



Universidad del País Vasco  
Euskal Herriko Unibertsitatea

KIMIKA ZIENTZIEK FAKULTATEA  
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS

**Universidad del País Vasco/Euskal Herriko  
Unibertsitatea**

**Kimika Zientzien Fakultatea**

***Kimikako Gradua***

**ESZITAZIO ELEKTRONIKO  
KOLEKTIBOAK NANOKLUSTER  
METALIKOETAN**

GRADU AMAIERAKO LANA

**EGILEA:** Maria Zubiria Ulacia

**ZUZENDARIA:** Jon Mattin Matxain Beraza

**ZUZENDARI ORDEA:** David Casanova Casas

**DATA:** Donostia, 2017ko uztaila

GIPUZKOAKO CAMPUSA

CAMPUS DE GIPUZKOA

Pº. Manuel de Lardizabal, 3

20018 DONOSTIA-SAN SEBASTIAN

GIPUZKOA

## AURKIBIDEA

LABURPENA.....	2
ABSTRACT.....	4
1.- SARRERA.....	6
1.1.- PLASMONIKA.....	6
1.2.- KLUSTER METALIKOAK ETA EGONKORTASUNA.....	8
1.3.. LAN HONEN HELBURUAK.....	10
2.- METODOLOGIA.....	12
2.1.- OINARRI TEORIKOA.....	12
2.1.1.- SCHRÖDINGER-EN EKUAZIOA.....	12
2.1.2.- BORN-OPPENHEIMER-en HURBILKETA.....	14
2.1.3.- GEOMETRIA OPTIMIZAZIOA.....	17
2.1.4.- MAIZTASUNEN KALKULUA.....	18
2.1.5.- EGOERA KITZIKATU ELEKTRONIKOAK.....	19
2.1.6.- TRANTSIZIOAREN ALDERANTZIZKO PARTAIDETZA PROPORZIOA.....	21
2.2.- METODOLOGIA ESPEZIFIKOA.....	22
3.- EMAITZAK.....	24
3.1.- OINARRIZKO EGOERA ELEKTRONIKOA.....	24
3.1.1.- EGITURA ETA GEOMETRIA.....	24
3.1.2.- ORBITALEN DIAGRAMA.....	25
3.2.- EGOERA KITZIKATUA.....	28
3.2.1.- (Al@Al <sub>12</sub> ) <sup>-</sup> ETA BERE DOPATUAK.....	28
3.2.2.- (Ga@Ga <sub>12</sub> ) <sup>-</sup> ETA BERE DOPATUAK.....	34
4.- ONDORIOAK.....	41
4.- CONCLUSIONS.....	42
BIBLIOGRAFIA.....	43

## LABURPENA

Ondorengo lanean aluminioz eta galioz osatutako hainbat klusterren eta beraien dopatuen eszitazio elektronikoak aztertu dira, hauen izaera kolektiboa ikertzeko asmoz, teoria kuantikoan oinarritutako metodo konputazionalak erabiliz. Molekulen ohiko kitzikapenetan elektroi bakarraren parte-hartzea gertatzen da. Kitzikapen kolektiboetan aldiz, bat baino gehiagok hartze dute parte. Kasu berezienak oinarritzko egoera elektronikoan aurki daitezke, elektroi guztiek modu berdinean erantzuten baitute; antzaenez elektroi guztiak gai dira maiztasun batean karga dentsitatearen luzetarako oszilazioak mantentzeko eta hauei plasmoi esaten zaie. Plasmioen energia oso handia da dentsitate elektronikoagatik eta horregatik solido baten partikula kargatuekin egiten dute elkarrekintza. Hortaz, plasmoiak kitzikapen kolektiboak dira, baina kitzikapen kolektibo guztiak ez dira plasmoiak, lan honetan, aipatutako sistemen eszitazio kolektiboak aztertuko dira, plasmoi izaeratik gertu dauen ikusteko.

Aluminioari dagokionez,  $(Al@Al_{12})^-$  klusterra oinarritzat hartu da eta kluster honen erdiko ala kazako atomo bat ordezkatu da boro zein galio atomo batengatik  $(B@Al_{12})^-$ ,  $(Al@BAl_{11})^-$ ,  $(Ga@Al_{12})^-$  eta  $(Al@GaAl_{11})^-$  klusterrak eratuz. Galiozko klusterraren kasuan,  $(Ga@Ga_{12})^-$  aztertu da eta kluster dopatuak eratzeko aurreko filosofia bera erabili da, elementu dopante gisa aluminio eta boro atomoak erabiliz, eta  $(Al@Ga_{12})^-$ ,  $(Ga@AlGa_{11})^-$ ,  $(B@Ga_{12})^-$  eta  $(Ga@BGa_{11})^-$  klusterrak aztertu dira.

Egoera elektroniko kitzikatu hauek kalkulatu ahal izateko, lehenik eta behin arestian aipatutako klusterren oinarritzko egoera elektronikoa eta honi dagozkion geometria optimoak lortu dira Dentsitate Funtzionalaren Teoriaren (DFT ingelerazko siglak) bitartez. Behin oinarritzko egoera ongi karakterizatuta, Denborarekiko Menpekoa den Dentsitate Funtzionalaren Teoria (TDDFT ingelerezko siglak) erabiliz, klusterren egoera kitzikatu desberdinak aztertu dira; hau guztia beti ere 6-31G(d) base funtzio multzoa erabiliz.

Emaitzei dagokienez, oinarritzko egoera elektronikoan  $(Al@Al_{12})^-$  eta  $(Ga@Ga_{12})^-$  klusterrak hartu dira oinarri bezala bakoitzaren dopatuak antzeko balioak ematen baitituzte. Hau horrela izanda, oinarritzko egoera elektronikoa aztertzerako garaian bi klusterren geometriaren optimizazioa konparatu da. Nahiz eta taula periodikoan aluminioa eta galioa talde berdinean egon, hau da, isobalenteak, geometria desberdina hartzen dute. Geometria desberdinaenez, simetria ere desberdina hartzen dute,

aluminioak  $I_h$  eta galioak  $D_{5h}$ . Gainera, atal honetan orbitalen diagrama ere aztertu da eta orbital molekular hauetan elektroien dentsitatea nola banatzen den ikusi; esan beharra dago, geometria desberdintasun hori orbitalen diagraman islatu dela. Honetaz gain esan erdian boroz dopatutako egiturak ez duela  $D_{5h}$  simetria hartu,  $I_h$  baizik.

Amaitzeko, kluster bakoitzaren eta bere dopatuen egoera kitzikatuak konparatu dira bi eratarik: lehenengoa, kitzikatutako elektroien parearen kitzikapen energiaren aurrean eta bigarrena oszilatuzailearen indarra, hau da, trantsizioaren intentsitatea kitzikapen energiaren aurrean. Gainera, interes handikoa denez elektroien kitzikatu pareak aztertzea, elektroien pareen trantsizioen probabilitatea kitzikatutako elektroien pareen aurrean ere irudikatu dira. Emaitza esanguratsu gisa aipatu galioa modu endohedrakoan dopatu denean aluminio klusterrean ez dela ia elektroien parerik kitzikatu.



## ABSTRACT

In the following work, collective excitations have been calculated for  $(\text{Al}@\text{Al}_{12})^-$  and  $(\text{Ga}@\text{Ga}_{12})^-$  clusters and their derivatives, with the purpose of investigating the collective nature of such excitations. In “usual” electronic excitations the participation of a single electron takes place. However, in collective excitations, more than one electron is involved in the excitation. In solid state, plasmons may be seen as collective excitations where all valence electrons participate in the process, being very intense transitions. These plasmons have big energy and because of this they interact with the charged particles of the solid. Plasmons are, therefore, collective excitations, but not all collective excitations are considered plasmons. In this work, we will calculate the collectiveness of the electronic excitations of the systems mentioned above, to elucidate how close are to be considered plasmons.

Considering aluminium clusters,  $(\text{Al}@\text{Al}_{12})^-$  has been taken as reference, and the central atom or an atom from the cage has been substituted by a boron or gallium atom to dope them, leading to the  $(\text{B}@\text{Al}_{12})^-$ ,  $(\text{Al}@\text{BAl}_{11})^-$ ,  $(\text{Ga}@\text{Al}_{12})^-$  and  $(\text{Al}@\text{GaAl}_{11})^-$  clusters. Similarly, in the case of gallium clusters  $(\text{Ga}@\text{Ga}_{12})^-$  system is the reference and then this molecule is doped by substituting the central or a cage atom by boron or aluminium, leading to  $(\text{Al}@\text{Ga}_{12})^-$ ,  $(\text{Ga}@\text{AlGa}_{11})^-$ ,  $(\text{B}@\text{Ga}_{12})^-$ , and  $(\text{Ga}@\text{BGa}_{11})^-$  derivatives. In order to calculate the electronic excited states of these compounds first of all the ground states have been characterized, within the Density Functional Theory. Once the ground states are properly characterized, the excited states are computed using the Time Dependent Density Functional Theory. In both cases, the 6-31G\* basis set has been used.

Regarding the results, first of all we focus on the ground states of  $(\text{Al}@\text{Al}_{12})^-$  and  $(\text{Ga}@\text{Ga}_{12})^-$  clusters. Remarkably, the structure of these compounds is different even they are located at the same group in the periodic table. Concretely, the structure of  $(\text{Al}@\text{Al}_{12})^-$  belongs to the icosahedral  $I_h$  point group, while  $(\text{Ga}@\text{Ga}_{12})^-$  belongs to  $D_{5h}$ . In general, doped structures maintain similar structures, with the exception of  $(\text{B}@\text{Ga}_{12})^-$ , which changes from  $D_{5h}$  to  $I_h$ . These differences in shape contribute to different degeneracies in the molecular orbital diagrams.

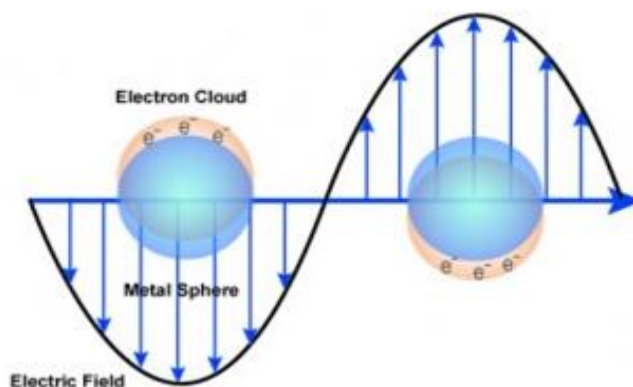
Finally, the calculated electronic excitations are compared for all the mentioned clusters. Concretely, the excitation energies, oscillator strengths and the number of electrons taking part in the excitation have been computed, and compared among them.

We conclude that the cage elements and the dopant atoms have a moderate influence on the calculated results.

# 1.- SARRERA

## 1.1.- PLASMONIKA

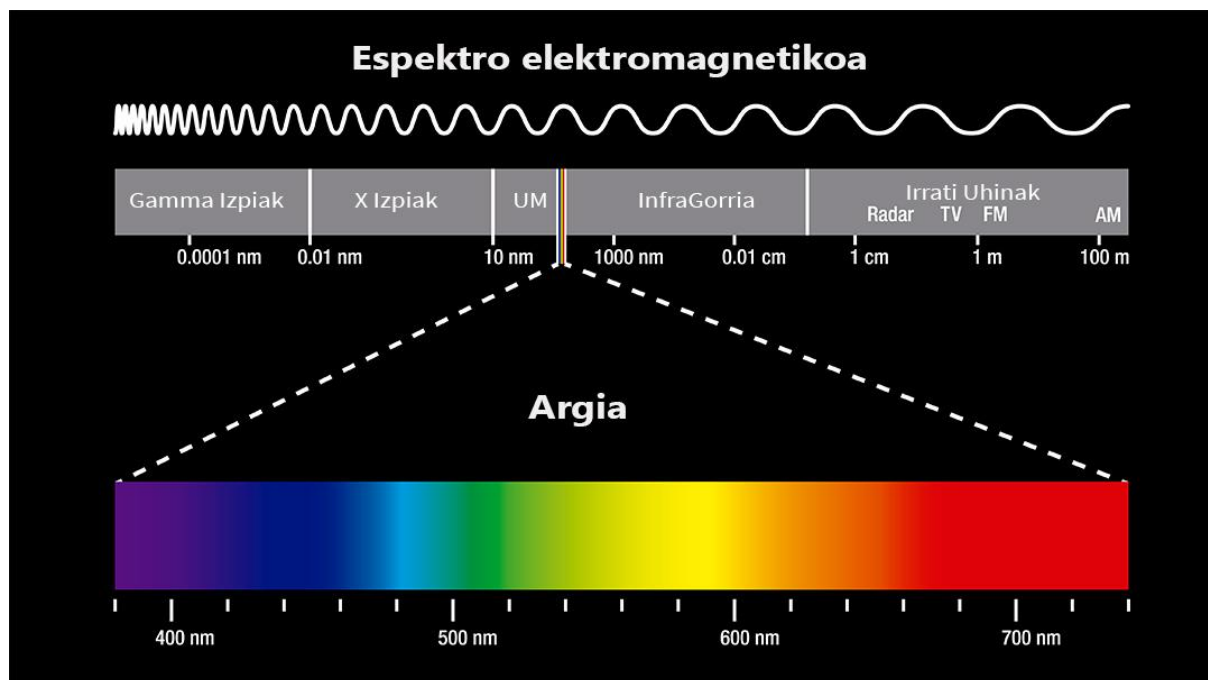
Plasmonikak materialen ezaugarri optikoen eta hauen aplikazioen garrantzia aztertzen ditu, hala nola, bio-sentsoregintzan<sup>[1-3]</sup>, eskaneoa<sup>[4]</sup>, zelula fotoboltaikoetan<sup>[5]</sup>, minbizi terapian<sup>[6]</sup> edota meta material berrien fabrikazioan<sup>[7]</sup>. Agerikoaenez, hau diziplina anitzeko esparrua da, kimika, fisika eta materialen zientzia elkartzuz, besteak beste. Erresonantzia plasmonikoa modu klasikoan kitzikapen elektroniko bateratu bat bezala dago definituta. Honen ezaugarria, eremu elektromagnetikoaren indukzioak sortutako dentsitate elektronikoaren oszilazioaizantik. Erresonantzia plasmonikoen presentzia, sistema anitzen fenomeno bereizgarri bat izateaz gain, solido egoeraren propietate bat da, horrela solido egoeraren fisika arduratu da historian zehar honen ikerketan.



1. Irudia. Erresonantzia plasmonikoaren eskema non elektroien eroapen askea metal nano partikuletan argiari esker ematen diren eszitazioak diren.

Nahiz eta modu klasikoan erresonantzia plasmonikoak finituak ez diren sistemei (solidoei) lotuta egon, sistema finituen kasuen ere aurkitu dira, nano-egituretatik konposatu molekularretara<sup>[8]</sup>. Fenomeno hau zehatz mehatz ikertua izan da, bai modu teorikoan<sup>[9]</sup> baita modu esperimentalean, hala nola, sodio klusterretan<sup>[10]</sup>, nanopartikula metalikoetan<sup>[11]</sup>, hidrokarburo aromatiko poli-ziklikoetan<sup>[12-13]</sup> edo grafenoan<sup>[14-15]</sup>. Aurkikuntza hauek ikerketa eremuak izan ditzaken aukera berriei atak irekitzen

dizkie. Hauek garrantzi handia izan dezakete aplikazioen garapenaren hobekuntza eta berrikuntzan. Aurreko guztiarekin, aluminioaren nano-konposatuak garrantzitsuak bilakatu dira azken urteotan bere propietate plasmoniko optimoak [16-19] direla eta. Lan teoriko eta esperimentalek egiaztatu dute aluminioaren nano-konposatuak diren nanopartikula, nano-hari edo nano-diskoek erresonantzia plasmonikoak azaltzen dituztela, espektroaren ingurune ikuskorretik UV-ren zati iluna bitarte.



