

Magnetismo en cúmulos de metales de transición $4d$

Filiberto Salcido-Ayala, P. Villaseñor-González y J. Dorantes-Dávila

Instituto de Física "Manuel Sandoval Vallarta", Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Alvaro Obregón 64, 78000 San Luis Potosí, S.L.P., Mexico

Recibido el 19 de febrero de 1999; aceptado el 6 de mayo de 1999

Se calculan las propiedades magnéticas de cúmulos de rutenio (Ru_N), rodio (Rh_N) y paladio (Pd_N) como función del tamaño del cúmulo ($N = 4, 6, 13$ y 19). Para $N = 4$ y 6 se toman las estructuras del tetraedro y pirámide pentagonal, respectivamente, mientras que para $N = 13$ y 19 se consideran estructuras geométricas tipo *fcc*. Se utiliza un hamiltoniano de amarre fuerte para electrones *s*, *p* y *d* con interacción coulombiana en la aproximación no restringida de Hartree-Fock. En general, se observa un comportamiento magnético para los cúmulos, con excepción de Rh_4 , del cual se encuentra un momento magnético igual a cero. Tanto Ru_N como Rh_N presentan un máximo en el momento magnético cuando el tamaño del cúmulo es $N = 13$ y en todos los elementos se encuentra que el momento magnético disminuye drásticamente cuando $N = 19$. Se encuentra que los momentos magnéticos en los átomos de la superficie del cúmulo son más grandes que los del interior, excepto para Ru_{19} . En general, el momento magnético presenta oscilaciones como función del tamaño del cúmulo, estas oscilaciones son menos pronunciadas en los cúmulos de Pd_N .

Descriptor: Momento magnético en cúmulos

The magnetic properties of rutenio (Ru_N), rodio (Rh_N) and paladium (Pd_N) clusters are determined as function of the cluster size N ($N = 4, 6, 13$ and 19). For $N = 4$ and 6 we take the tetrahedron and pentagonal pyramid geometric structures respectively. For $N = 13$ and 19 we consider *fcc-like* structures. We use a tight-binding Hamiltonian for *s*, *p* and *d* electrons in the unrestricted Hartree-Fock approximation. For the considered cluster, we obtain magnetic moments non-vanishing local, with the exception of Rh_4 . Ru_N and Rh_N present a maximum in the average magnetic moment when the size of the cluster is $N = 13$ and in all the elements we found that the average magnetic moment decreases strongly at $N = 19$. As expected, the local magnetic moments at the atoms of the surface of the cluster are larger than those at inner atoms, except for Ru_{19} . We find strong oscillations of the magnetic moment as function of N and are less important in the Pd_N clusters.

Keywords: Magnetic moment in clusters

PACS: 36.40.Cg; 61.46.+w

1. Introducción

Es bien conocido que átomos que tienen capas abiertas, y en particular átomos de metales de transición (MT), son todos magnéticos. Ésta es una consecuencia de la repulsión coulombiana que existe entre los electrones, la cual tiende a maximizar el espín total S , tal como lo establecen las reglas de Hund [1]. Sin embargo este tipo de átomos presentan propiedades magnéticas diferentes cuando constituyen un sólido. En el sólido aumenta la energía cinética debida a los electrones-*d*, originando una deslocalización de sus orbitales y dando lugar a la formación de bandas, las cuales juegan un papel importante, ya que favorecen un estado base no magnético. Como consecuencia de esto, son pocos los elementos que son magnéticos en el límite macroscópico [2]. En efecto, ninguno de los sólidos formados con MT y orbitales $4d$ y $5d$ son magnéticos en condiciones de equilibrio. Ésta y otras diferencias cualitativas del magnetismo atómico y del estado sólido han sido motivo para numerosos trabajos relacionados con el estudio de las propiedades magnéticas de cúmulos de tamaño finito, ya que pueden ser considerados como un punto intermedio entre el estado atómico y el estado sólido [3-20]. Dentro de este contexto un punto que atrae

fuertemente la atención, es conocer en qué momento se inicia el magnetismo cuando las dimensiones del sistema se reducen, o bien, analizar cúmulos de átomos que son magnéticos a nivel atómico y no magnéticos en el bulto e ir aumentando el tamaño del cúmulo y ver cuando el momento magnético del cúmulo comienza a desaparecer.

