

# Estudio de las propiedades electrónicas de cúmulos de Pd: un estudio comparativo usando distintas técnicas y aproximaciones

F. Aguilera-Granja\* y J.M. Montejano-Carrizales  
*Instituto de Física, “Manuel Sandoval Vallarta”, Universidad Autónoma de San Luis Potosí  
Alvaro Obregon 64, 78000 San Luis Potosí, S.L.P., México.*

A. Vega  
*Departamento de Física Teórica, Atómica, y Óptica, Universidad de Valladolid, E-47011 Valladolid, Spain.*

J. Ferrer  
*Departamento de Física, Universidad de Oviedo, España.*

J. Rogan  
*Departamento de Física, Facultad de Ciencias, Universidad de Chile, Casilla 653, Santiago 1, Chile.*

G. García  
*Facultad de Física, Pontificia Universidad Católica de Chile, Casilla 306, Santiago, Chile, 7820436.*

Realizamos un estudio sistemático de las propiedades magnéticas colineales y no-colineales, así como de la metalicidad en cúmulos libres de  $\text{Pd}_N$  ( $2 \leq N \leq 21$ ). Estudiamos también los efectos que la gemelación de cúmulos tiene sobre el magnetismo en cúmulos de hasta  $N = 116$  átomos. Para realizar estos estudios usamos dos técnicas: una de primeros principios basada en la teoría del funcional de la densidad (DFT) y otra semi-empírica basada en un Hamiltoniano de amarre fuerte (TB), que son dos de las técnicas más utilizadas en el campo cuando se trata de estudiar propiedades electrónicas de cúmulos. Encontramos que el magnetismo colineal presenta un comportamiento decreciente no-monótono como función del tamaño del cúmulo. Observamos también que la gemelación de los cúmulos puede, en algunos casos, aumentar el momento magnético en cúmulos de tamaño relativamente grande. En el caso de magnetismo no-colineal, encontramos que corresponde siempre a un estado excitado de baja energía, presentando el estado base siempre un orden magnético colineal. En cuanto a los métodos usados encontramos, en general, que las propiedades electrónicas, como el magnetismo, que se obtienen de la diferencia entre poblaciones electrónicas, están en general bien descritas por modelos semi-empíricos, aunque otras propiedades como el carácter metálico, cuya descripción requiere de la determinación exacta de la posición de los estados electrónicos, son también razonablemente descritas si el tamaño de los cúmulos es suficientemente grande. Comparamos nuestros resultados con cálculos previos reportados en la literatura así como con los resultados experimentales disponibles.

*Descriptor:* Métodos basados en cálculos DFT; amarre fuerte; propiedades electrónicas; nano-estructuras; cúmulos de metales de transición.

A systematic study of the colinear and no-colinear magnetic properties and the metallic behavior in free standing clusters of  $\text{Pd}_N$  ( $2 \leq N \leq 21$ ) is carried out. We also study the effect of the twinning in clusters on the magnetism in clusters up to  $N = 116$  atoms. To this aim we use two techniques: in one hand the *ab initio* based on the density functional theory (DFT) and on another hand semi-empirical based on the tight binding (TB) Hamiltonian. These are two of the most common used techniques to study the electronic properties of clusters. We found that the colinear magnetism has a no-monotonic decreasing behavior as a function of the cluster size. We observe that the twinning of clusters in some cases can increase the magnetic moment of relatively large size clusters. We found that the no-colinear magnetism always corresponds to a low energy excited state, and that the ground state always presents a colinear magnetic order. Respect to the methods, in general we found that the semi-empirical ones describe very well the electronic properties, as the magnetism; that are obtained from the difference between electronic populations. Although the metallicity requires of the exact determination of the position of the electronic states, it is reasonably described by the semi-empirical method if the clusters size is big enough. We compare our results with previous calculations as well as with some experiments reported in the literature.

*Keywords:* DFT based calculation methods; tight binding; electronic properties; nanostructures; transition metal clusters.

## 1. Introducción

La exitosa producción de dispositivos a escala nanométrica requiere de un claro entendimiento de las propiedades electrónicas a nivel atómico. Puesto que los cúmulos atómicos tienen un amplio rango de aplicaciones, hay un gran interés tanto académico como tecnológico en el entendimiento de

su estructura geométrica y electrónica. La posible existencia de ferromagnetismo en cúmulos de Pd ha sido investigada tanto teórica como experimentalmente durante muchos años, sin encontrar la respuesta final del complejo comportamiento presentado por este elemento (perteneciente al grupo  $4d$ ), cuando se presenta en condiciones de dimensionalidad restringida. Cálculos teóricos usando métodos semi-empíricos y

de primeros principios predicen, en general, un débil comportamiento magnético en cúmulos relativamente pequeños ( $N \leq 55$ ) [1–8]. Sin embargo, cálculos recientes por Moseler *et al.* [9] y Kumar *et al.* [10] dentro del marco de la teoría de los funcionales de la densidad (DFT, Density Functional Theory) usando pseudopotenciales en la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA, Generalized Gradient Approximation) para el potencial de intercambio y correlación, obtienen valores relativamente altos de momento magnético para el cúmulo de Pd<sub>13</sub>, siendo estos valores del momento magnético más altos que las estimaciones experimentales [11, 12]. Desde el punto de vista experimental, la mayoría de los estudios han encontrado un comportamiento no-magnético o un magnetismo muy débil [11–14], y sólo recientemente Shinohara *et al.* [15] han reportado momentos magnéticos grandes en la superficie (100) de partículas finas de Pd ( $0.75 \pm 0.31 \mu_B$  por átomo) en contraste con trabajos previos del mismo grupo [13] que reportó un momento magnético muy débil de  $0.23 \pm 0.19 \mu_B$  por átomo. Todos estos resultados dan idea del complejo comportamiento presentado por los cúmulos de Pd.

El experimento de Shinohara que reporta valores grandes del momento magnético en la dirección (100) de las partículas de Pd, sugiere que el magnetismo pudiera mostrar una dependencia muy fuerte con el entorno geométrico de los átomos [15], en particular con las fronteras de gemelado (twining) uno de los posibles efectos geométricos que pueden modificar el magnetismo debido a la inducción de simetrías adicionales en las partículas de Pd.

El paladio ha sido también señalado como uno de los posibles candidatos donde el magnetismo no-colineal, a diferencia del colineal citado anteriormente, pudiera corresponder al estado de menor energía [16], explicando de esta forma los valores pequeños del momento magnético reportados experimentalmente [11–14]. Este tipo de cálculos son mucho menos estudiados por la dificultad numérica y de cómputo que presentan. Es nuestra intención abordar este problema en este trabajo.

Desde la perspectiva teórica, los métodos DFT y los modelos semi-empíricos basados en el hamiltoniano de amarre fuerte (TB, Tight Binding), son dos aproximaciones de las más extensamente usadas en la actualidad. Considerando que hay una amplia dispersión en los resultados reportados y con la intención de clarificar un poco este complejo escenario, consideramos que es importante realizar un estudio y comparar los resultados obtenidos con estas aproximaciones (DFT y TB) y así obtener un poco de claridad en el comportamiento presentado por los cúmulos de Pd, y de forma agregada realizar pruebas de confiabilidad de los métodos semi-empíricos TB que generalmente se consideran como menos adecuados que los cálculos de primeros principios (DFT), sin embargo son mucho más económicos en cuanto a tiempo de cómputo y ésta es la razón de su éxito.

El momento magnético es obtenido de la diferencia entre las poblaciones electrónicas con espín diferente. En los modelos del tipo TB el momento magnético viene de la dife-

rencia de la integral de las densidades de estado mayoritaria y minoritaria hasta el nivel de Fermi. Por tal, no es de crucial importancia para su determinación la posición exacta de los estados electrónicos, siempre y cuando estén por debajo del nivel de Fermi.

Una propiedad electrónica mucho menos estudiada que el magnetismo es la evolución del carácter metálico de las partículas cuando estas aumentan de tamaño [17–27]. El análisis del carácter metálico, en contraste con el comportamiento magnético, requiere de la determinación precisa de la posición de los estados electrónicos en la cercanía del nivel de Fermi. [28] Los cúmulos pequeños de elementos con carácter metálico en muestras volumétricas son, en esencia, no-metálicos (aisladores) debido a la distribución discreta de los estados electrónicos, y una transición del estado aislador al metálico se espera al incrementarse el tamaño del cúmulo puesto que la distribución de niveles de energía empezará a formar una banda cuasi-continua. En general, la transición de no-metal a metal en cúmulos de elementos de las series  $3d$  y  $4d$  se observa experimentalmente en cúmulos de aproximadamente 50 átomos a bajas temperaturas o a tamaños más pequeños a temperatura ambiente [23–27].