2. Irudia. Erradiazio elektromagnetikoaren espektroa.

Aurreko lanetan, soilik 20 nm zabal diren nano-egiturak aztertzeaz gain, aluminioaren gainazalean dagoen oxido geruzaren garrantzia ere ikertu da. Konposatuen tamaina dela eta, metodo teoriko makroskopikoak erabili dira, hala nola, Dipolo Diskretuaren Hurbilketa (DDA ingelerazko siglak izanik) eta Denborarekiko Menpekotasuna duen Desberdintasun Finituen metodoa (FDTD ingelerazko siglak izanik). "Ab initio" metodoak erabili ahal izateko oraindik eta egitura txikiagoak hartu behar dira kontutan. Hau horrela izanik, molekula, kluster eta nano-partikulen erresonantzia elektronikoen egitura elektronikoen natura, modu konputazionalen aztertua izan da, eta kasu gehienetan, denborarekiko dependentea den teoria funtzionala (TDDFT ingelerazko siglak izanik) [20-21] izan da erabili den metodoa. Azterketa konputazionalen erabilitako beste hurbilketak honakoak dira: Elkarrekintza

Konfigurazionalak (CI ingelerazko siglak izanik) <sup>[22]</sup>, coupled-cluster <sup>[23-25]</sup> edo polarizazioaren hedatzailearentzat erabiltzen den bigarren mailako diagrama algebraikoaren eraikuntza eskema <sup>[26-28]</sup>.

## 1.2.- KLUSTER METALIKOAK ETA EGONKORTASUNA

Aldi berean, egonkortasun handia duten kluster (pseudo) esferikoen interesa nabarmen handitu da azken hamarkadan. Hain zuzen ere, jellium modeloaren arabera geruza-itxiko konfigurazio elektronikoa duten klusterrak bereziki egonkorak direla aurkitu da, eta horregatik "kluster magiko" <sup>[29-30]</sup> izena hartu dute.

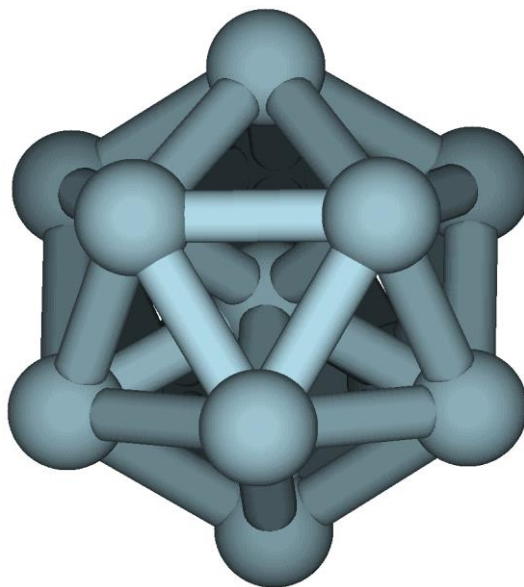
Jellium modeloen sinplifikazio bat egiten da: egitura atomikoa guztiz baztertu; horrela, ioien karga banaketa bolumen finituko karga ingurune batean ordezkatzeko da. Honi jellium modeloaren tamaina finituko egitura hiru dimentsionala deritzo eta modu arrakastatsu batean erabil daiteke metalen kluster eta gainazal propietateak deskribatzeko (Lang and Kohn, 1970-1973). Modelo honi esker elektroiaren ingurunea modu mikroskopikoan kalkulatzeko gain beraien kuantizazioa sortzen duen geruza efektua ere kalkulatu daiteke. Hala ere, honek hainbat gauza eskatzen ditu, hala nola, kanpo parametro bat, ioien dentsitatea izan daitekeena, metalen natura karakterizatzeko. Egitura ionikoa guztiz albo batera uztearen sinplifikazioa egokiagoa da pseudopotentzialek berezitasunik ez dutela esatea baino. Hau emisioak eta Pauliren printzipioaren elkartzeak eragiten duen efektu bat da, energia baxueneko orbitalak betetzen dituzten barneko core elektroiengatik eratzen dena.

Nahiz eta coreko ioien gainazal hitzarmena albo batera utzita egon, oszilatzaile harmoniko motako modeloen arrakastak zera iradokitzen du: finketa teorikoetatik haratago joanda jellium modeloarentzat egindako teknikak (SCUJB) <sup>[31]</sup> erabili daitezkeela honako baldintzetan: coreko ioien sare egitura ingurune positibo uniforme baten bidez ordezkaturik den unean. Aplikazio hau elkarketa energia, funtzio dielektrikoak eta gainazal funtzioak bezalako propietateak kalkulatzeko metal sinpleen kasurako bidezko adostasun bat ematen du esperimendu eta beste hainbat teoriekin non modu zehatz batean sare egitura hori aipatzen duena <sup>[32-33]</sup>.

Jellium modelo hau aplikatu daiteke energia elektronikoa menperatzaileak direnean. Soberako sare egitura baten presentziak pseudopotentzial <sup>[34]</sup> egokiaren erabilpena adierazten du. Mota honetako kalkuluen emaitza berezia elektroi

dentsitatearen sakabanaketa da. Hau aplikagarria izanik jellium modeloaren ertzetan, bai solido infinitu baita klusterrentzat <sup>[32]</sup>. Kasu gutxietan izan ezik, SCUJB kalkuluak oraindik ezin dira aplikatu egoera kitzikatuko kasuetan <sup>[35]</sup>.

Kluster finituentzako ikusi da jellium modeloaren parametro mikroskopikoa modu kualitatibo eta batzuetan modu kuantitatiboan kalkulatu daitezkeela. Azken hau, metal alkalinoetan topatu da batez ere. Jellium ingurunearen deformazioak edo elektroien tenperatura finitu batek modeloaren kostu handi bat suposatu dezake. Klusterren deskribapenerako jellium modeloaren frogapenak ikerketa eta eztabaida gehiagoren beharra eskatzen du. Hala ere, ziur esan daiteke modelo hau milaka atomoko klusterri aplikatu daitezkeela, eta aplikazio hau modu eraginkor batean metal alkalinoetan aurkitu da. Bereziki,  $Al_{13}^-$  anioiak eta dopaje bidezko bere deribatu batzuk propietate interesgarriak <sup>[36-37]</sup> erakutsi dituzte.  $Al_{13}^-$  klusterra "kluster magikoen" munduan bereziki erakargarria da, bere geometria ikosaedriko perfektua dela eta. Geometria honek aluminio atomo bat aurkezteaz gain egituraren erdian <sup>[38]</sup>, geruza-itxiko konfigurazio elektronikoa (40 elektroia), eta energia diferentzia handia betetako orbital molekular altuenaren eta bete gabeko orbital molekular baxuenaren (HOMO-LUMO) <sup>[39]</sup> artean.



3. Irudia.  $(Al@Al_{12})^-$  klusterraren egitura.

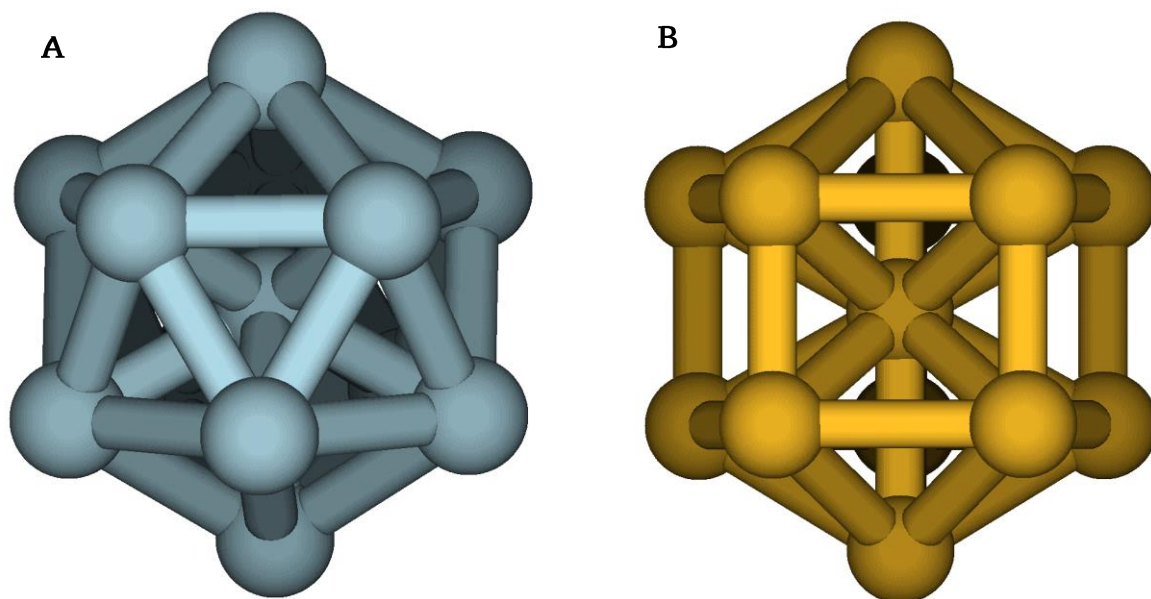
Aurreko ezaugarrien konbinaketak ezohikoa den egonkortasun bat eragiten dute eraso kimikoen aurrean inerteak izatea ( gas nobleen antzeko portaera hartzen dute) ahalbidetzen dutelarik; honek fusioaren aurrean inerte izateko portaera ematen dio

nahiz eta orain arte ez diren gehiegi ikertu bere ezaugarri optikoak. Petxatzen da konposatu familia hau oso erabilgarria izan daitekela erresonantzia plasmonikoen ikerketa egiteko nano-kluster txikietan. Mota honetako trantsizioak  $Al_{13}^-$  klusterrarentzat Casanova eta kolaboratzaileek<sup>[40]</sup> egin dute. Horretarako, autoreek kolektibitate indize bat barneratu zuten kitzikapenean parte hartzen duten elektroihutsune zenbaki parearen (TIPR) irtenbide bezala. Parametro berri honetan eta Bernadotte eta kolaboratzaileek elektroielektroi interakzioarentzat proposatutako metodoan, Casanova eta kolaboratzaileek  $Al_{13}^-$  klusterraren trantsizio plasmonikoak identifikatzea eta kuantifikatzea lortu dute. Erabilitako metodologia hori lan honen 2.- atalean azalduko dira zehaztasun osoz.

Modu endohedriko eta exohedrikoan aztertu dira  $Al_{13}^-$  klusterraren dopatuak Mikel Irigoyenen Gradu Amaierako Lanean<sup>[41]</sup>, dopatzeko erabilitako elementuak berilioa eta magnesioa izanik; eta lortutako emaitzak  $Al_{13}^-$  klusterrarentzat lortutako emaitzekin alderatu dira lehen aipatutako kitzikapenean parte hartzen duten elektroihutsune zenbaki parearen kolektibitate indizearekin.

### 1.3.- LAN HONEN HELBURUAK

Lan honen helburua  $Ga_{13}^-$  klusterren kitzikapen bateratuak ikertzea eta karakterizatzea da eta lortutako emaitzak  $Al_{13}^-$  klusterraren emaitzekin alderatzea, izan ere,  $Ga_{13}^-$  klusterrak ez du geometria ikosaedriko perfektu hori hartzen. Horretaz gain,  $Al_{13}^-$  modu endohedriko eta exohedrikoan dopatu da baina kasu honetan boroa eta galioa erabiliz; hau da,  $(B@Al_{12})^-$ ,  $(Al@BAl_{11})^-$ ,  $(Ga@Al_{12})^-$  eta  $(Al@GaAl_{11})^-$  eta gauza bera egin da  $Ga_{13}^-$  klusterrarentzat baina kasu honetan soilik aluminioa erabili da elementu dopatzailea bezala,  $(Al@Ga_{12})^-$  eta  $(Ga@AlGa_{11})^-$  aztertuz. Baina ikusi da, kluster bakoitzaren dopatuak antzekotasun handia dutela beraien artean; horregatik  $Al_{13}^-$  eta  $Ga_{13}^-$  aztertu dira.



4. Irudia. Aluminio (A) eta galioaren (B) klusterrak.

Behin gaia kokatuta lanaren nondik norakoak aipatuko dira. Hasteko, hurrengo atalean erabilitako metodologia azalduko da, bertan oinarri teorikoa eta lana aurrera eramateko behar izan den metodologia espezifikoak azalduz. Ondorengo atalean, lortutako emaitzak aurkeztuko dira horiei dagokien eztabaidarekin batera. Amaitzeko, lanaren ondorio garrantzitsuenak aipatuko dira.



## 2.- METODOLOGIA

Atal honetan erabilitako metodologia azalduko da eta baita metodologia hori erabili ahal izateko beharrezkoa den oinarri teorikoa. Azken honi esker metodoak erabiltzearen zergatia ulertu ahal izango da. Baina metodoak azaltzeari ekin aurretik, historian atzera egin eta metodo hauen beharra zergatik sortu zen azalduko da, hau da, kimika kuantikoaren hastapenak azalduko dira.

### 2.1.- OINARRI TEORIKOA

Aurreko mendearen hasieran partikula oso txikien azterketari ekin zitzaion, txikia izateak maila mikroskopikoan kokatzen du partikularen tamaina; hau horrela izanda, teoria kuantikoen hastapenari eman zitzaion. Ordura arteko teoriak ezin zuten azaldu atomoen egonkortasuna. Bohrren eredu atomikoa izan zen lehena egonkortasuna justifikatzen. Modelo honen arabera, atomo sinpleena orbital geldikor baten inguruan biraka dabilen elektroi bat bezala definitu daiteke. Hau horrela izanda, elektroia orbital batetik beste batera mugitu ahal izateko energia kantitate zehatz bat xurgatu behar du. Ideia hau edozein atomo zein molekulara zabaldu daiteke, eta propietate hauek ongi deskribatzen dira teoria, mekaniko kuantikoa da. Hau fisikaren eta kimikaren alorrean garatu denez, esan daiteke kimika kuantikoak materiaren portaera eskala molekularrean ikertzea ahalbidetzen duela eta honi esker molekula eta atomoen propietateak ikertu daitezkeela. Hurrengo ataletan kuantikaren oinarriak azalduko dira.

#### 2.1.1.- SCHRÖDINGER-EN EKUAZIOA

Mekanika kuantikoaren arabera, uhin-funtzioak sistema baten (atomo zein molekula) propietate guztiak definitzen ditu. Atomo baten azterketari aplikatzen bazaio garai bateko orbiten kontzeptua ezabatu eta Schrödingerrek burututako uhin funtzioak erabiltzen dira, eta sistemaren informazioa lortu ahal izateko Schrödingerren ekuazioa ebatzi behar da.

$$\hat{H}\Psi(q, t) = i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(q, t) \quad (1)$$

non edozein uhin funtzioak karakterizatzen duen eta egoeraren araberako forma desberdinak dituen operadore Hamiltondarra den, sistema kuantikoaren uhin funtzioa den,  $i$  zenbaki errealeen balore unitarioa den, konstante bat den eta  $\frac{\partial}{\partial t}$  denborarekiko deribatu partziala erakusten duen operadorea den.

Aztergai dagoen sistema edo molekularen izaera kimikoa aztertu nahi bada, ikus daiteke denbora aldatzen den neurrian sistemak ez duela inolako aldaketarik jasotzen, horregatik denboraren menpekota den Schrödingerren ekuazioa denborarekiko independente gisa uler daiteke. Kasu honetan, uhin funtzioei, uhin geldikor bezala ezagutzen diren egoera geldikorak erabil daitezke. Era berean egoera hauei orbital izena eman ahal zaie, eta egoera geldikor honi esker ekuazioaren ebazpena erraztu daiteke.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

Nahiz eta denborarekiko dependentea izatetik independentea izatera pasa, ekuazioaren ebazpen matematiko eta analitikoak konplexutasun handia dute, hori dela eta jarraian azalduko den hainbat hurbilketa egin behar dira. Horretarako lehenengo pausoa operadore Hamiltondarra zein den finkatu behar da. Jakina denez, operadore Hamiltondarrari esker molekula baten energia kalkula daiteke. Molekula baten energiaren espresio klasikoa hartu eta espresio kuantikora itzultzen bada, antzeko zerbait geratzen da

$$E = E_k + E_p \rightarrow \hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (3)$$

non  $E$  molekularen energia totala den,  $E_k$  energia zinetikoa eta  $E_p$  energia potentziala.  $\hat{H}$  energia totalari dagokion operadore hamiltondarra,  $\hat{T}$   $E_k$ -ri dagokion operadorea eta  $\hat{V}$   $E_p$ -ri dagokion operadorea izanik.