Experimentos sobre cúmulos de MT con electrones $3d$ que presentan ferromagnetismo en el volumen (Fe, Co, Ni) han sido llevados a cabo, encontrándose que también son ferromagnéticos en cúmulos y el momento magnético que se encuentra resulta más grande que el valor correspondiente en el volumen (Fe) [6, 8, 21]. Además, en MT no magnéticos como V y Cr, se encontró que los cúmulos no presentaban ordenamiento magnético alguno [22]. No obstante, recientemente han sido observados momentos magnéticos pequeños en cúmulos de V_9 y Cr_9 [8]. Los resultados anteriores sugieren fuertemente que los MT al final de la serie $4d$ se encuentran cercanos a la inestabilidad ferromagnética en el volumen y podrían, por lo tanto, fácilmente hacerse magnéticos cuando la dimensionalidad de tales sistemas se reduzca. Sin embargo, los resultados para cúmulos de MT $4d$ son todavía controversiales. Estudios experimentales recientes sobre cúmulos de Ru, Rh y Pd [8, 23] han mostrado que sólo

momentos magnéticos muy pequeños podrían estar presentes en cúmulos de Ru y Pd, mientras que cúmulos de Rh sí presentan un momento magnético para $N < 60-90$. El caso del Rh es el primer caso en donde se observa magnetismo en cúmulos a pesar de que no es magnético en el volumen.

El estudio teórico de los cúmulos se torna complicado debido a que no se conoce con exactitud el arreglo geométrico de los átomos en el cúmulo, y obtener esta información de los datos experimentales es extremadamente difícil. Este problema es muy delicado en el caso del magnetismo itinerante, debido a que la estructura electrónica y el comportamiento magnético son muy sensibles a la estructura de la red [9, 24]. Mas aún, el carácter deslocalizado de los electrones d y la dependencia complicada de los momentos magnéticos y el orden magnético en la estructura del cúmulo hacen impracticable la aplicación de teorías basadas en primeros principios, excepto para cúmulos muy pequeños. Un método alternativo a los estudios *ab initio*, que ha sido utilizado de manera eficiente en numerosas ocasiones, es el método realista de amarre fuerte (TB) [9, 25, 30]. En este método una base mínima de orbitales atómicos localizados es considerada para los electrones de valencia y las interacciones son parametrizadas. Comparativamente con métodos *ab initio*, la técnica TB requiere de recursos computacionales modestos y preserva el carácter mecánico-cuántico del enlace direccional así como las correlaciones electrónicas. Esto permite estudiar sistemas grandes con baja simetría. Los resultados obtenidos con el método de amarre fuerte para cúmulos pequeños [30] están en buen acuerdo con los obtenidos con los métodos de primeros principios [10, 12, 15-19]. Por lo tanto, estudios tales como la dependencia del magnetismo en la estructura y el tamaño con el método TB pueden servir como referencia a futuros cálculos con métodos de primeros principios. Adicionalmente es importante mencionar que el problema principal de los métodos *ab initio* radica en la gran cantidad de mínimos locales [19] (debido a las diferentes soluciones autoconsistentes). En este trabajo calculamos las propiedades magnéticas de cúmulos de átomos de Ru, Rh y Pd utilizando la técnica de amarre fuerte. Para $N = 4$ y 6 se toman las estructuras del tetraedro y pirámide pentagonal, respectivamente, mientras que para $N = 13$ y 19 se consideran estructuras geométricas tipo *fcc*.

La organización de este trabajo es como sigue, en la Sec. 2 se presenta el formalismo usado para el cálculo del momento magnético: en la Sec. 3 se presentan los resultados obtenidos para Ru, Rh y Pd y por último en la Sec. 4 se presentan las conclusiones.