Esta transición ha sido estudiada en otros cúmulos de metales de transición por varios autores [19–22], algunos de ellos usando el criterio desarrollado por Kubo, el cual establece que un sistema (cúmulo de  $N$  átomos) a una temperatura dada, se convierte en metal cuando la Densidad de Estados (DOS, Density of States) en el nivel de Fermi sobrepasa el valor de  $1/k_B T$ . En el caso particular de los cúmulos de Pd, los resultados experimentales de Aiyer y colaboradores [24] indican que, a temperatura ambiente, cúmulos de  $N \approx 50$  átomos están en el umbral de presentar la transición de no-metal a metal; esta observación experimental es respaldada por los diferentes valores presentados en la reactividad de cúmulos de Pd en comparación con muestras de tamaños considerables y por las mediciones experimentales de los corrimientos en los niveles profundos de la energía de enlace [23].

Con este fin realizaremos un estudio sistemático de las propiedades electrónicas indicadas anteriormente en cúmulos de Pd <sub>$N$</sub>  usando cálculos de primeros principios DFT basados en pseudopotenciales y el método semi-empírico auto-consistente basado en un hamiltoniano de amarre fuerte o TB. Los cálculos del tipo DFT se basan en la implementación según el código SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulations with Thousand of Atoms).

En particular, nosotros calculamos el momento magnético colineal ( $2 \leq N \leq 21$ ) y no colineal en el caso de cúmulos pequeños ( $2 \leq N \leq 7$ ), los efectos de la gemelación (twining) en cúmulos de Pd de tamaños intermedios ( $69 \leq N \leq 220$ ) y la metalicidad como función del tamaño del cúmulo  $2 \leq N \leq 21$ . Como primer paso, la estructura geométrica se determina usando un Algoritmo Genético (AG) usando un potencial fenomenológico de Gupta, y después de esto se realiza una re-optimización con la técnica de gradientes conjugados usando las implementaciones disponibles del código SIESTA. Las propiedades electrónicas de

las estructuras se estudian usando ambas técnicas: DFT y la semi-empírica (TB), y los resultados se comparan entre sí. Comentaremos también nuestros resultados en el contexto de otros estudios sistematicos de cálculos del tipo DFT en la literatura [10, 16]. El presente estudio también nos servirá para mostrar el grado de confiabilidad que podemos tener en los métodos semi-empíricos cuando son comparados con métodos de primeros principios basados en el funcional de la densidad.

El trabajo está organizado como sigue, en la Sec. 2 describimos los modelos teóricos tratando de obviar detalles muy técnicos. En la Sec. 3 presentamos nuestros resultados y los comparamos con los datos disponibles en la literatura, y en la Sec. 4 enumeramos las conclusiones de nuestros resultados.

## 2. Métodos Computacionales

### 2.1. Algoritmo genético

Buscamos la energía global mínima mediante un Algoritmo Genético (AG), una técnica basada en los principios de evolución natural [29–32]. Esta técnica usa operadores que son análogos a los procesos de evolución natural: cruza, mutación y selección natural, para explorar el espacio multidimensional paramétrico. La principal ventaja del AG sobre otros métodos de búsqueda global es la fuerte tendencia que estos muestran a quedarse empantanados en mínimos locales, un problema que el AG maneja y supera, lo cual asegura que mejora la posibilidad de que el mínimo de energía sea localizado.

En particular, implementamos un AG que usa números reales (las coordenadas de cada átomo) en nuestro genoma. Esto hace necesario el uso de varios minimizadores locales adicionales dentro de las cuencas de energía [33]. Esta combinación, AG con números reales y minimizadores locales, mejora considerablemente la velocidad de convergencia, y ha probado ser muy confiable [33, 34].

Con este propósito en mente implementamos dos minimizadores locales: Simplex Clásico y Monte Carlo. Los cuales se escogen al azar al requerirse. Nosotros también especificamos la fracción de la población que cambia en cada generación y la fracción que permanece sin cambios (elitismo), esta clase de AG se conoce como AG de estado estacionario. Al producir una nueva generación adoptamos los siguientes operadores genéticos: cuatro operadores de cruzamiento (medias aritméticas, geométricas, el  $N$  y el 2-puntos de cruce) además del operador de inversión tal y como lo describe Niesse y Mayne [33]. La función objetivo a minimizar es, por supuesto, la energía del cúmulo y la aptitud se obtiene mediante escalamiento dinámico lineal de la función objetivo en cada generación.

Para un cúmulo con un número fijo de átomos  $N$ , realizamos cálculos para diez poblaciones diferentes (cada uno de 30 individuos). Las posiciones iniciales se escogen al azar bajo la condición de que la distancia media de los pares esté entre 0.7 y 1.3 de los valores de las distancias en el volumen.

El porcentaje de elitismo se toma como 30 %. Para cúmulos con  $N = 2-13$ , 5000 iteraciones son suficientes para garantizar la convergencia global, pero para  $N = 14-21$  el doble es utilizado para lograr el mismo fin.

Para que el AG calcule la energía de los diferentes genomas, un potencial fenomenológico tiene que ser usado. Nosotros consideramos el potencial semi-empírico de Gupta [35, 36], el cual se deriva de la expresión de la energía de cohesión del volumen [35] y está basado en la aproximación del segundo momento de la teoría de amarre fuerte o TB. Este potencial tiene una forma analítica muy simple, depende de cinco parámetros, y se escribe en términos de la repulsión de pares y atracción de muchos cuerpos que se obtienen sumando sobre todos los átomos [35, 36].

La forma explícita de la energía y los valores de los parámetros usados para Pd en nuestros cálculos están dados por Cleri y Rosato [36]. Los parámetros del potencial se ajustan para reproducir propiedades del volumen (energía de cohesión, constante de red, y constantes elásticas de la estructura del cristal a  $T = 0$  K) y tomando las condiciones de equilibrio.

### 2.2. Cálculos *ab initio* con pseudopotenciales DFT

Para nuestro estudio, realizamos cálculos DFT de primeros principios usando el código SIESTA, basado en pseudopotenciales [37]. Este método emplea una combinación lineal de orbitales pseudo-atómicos como conjunto básico. Los electrones del carozo son reemplazados por pseudopotenciales no-locales conservando la norma siguiendo el formalismo de Troullier-Martins [38] y factorizados según el método de Kleinman-Bilander [39], pudiendo incluir términos no lineales para corregir el solapamiento de las cargas de carozo con los orbitales tipo  $d$  de valencia.

Para optimizar las estructuras geométricas realizamos una re-optimización local usando el algoritmo del gradiente conjugado, empezando de las estructuras obtenidas previamente mediante el algoritmo genético basado en el potencial de Gupta.

En el presente cálculo, hemos usado para el potencial de intercambio y correlación la Aproximación Local de la Densidad (LDA) en la forma parametrizada por Perdew-Zunger [40]. Aunque también realizamos algunos cálculos basados en la Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA) como indicaremos mas adelante. Los pseudopotenciales iónicos fueron generados usando las configuraciones atómicas  $4d^9$ ,  $5s^1$  y  $5p^0$  para el Pd y los radios de corte de 2.0, 2.2 y 2.4 a.u., respectivamente. Las correcciones de carozo son incluidas con radios de 1.2 a.u. Encontramos de entre los pseudopotenciales usados que la configuración  $4d^9 5s^1$  reproduce ligeramente mejor los valores propios de la energía así como los estados excitados del átomo aislado de Pd que la configuración  $4d^{10} 5s^0$ . Más aún, cálculos *ab initio* de las ocupaciones de cúmulos pequeños de Pd muestran que están mas cercanos a la configuración  $4d^9 5s^1$  que a la  $4d^{10} 5s^0$  [10, 16].

Los electrones de valencia se describen usando una base de Z-doble polarizada (DZP) con dos orbitales teniendo diferente forma radial para describir las capas  $5s$  y la  $4d$  de Pd y un orbital para describir la  $5p$ . Consideramos una temperatura electrónica de 25 meV y una energía de 120 Ry como corte para definir la malla usada en los cálculos del espacio real. Mayores cortes en la energía no modifican sustancialmente los resultados.