Sistema batean  $N$  nukleo eta  $n$  elektroi badaude eta nukleo kopuruari badagokio eta  $i$  elektroi kopuruari, honako espresioa lortzen da Hamiltondarrarentzat:

$$\hat{H}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_1) = \hat{T}_N(\vec{R}_\alpha) + \hat{T}_e(\vec{r}_1) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}_\alpha) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}_1) + \hat{V}_{Ne}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_1) \quad (4)$$

non,

$\hat{T}_N(\vec{R}_\alpha)$ : nukleoaren energia zinetikoaren operadorea

$\hat{T}_e(\vec{r}_1)$ : elektroiaren energia zinetikoaren operadorea den

$\widehat{V}_{NN}(\vec{R}_\alpha)$ : nukleoen arteko energia potentzialaren operadorea

$\widehat{V}_{ee}(\vec{r}_i)$ : elektroien arteko energia potentzialaren operadorea

$\widehat{V}_{Ne}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)$ : nukleo eta elektroien akoplamenduaren arteko energia potentzialaren operadorea

$\vec{R}$ : nukleoren posizio bektorea

$\vec{r}_i$ : elektroien posizio bektorea

Beraz, honela geratuko da definituta denborarekiko independentea den Schrödingerren ekuazioa:

$$\hat{H}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)\Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \quad (5)$$

eta operadorea garatuz:

$$[\widehat{T}_N(\vec{R}_\alpha) + \widehat{T}_e(\vec{r}_i) + \widehat{V}_{NN}(\vec{R}_\alpha) + \widehat{V}_{ee}(\vec{r}_i) + \widehat{V}_{Ne}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i)]\Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_i) \quad (6)$$

Baina lehen aipatu den bezala ekuazio honen ebazpena konplexua da eta zehaztasun osoz kalkulatu ahal izateko gehienez ere bi partikulako sistema bat izan behar da, bestela ezin da ebazpena joratu. Honek hurbilketen beharra dakar, eta mundu kuantikoan Born-Oppenheimerren hurbilketa erabiltzen da, non hurbilketa gisa mugimendu elektronikoa eta nuklearraren arteko desakoplamendua ematen den. Jarraian, hurbilketa honi buruz hitz egingo da.

### 2.1.2.- BORN-OPPENHEIMER-en HURBILKETA

Aurreko atalean aipatu bezala, Schrödingerren ekuazioa ebatzi ahal izateko, Born-Oppenheimerren hurbilketa erabiliko da, nahiz eta hurbilketa gehiago badauden. Horretarako, kontuan hartu behar den lehenengo gauza da nukleoaren masa askoz ere handiagoa dela elektroien masa baino ( $m_e/M_\alpha \ll 10^{-3}$ ). Honen ondorioz, elektroiak azkartasun handiagoz mugituko dira nukleoekin alderatuz. Honi esker kontsideratuko da elektroien eta nukleoaren mugimenduak ez daudela akoplatuta. Hau horrela izanda, elektroien eta nukleoaren menpekoea den uhin funtzioa bi uhin funtzio desberdinetan bana daiteke; alde batetik zati elektronikoa dagokion funtzioa eta bestetik zati nuklearrari dagokiona:

$$\Psi_{\text{tot}}(\vec{R}_\alpha, \vec{r}_1) \approx \Psi_e(\vec{r}_1; \vec{R}_\alpha) \Psi_N(\vec{R}_\alpha) \quad (7)$$

non  $(\vec{r}_1; \vec{R}_\alpha)$  parametroak zera adierazten duen: nukleoaren posizioaren parametrizazioa elektroaren parametroaren menpe, bien arteko masa diferentzia dela eta. Uhin funtzio totala bitan banatuz gero Schrödingerren ekuazioan ere gauza bera egin daiteke, ekuazio elektronikoa eta ekuazio nuklearra definituz. Jarraian, bi ekuazio berri horiek definituko dira.

Ekuazio elektronikoa

$$\hat{H}_e(\vec{r}_1; \vec{R}_\alpha) \Psi_e(\vec{r}_1; \vec{R}_\alpha) = E_e(\vec{R}_\alpha) \Psi_e(\vec{r}_1; \vec{R}_\alpha) \quad (8)$$

operadorea garatuz, honako ekuazioa lortzen da

$$[\hat{T}_e(\vec{r}_1) + \hat{V}_{ee}(\vec{r}_1) + \hat{V}_{eN}(\vec{r}_1; \vec{R}_\alpha)] \Psi_{\text{elek}}(\vec{r}_1; \vec{R}_\alpha) = E_{\text{elek}}(\vec{R}_\alpha) \Psi_{\text{elek}}(\vec{r}_1; \vec{R}_\alpha) \quad (9)$$

non ekuazio elektronikoa honetatik lortzen den energia elektronikoa nukleoaren distantziaren arabera den.

Ekuazio nuklearra

$$[\hat{T}_N(\vec{R}_\alpha) + \hat{V}_{NN}(\vec{R}_\alpha) + E_{\text{elek}}(\vec{R}_\alpha)] \Psi_{\text{nuk}}(\vec{R}_\alpha) = E_{\text{tot}} \Psi(\vec{R}_\alpha) \quad (10)$$

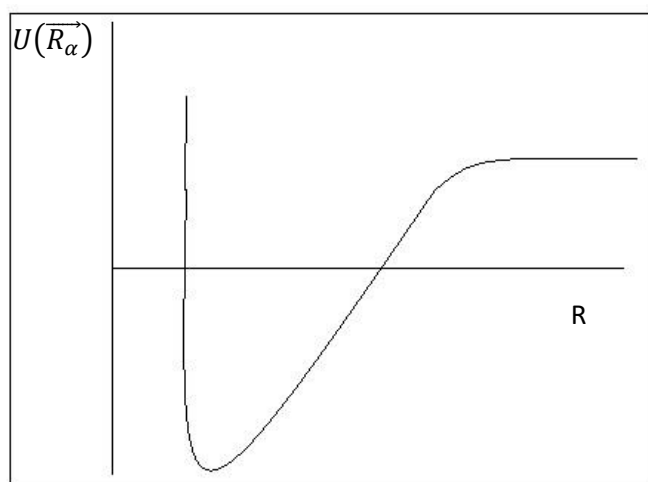
$\hat{V}_{NN}(\vec{R}_\alpha)$ -ren balioa konstantea denez eta  $E_{\text{elek}}(\vec{R}_\alpha)$  parametroak elektroaren eragina adierazten duenez, energia potentzialaren gainazala definitu daiteke:

$$U(\vec{R}_\alpha) = \hat{V}_{NN}(\vec{R}_\alpha) + E_{\text{elek}}(\vec{R}_\alpha) \quad (11)$$

beraz azkeneko bi ekuazioak elkartuz, honako espresioa lortzen da ekuazio nuklearrarentzat:

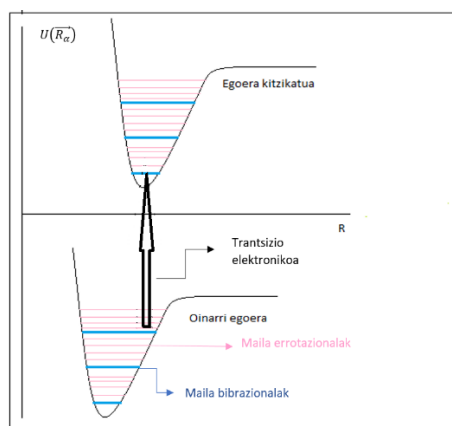
$$[U(\vec{R}_\alpha) + \hat{T}_N(\vec{R}_\alpha)] \Psi_{\text{nuk}}(\vec{R}_\alpha) = E_{\text{tot}} \Psi(\vec{R}_\alpha) \quad (12)$$

Behin operadore Hamiltondarra banatuta Schrödingerren ekuazioaren ebazpenari hasiera eman dakioke. Horretarako, eman beharreko lehenengo pausoa ekuazio elektronikoa ebaztea da eta horretarako behar-beharrezkoa da nukleoarentzat posizio bat finkatzea. Behin hau eginda 5. Irudiaren antzekoa lortzen da, non energia potentziala ( $U$ ) nukleoaren distantziaren aurrean irudikatzen den; horrela, nukleoaren distantzia baterako beti lortuko da energia potentzialarentzat balio bat. Energia potentzialaren ia grafika guztietan bezala minimo bat ikus daiteke. Bertan sistemak energia gutxien izango du eta honek sistemaren oreka adieraziko du.



5. Irudia. Gainazalaren energia potentziala nukleoen posizioaren aurrean irudikatuta.

Aurreko grafikak soilik egoera elektronikoa bakarrik adierazten du, baina ezaguna da molekulak egoera elektronikoa gehiagotan egon daitezkeela oinarri egoeraz aparte. Hau horrela izanda, molekulak energia kantitate zehatz bat zurgatzen badu ( $h\nu$ ), elektroia bat edo batzuk kitzikatu eta molekularen egoera elektronikoa aldatu egingo da; hau horrela izanik, molekula egoera kitzikatu batean egongo da, oinarri egoerak baino energia handiagoa duena. Egoera kitzikatu hau egoera elektronikoa denez, Schrödingerren ekuazioa aplikatuz 5. Irudiaren antzeko irudia lor daiteke, baina kasu honetan, soilik oinarri egoera edukitzeaz gain egoera kitzikatu bat ere egongo da. Bi egoera desberdin hauek energia desberdina dute. Hau horrela izanda, bien arteko energia diferentzia kalkulatu daiteke. Honek, egoera batetik bestera pasatzeko beharrezkoa den balioa emango du.



6. Irudia. Oinarriko egoera elektronikoa eta egoera elektronikoa kitzikatua.

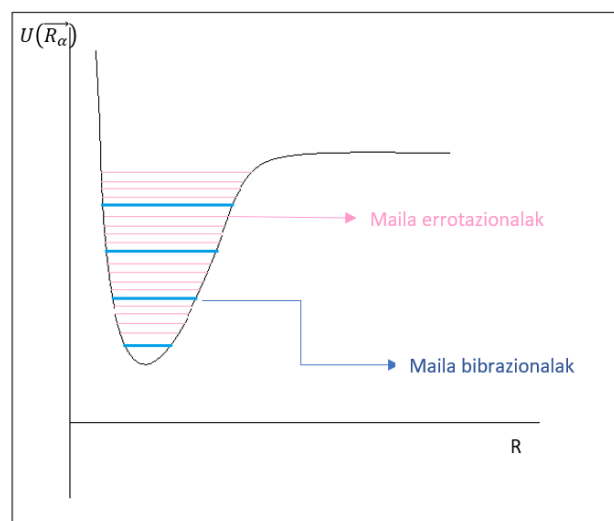
Aurreko atalean aipatu den bezala, bi atomoko sistema batean Schrödingerren ekuazioa modu erraz batean kalkulatu daiteke; baina hau ez da gertatzen elementu gehiagoko molekuletan.  $N$  atomoko sistemetan, energia potentzialaren gainazala  $3N-6$  aldagaien funtzioen menpe egongo da, irudikapen grafiko bat egitea ezinezkoa bihurtuz. Hori dela eta hiru dimentsioetako grafikak erabiltzen dira, non  $z$  koordenatuan energia potentziala irudikatzen den gainontzeko aldagaiak, hala nola, dimentsio geometrikoak, distantzia, finko mantentzen diren  $x$  eta  $y$  koordenatuetan. Honi esker, erreakzio kimikoen nondik norakoak azaldu daitezke. Laburbilduz, Born-Oppenheimerren hurbilketak molekulen ikerketa elektronikoa egitea ahalbidetzez gain, hauen egoera desberdinak eta trantsizio energien azterketa egitea ahalbidetzen du.

### 2.1.3.- GEOMETRIA OPTIMIZAZIOA

Orain arte sistema konplexuez hitz egin bada ere, jarraian azalduko den prozedura berdin-berdin bete behar dute molekula sinpleek. Prozedura honen ostean datozen kalkuluak egokiak izan daitezen, beharrezkoa da aztertu nahi den molekulak geometria aproposa izatea, eta horretarako ordenagailu bidezko simulazio bat egin behar da. Simulazio honen emaitzak egokiak izan daitezen ikertu nahi den molekula edo sistemaren geometriak minimo bat izan behar du. Simulazio hauetan minimoak lortzeko, beste hainbat alorretan egiten den bezala, minimoak unitate baten baitan lortu behar dira eta kasu honetan, gainazaleko energia potentzialaren minimoa lortu behar da. Beraz, geometriaren optimizazioa energia potentzialaren minimoa bilatzea besterik ez dela esan daiteke. Hau guztia aztergai dagoen molekulari aplikatzeko, lehenik eta behin gutxi gorabeherako geometria bat ematen zaio. Horrela, Gaussian programa gai da simulatutako geometria horren energia elektronikoa kalkulatzeko. Energia hau kalkulatu ahal izateko, programak Schrödingerren ekuazioa ebatzi behar du. Behin ekuazioa ebatzita, Gaussianek energia gradienteak kalkulatu eta gradientearen norabide eta norantza jarraituz, geometria berri bat proposatuko du. Proposatutako geometriaren gradienteak 0 balorea hartzen ez duen bitartean, behin eta berriz iterazioak egiten joango da 0 balioa lortu arte. 0 balioa lortzen duenean, aztergai dagoen sistema edo molekulak geometria optimizatua izango du.

## 2.1.4.- MAIZTASUNEN KALKULUA

Lehen aipatutako geometriaren optimizazioa egokia den edo ez jakiteko, sistemaren maiztasunak kalkulatzeko, hemen ere Gaussian programa erabiliz. Maiztasunen emaitzek azken finean zera adieraziko dute, ea simetria optimizatzean lortu den energia hori minimo edo maximo bat den eta ondorioz geometria egoki bat lortu den. Minimoa edo maximoa den jakiteko, energia potentzialaren bigarren deribatua kalkulatu behar da eta hau negatiboa bada, maximo baten aurrean aurkitzen da sistema edo positiboa bada, minimo baten aurrean. Behin gainazal potentzialaren bigarren deribatua lortuta, balio hori ekuazio nuklearrean sartu eta energia totalak kalkulatu daitezke. Soluzio gisa, lotura indarraren balioa lortzen da eta modo normal eta balio honetatik abiatuz bibrazio modu normalak eta maiztasunak. Hau da, errotazio eta bibrazio energiak lortzen dira aurretik optimizatu den geometriaren egoera elektronikoarentzat. Kalkulu hau ere egoera elektroniko kitzikatu desberdinetan egin daiteke.



7. Irudia. Errotazio eta bibrazio energiak.

Aipatutako energiak tenperaturaren funtzioaren menpe lor daitezke, Gaussianen bidez hau  $T=0K$  denean lortzen da. Hau horrela izanda

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elek}} + E_{\text{bib}} \quad (13)$$

bai energia errotazionalak baita translazioari dagokionak 0 balorea dute eta molekula guztiak bibrazioaren oinarritzko egoeran azaltzen dira. Gaussianek bere simulazioen bitartez tenperatura 295 K-etara igotzen duenez, gai da tenperatura horretan barne energia (U) kalkulatzeko, non

$$U = E_{\text{tot}} = E_{\text{elek}} + E_{\text{bib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{transl}} \quad (14)$$

Gaussianek U-ren balioa kalkulatu ahal izateko, sistemak jasaten duen entalpiaren eta Gibbsen energia askearen aldakuntzak jasaten ditu bi hauek honela definituta baitaude:

entalpia

$$H = U + RT \quad (15)$$

Gibbsen energia askea

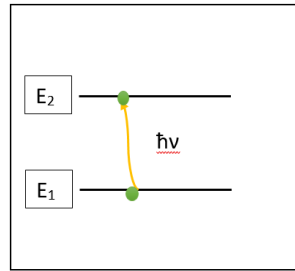
$$G = H - TS \quad (16)$$

Laburbilduz, esan daiteke maiztasun kalkulu hau geometriaren optimizazioa egoki eman den edo ez ikusteko erabiltzen da; eta horretaz gain, ikusi da kalkulu honi esker entalpia eta Gibbsen energia askea bezalako parametro termodinamiko garrantzitsuak kalkula daitezkeela.

### 2.1.5.- EGOERA KITZIKATU ELEKTRONIKOAK

Kimikaren munduan ezaguna den bezala, molekulek infinitu egoera elektronikoko dituzte, eta normalean infinitu hauetatik energia gutxien duten egoerak izaten dira okupatutakoak. Okupatutako egoera hauei oinarri egoera deritze eta orokorrean hemen determinatzen dira molekulen propietateak eta erreakzionatzeko duten joera. Oinarri egoera onetatik energia handiagoko egoera batera pasa ahal izareko, argi izpi baten presentzia beharrezkoa da. Argi izpi hauek fotoiez eratuta daude, eta fotoiak daraman energia oinarri egoeraren eta egoera kitzikatuaren artean dagoen diferentziaren berdina bada elektroiak jauzi bat emango du egoeraz aldatuz.