2. Modelo teórico

El hamiltoniano que usaremos para calcular las propiedades magnéticas de los diferentes cúmulos es un hamiltoniano de amarre fuerte. Éste es un formalismo apropiado para el estudio de sistemas de baja dimensionalidad en MT [9, 25], ya que no solo describe de manera correcta el comportamiento atómico y del volumen, si no que también los cambios en la

estructura electrónica como resultado de cambios en el entorno local. El hamiltoniano H que usamos para describir los electrones en el cúmulo incluye electrones s , p y d , así como la interacción coulombiana intra-atómica dentro de la aproximación de Hartree-Fock no restringida:

$$H = \sum_{i,\alpha,\sigma} \epsilon_{i\alpha\sigma} n_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{i \neq j \\ \alpha,\beta,\sigma}} t_{ij}^{\alpha\beta} c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{j\beta\sigma} - E_{dc}, \quad (1)$$

donde $c_{i\alpha\sigma}^\dagger$ ($c_{i\alpha\sigma}$) se refiere al operador de creación (aniquilación) de un electrón en el sitio i , del orbital α ($\alpha, \beta \equiv s, p$ y d) y espín σ , $n_{i\alpha\sigma} = c_{i\alpha\sigma}^\dagger c_{i\alpha\sigma}$ es el operador de número de electrones, $\epsilon_{i\alpha\sigma}$ representa la energía efectiva de un electrón como si el átomo estuviera aislado y viene dada por $\epsilon_{i\alpha\sigma} = \epsilon_{i\alpha}^0 + \Delta\epsilon_{i\alpha\sigma}$, aquí $\epsilon_{i\alpha}^0$ es la energía del electrón en un átomo aislado (sin incluir interacción electrón-electrón) y $\Delta\epsilon_{i\alpha\sigma} = \sum_{j,\beta,\sigma'} U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'} \langle n_{j\beta\sigma'} \rangle$, representa el corrimiento promedio del nivel de energía del orbital $i\alpha\sigma$ debido a la interacción electrón-electrón, la prima en la sumatoria indica que los términos con $\alpha = \beta$ y $\sigma = \sigma'$ se excluyen. El término $U_{\alpha\beta}^{\sigma\sigma'}$ es la integral de interacción coulombiana entre electrones con espín opuesto ($U_{\alpha\beta}^{\uparrow\downarrow} = U_{\alpha\beta}^{\downarrow\uparrow}$) y con espín paralelo ($U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow} = U_{\alpha\beta}^{\downarrow\downarrow}$). Estas integrales pueden escribirse en términos de la interacción directa $U_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(U_{\alpha\beta}^{\uparrow\downarrow} + U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow})$ y de la de intercambio $J_{\alpha\beta} = (U_{\alpha\beta}^{\uparrow\downarrow} - U_{\alpha\beta}^{\uparrow\uparrow})$. El término $t_{ij}^{\alpha\beta}$ es la integral de salto o amplitud de probabilidad de que el electrón en el orbital β del sitio j salte al orbital α del sitio i . Por último, E_{dc} es la corrección a la energía debido al doble conteo $E_{dc} = \frac{1}{2} \sum_{i,\alpha,\sigma} \Delta\epsilon_{i\alpha\sigma} \langle n_{i\alpha\sigma} \rangle$.

Dado el hamiltoniano, [Ec. (1)], se calcula la densidad local de estados $\rho_{i\alpha\sigma}(w)$, en cada átomo del cúmulo a través de la función de Green local:

$$\rho_{i\alpha\sigma}(w) = -\frac{1}{\pi} \text{Im}[G_{i\alpha\sigma,i\alpha\sigma}(w)], \quad (2)$$

y esto se determina usando el método de recursión de Haydock [26]. El número de niveles M de la fracción continua para la expansión de $G_{i\alpha\sigma,i\alpha\sigma}(w)$ se incrementó sistemáticamente hasta que las propiedades magnéticas obtenidas fueran independientes de M . En el presente trabajo $M = 100-200$. La energía de Fermi ϵ_F , se determina a partir del número total de electrones en el cúmulo ν_t mediante

$$\nu_t = \sum_{i,\alpha,\sigma} \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{i\alpha\sigma}(w) dw. \quad (3)$$