### 2.3. Cálculos semi-empíricos del tipo amarre-fuerte

La estructura electrónica con polarización de espín se determinó de forma auto-consistente usando un hamiltoniano de amarre fuerte (TB), incluyendo electrones de valencia  $4d$ ,  $5s$  y  $5p$  dentro de la aproximación de campo medio. El hamiltoniano se puede escribir como:

$$H = \sum_{i\alpha\sigma} \varepsilon_{i\alpha\sigma} \hat{n}_{i\alpha\sigma} + \sum_{\substack{\alpha\beta\sigma \\ i \neq j}} t_{ij}^{\alpha\beta} \hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger \hat{c}_{j\beta\sigma}, \quad (1)$$

donde  $\hat{c}_{i\alpha\sigma}^\dagger$  ( $\hat{c}_{j\beta\sigma}$ ) es el operador de creación para un electrón con espín  $\sigma$  y estado orbital  $\alpha$  ( $\beta$ ) en el sitio atómico  $i$  ( $j$ ), y  $\hat{n}_{i\alpha\sigma}$  es el operador de número. Las integrales de salto  $t_{ij}^{\alpha\beta}$  entre orbitales  $\alpha$  y  $\beta$  en los sitios  $i$  y  $j$  describen la delocalización electrónica en el sistema, la cual es relevante para el magnetismo itinerante. Aquí consideramos hasta terceros vecinos y las integrales de salto se ajustan en forma tal que reproducen la estructura de bandas del volumen. [41] Los cambios en las integrales de salto en función de la distancia y sus desviaciones de las distancias interatómicas ( $r_{ij}$ ) respecto a los valores de volumen, son consideradas de forma usual, mediante el uso de una ley de potencias del tipo  $(r_0/r_{ij})^{l+l'+1}$ , donde  $r_0$  representa la distancia en el volumen, entre primeros o segundos vecinos, y  $l$  y  $l'$  representan el momento angular de los electrones involucrados en el proceso [42].

La términos de la diagonal dependientes del espín toman en cuenta la interacción electrón-electrón a través de una corrección de los niveles de energía

$$\varepsilon_{i\alpha\sigma} = \varepsilon_{i\alpha}^0 + z_\sigma \sum_{\beta} \frac{J_{\alpha\beta}}{2} \mu_{i\beta} + \Omega_{i\alpha}. \quad (2)$$

Aquí  $\varepsilon_{i\alpha}^0$  son los niveles de energía desnudos del bulk paramagnético de Pd. El segundo término es la corrección debida a la polarización de espín de los electrones en el sitio  $i$  ( $\mu_{i\beta} = \langle n_{i\beta\uparrow} \rangle - \langle n_{i\beta\downarrow} \rangle$ ).  $J_{\alpha\beta}$  son las integrales de intercambio y  $z_\sigma$  es la función signo ( $z_\uparrow=1$ ,  $z_\downarrow=-1$ ).

Resolvemos el hamiltoniano en el espacio real usando el método de recursión [42]; el número de niveles de recursión usado es suficientemente grande para asegurar la estabilidad de los resultados. La parte imaginaria de la energía usada en los cálculos en la recursión se toma de forma que corresponda a la temperatura electrónica usada en el SIESTA. La ocupación electrónica local en estos cálculos se fija mediante una interpolación lineal entre la población del átomo y la del volumen de acuerdo con la coordinación local en el sitio  $i$ , y los

potenciales auto-consistentes se determinan en forma tal que esto se satisface. Usamos [Kr]  $4d^9 5s^1$  para la configuración electrónica del Pd atómico. Las ocupaciones electrónicas en el volumen son 0.60, 0.45, y 8.95 para los orbitales  $s$ ,  $p$ , y  $d$  de Pd, respectivamente. La aproximación de la neutralidad local ha probado ser una buena aproximación en metales de transición [43] y, en este caso, en el átomo y el volumen las ocupaciones  $sp$  y  $d$  son muy similares. El parámetro de intercambio ( $J = 0.6$  eV), que es el responsable del desdoblamiento de espín de los estados electrónicos, se toma de forma tal que reproduce cálculos DFT de primeros principios del momento magnético de Pd<sub>13</sub> icosaédrico calculado por Kumar *et al.* [9, 10].

## 3. Resultados

### 3.1. Estructuras geométricas y energía de cohesión

En la Tabla I, mostramos las principales propiedades geométricas de los cúmulos de Pd, ilustrados en la Fig. 1. En general, observamos un crecimiento del tipo icosaédrico con un cierto grado de desorden, particularmente entre estructuras de capa cerrada ( $N = 7$  a 12, y 14 a 18) y para 20 y 21. Para ilustrar el desorden estructural de los cúmulos,

TABLE I. Distancia interatómica media ( $\bar{d}$ ) en Å, número de coordinación ( $Z$ ), estructura geométrica de los cúmulos correspondientes al estado base de Pd<sub>N</sub> y la energía de cohesión ( $E_B$ ) en eV/átomo.

$N$	$\bar{d}$	$Z$	Estructura	$E_B$
2	2.45	2.00	Par	0.92
3	2.50	2.00	Triángulo	1.67
4	2.58	3.00	Tetraedro	2.17
5	2.62	3.60	Hexaedro	2.37
6	2.63	4.00	Octaedro (O)	2.58
7	2.66	4.60	Decaedro (D)	2.65
8	2.64	4.50	O+2	2.75
9	2.67	5.12	D+2	2.82
10	2.68	5.40	D+3	2.90
11	2.69	5.64	D+4	2.96
12	2.70	6.00	D+5	3.02
13	2.71	6.50	Icosaedro (I)	3.09
14	2.68	6.43	I+1	3.13
15	2.68	6.53	I+2	3.19
16	2.68	6.38	I+3 deformado	3.25
17	2.67	6.67	I+4 deformado	3.30
18	2.67	6.44	I+5 deformado	3.32
19	2.69	7.16	Doble Icosaedro (DI)	3.32
20	2.68	6.70	DI+1 deformado	3.38
21	2.70	7.05	DI+2 deformado	3.40

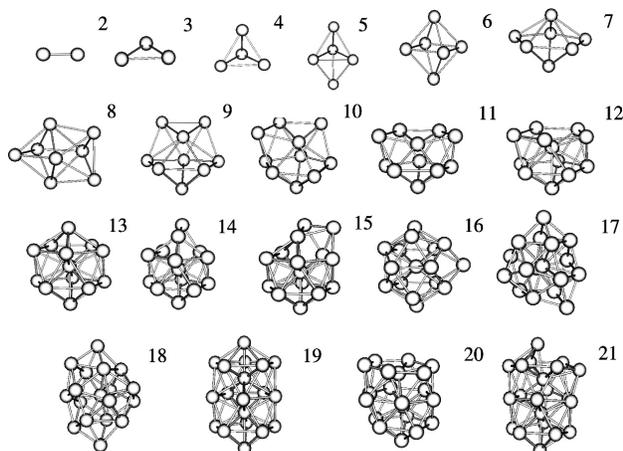


FIGURA 1. Geometrías presentadas por el estado base para los cúmulos de  $\text{Pd}_N$  ( $2 \leq N \leq 21$ ).

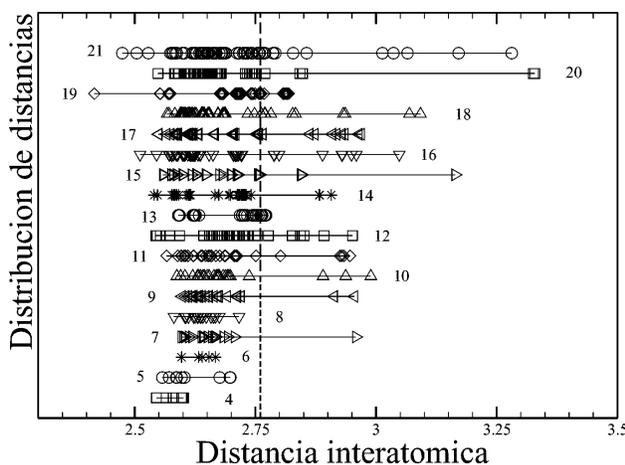


FIGURA 2. Distribución de distancias PV (en Å) para los diferentes estados base correspondientes a los cúmulos ( $N = 4$  a  $21$ ). Los números corresponden al tamaño del cúmulo  $N$ , las líneas horizontales cuantifican la dispersión de las distancias atómicas, la línea vertical marca el valor de la distancia interatómica de Pd fcc en el volumen.

mostramos la distribución de distancias a primeros vecinos (PV) en la Fig. 2. En un determinado sitio  $i$  dentro del cúmulo, consideramos como PV a aquellos átomos con distancias entre 0.85 y 1.15 del valor de la distancia interatómica en el volumen. El desorden estructural en nuestros cúmulos (reflejado por la ausencia de un número bien definido de distancias interatómicas) es el resultado de una relajación completamente libre de vínculos o restricciones. Ligeras asimetrías son observadas en los cúmulos de capa cerrada. Para los cúmulos con capa cerrada (vea  $N = 13$  y  $N = 19$ ) hay un número finito de distancias (dos o tres) interatómicas bien definidas.

Ahora comparamos estas geometrías con aquellas obtenidas por Futschek *et al.* [16], usando el código VASO-DFT dentro de la aproximación GGA y por Kumar *et al.* [10] usando pseudopotenciales ultra-suaves con el método DFT-GGA. En comparación con Futschek *et al.*, para cúmulos con

$N \leq 8$  las geometrías son esencialmente las mismas, mientras que para cúmulos mayores son diferentes. Para  $N = 9$  a  $13$  Futschek *et al.* predicen un doble antiprisma trigonal ( $N=9$ ) y un doble octaedro de aristas compartidas más átomos adicionales (para  $N = 10$  a  $13$ ). En contraste nosotros prediciamos para  $N = 9$  a  $13$ , decaedros de 7 átomos más cúmulos adicionales hasta llegar al icosaedro.