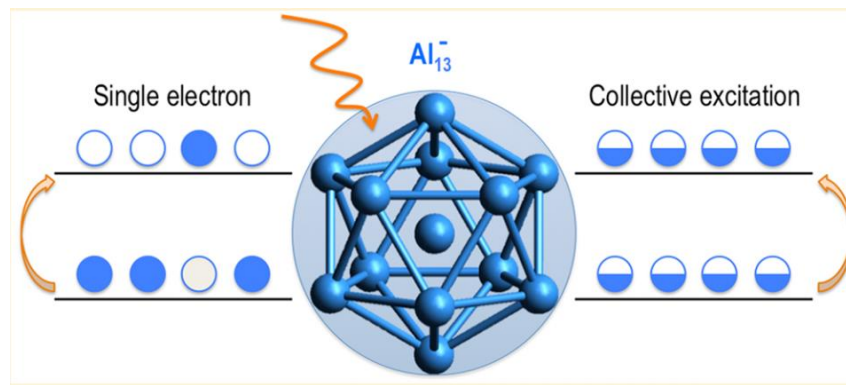




8. Irudia. Elektroia kitzikatua gertatzeko absorbatzen duen energia.

Irudian ikus daitekeen bezala, zenbat eta handiagoa izan bi egoeren arteko diferentzia, molekulen elektroiek energia gehiago xurgatu beharko dute egoera batetik bestera pasatzeko. Elektroia energia baxuko egoera kitzikatuan aurkitzen bada, esan daiteke egoera hau oinarri egoeratik gertu aurkitzen dela eta egoera kitzikatu horretara elektro bakarra pasa dela edo kimikaren ohiko ikuspegi batetik aztertzen bada, esan daiteke, elektroia energia baxuko orbital batetik energia handiagoko orbital batera pasa dela. Kasu hauetan, kitzikapenak elektro bakarrekoak direla kontsideratzen da. Aurreko guztia energia baxuetan gertatzen dela onartu daiteke; baina badaude trantsizio elektronikoak energia handiagotan ematen direnak eta honek trantsizioan elektro gehiagoren parte hartzeak ahalbidetzen du. Hau horrela izanda, plasmoiak kitzikapen bateratua jasaten duten mota berezi bat dira, non balentzia geruzako elektro guztiak kitzikatzen diren dentsitate elektroniko handi bat sortuz.

Sarreran aipatu bezala, plasmoiak garrantzi handiko sistemak dira eta nahiz eta orain arte egoera solidoarekin soilik erlazionatu den gaur egun nano partikula eta molekuletan ere aurkitu dira. Horregatik kitzikapen bateratu hauetan kitzikatzen diren elektro kopurua determinatzeko jarraitu behar den prozedurak lan handiagoa eskatzen du. Jarraian, kitzikapenean parte hartuko duten elektroien kuantifikazioa egiteko jarraitu beharreko metodoa deskribatuko da Casanova eta kolaboratzaileen lanean oinarrituz<sup>[35]</sup>.



9. Irudia. (Al@Al<sub>12</sub>)- klusterrean eman daitezkeen kitzikapen monoelektroniko eta kitzikapen bateratuen desberdintasuna.

### 2.1.6.- TRANTSIZIOAREN ALDERANTZIZKO PARTAIDETZA PROPORTZIOA

$\Psi_0$  eta  $\Psi_1$  egoera elektronikoen matrize dentsitatea honela definitzen da

$$T_{pq}^{0n} = \langle \Psi_0 | p^\dagger q | \Psi_1 \rangle \quad (17)$$

non  $p^\dagger$  eta  $q$   $\Phi_p$  eta  $\Phi_q$  espin orbiten sortze eta suntsipenari dagokien operadoreak diren, hurrenez hurren. (**T**) matrizeak trantsizio elektronikoa dagokion hasierako eta bukaerako egoeren gorputz anitzen uhin funtzioen informazioa biltzen du. Horretaz gain, erlazionatutako egoeren propietate fisikoak neurtzeko ere erabil daiteke partikula bakarrari dagokion  $\hat{A}$  operadorearekin

$$\langle \Psi_0 | \hat{A} | \Psi_n \rangle = \text{Tr}[\mathbf{AT}] \quad (18)$$

non  $\text{Tr}[\mathbf{AT}]$  matrizearen osagaiaren traza den. Gainera, behatzaileekin erlazionatu gabeko operadoreak erabil daitezke, baina bi kontzeptu fisiko eta kimikoarekin erlazionatuta daudenak; horrela trantsizio elektronikoen nondik norakoa aztertu daiteke. Mota honetako ideak kitzikatuak izan diren uhin funtzioen kokapen espaziala eta korrelazioaren efektuak deskribatzeko erabili dira<sup>[42-43]</sup>. T matrizearen dimentsioa  $O \times V$  da, non  $O$  eta  $V$  okupatutako (MO) eta alegiazko orbitalen zenbakia determinatzen duten. Trantsiziorako orbital naturala (NTO) T trantsizio matrizearen deskonposaketa balio nabarmenak-singular- (SVD) erabiliz eraiki dira<sup>[44]</sup>.

$$T = U\Lambda V^T \quad (19)$$

non matrize diagonal den okupatutako trantsizio zenbakien  $\lambda_i$  elementu diagonalekin, U kanonikoki okupatutako MO-ren transformazio matrize unitarioa den kitzikapenaren

zuloak irudikatze dituen. V alegiazko MO kanonikotik NTO-rako transformazio matrizea da non kitzikatutako elektroiak adierazten dituen. NTO-k kitzikapenak deskribatzeko behar den elektroihutsune pare minimoaren zenbakia adierazten duenez, bere erabilera egokia izan daiteke trantsizio elektronikoen indizea definitzerako garaian. Bestalde, alderantzizko partaidetza proportzioa (IPR ingelerako siglak izanik) egoera elektronikoen izaera karakterizatzeko erabiltzen den tresna matematikoa da mekanika kuantikoaren alorrean<sup>[45]</sup>. IPR-ren balorea era orokor batean erabiltzen da partikula bat zenbat egoera elektronikoetan antolatzen den adierazteko. Hau  $n_{occ}$  elektroiak dituen sistema bat duen eta NTO-ak matrize dentsitatearen bektore propio gisa okupatzen dituen elektroitalde bati aplikatzen zaion espresio matematiko sinple baten bidez lortzen da. Jarraian, IPR-ren espresioa hedatzen da  $\lambda_i$  betetze zenbakien erabilera trantsizio elektronikoen analisia dela eta, eta hau trantsizioen alderantzikatutako partaidetza proportzio (TIPR ingelerako siglak izanik),  $\tau$ , gisa ezagutzen delarik.

$$\tau = \left[ \sum_{i=1}^{n_{occ}} \lambda_i^4 \right]^{-1} \quad (20)$$

$\tau$ -ren behe limitea  $\tau = 1$  da, eta honek kitzikapenean parte hartzen duen hutsune bakarrari egiten dio erreferentzia. Aldiz, kitzikapen bateratuaren goi limitea  $\tau = \lambda_i$  da, non  $\lambda_i = n_{occ}^{-1/2}$ ,  $\forall i$  izanik. Propietate hauek  $\tau$  parametro egoki bat egiten dute bateratutako trantsizio elektronikoen neurketak egiterako garaian. Gainera esan beharra dago TIPR-k eszitazio kolektiboaren neurketa zuzenak ematen dituela. Neurketa hauek beharrezkoak dira baina ez dira nahikoa trantsizio plasmonikoak kalkulatzeko. Beraz, nahiz eta  $\tau$  eszitazio bateratuentzako neurtzaile gisa erabiltzea egokia den, plasmoiak identifikatu nahi badira ez da parametro egokia.

## 2.2.- METODOLOGIA ESPEZIFIKOA

$Al_{13}^-$  eta  $Ga_{13}^-$  klusterren eta bere deribatu dopatuen oinarri egoerako geometriak Dentsitate Funtzionalaren Teorian (DFT ingelerako siglak izanik) oinarrituz kalkulatu dira<sup>[46-47]</sup> PBE1PE funtzionala eta def2-TZVPD basea erabiliz<sup>[36]</sup>. Lortutako geometria hauek egitura elektronikoaren egoera singleteen konputazioan erabili dira Denborarekiko Dependentea den Dentsitate Funtzionalaren Teoria (TDDFT ingelerako siglak) eta Tamm-Dancoff-en hurbilketa erabiliz<sup>[48-49]</sup>. Jarraian agertzen diren balore guztiak 6-31G(d)

baseen konbinaketa den PBE aldakuntza funtzional eta korrelazioa erabiliz lortu dira. Hasieran aipatutako klusterren lehenengo 150-200 singlete-singlete trantsizioen energia eta hauen oszilatzailearen indarra absortzio espektroaren simulazioan oinarrituz lortu dira. Lortutako emaitza guztiak Q-Chem<sup>[40]</sup> programa erabiliz egin dira eta NBOren analisisa egiteko NBO 5.0 package<sup>[50]</sup> erabiliz burutu dira.

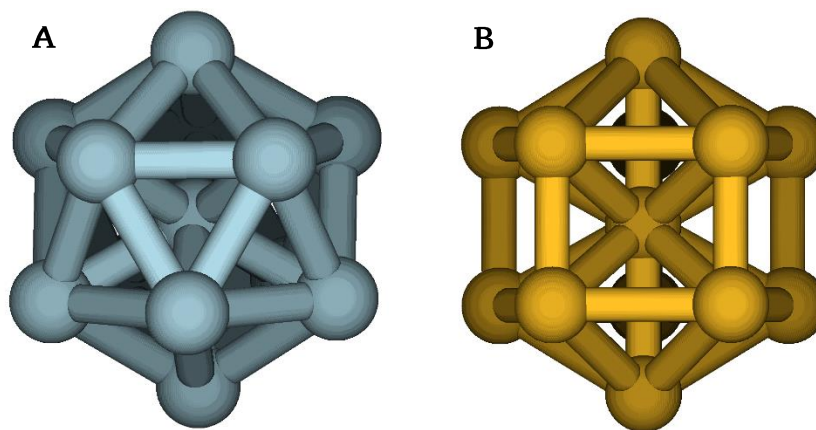
### 3.- EMAITZAK

Ondorengo puntuetan ikertutako klusterren emaitzak aztertuko dira. Lehen aipatu bezala, hauen egoera kitzikatuak aztertu aurretik oinarrizko egoeran geometria eta honen egonkortasuna aztertu dira. Behin oinarrizko egoeraren egonkortasuna lortuta egoera kitzikatuak kalkulatu dira. Lortutako emaitzak interpretatzeko hainbat grafika egingo dira klusterrak beraien artean konparatzeko, hala nola, elektroiei pare kitzikatuak eta trantsizio probabilitateak trantsizio energiaren aurrean irudikatuz edo trantsizio emateko dagoen probabilitatea kitzikatutako elektroiei pareen aurrean irudikatuta. Azken honi esker eszitazio probableenetan zenbat elektroiei kitzikatzen diren ikusi ahal izango da.

#### 3.1.- OINARRIZKO EGOERA ELEKTRONIKOA

##### 3.1.1.- EGITURA ETA GEOMETRIA

Emaitzak aztertzerako garaian  $(Al@Al_{12})^-$  eta  $(Ga@Ga_{12})^-$  klusterrak hartuko dira oinarri bezala. Aluminioaren kluster dopatuak simetria berdinekoak dira,  $I_h$ , eta galioaren kluster dopatu gehienak,  $D_{5h}$  simetriakoak. Nahiz eta bi elementuak taula periodikoan zuta berdinean egon, geometria optimoa bilatzerako garaian ikusi da ez dutela simetria berdina hartzen 10. Irudian ikusten den bezala.



10. Irudia. Aluminioarentzat (A) eta galioarentzat (B) lortutako geometria eta egitura egonkorrenak.

Jakina den bezala, edozein egoeratan molekula baten egitura egonkorra izateko bere bibrazio maiztasunek positiboak izan behar dute. Aluminioaren kasuan azterketa eginda zegoenez, bere geometria optimoa hartu da eta galioari esleitu zaio, antzeko emaitza lortuko zeneko ustearekin; baina ikusi da galioak geometria desberdina hartu duela. Arrazoia, lehen aipatu bezala, bibrazio maiztasunetan dago. Galioaren  $I_h$  simetriaren geometriak bibrazio frekuentzia negatiboak ditu, horregatik geometriaren optimizazioarekin jarraitu behar izan da maiztasun positiboak lortu arte. Azkenean, maiztasun positiboak lortu dira eta ikusi da  $D_{5h}$  duen simetria dela energiaren aldetik egonkorrena, hau da, energian  $D_{5h}$  simetriak lortzen duela minimoa, beste hitz batzuetan esanda,  $D_{5h}$  dela geometria egonkorrena. Simetria desberdina dela eta pentsa daiteke loturen distantzian desberdintasun handiak lortuko direla, baina zera ikusi da: atomo zentraletik erpin bateko puntura dagoen distantziaren desberdintasuna oso txikia dela. Aldakortasun txiki hori atomoaren tamainari dagokio galio atomoa aluminio atomoa baina handiagoa baita; beraz, esan daiteke, simetriak ez duela eraginik atomoen lotura distantzian.

1. Taula. Aluminio eta galio elementuen erradioak eta klusterraren atomo zentraletik kanpoko erpinera dagoen distantzia.

Elementua	$r(\text{Å})$	$d[(X-X)\text{Å}]$
Al	1,25	2,661
Ga	1,3	2,675

Aurreko guztiarekin zera esan daiteke: nahiz eta bi elementuek zutabe berdina elkarbanatu taula periodikoan, kluster egonkorak osatzerako garaian antolaketa espazial desberdina hartzen dutela.

### 3.1.2.- ORBITAL MOLEKULARREN DIAGRAMA

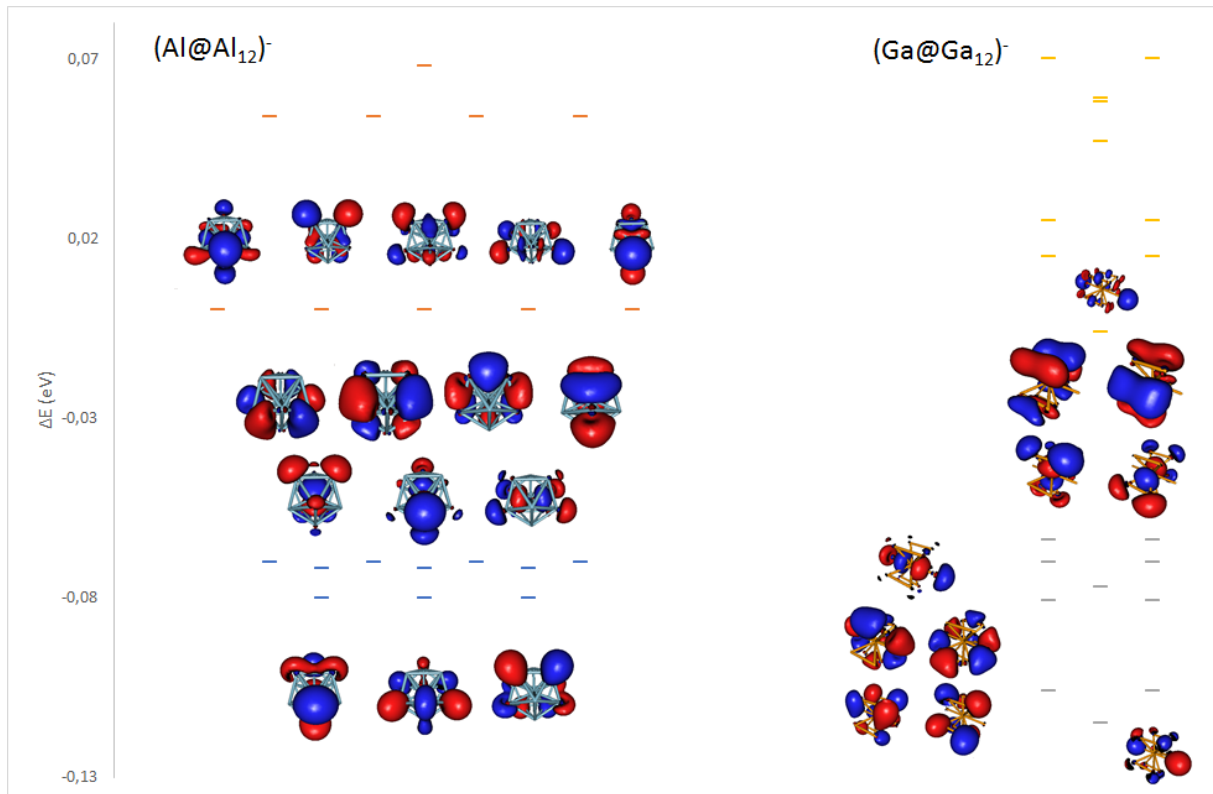
Atal honetan, klusterren HOMO-LUMO (Highest Occupied Molecular Orbital eta Lowest Unoccupied Molecular Orbital) trantsizioak aztertuko dira. Bi orbital hauen diferentziari gap esaten zaio, eta jarraian aztertutako egituretan gap hauen informazioa emango da.

