



TRABAJO DE FIN DE GRADO

EXCITACIONES COLECTIVAS EN CLÚSTERES DE ALUMINIOY DERIVADOS

AUTOR: MIKEL IRIGOYEN URTASUN

DIRECTOR: XABIER LOPEZ PESTAÑA

CO-DIRECTOR: JON MATTIN MATXAIN BERAZA

Donostia-San Sebastián, Septiembre de 2016

1.-INTRODUCCIÓN.....	5
2.- MÉTODOS.....	8
2.1.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	8
2.1.1.- ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER.....	9
2.1.2.- APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER	10
2.1.3.- OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA.....	13
2.1.4.- CÁLCULO DE FRECUENCIAS.....	14
2.1.5.- ESTADOS EXCITADOS ELECTRONICOS	16
2.1.6.- INDICE DE PARTICIPACION INVERSA DE LA TRANSICIÓN	17
2.2.- METODOLOGÍA ESPECIFICA.....	19
3.- RESULTADOS	20
3.1.- EXCITACIONES COLECTIVAS EN EL CLÚSTER DE Al_{13}^-	20
3.1.1.- ESTADOS EXCITADOS DE MENOR ENERGÍA DE Al_{13}^-	20
3.2.- DERIVADOS DOPADOS DE Al_{13}^-	23
3.2.1.- CLÚSTERES DOPADOS ENDOHÉDRICAMENTE: $(Be@Al_{12})^{2-}$ Y $(Mg@Al_{12})^{2-}$	23
3.2.1.1.- ESTRUCTURA ATÓMICA	23
3.2.1.2.- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA	24
3.2.1.3.- ESTADOS EXCITADOS.....	25
3.2.2.- CLÚSTERES DOPADOS EN LA SUPERFICIE $(Al@BeAl_{11})^{-2}$ Y $(Al@MgAl_{11})^{-2}$...	29
3.2.2.1.- ESTRUCTURA ATÓMICA.....	29
3.2.2.2.- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA.....	29
3.2.2.3.- ESTADOS EXCITADOS	31
4.- CONCLUSIONES.....	35
5.- BIBLIOGRAFÍA	37

RESUMEN

En este trabajo se han caracterizado y estudiado las excitaciones colectivas de los clústeres derivados mediante dopaje de berilio y magnesio del clúster de Al^{-13} , i.e. $(\text{Be@Al}_{12})^2$, $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$, $(\text{Al@BeAl}_{11})^{-2}$ y $(\text{Al@MgAl}_{11})^{-2}$.

Para ello se han usado diferentes herramientas tanto teóricas como computacionales como la teoría del funcional de densidad (DFT por sus siglas en inglés) para los cálculos de los estados fundamentales de todos los sistemas, la teoría del funcional de densidad dependiente del tiempo para la computación de los estados excitados (TDDFT por sus siglas en inglés) o el TIPR para la cuantización de las excitaciones colectivas. Todos los valores que se presentan han sido obtenidos con el funcional de intercambio y correlación PBE en combinación con el set de bases 6-31+G(d).

Se han calculado los 50 estados singletes excitados de menor energía de estos compuestos, estudiando su naturaleza. Junto con la energía de excitación, ΔE , se ha calculado también la fuerza del oscilador f , que es directamente proporcional a la intensidad de dichas transiciones. Por último, mediante el TIPR, se ha medido el carácter colectivo de cada una de las transiciones.

Los resultados obtenidos sugieren que la participación de los átomos dopantes centrales tiene más influencia que en el caso del clúster de Al, aunque los casos en los que los estados excitados son más colectivos, con participación de hasta 12 electrones, las diferencias no son tan grandes.

ABSTRACT

In the following work, the collective excitations in the Al_{13}^- cluster and derivatives, i.e. $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$, $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$, $(\text{Al@BeAl}_{11})^{-2}$ y $(\text{Al@MgAl}_{11})^{-2}$. have been calculated and analyzed.

In order to do it, different computational and theoretical tools haven used. For the ground state calculations, the density functional theory (DFT) while the time-dependant density functional theory (TDDFT) in order to compute the excited states of the clusters. The transition inverse participation ratio (TIPR) which measures the collectivity degree of the electronic transitions has also been used. All the values shown here have been obtained with the correlation exchange functional (PBE) in combination with 6-31+G(d) basis set.

The 50 lowest-lying excited states have been computed for all the mentioned systems, in order to study the nature of those transitions. In addition to the transition energy, ΔE , the oscillator strength (f) has also been computed, which is directly proportional to the transition intensity. Finally, the TIPR has been used to measure the collective nature of each transition.