Como sumario, en el caso de  $N \leq 13$ , Futschek predice fragmentos de un cristal fcc, mientras que nosotros prediciamos estructuras no cristalinas, particularmente en el rango de  $7 \leq N \leq 13$ , en las cuales se observan ejes de simetría de orden quinto.

Comparando con Kumar *et al.*, para  $N = 2 - 15$  y  $19$ , los resultados son similares a los nuestros. Los cúmulos restantes son del tipo icosaédrico. En nuestro caso, para  $N = 16 - 18, 20$  y  $21$ , las estructuras tienen un desorden estructural más notorio, sin embargo, el carácter icosaédrico está claramente presente.

En general, los cúmulos con similar estructura tienen también similar distancia interatómica (dentro de un 2%), es el caso de nuestros cálculos SIESTA y de Futschek *et al.* y Kumar *et al.*

Pero es importante expresar que las diferencias en la geometría obtenida en algunos cúmulos, como se indicó antes, dependen de las aproximaciones usadas en el potencial de intercambio y correlación en los diferentes tipos de DFT.

Concerniente a la energía de cohesión, encontramos una dependencia monótona creciente como función del tamaño del cúmulo (como se ve en la Tabla I) en forma similar a la reportada por Kumar y colaboradores [10], aunque nuestro cálculo sobreestima los valores reportados usando GGA. Esta sobre estimación es de esperarse puesto que es bien conocido que la aproximación LDA da valores más grandes que los calculados con la aproximación GGA. La energía de enlace en nuestro cálculo está dada por  $E \approx E_0 Z^{1/3}$ , donde  $E_0$  es una constante que depende de la aproximación usada y  $Z$  la coordinación promedio.

### 3.2. Momentos magnéticos

Los momentos magnéticos de espín se obtienen de la diferencia entre las poblaciones electrónicas con diferente componente de espín. Por lo tanto, para su determinación no es crucial determinar exactamente la posición de los estados electrónicos siempre y cuando la ocupación esté bien contada. En la Fig. 3 presentamos el momento magnético medio por átomo para el estado base de los cúmulos de Pd, resultante de los cálculos SIESTA. Para comparación, hemos incluido los resultados de Kumar *et al.* [10] y los de Futschek *et al.* [16]. En general TB y SIESTA predicen razonablemente las mismas tendencias al aumentar el tamaño del cúmulo, de manera similar a las del SIESTA con los otros cálculos DFT. Esto está claramente ilustrado en la Tabla II, donde mostramos únicamente aquellos resultados que tienen la misma estructura geométrica en los tres cálculos DFT (note que para

$N = 9, 12$  y  $13$ , las geometrías consideradas por Futschek *et al.* corresponden a isómeros metaestables).

Cuando comparamos SIESTA y TB, podemos distinguir dos regiones en cuanto al carácter magnético se refiere. Para cúmulos con  $N \leq 13$ , los momentos magnéticos resultantes de ambas son, en general, muy similares (no solo tendencias generales sino valores numéricos); las diferencias están localizadas en  $N = 3, 7$ , y  $11$ . La diferencia más grande corresponde a  $N = 3$  para la cual el cálculo TB predice un comportamiento no-magnético mientras que el SIESTA da una solución magnética. Sin embargo, es importante notar que el cálculo DFT de Futschek indica que ambas soluciones son degeneradas y pueden coexistir. Para  $N \geq 14$ , los cálculos de amarre fuerte (TB) subestiman en general el momento magnético (a excepción de  $N = 19$ ) aunque ambos cálculos conducen a tendencias similares, con un mínimo cercano a  $N = 16$  y  $17$ . Note que este mínimo no se encuentra en los cálculos DFT de Kumar *et al.* Este cálculo sobreestima los resultados respecto al cálculo SIESTA.

TABLE II. Momento magnético por átomo de los cúmulos con igual geometría en los diferentes cálculos de DFT presentados aquí.

N	Futschek	Kumar	SIESTA	TB
2	1.00	1.00	1.00	0.98
3	0.00	0.66	0.66	0.00
4	0.50	0.50	0.50	0.48
5	0.40	0.40	0.40	0.38
6	0.33	0.00	0.33	0.35
7	0.29	0.29	0.29	0.69
8	0.25	0.25	0.50	0.50
9	0.44	0.44	0.44	0.49
12	0.50	0.50	0.50	0.49
13	0.62	0.62	0.62	0.61

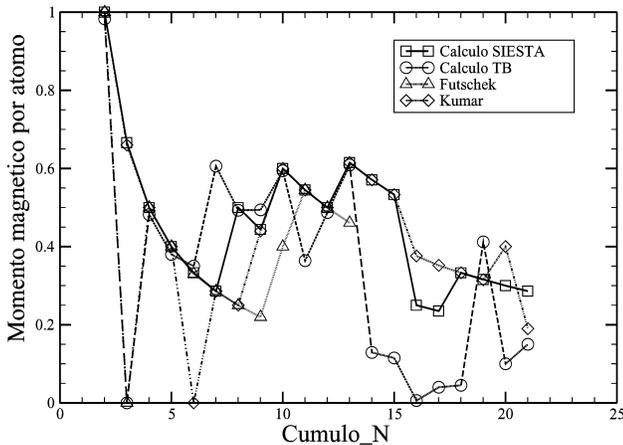


FIGURA 3. Momentos magnéticos medios como función del tamaño del cúmulo obtenidos con el código SIESTA y la aproximación TB. También reportamos los resultados de las Refs.10 y 16.

Continuando con la comparación entre los diferentes DFT,  $N = 2, 4-7$ , nuestros cálculos de SIESTA dan el mismo momento magnético que el reportado por Futschek *et al.* [16]. Para  $N = 6$  nosotros tenemos un octaedro magnético como estado base mientras que Kumar *et al.* [10] tienen una solución no magnética. Sin embargo la solución magnética de Kumar está a solo 3 meV por átomo encima de la no-magnética (casi degenerada), este punto es controversial por la diferencia tan pequeña en energía entre el estado ferromagnético y el paramagnético y depende muy sensiblemente de la aproximación y del pseudopotencial usado. Para  $\text{Pd}_8$ , nuestro momento magnético es diferente al encontrado por otros cálculos de DFT, a pesar de que la estructura es la misma. Nuestra solución tiene un momento por átomo dos veces mayor que la de Futschek *et al.* y Kumar *et al.* Es importante notar que Futschek *et al.* encuentra una solución igual a la nuestra a sólo 11 meV por átomo encima de la que reporta como estado base. Para  $\text{Pd}_9$  Futschek *et al.* reporta un antiprisma trigonal doble con  $0.22 \mu_B$  por átomo mientras que nosotros obtenemos un decaedro más dos átomos vecinos adicionales, con un momento magnético del doble. Para este tamaño, nuestro cálculo coincide con el de Kumar en estructura y momento. En el caso de  $\text{Pd}_{10}$ , nuestros cálculos son muy diferentes a los reportados por Futschek *et al.* Nuestra estructura es del tipo icosaédrica con un momento magnético de  $0.60 \mu_B$ , mientras que la de Futschek es un doble octaedro de arista compartida y momento magnético de  $0.40 \mu_B$ . Para  $N = 11$  y  $12$ , nuestros resultados concuerdan con los de Kumar y con los de Futschek, aunque estos últimos son isómeros cercanos al estado base predicho por ellos. Finalmente, para  $N = 13$ , nuestro cálculo coincide en estructura y momento con el cálculo DFT de Kumar. El estado base de Futschek es un doble octaedro de arista compartida con tres átomos adicionales con momento magnético de  $0.46 \mu_B$ ; el icosaedro es también predicho por Futschek pero se encuentra 10 meV por átomo encima de su estado base.

En general nuestras geometrías y momentos magnéticos están en mejor acuerdo con los calculados por Kumar *et al.* que con aquellos de Futschek *et al.*, es importante notar que existen algunas diferencias entre los distintos DFT presentados.

Los resultados en general son consistentes con los experimentos que encuentran un débil momento magnético en los cúmulos [11–14]. En particular, los experimentos de Cox [12] cuyas observaciones indican que  $\text{Pd}_{13}$  tiene un momento de  $\approx 0.4 \mu_B$  por átomo. Un decrecimiento del momento magnético como función del tamaño es también encontrado experimentalmente [11, 12] semejante al reportado aquí. No es posible realizar más comparaciones en el carácter magnético debido a los pocos datos de que se disponen en la región de tamaños pequeños y/o debido a los tamaños extremadamente grandes de los cúmulos reportados en los experimentos [13, 14].

TABLE III. Propiedades de los isómeros ilustrados en la Fig. 4, Distancia Interatómica Promedio (DIP), Momento Magnético Medio (MMM), Coordinación Media ( $Z$ ), Estructura y diferencia de energía, en meV/átomo respecto del estado base.