Aurreko atalean bezala, kluster bakoitzaren orbitalak aztertu dira eta ikusi da, batetik aluminioaren klusterrek antzekotasun handia dutela eta bestetik galioaren klusterrek ere antzeko balioak dituztela; hori dela eta, aluminio eta galio klusterren HOMO-LUMO orbitalak aztertuko dira. 11. Irudiarri erreparatzen bazaio, desberdintasun nabarmen bat ikusten da bi klusterren HOMO-LUMO orbitalen artean, eta desberdintasun hori orbitalen degenerazioan dago. Aluminioaren kasuan, degenerazioa egokia da egituraren simetria dela eta. Galioan, aldiz, degenerazio hori apurtu egiten da egituraren simetria ez baita perfektua, hau da, ez baitu  $I_h$  simetria lortzen.

2. Taula. Kluster bakoitzaren HOMO-LUMO trantsizioaren energia.

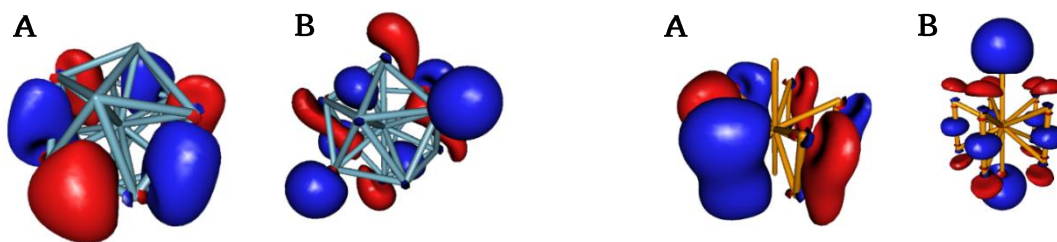
Klusterra	HOMO(eV)	LUMO(eV)	E(eV)
(Al@Al <sub>12</sub> ) <sup>-</sup>	-0,07	0	0,07
(Ga@Ga <sub>12</sub> ) <sup>-</sup>	-0,061	-0,004	0,057

2. Taulak gap horien informazioa ematen du, baina zenbaki hutsak izanik anbigua suertatu daiteke ezin baita erabaki bi klusterren artean dagoen diferentzia handia den edo ez. Horregatik 11. Irudia egin eta honi esker orbitalen desberdintasuna modu errazago batean ikusi ahal izango da. Horretaz gain, 11. Irudiak orbitalen formaren informazioa ematen du eta ondorio gisa esan geometriaren desberdintasunak aldaerak ekartzen dituela orbitalen forman eta hauei esker, elektroien dentsitatea nolakoa den ikus daiteke.



11. Irudia. Kluster bakoitzaren energia diagrama HOMO-LUMO orbitalekin.

Aluminioari dagokionez, 12. Irudiko HOMO-LUMO orbital parea lortzen da. HOMO-ari erreparatuz, ikusten da elektroio dentsitatea era uniforme batean dagoela banatuta espazioan zehar. Orbital hau energia diagramarekin erlazionatuz esan degeneratuta dauden azken lau orbitalei dagokieala. LUMO-aren kasuan ere, ikusten da, elektroio dentsitatearen banaketa uniformea dela eta energia diagramari erreparatuz, argi eta garbi ikusten da degeneratutako lehenengo bost orbitalak direla. Galioan, aldiz, 13. Irudiko orbital pareak lortzen da. Nahiz eta lehen aipatu orbitalen diagrama ez dagoela guztiz degeneratua, HOMO-LUMO orbitalak erreparatzen badira, ikusten da elektroio dentsitatea era uniforme batean dagoela sakabanatuta egituraren zehar.



12. Irudia. Aluminio klusterraren HOMO (A) - LUMO (B) orbital pareak. 13. Irudia. Galioaren HOMO (A) - LUMO (B) orbital pareak.

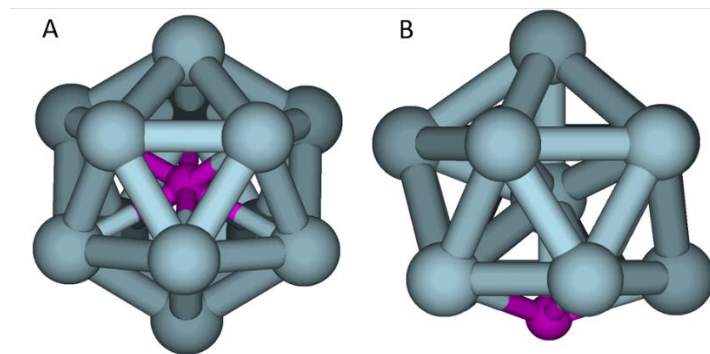


### 3.2.- EGOERA KITZIKATUA

Behin klusterrak oinarrizko egoeran elektronikoan aztertuta, elektroi pareak kitzikatu eta lortutako egoera kitzikatua aztertuko da. Hasieran aipatu bezala,  $(Al@Al_{12})^-$  eta  $(Ga@Ga_{13})^-$  klusterren dopatuak aztertu dira, beraz, jarraian kluster dopatu bakoitzaren emaitzak azalduko dira beti ere dopatu gabeko klusterra oinarritzat hartuz. Klusterrak modu endohedriko eta exohedrikoan dopatu direnez, bi hauen arteko konparaketa ere egingo da.

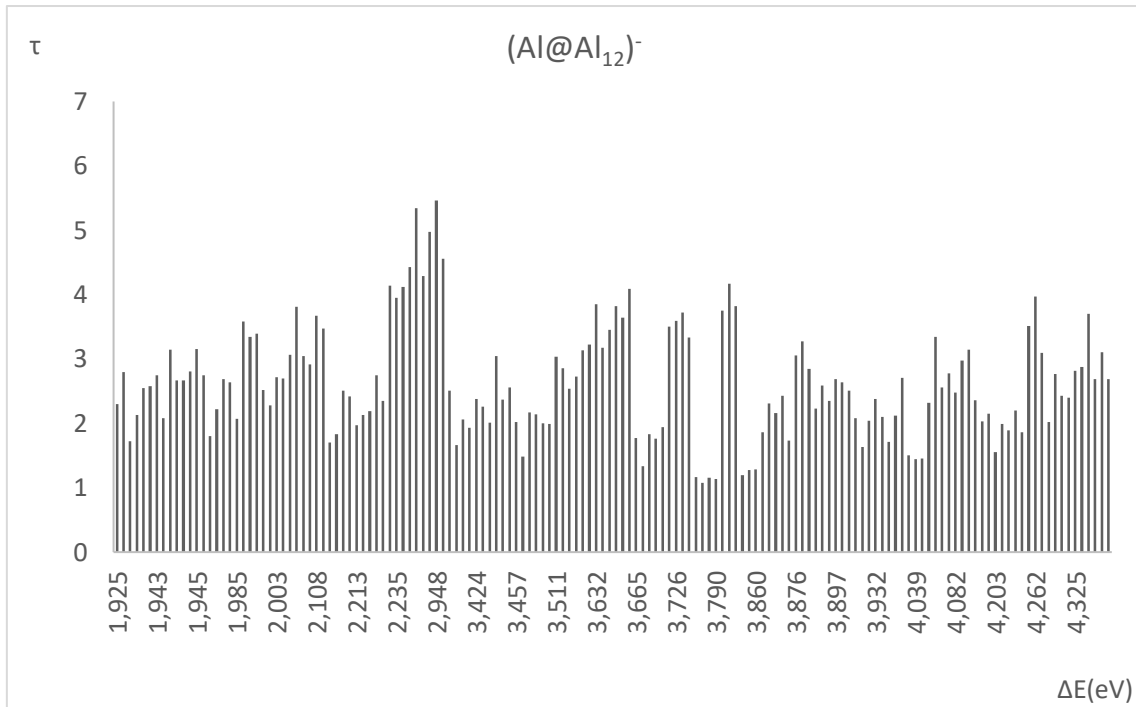
#### 3.2.1.- $(Al@Al_{12})^-$ ETA BERE DOPATUAK

Azterketarekin hasi aurretik dopatuak nolakoak diren erakutsiko dira 14. Irudia erabiliz. Irudia azaltzeko boroa izan da erabili da elementu dopatzaile bezala. Kluster dopatuekin hasi aurretik, aluminio hutsarentzat lortutako emaitzak eztabaidatuko dira. Aztertuko den lehenengo emaitza kluster bakoitzean kitzikatu den elektroikopurua ( $\tau$ ) kitzikapen energiaren  $[\Delta E(eV)]$  aurrean irudikatuko da.



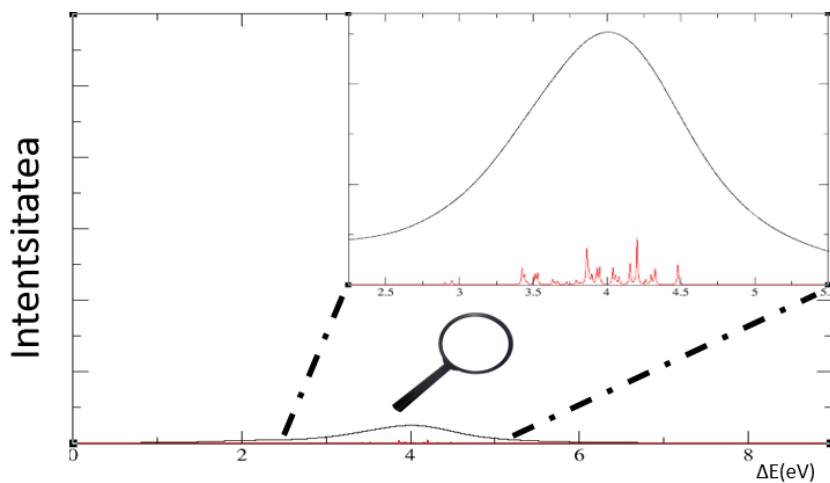
14. Irudia. Boroa erabiliz ikosaedroaren egitura; A boroa erdian eta B boroa erpinean.

Grafikaren zutabe altuenek adieraziko dute zein energiatan kitzikatu diren elektroikopuruek. Aluminioaren kasu honetan, ikusten da elektroikopuru handiena eremu ikuskorrean, hau da, 2.8995 eV edo 427 nm-tan kitzikatzen direla, 5.346 elektroikopuru hain zuzen ere.



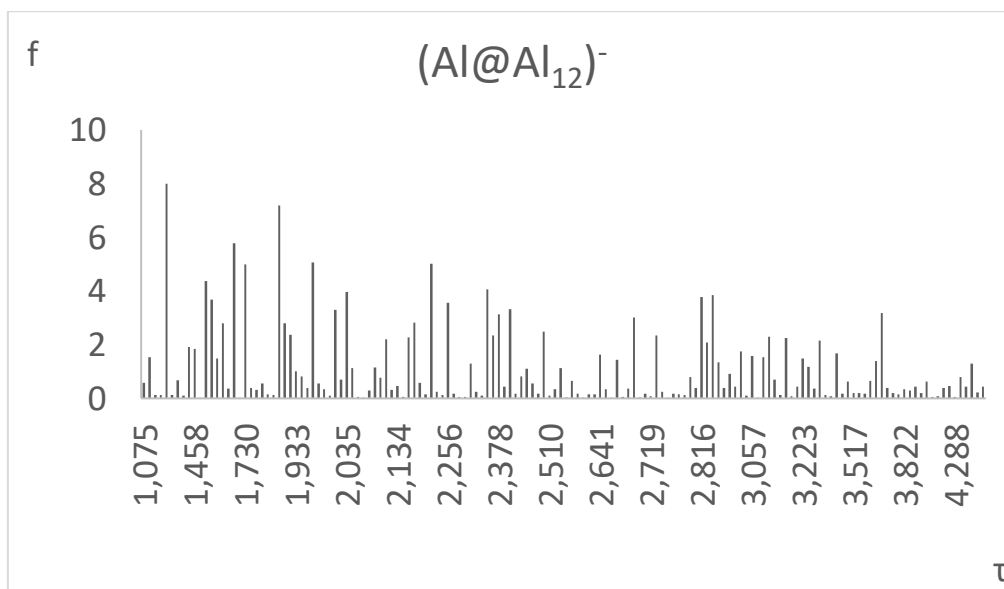
15. Irudia. Kitzikatutako elektroiei pareak trantsizio energiaren aurrean irudikatuta.

Grafika honetaz gain, espektroa ere analizatu da bi zabalera desberdinetan aztertuz. Jarraian bien konbinaketa errepresentatuko da, non trantsizioa emateko probabilitate handiena piko handienak adieraziko duen. Eta 16. Irudian ikusten da trantsizio probableena 4 eV inguru gertatuko dela.



16. Irudia. Trantsizioaren probabilitatea trantsizio energiaren aurrean irudikatuta.

Aurreko bi grafikekin ondorioak ateratzea nahiko zaia izan daiteke beraien arteko erlazioa topatzea konplexua baita. Horregatik, 17. Irudian aztertuko da eszitazio probableenetan zenbat elektroiek hartzen duten parte. 17. Irudia aztertuta ateratzen den ondorio nagusia elektroiei pare gehien kitzikatzen diren trantsizioak ez direla oso probableak.

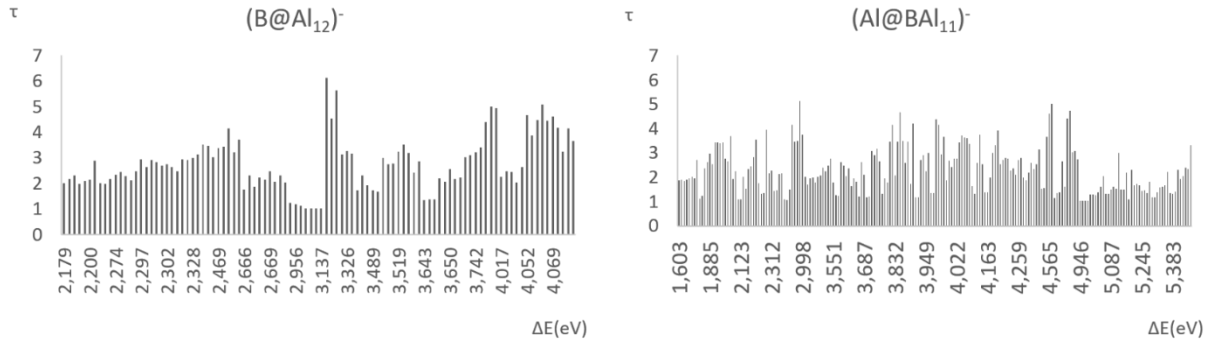


17. Irudia. Eszitazioen probabilitatea kitzikatutako elektroiei pareen aurrean irudikatuta.

### 3.2.1.1.- $(B@Al_{12})^-$ ETA $(Al@BA_{11})^-$

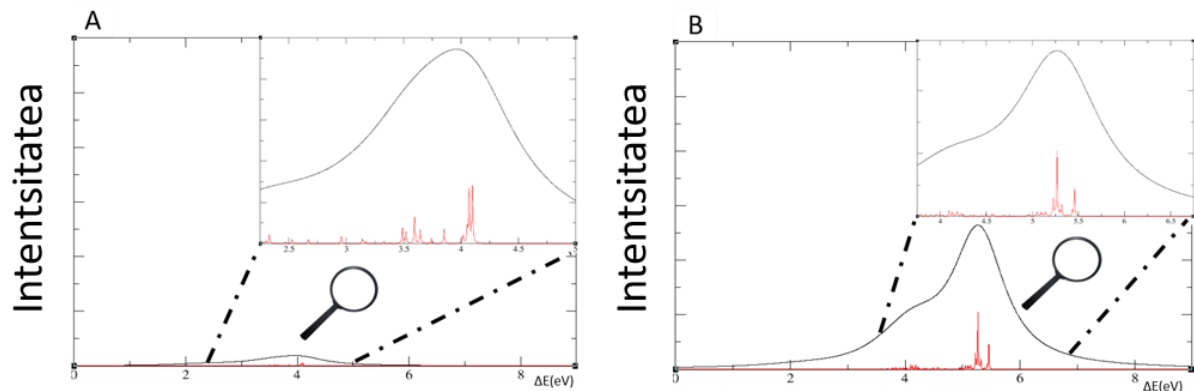
Aurreko atalaren egitura jarrituz  $\tau$  vs.  $\Delta E$ (eV) irudikatuko da. Grafiketan ikus daitekeen lehenengo desberdintasuna da balore altuak lortzeko bi egituretan behar izan diren egoera kitzikatuen kopurua desberdina izan dela. Honek adierazten du bi klusterrek eremu desberdinetan absorbatzen dutela elektroiei pare ugari kitzikatu ahal izateko.  $(B@Al_{12})^-$ -ren kasuan 100 egoera kitzikatu kalkulatu dira eta -rentzat 3.170 eV edo 391.117 nm-tan lortu da balio altuena, 6.11 hain zuzen ere.  $(Al@BA_{11})^-$ -en kasuan, aldiz, 200 egoera kitzikatu kalkulatu behar izan dira;  $\tau$ -k bere balio maximoa 4.565 eV edo 271.597 nm-tan hartu du 5.016 balioarekin. Balio hauek espektro elektromagnetikoan kokatzen badira, ikusten da endohedrikoki dopatutako klusterraren kasuan argi ikuskorren eremuan absorbatzen duela gure morean, eta exohedrikoki

dopatatukoaren kasuan, ultramore inguruan. Beraz, esan daiteke, bi egiturek energia handiak behar dituztela  $\tau$  balio handiak lortzeko.



