 electrones de espín mayoritario. En la Tabla II se muestra el desdoblamiento,  $\Delta\epsilon = \epsilon^\downarrow - \epsilon^\uparrow$ , para algunos niveles alrededor del nivel de Fermi ( $E_F = 5t_{2g}^\downarrow$ ),  $\Delta\epsilon$  alcanza los máximos valores en esta región. Salvo unos cruzamientos, el diagrama de niveles de energía de la Fig. 2(b) conecta niveles correspondientes de espín mayoritario y minoritario. Análogamente como en el caso de espín restringido se pueden obtener las componentes principales de ondas parciales y distribuciones de carga de los orbitales moleculares con espín no-restringido, identificándose las bandas "d" y "sp" tanto de espín mayoritario como de espín minoritario con la principal diferencia de que hay una baja densidad de niveles de espín mayoritario en la vecindad del nivel de Fermi comparada con una alta densidad de espín minoritario (véase Fig. 2(b)). Aun y cuando existe un hueco de niveles de energía de espín mayoritario abajo del nivel de Fermi (marcado con una flecha en la Fig. 2(b)), lo cual estaría más de acuerdo con la estructura obtenida por teoría de bandas, se espera que este hueco eventualmente se ocupe al añadir más átomos al cúmulo. Similarmente al cálculo con espín restringido se generaron perfiles de DOS con los valores de energía de espín-restringido. La Fig. 4 muestra la DOS total, de espín mayoritario y de espín minoritario. Excepto por el corrimiento de niveles de energía de espín mayoritario a energías más negativas, dando lugar a un hueco abajo del nivel de Fermi, las DOS de espín mayoritario y minoritario son muy parecidas. Por otro lado el alto estado de espín encontrado con el cúmulo  $Rh_{13}$  contrasta con la conducta exhibida por el rodio metálico el cual no es

TABLA II

NIVEL	$\epsilon^\uparrow$	$\epsilon^\downarrow$	$\Delta\epsilon$
$4e_g$	-5.95	-5.25	0.70
$4t_{2u}$	-6.00	-5.28	0.72
$E_f = 3t_{2g}$	-5.99	-5.29	0.70
$5t_{2g}$	-6.05	-5.41	0.64
$2t_{1g}$	-6.10	-5.40	0.70
$1a_{2g}$	-6.15	-5.44	0.71

Tabla II. Valores del desdoblamiento  $\Delta\epsilon = \epsilon^\downarrow - \epsilon^\uparrow$  (en eV), para algunos niveles de energía alrededor del nivel de Fermi, del cálculo con espín no restringido del  $Rh_{13}$ . En esta región  $\Delta\epsilon$  alcanza los máximos valores

magnético. Sin embargo existen ejemplos<sup>(13)</sup> en donde partículas pequeñas de metales de transición comúnmente no magnéticos, resultan magnéticas. La existencia de un "estado magnético" en el cúmulo  $Rh_{13}$  hace necesarios estudios más detallados dentro del contexto de la metodología  $X_\alpha$  ya que existen ejemplos en la literatura que indican que el potencial  $X_\alpha$  sobrestima efectos magnéticos<sup>(14,15)</sup>.

#### 4. DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados obtenidos con el método  $X_\alpha$  para el cúmulo  $Rh_{13}$  son en general interesantes ya que se obtiene información detallada acerca de cómo se distribuyen los electrones energética y espacialmente en toda la región del cúmulo y cómo participan en el enlace entre átomos vía un análisis de sus orbitales moleculares, llevando lo anterior a una racionalización de las propiedades del cúmulo. Por otro lado el usar el modelo del cúmulo para simular el sólido y con él sus propiedades requiere de más detalle tanto del modelo usado como de la metodología empleada. Así por ejemplo es necesario llevar a cabo más cálculos del cúmulo  $Rh_{13}$  con espín no restringido cambiando los parámetros de la técnica  $X_\alpha$  y usando un potencial diferente al  $X_\alpha$  que incluya el magnetismo más propiamente<sup>(14,15)</sup>. Estos cálculos se llevan a cabo y serán publicados posteriormente\*. Aun y cuando los resultados obtenidos en este trabajo con el método  $X_\alpha$  no son tan hala-

\*En este laboratorio se llevan a cabo actualmente cálculos del  $Rh_{13}$  variando los parámetros de la metodología  $X_\alpha$  y utilizando otro potencial diferente al  $X_\alpha$ .