$N$	Distancia	MMM	$Z$	Estructura	$\Delta E$
5	2.58	0.40	3.20	Pirámide cuadrada	4
6	2.65	0.33	4.00	Bi-pirámide trigonal + 1	64
7	2.64	0.28	4.28	O + 1	18
8a	2.66	0.50	4.75	D + 1	34
8b	2.62	0.00	4.00	Antiprisma cuadrado	39
9	2.64	0.44	4.66	Prisma tri-capeado	24
10a	2.65	0.40	5.00	Doble O	4
10b	2.67	0.40	5.20	Doble D interpenetrado	22
10c	2.64	0.40	4.80	Antiprisma cuadrado + 2	43
13	2.68	0.62	5.69	Decaedro de Ino	35
15	2.73	0.40	6.66	Antiprisma hexagonal con sitio central + 2	12

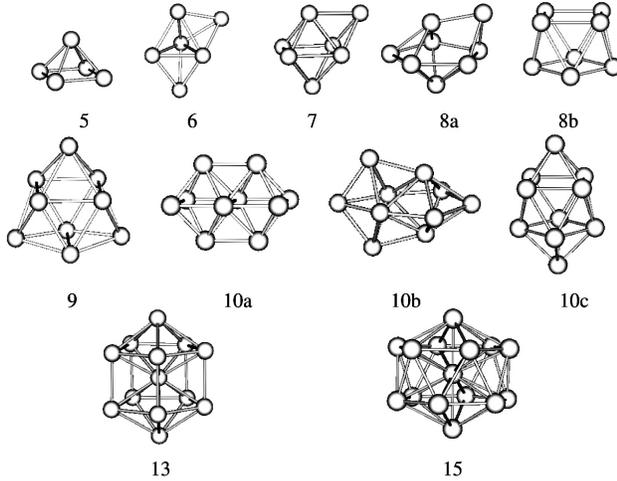


FIGURA 4. Estructuras geométricas de algunos isómeros selectos  $Pd_N$  ( $5 \leq N \leq 15$ ) en orden creciente de tamaño y energía.

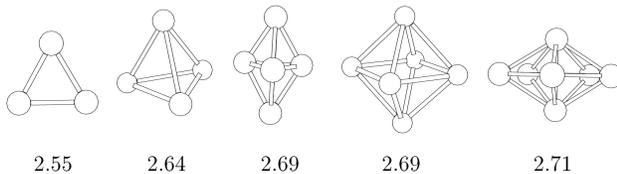


FIGURA 5. Estructuras geométricas usadas en el estudio de magnetismo no-colineal. En la parte inferior se indica su distancia media a primeros vecinos en Å, usando la aproximación GGA.

### 3.3. Momentos magnéticos en isómeros

Con el propósito de ver la dependencia del momento magnético con las diferentes estructuras de una manera más sistemática, calculamos el momento magnético de algunos isómeros selectos y comparamos con los resultados del estado base obtenido con el código SIESTA. Los isómeros considerados están ilustrados en la Fig. 4 con los datos estructurales correspondientes y las diferencias de energía respecto del estado base están resumidas en la Tabla III. Para algunos tamaños ( $N = 8, 10$ ), hemos considerado más de un isómero debido a su alta simetría de capa cerrada o porque ellos corresponden al estado base reportado en otros cálculos del tipo DFT [10, 16]. a.

Por ejemplo, en el caso de  $N = 8$ , las estructuras mostradas en Fig. 4 han sido reportadas por Kumar y colaboradores [10], mientras que el estado base en nuestro caso es la estructura O+2 (octaedro mas dos átomos adicionales o dodecaedro como se ilustra en Fig. 1). En el caso de  $N = 10$ , calculamos el momento de tres isómeros diferentes, el primero (10a) ha sido reportado como el estado base por Futschek *et al.* [16] mientras que los otros dos (10b y 10c) corresponden a isómeros cercanos al estado base obtenidos por Kumar *et al.* [10] En general, el momento magnético medio de estos isómeros es similar a aquellos obtenidos para el estado base, sólo en algunas excepciones como en el caso del antiprisma tetragonal (segundo cúmulo mostrado para  $N = 8$ ) cuyo momento magnético medio es  $0 \mu_B$  y para  $N = 10$  vale  $0.4 \mu_B$  para los tres isómeros en vez de  $0.6 \mu_B$  obtenido para el estado base (D+3). Las diferencias en los valores reportados en otros cálculos son también excepcionales.

Las distancias interatómicas para los distintos isómeros están dentro de un 2% con respecto a las correspondientes de los estados base (ver Tabla I). Para varios isómeros, hemos encontrado diferencias en energía del orden de unos pocos meV/átomo, indicando una posible co-existencia de estos y el estado base a temperatura ambiente (25 meV).

### 3.4. Magnetismo no-colineal

El paladio es señalado como uno de los posibles candidatos en donde el magnetismo no-colineal pudiera corresponder al estado de menor energía explicando de esta forma los bajos valores del momento magnético reportados experimentalmente [16]. Con el propósito de estudiar esta posibilidad realizamos estudios del magnetismo no-colineal de cúmulos pequeños  $Pd_N$  ( $N \leq 7$ ) utilizando el código SIESTA. Los cúmulos estudiados se ilustran en la Fig. 5. Considerando que son tamaños relativamente pequeños refinaremos el grado de nuestro cálculo, y se calcularán usando la aproximación GGA en la forma parametrizada por Perdew-Burk-Ernzerhof [44]. Usamos las mismas configuraciones electrónicas en los pseudopotenciales que en el caso de la aproximación LDA y los mismos radios de corte y una energía de 250 Ry para definir la malla usada en los cálculos del espacio real debido a que los cálculos no-colineales requieren de mayor precisión.

TABLE IV. Diferentes soluciones obtenidas para cúmulos de Pd<sub>N</sub> colineales y no-colineales. Se presenta el valor absoluto del momento magnético en cada cúmulo en los distintos sitios, el momento total en el cúmulo  $\bar{\mu}$  (ambos en unidades de  $\mu_B$ ), y la energía de excitación por átomo (en meV). Para  $N = 5$  y  $7$  los primeros dos valores corresponden a la componente axial y los restantes a los sitios planares o del ecuador.

GGA		Momentos locales en sitio $i$	$\bar{\mu}$	$\Delta E$
$N = 3$				
Ferromagnético	colineal	$(0.67 \times 3)$	<b>2</b>	0
Antiferromagnético	colineal	$(0, 0.30, -0.30)$	<b>0</b>	28
Radial		$(0.18 \times 3)$	<b>0</b>	28
Paramagnético		$(0 \times 3)$	<b>0</b>	75
$N = 4$				
Ferromagnético	colineal	$(0.50 \times 4)$	<b>2</b>	0
No-colineal en aristas		$(0.29, 0.29, 0.29, 0.29)$	<b>0</b>	12
Antiferromagnético	colineal tipo 1	$(0.29, 0.29, -0.29, -0.29)$	<b>0</b>	25
Antiferromagnético	colineal tipo 2	$(0.38, 0, -0.38, 0)$	<b>0</b>	36
Paramagnético		$(0 \times 4)$	<b>0</b>	78
$N = 5$				
Ferromagnético	colineal	$(0.42, 0.42, 0.39 \times 3)$	<b>2</b>	0
Antiferromagnético	colineal tipo 1	$(0, 0, 0.39, -0.39, 0)$	<b>0</b>	18
Antiferromagnético	colineal tipo 2	$(0, 0, 0.44, -0.22, -0.22)$	<b>0</b>	19
Radial		$(0, 0, 0.27 \times 3)$	<b>0</b>	28
Paramagnético		$(0 \times 5)$	<b>0</b>	55
$N = 6$				
Ferromagnético	colineal	$(0.33 \times 6)$	<b>2</b>	0
Paramagnético		$(0 \times 6)$	<b>0</b>	-4
$N = 7$				
Ferromagnético	colineal	$(0.20, 0.20, 0.32 \times 5)$	<b>2</b>	0
Antiferromagnético	colineal tipo 1	$(-0.32, 0.32, -0.30, -0.20, 0.20, 0.30, 0)$	<b>0</b>	8
Antiferromagnético	colineal tipo 2	$(0, 0, -0.32, -0.21, 0.21, 0.32, 0)$	<b>0</b>	12
Radial		$(0.24, 0.24, 0.17 \times 5)$	<b>0</b>	20
Paramagnético		$(0 \times 7)$	<b>0</b>	33

Los resultados se presentan en la Tabla IV. Una ilustración de las soluciones se presenta en la Fig. 6. Éstas indican que aunque las configuraciones de momentos no-colineales están presentes en todos los casos (salvo en  $N = 6$ ) siempre aparecen como un isómero cercano al estado base, pero siempre por encima del estado ferromagnético que corresponde al estado fundamental.