Una vez obtenido el nivel de Fermi, se encuentra el número medio de electrones en cada sitio:

$$\langle n_{i,\alpha\sigma} \rangle = \int_{-\infty}^{\epsilon_F} \rho_{i\alpha\sigma}(w) dw,$$

y con esto se determina el corrimiento de los niveles de energía $\Delta\epsilon_{i\alpha\sigma}$. Se vuelve a repetir el cálculo con este nuevo corrimiento hasta que $\Delta\epsilon_{i\alpha\sigma}$ sea prácticamente el mismo

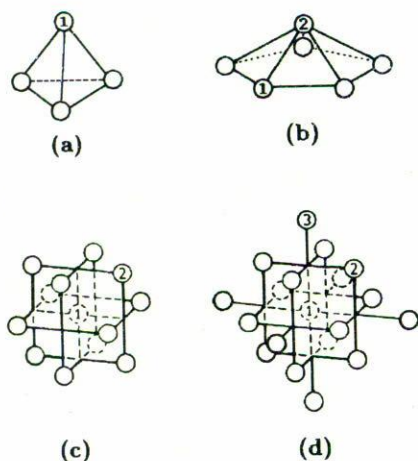


FIGURA 1. Representación gráfica de los cúmulos. (a) Tetraédro ($N = 4$), (b) pirámide pentagonal ($N = 6$), (c) y (d) estructura tipo *fcc* ($N = 13$ y $N = 19$).

que el calculado en el paso anterior. Conociendo el número medio de ocupación en cada sitio, el correspondiente momento magnético se calcula mediante

$$\mu(i) = \sum_{\alpha} (\langle n_{i\alpha\uparrow} \rangle - \langle n_{i\alpha\downarrow} \rangle).$$

Puede verse que $\mu(i)$ refleja la distribución espacial de la densidad electrónica de espín polarizado. Particularmente el ordenamiento magnético en el cúmulo (ferromagnético o anti-ferromagnético) está dado por el signo de $\mu(i)$. Por último, el momento magnético promedio se obtiene de los momentos magnéticos en cada sitio:

$$\bar{\mu}_N = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mu(i).$$

3. Resultados

En esta sección se presentan y discuten los resultados de las propiedades magnéticas de los cúmulos de Ru_N , Rh_N y Pd_N usando el modelo descrito en la sección anterior. Los cúmulos analizados son: tetraedro ($N = 4$), pirámide pentagonal ($N = 6$) y las dos últimas son estructura tipo *fcc* ($N = 13, 19$). Estas estructuras tienen en común una alta simetría como puede verse en la Fig. 1. También en la figura se indica el número de sitios diferentes que existen en cada cúmulo.

Los parámetros usados para los cálculos son determinados como sigue. Las integrales de salto para determinar $t_{ij}^{\alpha\beta}$ se obtienen de ajustes numéricos a la estructura de banda de los elementos [27]. Las integrales de intercambio de Coulomb intra-atómica (J) son tomadas de la Ref. 28; $J_{\text{Ru}} = 0.472$ eV, $J_{\text{Pd}} = 0.52$ eV y $J_{\text{Rh}} = 0.48$ eV. Por simplicidad, suponemos que las integrales de Coulomb de interacción directa (U) para los electrones s y p son iguales, esto es, $U_{ss} = U_{sp} = U_{pp}$ y $U_{sd} = U_{pd}$ y se tomaron las razones en-

TABLA I. Momentos magnéticos locales de cúmulos de Ru. Se presentan las contribuciones de los diferentes tipos de electrones (s , p y d) al momento magnético en cada uno de los sitios. El momento magnético resultante es $\mu(i) = \mu_s + \mu_p + \mu_d$. El momento magnético promedio es $\bar{\mu}$.