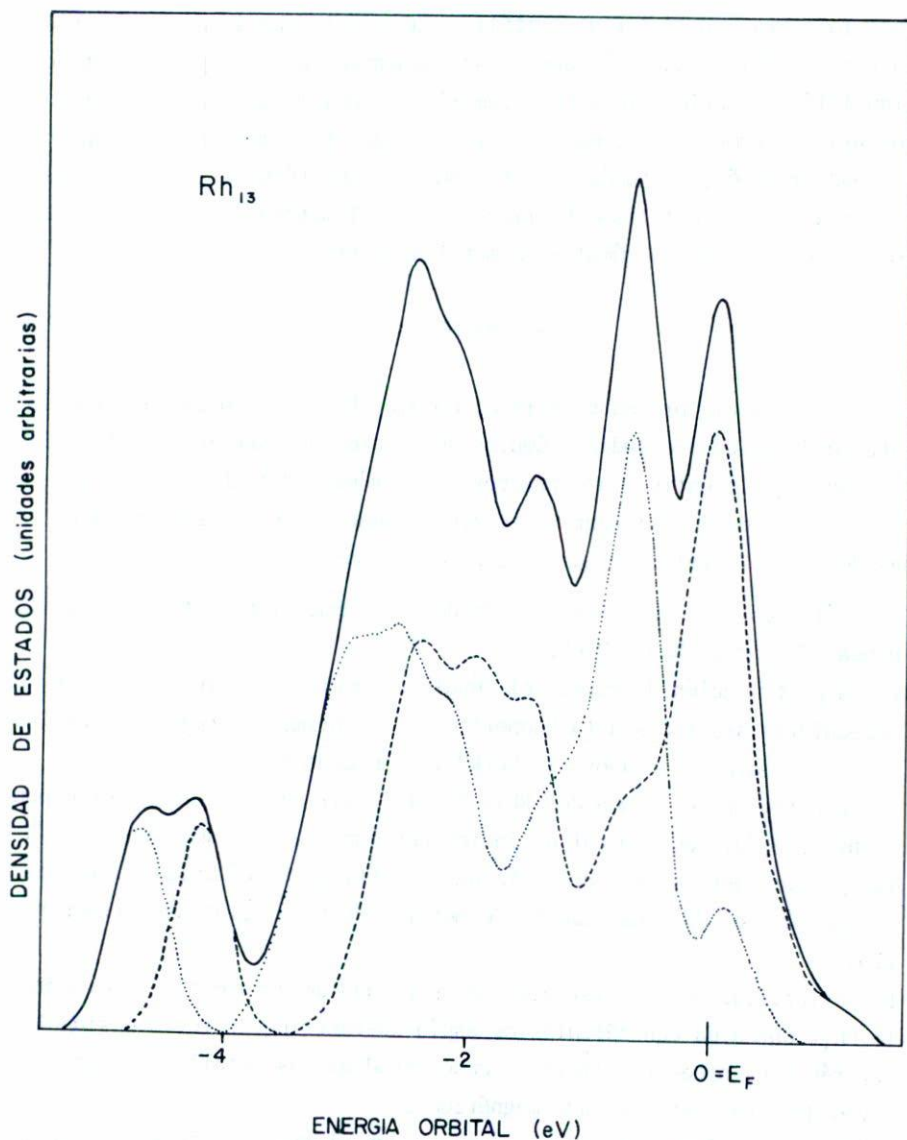


Fig. 4. DOS del Rh<sub>13</sub> con espín no-restringido. La línea punteada muestra la DOS de espín minoritario. La línea discontinua es la DOS de espín mayoritario y la línea continua la DOS total.

gadores como los realizados con cúmulos de similar tamaño en otros metales de transición con la misma técnica<sup>(3,6(a,b))</sup> es conveniente aclarar que el

obtener la estructura del rodio metálico aun con la teoría de bandas presenta varias dificultades<sup>(16)</sup> que no se encuentran por ejemplo en metales de transición del primer renglón. También la posibilidad de analizar la estructura electrónica de cúmulos de rodio o de otros metales de transición del segundo renglón, sistemáticamente con la misma técnica (con variantes contempladas en su formalismo teórico), hace del método  $\chi_\alpha$  una herramienta valiosa en el estudio de cúmulos de metales de transición.