Con la idea de ver la estabilidad de las soluciones como función de la distancia interatómica, realizamos una expansión-compresión (hidrostática) y encontramos que las distintas soluciones son estables y conservan prácticamente el mismo orden. Estos resultados en el caso de Pd<sub>5</sub> son ilustrados en la Fig. 7, donde podemos observar que se preserva el orden

y que siguen siendo estables las soluciones en una vecindad cercana a la posición de equilibrio.

Finalmente, es importante resaltar que nuestra búsqueda no ha sido exhaustiva debido a la gran cantidad de grados de libertad que hay presente cuando no se tiene una dirección preferencial en el momento magnético, y solo hemos considerado algunos de los posibles tipos de soluciones no-colineales y antiferromagnéticas en este estudio.

### 3.5. Momentos magnéticos en cúmulos gemelados

En esta sección estudiamos brevemente los efectos de la gemelación de los cúmulos de Pd en el momento magnético. Esto es, ¿qué efecto puede tener la existencia de un plano

de simetría sobre las propiedades magnéticas en los cúmulos de tamaño finito? Lo anterior debido a que se ha sugerido experimentalmente que la existencia de estos planos puede tener efecto en las propiedades magnéticas de partículas de Pd haciendo que los momentos magnéticos aumenten considerablemente [14].

Debido a que las técnicas de primeros principios resultan muy costosas en tiempo de cómputo para manejar tamaños

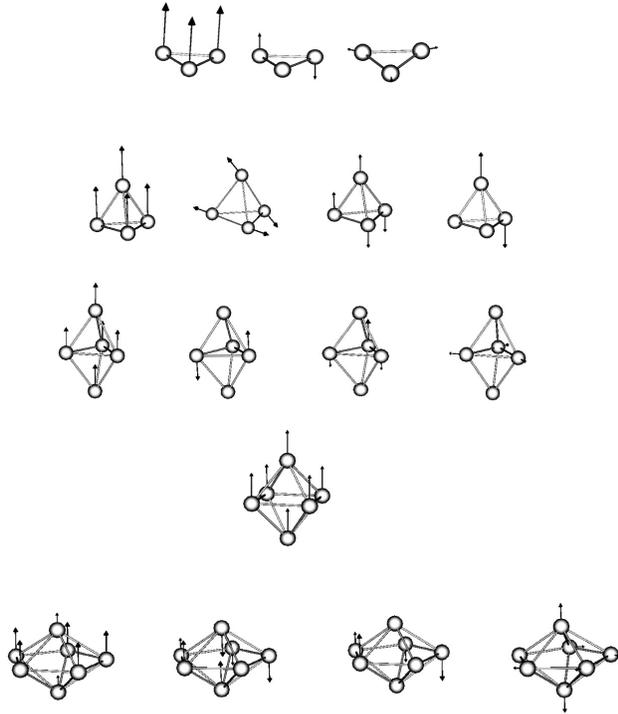


FIGURA 6. Ilustración de las distintas soluciones magnéticas correspondientes a la Tabla IV. Se representan únicamente aquellas soluciones con momento magnético distinto de cero. El tamaño de las flechas dentro de una serie de tamaño  $N$  es proporcional a la magnitud real del momento magnético. Las soluciones están colocadas en orden creciente de energía.

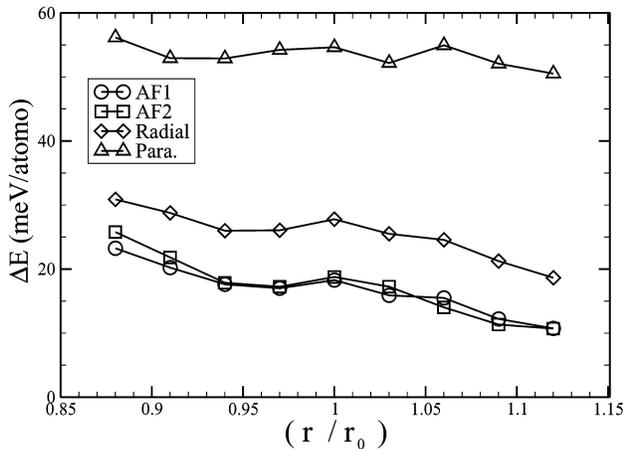


FIGURA 7. Energía de excitación de las distintas soluciones presentadas en el caso de  $Pd_5$  como función de la distancia interatómica. Se ha escalado a la distancia de equilibrio por facilidad.

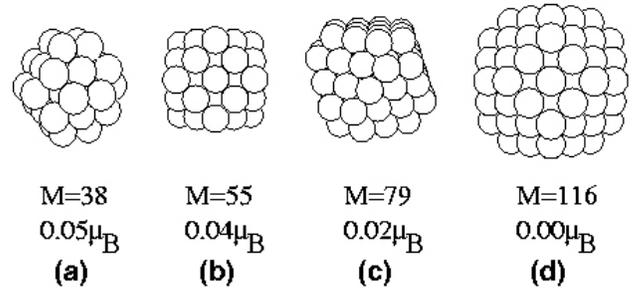


FIGURA 8. Cúmulos semilla de Pd usados en la gemelación de partículas. El número de átomos y los valores de los momentos magnéticos se indican al pie de cada uno.

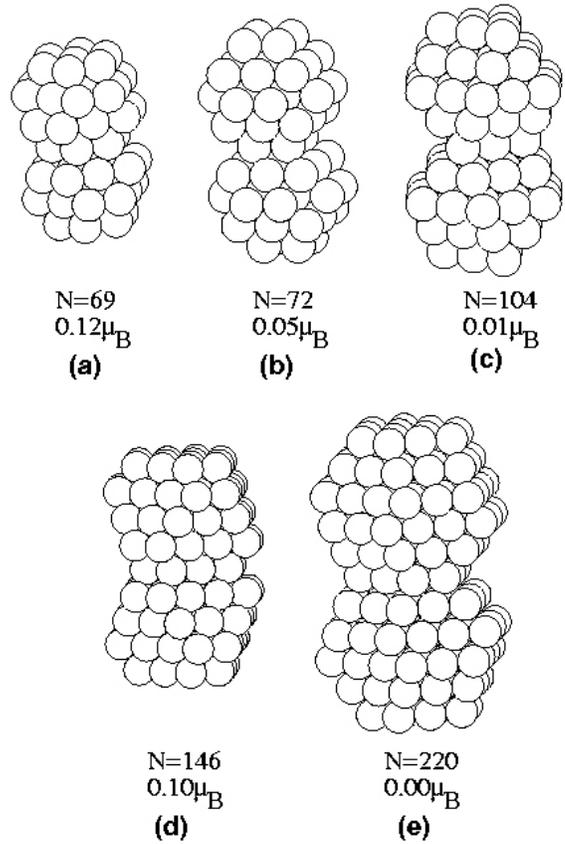


FIGURA 9. Cúmulos gemelados y los valores del momento magnético obtenidos después de fundir dos cúmulos semilla. Note que en algunos caso el momento magnético resultante es mayor que el de los cúmulos antes de juntarse.

grandes, esto sólo lo realizaremos con el modelo TB. Los cúmulos gemelados que estudiaremos serán construidos de los cúmulos semilla ilustrados en la Fig. 8. Estos cúmulos semilla con  $M$  átomos de Pd tienen estructuras fcc y distancia interatómica inicial igual a la del volumen. Se asume una estructura fcc por facilidad aunque el cálculo también se podría realizar en estructuras poli-icosaedricas, resultando esto un poco más complejo pero los resultados presentarían las mismas tendencias generales.

Los cúmulos gemelados (ver Fig. 9) se construyen juntando dos cúmulos semilla de forma tal que los átomos de la cara

que se comparten forman un espejo perfecto, originando de esta manera que el número de átomos del cúmulo gemelado cumple  $N \leq 2M$ . Para considerar los efectos de tamaño finito los cúmulos semilla, así como los gemelados son relajados estructuralmente antes de calcular sus propiedades magnéticas usando el método del átomo embebido [45].

En la Fig. 8, se presentan los resultados del momento magnético calculado (que se usará como referencia en la comparación para ver los efectos de la gemelación) de los cúmulos semilla después de la relajación. El cúmulo en la Fig. 8a es el octaedro truncado de  $N = 38$  (OT-38) sin sitio central y distancia de PV de 2.61 Å; En la Fig. 8b el cubo-octaedro de  $N = 55$  (CO-55) con sitio central y distancia PV de 2.61 Å; En la Fig. 8c octaedro truncado con sitio central (OT-79) y distancia PV de 2.64 Å y en la Fig. 8d octaedro truncado sin sitio central (OT-116) y distancia interatómica de 2.64 Å. Note que los momentos magnéticos son prácticamente cero o muy pequeños.