18. Irudia. Kitzikatutako elektroikopurua trantsizio energiaren aurrean irudikatuta; boroa aluminio ikosaedroaren barnean eta kaxaren kanpoko erpin batean kokatuta.

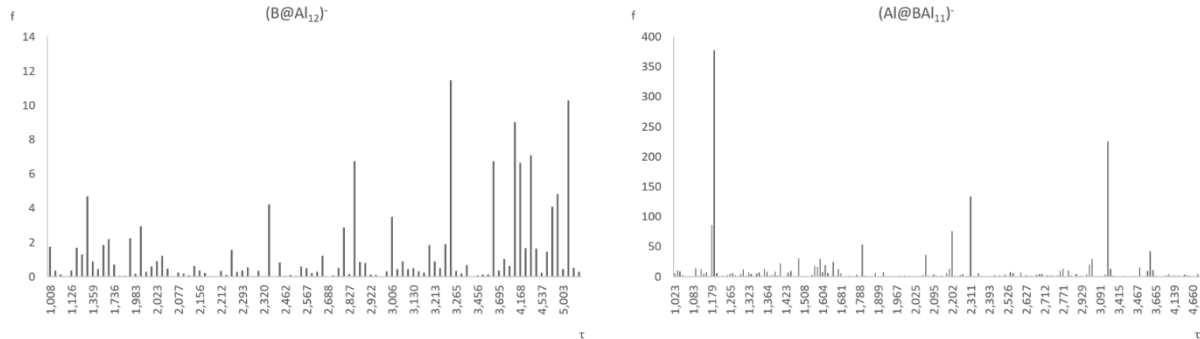
Probabilitate grafikei erreparatzen bazaie, ikusten da  $(Al@BA_{11})^-$  klusterrak trantsizioa emateko probabilitate handiagoa duela, bere osziladorearen indarra handiagoa baita.  $(B@Al_{12})^-$  klusterraren kasuan osziladorearen intentsitate hori askoz ere txikiagoa da, ondorioz esan daiteke trantsizioa gertatzeko probabilitate txikiagoa dela.



19. Irudia. Trantsizioa gertatzeko probabilitatea trantsizio energiaren aurrean irudikatuta; boroa aluminio ikosaedroaren barnean (A) eta kaxaren kanpoko erpin batean (B) kokatuta.

Aurreko bi grafikak konparatuz, esan daiteke balio altuena ematen duen trantsizioa eta  $f$  balio altuena duen trantsizioa ez datozela bat; beraz, ondorio gisa aipatu eszitazio kolektibo bateratuak gertatzeko probabilitatea nahiko urria dela. Baina hau

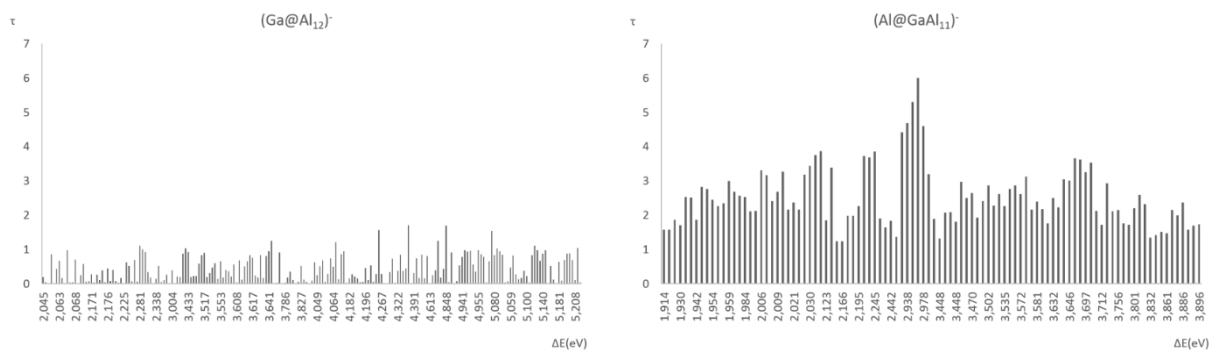
modu garbiago batean adierazteko trantsizioaren probabilitatea kitzikatutako elektroien aurrean irudikatuko da. Honi esker hobeto ulertuko da lehen aipatutakoa.



20. Irudia. Eszitazioen probabilitatea kitzikatutako elektroien aurrean irudikatuta; boroa aluminio ikosaedroaren barnean eta kaxaren kanpoko erpin batean kokatuta.

### 3.2.1.2.- (Ga@Al<sub>12</sub>)<sup>-</sup> ETA (Al@GaAl<sub>11</sub>)<sup>-</sup>

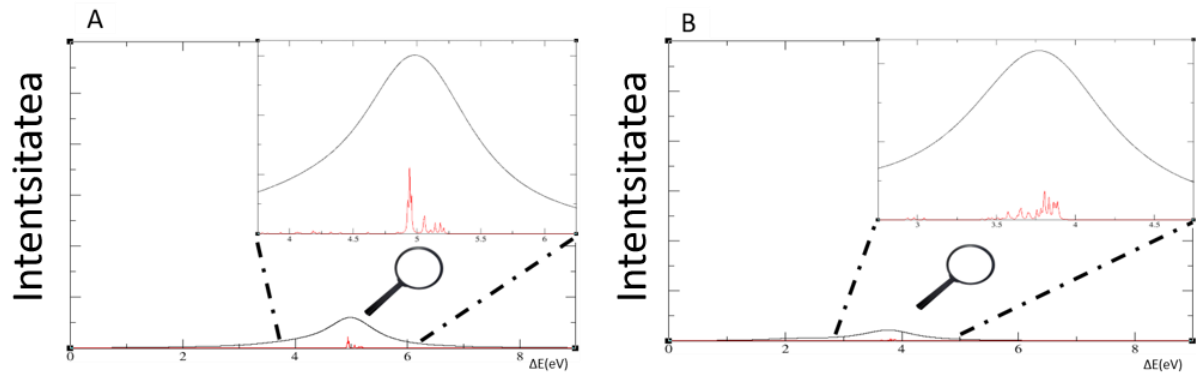
Oraingoan galioa izanda erabili den elementua dopaketa egiteko, eta aurreko atalean bezala  $\tau$  eta  $f$  izan dira aztertu diren balioak kitzikapen energiaren [ $\Delta E$ (eV)] aurrean.



21. Irudia. Kitzikatutako elektroien kopurua trantsizio energiaren aurrean irudikatuta; galioa aluminio ikosaedroaren barnean eta kaxaren kanpoko erpin batean kokatuta.

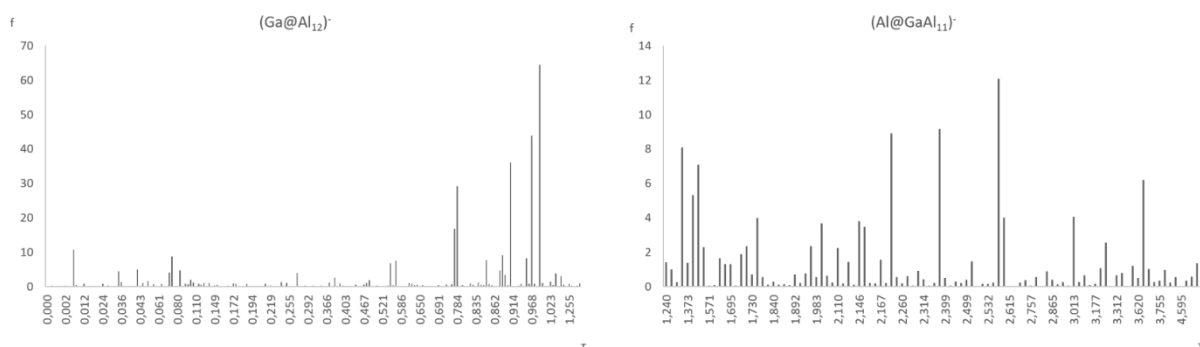
Grafikak erreparatzen badira, ikusten da galioa erdian kokatu den kasuan ia elektroirik ez dela kitzikatu modu masiboan, izan ere,  $\tau$ -ren balio maximoa 1.568koa da 4.232 eV-tan edo berdina dena 293 nm. Aldiz, galio elementua ikosaedroaren erpin batean jartzen bada, eszitazio kolektiboak ematen direla ikusten da eta kasu honetan  $\tau$ -k

6.005eko balio maximoa du 2.978 eV-tan, 416 nm. Honekin esan daiteke (Al@GaAl<sub>11</sub>)<sup>-</sup> klusterrak eszitazio kolektiboak emateko argi ikuskorra absorbatzea nahikoa duela eta aldiz, (Ga@Al<sub>12</sub>)<sup>-</sup> klusterrak energia handiagoa behar duela bere elektroiak kitzikatuak izan daitezen, ultramore inguruan absorbatzen baitu.

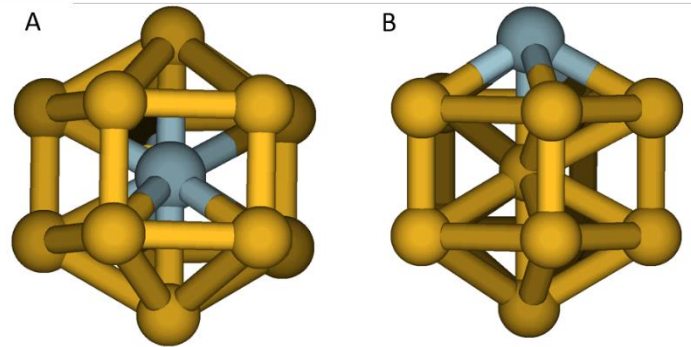


22. Irudia. Trantsizioa gertatzeko probabilitatea trantsizio energiaren aurrean irudikatuta; galioa aluminio ikosaedroaren barnean (A) eta kaxaren kanpoko erpin batean (B) kokatuta.

Aurreko kasuan bezala, bi grafikak elkartzen badira elektroien trantsizioa gertatzeko probabilitatea ikusgai geratuko da eta modu argi batean bi parametro horiek erlazionatu ahal izango dira. 23. Irudian ikus daiteke galioa aluminio klusterraren erdian jartzen denean kitzikatzen den elektroien kopuru handiena ez dela 1 baliora iristen, aldiz, erpin batean kokatzean 2.6 elektroien inguru kitzikatzen dira.

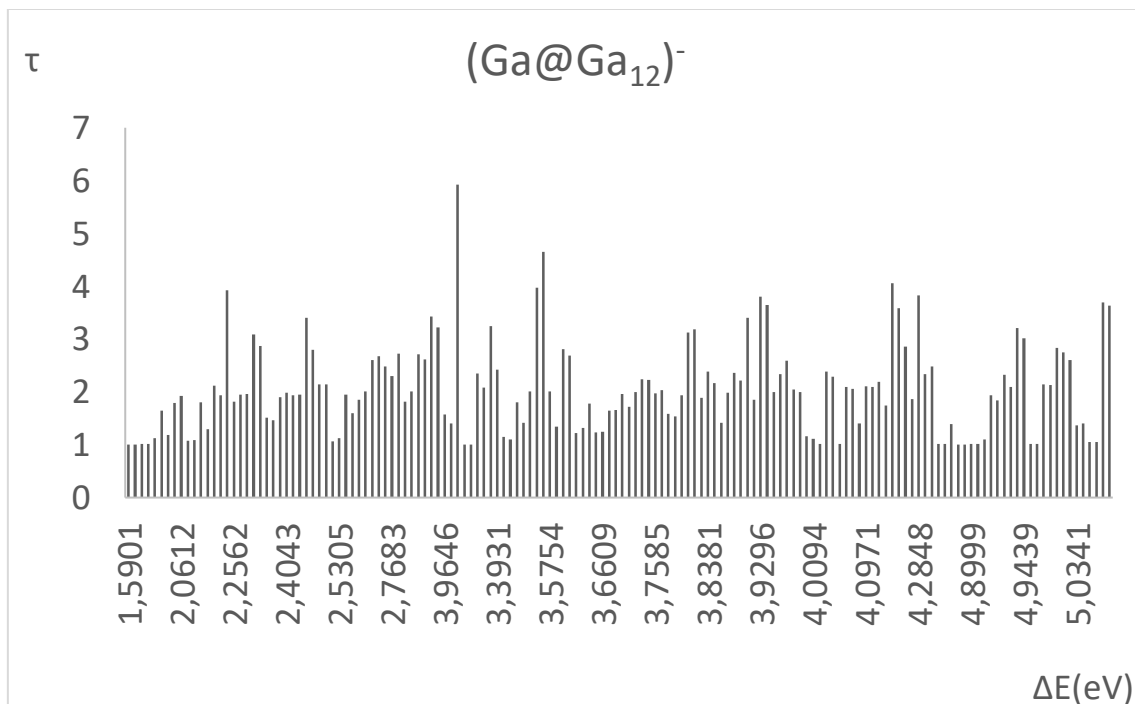


23. Irudia. Eszitazioen probabilitatea kitzikatutako elektroien aurrean irudikatuta; galioa aluminio ikosaedroaren barnean eta kaxaren kanpoko erpin batean kokatuta.

3.2.2.-  $(\text{Ga}@\text{Ga}_{12})^-$  ETA BERE DOPATUAK

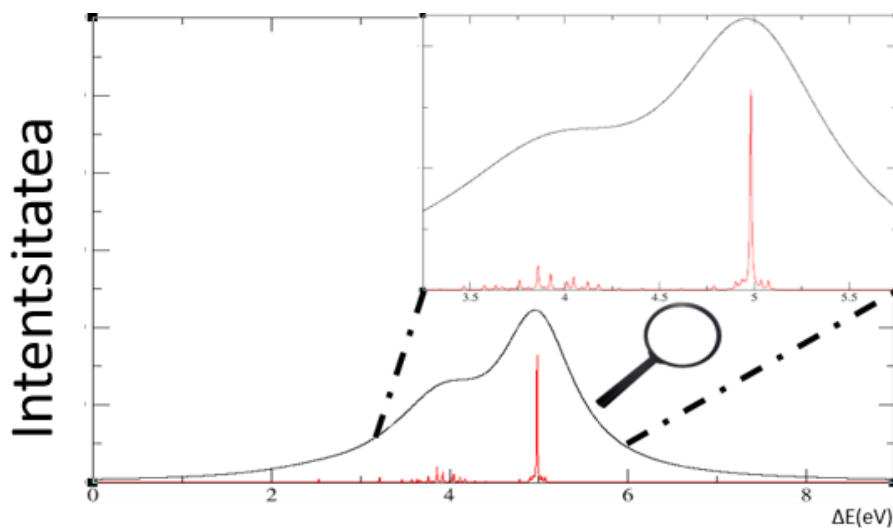
24. Irudia. Aluminioa erabiliz ikosaedroaren egitura; A aluminioa erdian eta B aluminioa erpinean.

Aurreko azpiatala oinarritzat hartuz galioaren klusterrak aztertuko dira, eta bere dopatuak nolakoak izango diren ideia egiteko 24. Irudia erabiliko da; adibide honetan aluminioa erabili da klusterra dopatzeko. Lehenik eta behin soilik galioa den egituraren emaitzak aztertuko dira.