N	$\bar{\mu}$	μ_x	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3
4	1.000	μ_s	0.0016		
		μ_p	0.0005		
		μ_d	0.9970		
		$\mu(i)$	1.0000		
6	1.333	μ_s	-0.014	0.014	
		μ_p	-0.007	0.007	
		μ_d	1.368	1.247	
		$\mu(i)$	1.347	1.268	
13	1.692	μ_s	-0.004	-0.016	
		μ_p	-0.014	0.016	
		μ_d	0.542	1.789	
		$\mu(i)$	0.524	1.789	
19	0.105	μ_s	-0.0004	-0.0015	-0.002
		μ_p	-0.0007	0.0000	-0.001
		μ_d	0.4080	0.0870	0.098
		$\mu(i)$	0.4069	0.0855	0.095

tre las integrales de Coulomb $U_{ss}:U_{sd}:U_{dd}$ de la Ref. 29, las cuales fueron obtenidas mediante cálculos atómicos de Hartree-Fock. Las distancias interatómicas R utilizadas en los cálculos corresponden a las del volumen (2.65 Å para Ru, 2.69 Å para Rh y 2.75 Å para Pd). Para estudiar el efecto de posibles relajaciones de R se realizaron cálculos considerando relajación uniforme variando R de manera razonable (3% con respecto a la del volumen) encontrándose que los resultados no variaban apreciablemente.

3.1. Cúmulos de rutenio

En la Tabla I se presentan los resultados para el Ru. Aquí se indica el momento magnético en los sitios diferentes del cúmulo, cada momento magnético tiene tres contribuciones debido a los electrones s , p y d . La resultante de estas tres contribuciones está indicada por $\mu(i)$. El momento magnético promedio, $\bar{\mu}$, se presenta en la segunda columna. Puede verse que se incrementa conforme aumenta el tamaño del cúmulo hasta llegar a un valor máximo que aparece cuando $N = 13$. Este resultado es razonable, ya que la estructura *fcc*₁₃ es altamente simétrica y como consecuencia tiene mayor degeneración en el espectro energético y esto favorece el magnetismo. Después, para $N = 19$, el momento magnético promedio disminuye y esto también debería de esperarse ya que a medida que aumente el tamaño del cúmulo el momento magnético promedio tiende a cero; en el caso de $N = 43$ es cero. Puede

verse además en la misma tabla que la contribución importante al momento magnético proviene de los electrones d , ya que μ_s y μ_p son muy pequeñas. El signo menos que aparece en algunos momentos magnéticos μ_s y μ_p indican que apuntan en dirección contraria al momento magnético de los electrones d . En el cúmulo de Ru_4 todos los sitios son equivalentes y se encuentra que el momento magnético promedio es igual a $1.0 \mu_B$ (μ_B es el magnetón de Bohr). En el cúmulo de Ru_6 existen dos sitios diferentes, cualquiera de la base del pentágono y el de la punta de la pirámide. Este último tiene un número de coordinación mayor. Como puede verse, el momento magnético mayor aparece en el sitio de menor número de coordinación. Esto es debido a que bandas electrónicas con menor número de coordinación son más estrechas y por lo tanto favorecen un mayor momento magnético. Lo mismo sucede con el cúmulo Ru_{13} . Sin embargo el Ru_{19} no cumple esta regla, por lo que podemos decir que el magnetismo de espín no saturado es fuertemente dependiente del entorno local. Por último, un resultado importante que podemos ver de la Tabla I, es que el momento magnético resultante en cada sitio del cúmulo, $\mu(i)$, apunta en la misma dirección (tiene el mismo signo). En estos casos decimos que el cúmulo es de tipo ferromagnético.