Al formar los cúmulos gemelados, tenemos que los resultados del cálculo arrojan los valores indicados en la Fig. 9. El cúmulo en la Fig. 9a con  $N = 69$  construido con dos OT-38 compartiendo cara hexagonal de distancia promedio 2.62 Å, da un momento de  $0.12 \mu_B$ ; En la Fig. 9b el cúmulo con  $N = 72$  formado con dos OT-38 compartiendo cara cuadrada con distancia media de 2.62 Å da  $0.05 \mu_B$ ; En la Fig. 9c con  $N = 104$  formado con dos CO-55 compartiendo cara triangular con distancia de 2.64 Å, da  $0.01 \mu_B$ ; En la Fig. 9d con  $N = 146$  con distancia de 2.68 Å, construido al unir dos OT-79 da  $0.10 \mu_B$ . En la Fig. 9(e) con  $N = 220$  y distancia media de 2.68 Å construido con dos OT-116, compartiendo cara hexagonal, da  $0.00 \mu_B$ . Lo que los resultados indican es que en algunas condiciones el momento magnético de los cúmulos gemelados puede ser mayor que el de los cúmulos (semilla) que los forman, esto dependiendo de la orientación. Este resultado sorprendente está en la dirección que indican los resultados experimentales [14, 15]. En cuanto a los valores de la magnetización local, nuestros resultados indican que las caras de más alta magnetización corresponden a la dirección (100) como se ha observado experimentalmente. En aquellos cúmulos con altos valores de momento magnético [Figs. 9a y 9d] aproximadamente el 40 % de la magnetización proviene de las caras cuadradas, el 30 % de las aristas, 18 % de las caras hexagonales y el 10 % de los sitios centrales. El valor de la magnetización en las caras cuadradas [las caras del tipo (100)] es aproximadamente de dos a tres veces mayor que el correspondiente de las caras hexagonales.

Aunque los valores aquí presentados deben de ser tomados con reserva por ser un cálculo del tipo TB, lo importante son las tendencias generales mostradas en la gemelación y el avivamiento de los momentos magnéticos en este proceso. Lo anterior indica la necesidad de realizar cálculos del tipo DFT para estos tipos de sistemas, los cuales, hasta donde sabemos, no se han realizado.

### 3.6. Metalicidad

Para estimar la transición no-metal-metal usamos el criterio de Kubo como la aproximación más simple; este criterio establece que un sistema se convierte en metálico cuando el espaciado medio entre los niveles electrónicos dentro de un cúmulo es menor que  $k_B T$  y el espectro discreto de valores de energía dentro del cúmulo empieza a formar una banda cuasi-continua, o formulado en términos de la densidad de estados electrónicos  $D(E)$ , cuando  $D(E)$  en el nivel de Fermi ( $E_F$ ) excede el valor de  $1/k_B T$  (siendo  $T$  la temperatura absoluta). [18] La temperatura umbral para la metalicidad ( $T_M$ ) estará entonces dada por  $T_M = 1/k_B D(E_F)$ . Por lo tanto, para determinar el carácter metálico es necesario determinar de forma correcta la posición y ocupación de los estados electrónicos en la vecindad del nivel de Fermi. [28] En este sentido, se requiere de una determinación más precisa de la estructura electrónica que en el caso de los momentos magnéticos.

Comparamos el método del espacio real TB que toma ventaja del método de recursión y los resultados del código SIESTA. También consideramos el modelo de Friedel de banda- $d$  cuadrada basado en la aproximación del segundo momento con el propósito de enriquecer la discusión. [46] El modelo de Friedel es muy simple y depende solamente de la coordinación media ( $Z(N)$ ) para determinar el ancho de la banda  $d$ , así como la densidad de estados electrónicos  $D_N(E)$  en el nivel de Fermi mediante la aproximación del segundo momento. En este modelo los electrones  $s$  y  $p$  no son considerados y se asume una forma rectangular para la banda- $d$ , en la cual la  $D_N(E)$  total en el nivel de Fermi es  $10N/W(N)$ . La aproximación del segundo momento introduce la dependencia de la banda  $W(N)$  mediante la coordinación media, el ancho de una banda de tamaño finito de un cúmulo con  $N$  átomos está dado por  $W(N) = W_B(Z(N)/Z_B)^{1/2}$ , donde  $W_B$  y  $Z_B$  son el ancho de banda y la coordinación en el volumen, respectivamente. [46, 47] Sabiendo la  $D_N(E_F) (=10N/W(N)$  con  $W(N) = W_B(Z(N)/Z_B)^{1/2}$ ) la aplicación del criterio de Kubo es trivial.

En la Fig. 10 presentamos nuestros resultados de TB y SIESTA junto con la estimación más cruda posible obtenida usando el modelo de banda- $d$  de Friedel. Los resultados dividen el rango de las temperaturas en dos partes, a bajas temperaturas o región no-metálica y altas temperaturas o región metálica. Un cúmulo con temperatura por debajo de la línea (dentro de los diferentes modelos) se comporta como aislador mientras que por encima de ella exhibe un carácter metálico.

En general, los resultados para la metalicidad son como se espera, entre más grande el cúmulo es menor la temperatura requerida para comportarse como un metal. En el caso del modelo de Friedel, tenemos un decrecimiento monótono, consistente con el hecho de que sólo se ha tomado en cuenta la coordinación media para la determinación de la densidad de electrones  $D(E)$  en el nivel de Fermi, mediante la aproxi-

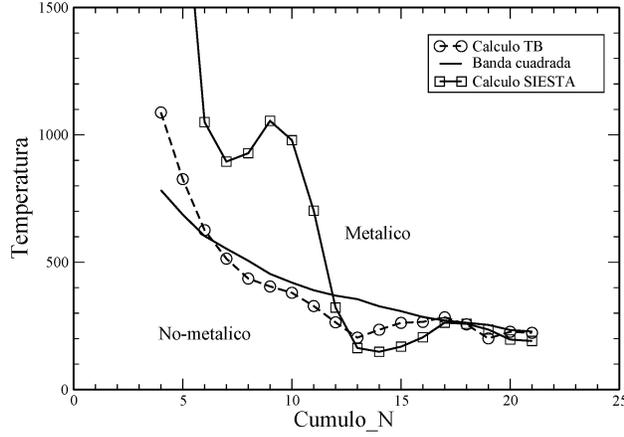


FIGURA 10. Temperatura de metalicidad como función del tamaño del cúmulo según los cálculos de TB y SIESTA. Se incluyen también los resultados del modelo de Friedel considerado como la aproximación de orden más bajo.

mación del segundo momento utilizada en el cálculo de ancho de la banda, y que no se toman en cuenta detalles de la simetría del cúmulo [47].

Dentro del modelo TB, obtenemos una dependencia decreciente pero con un poco más de estructura. Tenemos un hombro muy suave alrededor de  $N = 8$  y dos mínimos (poco pronunciados) en  $N = 13$  y  $N = 19$  indicando que estos cúmulos tienen un carácter más metálico que sus vecinos próximos.

Con SIESTA se obtiene una estructura más rica que con el cálculo TB, se tienen ahora mínimos bien definidos en  $N = 7, 13-14, 20-21$  y máximos en  $N = 9, 17-18$ ; los mínimos (máximos) indican otra vez, un carácter más metálico (aislador) en comparación con sus cúmulos vecinos. Sin embargo, es destacable el hecho que los cálculos de TB son capaces de reproducir las mismas tendencias que los cálculos DFT de SIESTA para cúmulos de tan sólo  $N \approx 12$ , a pesar de que el modelo TB es, en principio, más adecuado para tamaños grandes.

Resultados experimentales por Aiyer y colaboradores [24] basados en tunelamiento de medidas de conductividad medidos en cúmulos de Pd soportados en grafito indican que, a temperatura ambiente, cúmulos de  $N \approx 50$  están en el umbral de presentar una transición no-metal-metal. Esta observación es respaldada experimentalmente por las diferentes reactividades mostradas por cúmulos de  $\text{Pd}_{50}$  en comparación con muestras de gran tamaño [24]. Sin embargo, realizando mediciones a temperatura ambiente del desplazamiento de los niveles profundos, Wertheim [23] predice que la transición aislador-metal para cúmulos de Pd (soportados en grafito) está en el rango de 7 a 10 Å, (entre 20 a 50 átomos) esto sugiere que la metalicidad puede estar presente aún a tamaños más pequeños que los reportados por Aiyer y colaboradores.

Realizamos cálculos adicionales del tipo TB para cúmulos de  $\text{Pd}_{55}$  icosaédricos con distancia interatómica del volumen y obtenemos una temperatura de metalicidad de  $\approx 70$  K.

Este resultado es consistente con ambas observaciones experimentales en el sentido de que cúmulos de este tamaño deben de presentar carácter metálico a temperatura ambiente. Los resultados mostrados en la Fig. 10 para  $N \approx 20$  están en perfecto acuerdo con los experimentos de Wertheim [23] que predicen metalicidad para cúmulos de Pd a tamaños muy pequeños. Por otra parte, es importante notar que la transición aislador-metal para cúmulos de Fe soportados en GaAs ha sido reportada también a tamaños muy pequeños,  $N \approx 35$  [25].