25. Irudia. Kitzikatutako elektroien trantsizio energiaren aurrean irudikatuta.

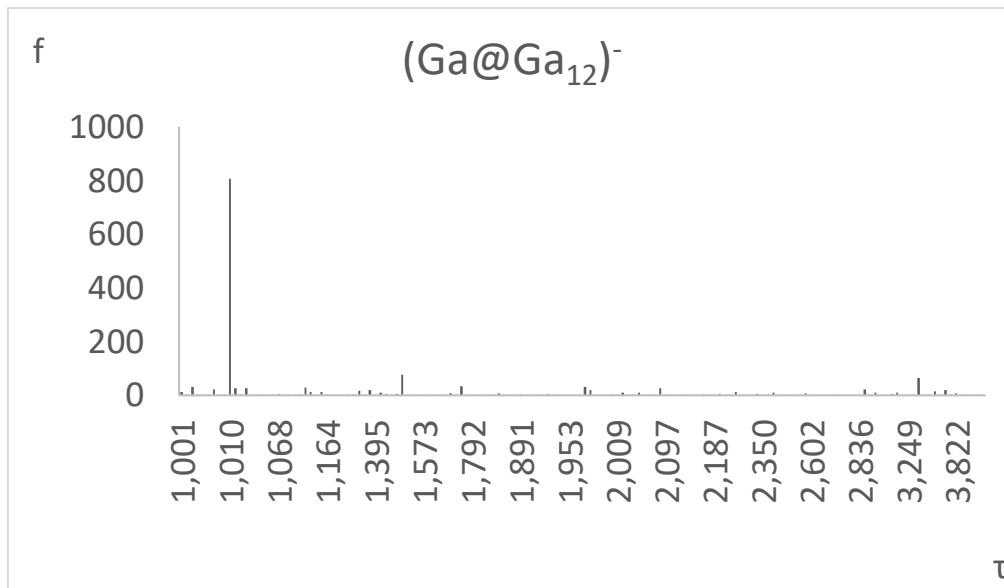
25. Irudiak adierazten duenez, piko handiena 3.2 eV edo 488nm-tan dagoela 5.920 elektroi pare kitzikatuekin. Balio hau aluminioarentzat lortutakoarekin alderatzen bada, ikusten da ez dagoela ia desberdintasunik, azken honentzat 2.8995 eV edo 427 nm-tan 5.346 elektroi pare kitzikatu baitira. Beraz, esan daiteke desberdintasun hau elementuaren tamaina eta elektroi kopuruan dagoela. 15. Grafikari erreparatuz, aldiz, aipatzekoa da 4.9803 eV edo 249 nm-tan izango dela trantsizio probableena puntu horretan baitago piko handiena.  $\tau$ -rekin ez bezala, galioaren kasu honetan aukera handiagoa dago aluminioarekin alderatuz, trantsizioak gertatzeko osziladorearen indarra handiagoa da. Baina, 24. eta 25. Irudiak modu erraz batean ulertzeko, bi grafiken konbinaketa bat egingo da.



26. Irudia. Trantsizioaren probabilitatea trantsizio energiaren aurrean irudikatuta.

27. Irudiari erreparatzen bazaio, oso erraz ikusten da lehen aipatutakoa: elektroi pare ugari eszitzatzeko probabilitatea oso urria dela. Honen arrazoia galioaren kimikan egon daiteke. Lan honen hasieran aipatu den bezala galioa elementu berezia da; nahiz eta metala izan, bere fusio tenperatura oso baxua da gainontzeko metalekin alderatuz. Beraz, esan daiteke fenomeno hau eta elektroi pare ugari kitzikatzeko probabilitatea erlazionatuta egon daitezkeela.

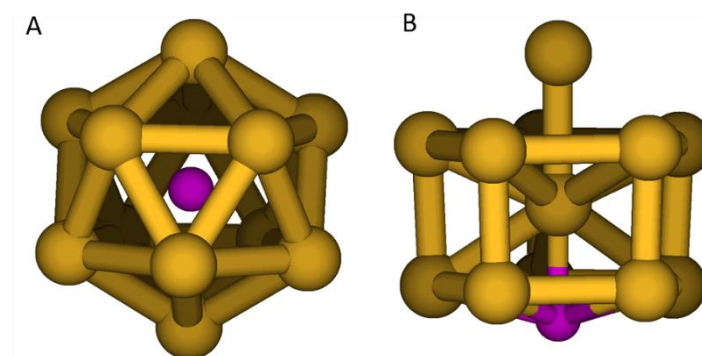




27. Irudia. Eszitazioen probabilitatea kitzikatutako elektroi pareen aurrean irudikatuta.

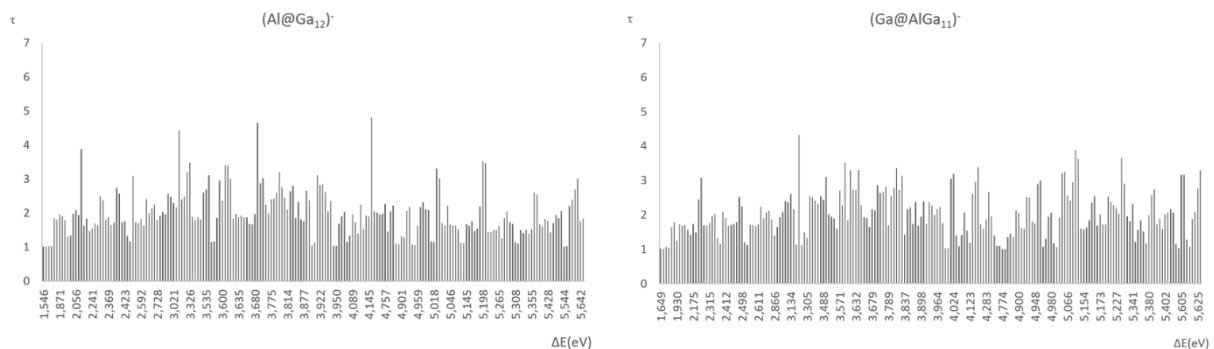
### 3.2.2.1.- (Al@Ga<sub>12</sub>)<sup>-</sup> ETA (Ga@AlGa<sub>12</sub>)<sup>-</sup>

Galioaren kasuan, aluminio eta boro elementuak erabili da klusterra dopatzeko. Kasu honetan ikusi da elementu dopante bezala boroa erabiltzen bada kutzak  $I_h$  simetria hartzen duela 28. Irudian ikusten den bezala. Aluminioaren kasuan, kitzikatutako elektroi pare kopurua,  $\tau$ , kitzikapen energiaren [ $\Delta E$ (eV)] aurrean irudikatuz ondorengo grafikak lortzen dira bi egiturentzat.



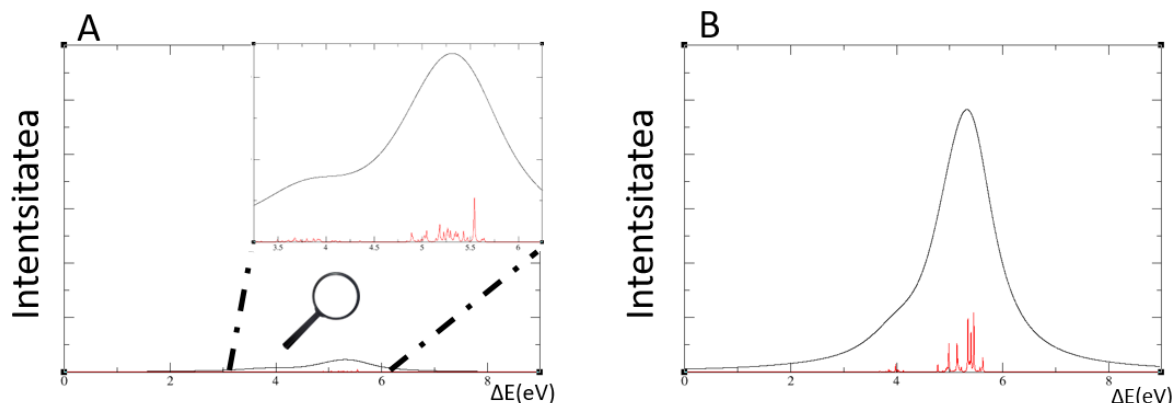
28. Irudia. Boroa elementu dopante bezala erabiliz lortzen diren egiturak.

29. Irudia aztertuz ikus daiteke  $\tau$ -ri dagokionean balioa nahiko antzekoa dela bi kasuetan, 4.8 ingurukoa; baina, energiari erreparatuz ikusten da lehenengo kasuan 4.2297 eV edo 293 nm-ko energia behar dela elektroiak kitzikatzeko, eta bigarren kasuan, aldiz, 3.2089 eV edo 286 nm. Hau da,  $(\text{Al}@\text{Ga}_{12})^-$  klusterrak energia gehiago absorbatu behar du, eremu ultramorean hain zuzen ere, eta  $(\text{Ga}@\text{AlGa}_{12})^-$  klusterrak aldiz, eremu ikuskorrean. Beraz, esan daiteke  $(\text{Ga}@\text{AlGa}_{12})^-$  klusterrak energia gutxiago behar duela bere elektroiak kitzikatuak izateko.



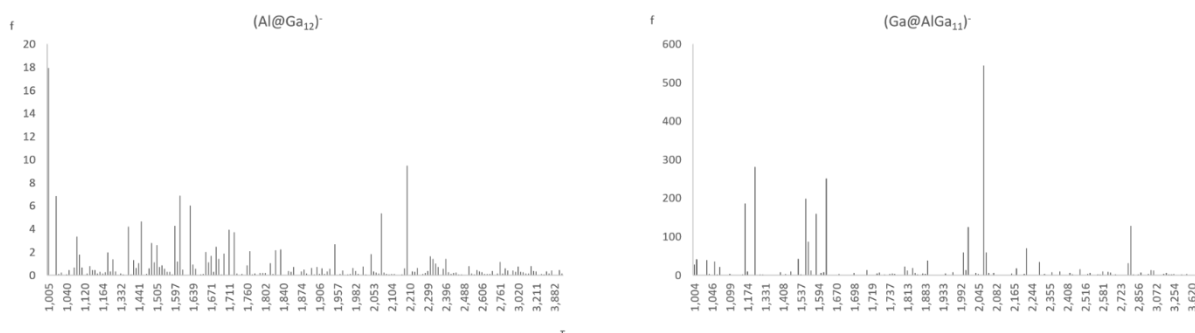
29. Irudia. Kitzikatutako elektroi pare kopurua trantsizio energiaren aurrean irudikatuta; aluminioa galio ikosaedroaren barnean eta kaxaren kanpoko erpin batean kokatuta.

Bi klusterren espektoak alderatuz,  $(\text{Al}@\text{Ga}_{12})^-$ -ren kasuan trantsizioak gertatzeko probabilitatea nahiko urria da  $(\text{Ga}@\text{AlGa}_{12})^-$  egiturarekin alderatuz gero. Lehenengoaren trantsizio posibleak ongi ikusi ahal izateko espektoaren eskala txikitu behar izan da. Bigarrenaren kasuan, aldiz, bada trantsizio bat oszilatzailearen indarra handia duena, baina esan beharra dago, trantsizio hau ez datorrela bat maximoaren balioarekin.



30. Irudia. Trantsizioa gertatzeko probabilitatea trantsizio energiaren aurrean irudikatuta; aluminioa galio egituraren barnean (A) eta kaxaren kanpoko erpin batean (B) kokatuta.

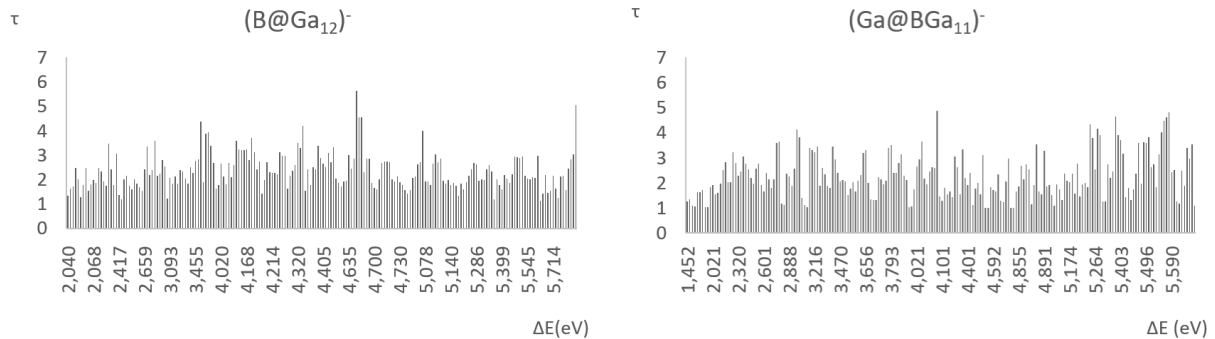
Kasu honetan ere, elektroi pareen kitzikapena gertatzeko probabilitatea adieraziko duen grafika bat irudikatu da. 31. Irudiak adierazten duen bezala, aipatu beharra dago  $\tau$ -ren balio handiak kitzikatzeko ia probabilitaterik ez dela emango.



31. Irudia. Eszitazioen probabilitatea kitzikatutako elektroi pareen aurrean irudikatuta; aluminioa galio ikosaedroaren barnean eta kaxaren kanpoko erpin batean kokatuta.

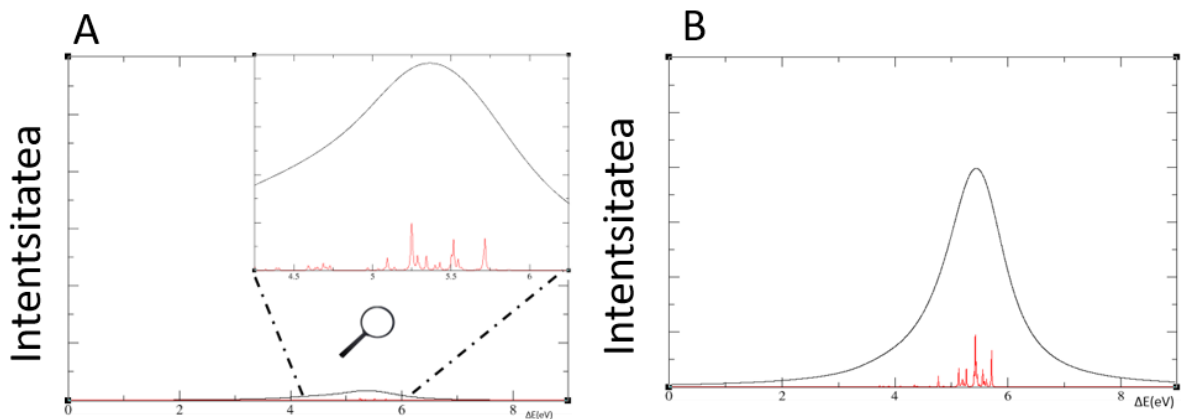
Emaitzen atalarekin amaitzeko boroz dopatutako egitura aztertuko da. Azpi-atal honen hasieran aipatu den bezala, elementu honekin galioaren kutzak simetria desberdina hartzen du. Atal guztian zehar jarraitu den eskema jarraituko da oraingoan ere azken egiturak aztertzeko. Hasteko, kitzikatutako elektroi kopurua,  $\tau$ , kitzikapen energiaren,  $\Delta E(eV)$ , irudikatuko da. 32. Irudian ikusi daitekeen bezala, elektroi kitzikatu kopurua nahiko antzekoa da bi egituretan energiari dagokionez, biak 4 eV inguruan

ematen baitira, baina kitzikatutako elektroiei pareak erreparatzen badira, ikusten da boroa erdian dagoen kasuan kopuru hori handiagoa dela.