3.2. Cúmulos de rodio

En la literatura hay una dispersión de resultados para cúmulos de Rh. Para $N = 13$ nosotros encontramos $\bar{\mu}_{13} = 1.46 \mu_B$, mientras que Galicia [15] reportó $\bar{\mu}_{13} = 1.00 \mu_B$, Reddy *et al.* [16] $\bar{\mu}_{13} = 1.46 \mu_B$ y Jinlong *et al.* [17] $\bar{\mu}_{13} = 1.46 \mu_B$. Para $N = 19$ nosotros encontramos $\bar{\mu}_{19} = 0.578 \mu_B$, mientras que cálculos con LSDA (*local density spin approximation*) realizados por Jinlong *et al.* [18, 19] encuentran $\bar{\mu}_{19} = 0.43 \mu_B$ y $\bar{\mu}_{19} = 1.42 \mu_B$. Las discrepancias de nuestros resultados con otros cálculos *ab initio* [18, 19] podrían estar relacionadas con la presencia de soluciones múltiples en las ecuaciones de Kohn-Sham. Al analizar la Tabla II encontramos que uno de los puntos importantes en esta tabla es la que corresponde al Rh_4 , donde el momento magnético promedio es cero, esto está de acuerdo con lo reportado [14]. Para Rh_6 el $\bar{\mu}_6$ es diferente de cero y la contribución de los diferentes sitios del cúmulo obedece la regla discutida anteriormente, esto es, sitio con menor número de coordinación tiene momento magnético mayor. Para Rh_{13} el valor encontrado es $\bar{\mu}_{13} = 1.42 \mu_B$, el cual difiere del valor experimental $\bar{\mu}_{13}^{\text{exp}} = 0.48 \pm 0.13 \mu_B$ [14]. Esta discrepancia entre el valor calculado y el experimental sugiere que la estructura fcc_{13} no es la más estable para Rh_{13} . De hecho cálculos previos [30] muestran que la estructura bcc es más estable y tiene un momento magnético $\bar{\mu}_{13} = 0.38 \mu_B$, el cual está de acuerdo con el resultado experimental. Para el cúmulo con $N = 19$, en este trabajo se encontró que $\bar{\mu}_{19} = 0.578 \mu_B$, el cual está de acuerdo con el reportado experimentalmente $\bar{\mu}_{19}^{\text{exp}} = 0.6 \pm 0.07 \mu_B$ [14]. Por último vemos que al igual que los cúmulos de Ru, éstos también son de tipo ferromagnético, ya que todos los valores de $\mu(i)$ tienen el mismo signo.

TABLA II. Momentos magnéticos locales de cúmulos de Rh. Se presentan las contribuciones de los diferentes tipos de electrones (s , p y d) al momento magnético en cada uno de los sitios. El momento magnético resultante es $\mu(i) = \mu_s + \mu_p + \mu_d$. El momento magnético promedio es $\bar{\mu}$.

N	$\bar{\mu}$	μ_x	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3
4	0.000	μ_s	0.0000		
		μ_p	0.0000		
		μ_d	0.0000		
		$\mu(i)$	0.0000		
6	0.333	μ_s	-0.008	-0.002	
		μ_p	-0.005	0.021	
		μ_d	0.270	0.694	
		$\mu(i)$	0.257	0.714	
13	1.461	μ_s	-0.008	0.023	
		μ_p	0.006	0.031	
		μ_d	0.600	1.478	
		$\mu(i)$	0.598	1.533	
19	0.578	μ_s	-0.006	0.0070	-0.006
		μ_p	0.003	-0.0005	0.009
		μ_d	0.563	0.6440	0.433
		$\mu(i)$	0.561	0.6505	0.436

3.3. Cúmulos de paladio

En la Tabla III se presentan los resultados para el Pd. Una característica que se puede observar es que el momento magnético oscila suavemente y va tendiendo a cero conforme el tamaño del cúmulo aumenta, hasta que eventualmente llega a cero como sucede en el volumen. Esta convergencia se estima que sucede lentamente. Una diferencia importante con respecto a los cúmulos de Ru_{13} y Rh_{13} es que en este caso el momento magnético resultante en los sitios 1 (Fig. 1) apunta en sentido opuesto al del sitio 2. En este caso, decimos que el cúmulo es de tipo antiferromagnético.

A manera de resumen, en la Fig. 2 se presentan los resultados obtenidos para el momento magnético promedio en función del tamaño del cúmulo, para los diferentes MT. Como se puede ver tanto el Ru como el Rh tienen un máximo en el momento magnético promedio, en el cúmulo $N = 13$. El Ru es el que tiene el momento magnético más grande de los tres y también es el que cae más abruptamente a valores más pequeños ($N = 19$). Por último, puede verse que el momento magnético del Pd es el que oscila más suavemente y va tendiendo a cero conforme el tamaño del cúmulo aumenta.