## 4. Conclusiones

Se ha realizado un estudio sistemático de los momentos magnéticos colineales, no-colineales y gemelados de cúmulos de Pd, así como del carácter metálico como función del tamaño. Para esto hemos realizado cálculos *ab initio* basados en pseudopotenciales en la forma implementada por el SIESTA y semi-empíricos basados en la aproximación de amarre fuerte. Estos son dos de los más comúnmente utilizados en el estudio de propiedades electrónicas de sistemas de tamaño finito.

Concerniente a los momentos magnéticos, en el caso del magnetismo colineal encontramos una dependencia decreciente no-monótona, ambos tipos de cálculos SIESTA-DFT y los semi-empíricos muestran acuerdo no sólo en tendencia sino en valores numéricos. En el caso de magnetismo no-colineal (realizado sólo con DFT-SIESTA) encontramos que aunque las soluciones no-colineales están presentes, éstas no corresponden al estado base en ninguno de los casos, sin embargo pueden co-existir debido a que la distancia en energía respecto del estado base es del orden de la temperatura ambiente o menos (25 meV) según podemos ver en la Tabla IV. En cuanto al magnetismo en cúmulos gemelados, encontramos que en algunas condiciones este proceso puede avivar el momento magnético de cúmulos relativamente grandes. Estos resultados, que están en la dirección de las observaciones experimentales, requieren de mayor estudio usando técnicas DFT, puesto que fueron realizados con TB. Sin embargo, resulta gratificante ver que las tendencias generales están bien descritas. Para el carácter metálico, encontramos que la temperatura a la cual se presenta decrece conforme el tamaño, como era de esperarse, pero no lo hace en forma monótona indicando que algunos tamaños alcanzan antes la metalicidad que otros.

En general los resultados para el magnetismo son consistentes con los experimentos que encuentran un débil momento magnético en los cúmulos de Pd [11–14]. Los resultados del magnetismo en cúmulos gemelados están de acuerdo con las observaciones de Shinohara [15]. Los resultados para la transición aislador-metal estudiada usando el criterio de Kubo son consistentes con las medidas de tunelamiento de cúmulos de Pd soportados en grafito [24] y con los corrimientos de niveles de energía que indican una transición aislador-metal en el rango de 20 a 50 átomos.

Finalmente, el presente estudio sólo es uno de los primeros pasos encaminados a entender un poco el complejo

comportamiento presentado por Pd cuando se encuentra en condiciones de baja dimensionalidad.

## Agradecimientos

El trabajo de investigación fue financiado parcialmente por CONACyT proyecto 50650, PROMEP-SEP-CA230. AV agradece al Ministerio de Educación y Ciencia de España (Project MAT2005-03415) y a La Junta de Castilla y León de

España (Project VA068A06). Agradecemos también la ayuda en la parte de cómputo por parte de los Sres. J. Limon Castillo, J. Rentería Arriaga y J.C. Sánchez Leños. Al Fondo Nacional de Investigaciones Científicas y Tecnológicas de Chile (proyectos 1070080 y 1071062 (JR)). Se agradecen también en las facilidades brindadas por el Centro Nacional de Supercómputo (CNS) del Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica (IPICYT), SLP, México.

- \*. Autor a quién debe enviarse la correspondencia: e-mail: faustino@ifisica.uaslp.mx.
1. B.V. Reddy, S.N. Khanna, and B.I. Dunlap, *Phys. Rev. Lett.* **70** (1993) 3323.
  2. F. Salcido-Ayala, P. Villaseñor-González, and J.G. Dorantes-Dávila, *Rev. Mex. Fís.* **45** (1998) 443.
  3. S. Bouarab, C. Demangeat, A. Mokrani, and H. Dreyssé, *Phys. Lett. A* **151** (1990) 103.
  4. J.P. Bucher and L.A. Bloomfield, *Int. J. Mod. Phys. B* **7** (1993) 1079.
  5. K. Lee, *Phys. Rev. B* **58** (1998) 2391.
  6. C. Barretau, R. Guirado-López, D. Spanjaard, and M.C. Desjonquères, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 7781.
  7. L. Vitos, B. Johansson, and J. Kollár, *Phys. Rev. B* **62**(2000) R11954.
  8. G.W. Zhang, Y.P. Feng, and C.K. Ong, *Phys. Rev. B* (**54**) 1996) 17208.
  9. M. Moseler, H. Häkkinen, R.N. Barnett, and Landman Uzi, *Phys. Rev. Lett.* **86** (2001) 2545.
  10. V. Kumar and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **66** (2002) 144413.
  11. D.C. Douglass, J.P. Bucher, and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 6341.
  12. A. Cox, J.G. Louderback, S.E. Apsel, and L.A. Bloomfield, *Phys. Rev. B* **49** (1994) 12295.
  13. T. Taniyama, E. Ohta, and T. Sato, *Europhys. Lett.* **38** (1997) 195.
  14. B. Sampedro *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* (2003) **91** (2003) 237203.
  15. T. Shinohara, T. Sato, and T. Taniyama, *Phys. Rev. Lett.* (2003) **91** 197201.
  16. T. Futschek, M. Marsman, and J. Hafner, *J. Phys.: Condens. Mat.* (2005) **17** 5927.
  17. H. Fröhlich, *Physica (Utrecht)* **4** (1937) 406.
  18. R. Kubo, A. Kawabata, and S. Kobayashi, *Ann. Rev. Mat. Sci.* **14** (1984) 49.
  19. Y. Dai, D. Dai, B. Hung, and C. Yan, *Eur. Phys. J. D* **34** (2005) 105.
  20. J. Zhao, X. Chen, and G. Wang, *Phys. Rev. B* **50** (1994) 15424.
  21. J. Wang, G. Wang, and J. Zhao, *Phys. Rev. B* **68** (2003) 013201.
  22. Q. Wang, Q. Sun, J.-Z. Yu, and Y. Kawazoe, *Solid State Commun.* **117** (2001) 635.
  23. G.K. Wertheim, *Z. Phys. D* (1989) **12** 319.
  24. H.N. Aiyer, V. Vijayakrishnan, G.N. Subbanna, and C.N.R. Rao, *Surf. Sci.* **313** (1994) 392.
  25. P.N. First *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **63** (1989) 1416.
  26. K. Rademann, B. Kaiser, U. Even, and F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **59** (1987) 2319.
  27. E.K. Parks, T.D. Klots, and S.J. Riley, *J. Chem. Phys.* **92** (1990) 3813.
  28. Es importante resaltar que la palabra Nivel de Fermi, sólo tiene sentido en sistemas macroscópicos. En sistemas de pocos átomos los niveles son discretos y deberíamos usar el término correcto que se usa normalmente en la física molecular que corresponde al HOMO (highest occupied molecular orbital).
  29. J. Holland, *Adaptation in Natural and Artificial Systems* (University of Michigan Press, Ann Arbor, MI, USA, 1975).
  30. D.E. Goldberg, *Genetic Algorithms in Search, Optimizations & Machine Learning* (Addison-Wesley, Reading, MA, USA, 1989).
  31. D.M. Deaven, N. Tit, J.R. Morris, and K.M. Ho, *Chem. Phys. Lett.* **256** (1996) 195.
  32. M. Mitchell, *An Introduction to Genetic Algorithms* (MIT Press, Cambridge, MA, USA, 1998).
  33. J.A. Niesse and H.R. Mayne, *J. Chem. Phys.* **105** (1996) 4700.
  34. M. Iwamatsu, *J. Chem. Phys.* **112** (2000) 109760.
  35. R.P. Gupta, *Phys. Rev. B* **23** (1985) 6265.
  36. F. Cleri and V. Rosato, *Phys. Rev. B* **48** (1993) 22.
  37. J.M. Soler *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 2745.
  38. N. Troullier and J.L. Martins, *Phys. Rev. B* **43** (1991) 1993.
  39. L. Kleinman and D.M. Bilander, *Phys. Rev. Lett.* **48** (1982) 1425.
  40. J. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23** (1981) 5048.
  41. D.A. Papaconstantopoulos, *Handbook of the Band Structure of Elemental Solids* (Plenum, New York, 1986).
  42. R. Haydock, *Solid State Physics*, edited by E. Ehrenreich, F. Seitz, and D. Turnbull (Academic Press, London, 1980) Vol. 35, p. 215.
  43. E. Martínez, R. Robles, A. Vega, R.C. Longo, and L.J. Gallego, *Euro. Phys. J. D* **34** (2005) 51.

44. J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865.
45. S.M. Foiles, M.I. Baskes, and M.S. Daw, *Phys. Rev. B* (1986) **33** 7893.
46. W.A. Harrison, *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Freeman, San Francisco, 1980).
47. D. Tomanek, S. Mukherjee, and K.H. Benneman, *Phys. Rev. B* **28** (1983) 665.