### CONCLUSIONES

El trabajo presente sobre el cúmulo  $\text{Rh}_{13}$  es la primera parte de un estudio dirigido a estudiar cúmulos de metales de transición del segundo renglón. Se investiga la estructura electrónica del  $\text{Rh}_{13}$  usando las energías orbitales y se discute su correspondencia con la estructura de bandas del rodio metálico. Las conclusiones son:

- a) Los cálculos con espín restringido del  $\text{Rh}_{13}$  muestran un traslape de la banda "d" con la banda "sp".
- b) De la distribución de carga del cúmulo es posible diferenciar orbitales moleculares asociados a la "superficie" (12 primeros vecinos) y orbitales moleculares asociados al "bulk" (átomo central).
- c) La comparación de la DOS del  $\text{Rh}_{13}$  (espín restringido) con la correspondiente DOS del rodio metálico indica una convergencia más lenta hacia las propiedades del sólido de la que se obtiene en cálculos similares  $\chi_\alpha$  con cúmulos de igual tamaño de metales de transición del primer renglón.
- d) La posibilidad de la existencia de un estado de alto espín en el cúmulo  $\text{Rh}_{13}$  obtenida con cálculos de espín no-restringido reviste singular interés y es necesario llevar a cabo estudios más detallados para aceptar o desechar este "estado magnético".
- e) Cálculos con cúmulos mayores y menores que el  $\text{Rh}_{13}$  son necesarios para aclarar los efectos de tamaño de cúmulo sobre la estructura electrónica del rodio.

## AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi agradecimiento al Prof. Dennis R. Salahub del Departamento de Química de la Universidad de Montreal por haber proporcionado el paquete de programas  $X_{\alpha}$ .

## REFERENCIAS

1. Second Int. Meeting on the Small Particles and Inorganic Clusters, *Surface Sci.*, 106 (1981).
2. J.H. Sinfelt, *Rev. Mod. Phys.* 51 (1979) 569.
3. R.P. Messmer, S.K. Kundson, K.H. Johnson, J.B. Diamond and C.Y. Yang, *Phys. Rev.* B13 (1976) 1396.
4. W.D. Knight, *Surface Sci.* 106 (1981) 172.
5. R.P. Messmer, *Surface Sci.* 106 (1981) 225.
6. a) C.Y. Yang, K.H. Johnson, D.R. Salahub, J. Kaspar and R.P. Messmer, *Phys. Rev.* B24 (1981) 5673 y referencias citadas; b) D.R. Salahub, in "Entre l'atome et le cristal: les Agrégats", ed. F. Cyrot-Lackmann (les Editions de Physique, les Ulis, 1981) p. 59; P.E.M. Siegbahn, M.R.A. Blomberg and C.W. Rauschlicher Jr, *J. Chem. Phys.* 81 (1984) 2103 y referencias citadas; M. Tomonari, H. Tatewaki and T. Nakamura, *J. Chem. Phys.* 80 (1984) 344 y referencias citadas.
7. J.D. Head, K.A.R. Mitchell and L. Noodleman, *Surface Sci.* 69 (1977) 712; R.P. Messmer, D.R. Salahub, K.H. Johnson and C.Y. Yang, *Chem. Phys. Lett.* 51 (1977) 84.
8. J.F. Hamilton and R.C. Baetzold, *Science* 205 (1979) 1213 y referencias citadas.
9. J.C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* 6 (1972) 1.
10. K.H. Johnson, *Adv. Quantum Chem.* 7 (1973) 143; J.C. Slater, *The Self-Consistent Field for Molecules and Solids*, Vol. 4 (Mc Graw-Hill, 1974).
11. K. Schwarz, *Phys. Rev.* B5 (1972) 2466.
12. V.L. Moruzzi, J.F. Janak and A.R. Williams, *Calculated Electronic-Properties of Metals*, Pergamon, New York (1978).
13. H. Akoh and A. Tasaki, *J. Phys. Soc. Japan* 42 (1977) 791.
14. J. Callaway and C.S. Wang, *Phys. Rev.* B 15 (1977) 298.
15. C.S. Wang and J. Callaway, *Phys. Rev.* B 16 (1977) 2095.
16. J.G. Gay, J.R. Smith, and F.J. Arlinghauss, *Phys. Rev.* B 25 (1982) 643.