4. Conclusiones

El momento magnético para cúmulos de Ru_N , Rh_N y Pd_N fue determinado usando un hamiltoniano de amarre fuerte pa-

TABLA III. Momentos magnéticos locales de cúmulos de Pd. Se presentan las contribuciones de los diferentes tipos de electrones (*s*, *p* y *d*) al momento magnético en cada uno de los sitios. El momento magnético resultante es $\mu(i) = \mu_s + \mu_p + \mu_d$. El momento magnético promedio es $\bar{\mu}$.

<i>N</i>	$\bar{\mu}$	μ_x	Sitio 1	Sitio 2	Sitio 3
4	0.500	μ_s	-0.022		
		μ_p	0.004		
		μ_d	0.518		
		$\mu(i)$	0.500		
6	0.333	μ_s	-0.014	-0.002	
		μ_p	0.006	0.021	
		μ_d	0.400	0.694	
		$\mu(i)$	0.391	0.714	
13	0.461	μ_s	-0.003	0.010	
		μ_p	0.006	0.004	
		μ_d	-0.027	0.487	
		$\mu(i)$	-0.024	0.501	
19	0.316	μ_s	-0.003	-0.005	-0.008
		μ_p	-0.002	0.006	0.013
		μ_d	0.249	0.231	0.514
		$\mu(i)$	0.244	0.220	0.519

ra electrones *s*, *p* y *d* con interacción coulombiana en la aproximación no restringida de Hartree-Fock. Se usaron parámetros realistas y se resolvió el sistema autoconsistentemente. Se encontró que la contribución importante al momento mag-

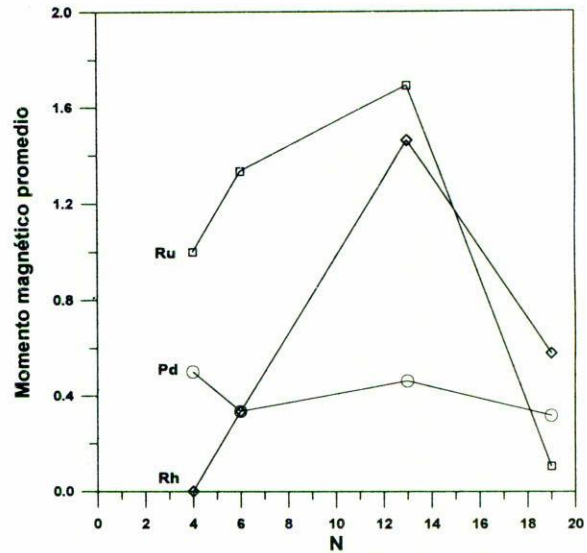


FIGURA 2. Momento magnético promedio en función del tamaño del cúmulo, para los metales de transición Ru, Rh y Pd.

nético del cúmulo proviene de los electrones 4*d*. Todos los cúmulos presentaron un comportamiento magnético, excepto el de Rh₄, donde el momento magnético fue cero. En general, los cúmulos presentan un magnetismo débil, solamente Ru₁₃ y Rh₁₃ presentaron un magnetismo apreciable ($\bar{\mu} \sim 1.5 \mu_B$), el cual correspondió al valor máximo. Se encontró que el momento magnético de los átomos de la superficie era más grande que los del interior, el único que no se ajustó a esta regla fue el Ru₁₉. El acoplamiento entre los momentos magnéticos de los sitios es de tipo ferromagnético, excepto el cúmulo de Pd₁₃, donde el acoplamiento es antiferromagnético.