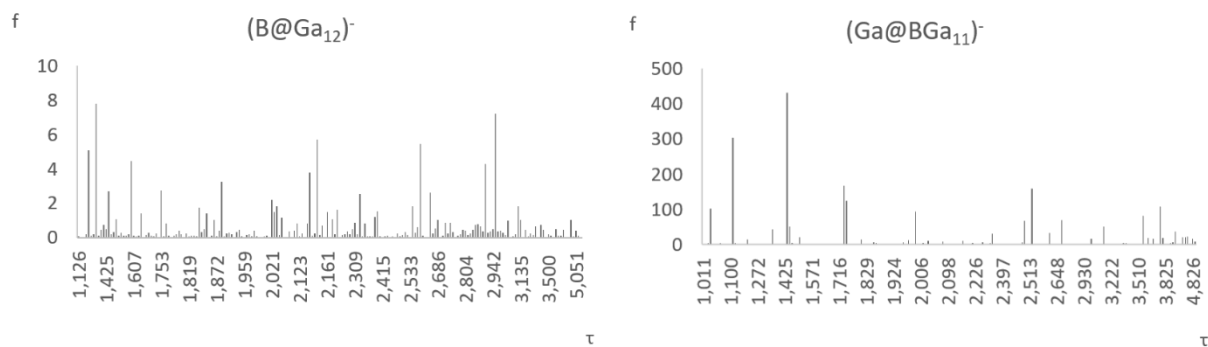
32. Irudia. Kitzikatutako elektroiei pare kopurua trantsizio energiaren aurrean irudikatuta; boroa galio ikosaedroaren barnean eta kaxaren kanpoko erpin batean kokatuta.

Baina trantsizio horien probabilitateak aztertzen badira, 33. Irudiak adierazten du 4 eV inguruan probabilitate oso txikia dela. Probabilitate hori txikiagoa da boroa erdian dagoen kasuan, baina hala ere, bi klusterretan ez da oso nabarmena probabilitatea. Hau guztia modu adierazgarriago batean 22. Grafikan irudikatu da.



33. Irudia. Trantsizioa gertatzeko probabilitatea trantsizio energiaren aurrean irudikatuta; boroa galio egituraren barnean (A) eta kaxaren kanpoko erpin batean (B) kokatuta.

34. Irudi honetan ikusten da boroa erpin batean dagoenean probabilitate handiagoa dagoela elektroiei pare kopuru handiagoa kitzikatzeko. Boroa erpin batean dagoenez, bere elektroiak kitzikatzea errazagoa da, hori dela eta probabilitatea handiagoa da.



34. Irudia. Eszitazioen probabilitatea kitzikatutako elektroien aurrean irudikatuta; boroa galio ikosaedroaren barnean eta kaxaren kanpoko erpin batean kokatuta.

## 4.- ONDORIOAK

Orain arte eztabaidatutako guztiarekin jarraian lanaren ondorio garrantzitsuenak aipatuko dira. Lehenik eta behin ezin da aipatu gabe geratu kluster nagusi bakoitzak hartzen duen geometria; nahiz eta aluminioak eta galioa talde berekoak izan,  $(X@X_{12})^-$  klusterra osatzerako garaian geometria desberdina hartzen dute,  $I_h$  simetria  $(Al@Al_{12})^-$  klusterrak eta  $D_{5h}$  simetria  $(Ga@Ga_{12})^-$  klusterrak. Honetaz gain, HOMO-LUMO orbitalen diagramari erreparatuz, ikus daiteke  $(Al@Al_{12})^-$  klusterraren diagraman orbitalen degenerazioa handiagoa dela  $(Ga@Ga_{12})^-$  klusterrarena baino. Hau geometria desberdintasunagatik da,  $I_h$  simetria ikosahedrikoak orbitalen degenerazio handia izatea eragiten du. Baina kasu askotan bezala, salbuespen bat ere aurkitu da: galio klusterra erdian boroz dopatzen denean  $I_h$  simetria hartzen du eta hau boroaren tamaina txikiagatik izan daiteke.

Oinarrizko egoera elektronikoaz gain, egoera elektroniko kitzikatua ere aztertu da, baina kasu honetan  $(X@X_{12})^-$  klusterra dopatu eta kitzikatutako elektroi pareak eta trantsizio elektroniko posibleak aztertu dira. Aluminioarentzat boroa eta galioa erabili dira elementu dopatzaile bezala, eta galioaren kasuan soilik aluminioa.

Geometria desberdintasuna dela eta pentsa daiteke bi kluster nagusien artean desberdintasun nabariak egon daitezkeela elektroi pareen kitzikapenean, baina emaitzei erreparatuz ikusten da balio maximoak oso antzekoak direla; aluminioaren kasuan 5.45 elektroi pare kitzikatzen baitira 2.95 eV-tan eta 5.92 elektroi pare 3.2 eV-tan galioaren kasuan. Beraz, esan daiteke eszitazio kolektiboek dagokienean izaera antzekoa dutela. Trantsizioen intentsitateaz, ordea, ezin daiteke gauza bera aipatu; aluminioak intentsitate baxuagoa ematen du eta horretaz gain, trantsizio energia desberdina da bi kasuetan.

Azkenik, kluster dopatuen ondorio gisa zera esan daiteke: alde batetik, aluminioaren dopatuak aztertzen badira, ikusten da boroz dopatuta daudenak elektroi pare kitzikatu gehiago dituztela eta trantsizioaren intentsitateari erreparatuz intentsio handiagoko trantsizioak emango dituztela; hau galioaren propietate bereziengatik izan daiteke. Bestalde, galioaren aluminio dopatua aztertuz ikusi da aluminioa erdian edo erpin batean jarrita antzeko elektroiak kitzikatzen direla, baina intentsitateari dagokionez, trantsizioak intentsio handiagoz emango direla aluminioa erpinean dagoen kasuan.

## 4.- CONCLUSIONS

Finally, the main results are summarized according to the data described in previous sections. First of all, we should remark that even belonging to the same periodic table group, aluminium and gallium clusters show different geometries, where  $(Al@Al_{12})^-$  belongs to the  $I_h$  symmetry point group whereas  $(Ga@Ga_{12})^-$  takes  $D_{5h}$ . In general, doped clusters keep the symmetry of their original counterparts, with the exception of  $(B@Ga_{12})^-$ , where the  $I_h$  symmetry is obtained. This may be due to the size of boron atom in comparison with the cage size. These geometrical differences influence the molecular orbital diagrams, where the more symmetric case shows higher degeneracy.

In addition to the ground states, electronic excited states have been computed as well. Considering the shape difference between aluminium and gallium clusters, big differences could be expected in the number of electrons taking part in the excitations. However, the maximum electron pairs that participate in both cases is rather similar. Concretely, in the case of aluminium clusters 5.45 electron pairs participate in an excitation occurring at 2.95 eV while 5.92 electron pairs participate in an excitation at 3.2 eV for gallium. Nevertheless, although the values of the largest collective excitation values are similar according to the number of electron pairs participating in such transitions, it should be mentioned that they occur in different ranges of the electromagnetic spectrum, visible or close UV, and that the intensities may be very different, with aluminium clusters having lower intensities than gallium ones. Regarding the doped clusters, we observe that doping may affect significantly the optical properties of these compounds. In this vein, boron-doped aluminium clusters are predicted to have larger collective nature than the rest.

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Mayer, K; Hafner, J.H. , «Localized surface plasmon resonance sensors,» Chem. Rev, 111, 3828-3857, **2011**.
- [2] Li, Y.; Jing, C.; Zhang, L.; Long, Y.-T., «Resonance scattering particles as biological nanosensors in vitro and in vivo,» Chem. Soc. Rev, 41, 632-642, **2012**.
- [3] Swierczewska, M.; Liu, G.; Lee, S.; Chem, X., «High-sensivity nanosensors for biomarker detection,» Chem. Soc. Rev., 41, 2641-2655, **2012**.
- [4] Jain, P. K.; Huang, X; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. , «Noble metals on nanoscale: optical and photothermal properties and some applications for biomarker detection,» Acc. Chem. Res., 41, 1578-1586, **2008**.
- [5] Atwater, H. A.; Polman, A., «Plasmonics for improved photovoltaic devices,» Nat. Mater., 9, 205-213, **2010**.
- [6] Zhou, W.; Liu, X.; Ji, J., «Fast and selective vancer cell uptake of therapeutic gold nanorods by surface with phosphorylcholine and Tat,» Mater. Chem., 22, 13969-16976, **2012**.
- [7] Boltasseva, A.; Atwater, H. A., «Low-loss plasmonic materials,» Science, 331, 290-291, **2011**.
- [8] Guidez, E. B.; Aikens, C. M., «Quantum mechanical origin of the plasmon: from molecular systems to nanoparticles,» Nanoscale, 6, 11512-11527, **2014**.
- [9] Morton, S. M.; Silverstain, D. W.; Jensen, L., «Theoretial studies of plasmonics using electronic structure methods,» Chem. Rev., 111, 3962-3994, **2011**.
- [10] Yasuike, T.; Nobusada, K.; Hayashi, M., «Collectivity of plasmonic excitations in small sodium clusters with ring and linear structures,» Phis. Rev. A: At., Mol., Opt., Phys., 83, 013201, **2011**.
- [11] Murray, W; Barnes, W., «Plasmonic materials,» Adv. Mater., 19, 3771-3782, **2007**.



- [12] Manjavacas, A.; Marchein, F.; Thongrattanasiri, S.; Koval, P.; Nordlander, P.; Sánchez-Portal, D.; Gaecía de Abajo, F. J. G., «Tunable molecular plasmons in polycyclic aromatic hydrocarbons,» *ACS Nano*, 7, 3635-3643, **2013**.
- [13] Guidez, E. B.; Aikens, C. M., «Origin and TDDFT benchmarking of the plasmon resonance in acenes,» *J. Phys. Chem. C.*, 7, 21466-21475, **2013**.
- [14] Chistensen, J.; Manjavacas, A.; Thongrattanasiri, S.; Koppens, F. H.; García de Abajo, F. J. G., «Graphene plasmon waveguiding and hybridization in individual and paired nanoribbons,» *ACS Nano*, 6, 431-440, **2012**.
- [15] Chen, J.; Babioli, M.; Alonso-Gonzalez, P.; Thongrattanasiri, S.; Huth, F.; Osmond, J.; Spasenovis, M.; Centeno, A.; Pesquera, A.; Godignon, P.; Zurutuza Elorza, A.; Camara, N.; García de Abajo, F. J.; Hillenbrand, R.; Koppens, F. H. L.; et al., «Optical nano.imaging of gate.tunable graphene plasmons,» *Nature*, 487, 77-81, **2012**.
- [16] Ekinici, Y.; Solak, H. H.; Löffler, J. F., «Plasmon resonances of aluminium nanoparticles and nanorods,» *J. Appl. Phys.*, 104, 083107, **2008**.
- [17] Hu, J.; Chen, L.; Lian, Z.; Cao, M.; Li, H.; Sun, W.; Tong, N.; Zeng, H., «Deep-ultraviolet.blue.light surface plasmon resonance of Al and Alcore/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>shell in spherical and cylindrical nanostructures,» *J. Phys Chem. C.*, 116, 15584-15590, **2012**.
- [18] Knight, M. W.; King, N. S.; Liu, L.; Everitt, H. O.; Nordlander, P.; Halas, N. J., «Aluminium for plasmonics,» *ACS Nano*, 8, 834-840, **2014**.
- [19] Zhao, C.; Zhu, Y.; Su, Y.; Guan, Z.; Chen, A.; Ji, X.; Gui, X.; Xiang, R.; Tang, Z., «Tailoring plasmon resonances in aluminium nanoparticle arrays fabricated using anodic aluminium oxide,» *Adv. Opt. Mater.*, 3, 248-256, **2015**.
- [20] Casida, M. E.; Chong, D. P., «Recent Advances in Density Functional Methods», Singapore: World Scientific, **1995**.
- [21] Runge, E.; Gross, E. K. U., «Density-functional theory for time dependent systems,» *Phys. Rev. Lett.*, 52, 997-1000, **1984**.
- [22] Guidez, E. B.; Aikens, C. M., «Plasmon resonance analysis with configuration interaction,» *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, 15501-15509, **2014**.

- [23] Stanton, J. F.; Bartlett, R. J., «The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties,» *J. Chem. Phys.*, 98, 7029-7039, **1993**.
- [24] Krylov, A. I.; Sherrill, C. D.; Head-Gorden, M., «Excited states theory for optimized orbitals and valence optimized orbitals coupled cluster doubles models,» *J. Chem. Phys.*, 113, 6509-6527, **2000**.
- [25] Krylov, A. I., «Equation-of-motion coupled-cluster methods for open-shell and electronically excited species: the Hitchhiker's guide to forck space,» *Annu. Rec. Phys. Chem.*, 59, 433-462, **2008**.
- [26] Trofimov, A. B.; Schirmer, J., «An efficient polarization propagator approach to valence electron excitation spectra,» *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Pyhs.*, 28, 2299, **1995**.
- [27] Trofimov, A. B.; Stelter, G.; Schirmer, J., «A consistent third-order propagator method for electronic excitation,» *J. Chem Phys.*, 111, 9982-9999, **1999**.
- [28] Trofimov, A. B.; Stelter, G.; Schirmer, J., «Electron excitation energies using a consistent third-order propagator approach: Comparison with full configuration interaction and coupled cluster results,» *J. Chem. Phys.*, 117, 6402-6410, **2002**.
- [29] Knight, W. D.; de Heer, W. A.; Saunders, W. A., «Shell structure and response properties of metal clusters,» *Z. Phys. D.: At.,Mol. Clusters*, 3, 109-114, **1986**.
- [30] Brack, M., «The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches,» *Rev. Mos. Phys.*, 65, 677-732, **1993**.
- [31] Chou, M.; Cleland, A.; Cohen, M. L., «Solid State Commun», 52, **1984**.
- [32] Lang, N., «Solid state physics,» New York: Academic, XXVIII, 225, **1970**.
- [33] Mahen, G., «Many particle physics,» New York: Plenum, IV, **1981**.
- [34] Harrison, W., «Pseudopotentials in the theory of metals», New York, **1966**.
- [35] Hybertsen, M.; Louie, S., «First-Principles Theory of Quasiparticles: Calculation of Band Gaps in Semiconductors and Insulators» *Phys. Rev. Lett.*, 55, 1418, **1985**.

- [36] Rao, B. K.; Jena, p., «Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminium clusters. A comprehensive analysis,» *J. Chem. Phys.*, 111, 1890-1904, **1999**.
- [37] Jimenez-Izal, E.; Moreno, D.; Mercero, J.M.; Matxain, J. M.; Audiffred, M.; Merino, G.; Ugalde, J. M., «Doped aluminium cluster anions: size matters,» *J. Phys. Chem. A.*, 118, 4309-4314, **2014**.
- [38] Folwer, J. E.; Ugalde, J. M., «Al<sub>12</sub> and Al@Al<sub>12</sub> clusters,» *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 58, 383-388, **1998**.
- [39] Leuchtner, R. E.; Harms, A. C.; Castlemas, A. X., «Thermal metal cluster anion reactions: behavior of aluminium clusters with oxygen,» *J. Chem. Phys.*, 91, 2753-2754, **1989**.
- [40] Shao, Y.; Gan, Z.; Epifanovsky, E.; Gilbert, A. T.; Wormit, M.; Kussman, J.; Lange, A. W.; Behn, A.; Deng, J.; Feng, X.; et al., «Advances in molecular quantum chemistry contained in the Q-Chem 4 program package,» *Mol. Phys.*, 113, 184-215, **2015**.
- [41] Irigoyen, M., «Excitaciones colectivas en clústeres de aluminio y derivados,» San Sebastian, **2016**.
- [42] Bäppler, S. A.; Plasser, F.; Wormit, M.; Dreuw, A., «Excitation analysis of many-body wave functions,» *Phyd. Rev. A.: At., Mol., Opt. Phys.*, 90, 052521, **2014**.
- [43] Mewes, S. A.; Plasser, F.; Wormit, M.; Dreuw, A., «Communication: Exciton analysis of many-body wave functions: Brindging the gap between the quasiparticle ond molecular orbital pictures,» *J. Chem. Phys.*, 143, 171101, **2015**.
- [44] Mayer, I., «Using singular value decomposition for a compact presentation and improved interpretation of the {CIS} wave functions,» *Chem. Phys. Lett.*, 437, 284-286, **2007**.
- [45] Calixto, M.; Romera, E., «Inverse participation ratio and localization in topological insulator phase transitions,» *J. Stat. Mech.: Theory. Exp.*, 2015, P06029, **2015**.
- [46] Ziegler, T., «Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics,» *Chem, Rev*, 91, 651-667, **1991**.

- [47] Parr, R. G.; Yang, W., «Density Functional Theory of Atoms and Molecules», New York: Oxford University Press, **1994**.
- [48] Fetter, A. L.; Walecka, J. D., « Quantum Theory of Many Particle Systems», New York: Dover Publications: Mineola, **2003**.
- [49] Hirata, S; Head-Gordon M., «Time-dependent density theory within the Tamm-Dancoff approximation,» Chem. Phys. Lett, 314, 294-299, **1999**.
- [50] Gendening, E. D.; Badenhop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F., «NBO 5.0 package», Madison, **2001**.