1. F. Hund, *Linienspektren und periodisches System der Elemente*, (Springer, Berlin, 1927) p. 124; E.U. Condon and G.H. Shorely, *The Theory of Atomic Spectra*, (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1957) p. 209.
2. C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, (John Wiley and Sons, Inc., New York, 1976).
3. *Proceedings of the Seventh International Symposium on Small Particles and Inorganic Clusters (ISSPIC7)*, Kobe, Japan, 1994 [*Surf. Rev. Lett.* **3** (1996)].
4. C.Y. Yang *et al.*, *Phys. Rev. B* **24** (1981) 5673; D.R. Salahub and R.P. Messmer, *Surf. Sci.* **106** (1981) 415.
5. K. Lee, J. Callaway, and S. Dhar, *Phys. Rev. B* **30** (1985) 1724; K. Lee *et al.*, *Phys. Rev. B* **31** (1985) 1796.
6. D.M. Cox *et al.*, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 7290.
7. J.M.L. Billas, J.A. Becker, A. Châtelain, and W.A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 4067; I.M.L. Billas, A. Châtelain, and W.A. de Heer, *Science* **265** (1994) 1662.
8. J.P. Bucher, D.C. Douglass, and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **66** (1991) 3052; *Phys. Rev. B* **45** (1992) 6341; D.C. Dou-

- glass, A.J. Cox, J.P. Bucher, and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 12874.
9. G.M. Pastor, J. Dorantes-Dávila, and K.H. Bennemann, *Physica. B* **149** (1988) 22; *Phys. Rev. B* **40** (1989) 7642.
10. F. Liu, S.N. Khanna, and P. Jena, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 8179.
11. J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé, and G.M. Pastor, *Phys. Rev. B* **46** (1992) 10432.
12. K. Lee and J. Callaway, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 15358; K. Lee, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 2391.
13. J. Dorantes-Dávila and H. Dreyssé, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 3857; P. Alvarado, J. Dorantes-Dávila, and H. Dreyssé, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 1039.
14. A.J. Cox, J.G. Louderback, and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.* **71** (1993) 923; A.J. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel, and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 12295.
15. R. Galicia, *Rev. Mex. Fis.* **32** (1985) 51.
16. B.V. Reddy, S.N. Khanna, and B.L. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3323.

17. Y. Jinlong, F. Toigo, W. Kohn, and Z. Manhong, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 7173.
18. Y. Jinlong, F. Toigo, and W. Kohn, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 7915.
19. Z.-Q. Li, J.-Z. Yu, K. Ohno, and Y. Kawazoe, *J. Phys. Condens. Matter* **7** (1995) 47.
20. B. Piveteau, M.-C. Desjonquères, A.M. Olés, and D. Spanjaard, *Phys. Rev. B* **53** (1996) 9251.
21. J.P. Bucher *et al.*, *Z. Phys. D* **19** (1991) 251; D.C. Douglas, J.P. Bucher, and L.A. Bloomfield, *Z. Phys. D* **68** (1992) 1774; D.C. Douglas, A.J. Cox, J.P. Bucher, and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **32** (1985) 7290.
22. D.M. Cox *et al.*, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 4651.
23. A. Vega, J. Dorantes-Dávila, L.C. Balbás, and G.M. Pastor, *Phys. Rev. B* **47** (1993) 4742.
24. G.M. Pastor, R. Hirsch, and B. Mhlschlegel, *Phys. Rev. Lett.* **72** (1994) 3879; *Phys. Rev. B* **53** (1996) 10382.
25. R.H. Victora and L.M. Falicov, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 1140.
26. R. Haydock, in *Solid State Physics*, edited by H. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull, (Academic Press, New York, 1980) Vol. 35, p. 215.
27. D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids*, (Plenum, New York, 1986).
28. N.E. Christensen, O. Gunnarsson, O. Jepsen, and O.K. Andersen, *J. Phys. (Paris) Colloq.* **49** (1988) C8-17; O.K. Andersen, O. Jepsen, and D. Glöbztel, in *Highlightv of Condensed Matter Theory*, edited by F. Bassani, F. Fun, and M.P. Tosi, (North-Holland, Amsterdam, 1985) p. 59.
29. J.B. Mann, *Atomic Structure Calculations*, Los Alamos Sci. Lab. Rept. LA-3690 (1967).
30. P. Villaseñor-González, J. Dorantes-Dávila, H. Dreyssé, and G.M. Pastor, *Phys. Rev. B* **55** (1997) 15084.