The obtained results show that, for the lowest-lying states, the participation of the doped central atoms has more significance in the doped structure than it has in the Al_{13}^- cluster. However, in the higher-lying states having a large degree of the collectivity, with participation of up to 12 electrons, the differences are not remarkable.

1.-INTRODUCCIÓN

La plasmónica trata sobre el estudio de las propiedades ópticas de los materiales y sobre su potencial aplicación en campos que van desde los bio-sensores(1-3) el escaneo(4) y la fotovoltaica(5), hasta las aplicaciones terapéuticas contra el cáncer(6) o el diseño y fabricación de nuevos metamateriales(7). Éste es, evidentemente, un campo de investigación multidisciplinar, ya que se halla en el punto de encuentro entre la química, la física y la ciencia de los materiales.

La resonancia plasmónica clásicamente está definida como una excitación electrónica colectiva, la cual está caracterizada como la oscilación de la densidad electrónica causada por la inducción de un campo electromagnético (ilustración 1). La presencia de resonancias plasmónicas es un fenómeno característico de un extenso numero de sistemas, y su estudio corresponde al campo de la física del estado sólido.

Se ha postulado la aparición de plasmones también en sistemas finitos, incluyendo desde nanoestructuras hasta compuestos moleculares(8). Este fenómeno ha sido concretamente estudiado, tanto teóricamente(9) como experimentalmente, en una gran variedad de sistemas, como en los clústeres de sodio(10), en nanopartículas metálicas(11), en hidrocarburos aromáticos poli cíclicos(12,13), o en el grafeno(14-15). Estos descubrimientos abren la puerta a nuevas oportunidades en el campo, las cuales podrían tener una gran importancia en el desarrollo de nuevas y mejoradas aplicaciones.

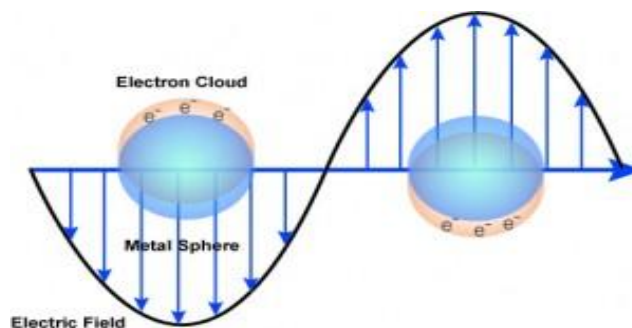


Ilustración 1: oscilación de la densidad electrónica causada por la inducción de un campo electromagnético.

Con todo, los nanocompuestos de aluminio han cobrado mucha importancia en los últimos años debido a sus óptimas propiedades plasmónicas(16-19). Trabajos teóricos y experimentales han demostrado que los nanocompuestos de aluminio, como las nanopartículas, nanohilos, o los nanodiscos, muestran resonancias plasmónicas, desde el espectro visible hasta las regiones profundas del espectro UV. En estos trabajos se han investigado nanoestructuras de tan sólo 20 nm de ancho, y la importancia de la capa de óxido de aluminio también fue analizada. Debido al tamaño de los nanocompuestos, se han utilizado modelos teóricos macroscópicos como la aproximación del dipolo discreto (DDA por sus siglas en inglés) y el método de las diferencias finitas en el dominio del tiempo (FDTD por sus siglas en inglés). Para el uso de métodos "ab initio" se deben considerar estructuras más pequeñas.

De esta manera, el estudio de la naturaleza de la estructura electrónica de las resonancias plasmónicas en moléculas, clústers y nanopartículas ha sido determinada computacionalmente, en la mayoría de los casos, mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TDDFT por sus siglas en inglés)(20,21). Otras aproximaciones usadas en el estudio computacional de la excitación colectiva son la interacción de configuraciones (CI por sus siglas en inglés)(22), coupled-clúster(23-25), o el esquema de construcción de segundo orden algebraico diagramático(26-28) para el propagador de la polarización.

Simultáneamente, el interés por los altamente estables clústeres (pseudo) esféricos se ha visto incrementado en la última década. Concretamente, los clústeres que poseen una configuración electrónica de capa-cerrada según el modelo de jellium han resultado ser particularmente estables, recibiendo así el nombre de "clústeres mágicos"(29-30). Particularmente, el anión Al_{13}^- y algunos de sus derivados mediante dopaje, han demostrado propiedades muy interesantes(31-32). El clúster Al_{13}^- es uno de los "clústeres mágicos" más atractivos. Posee una perfecta geometría icosaédrica (ilustración 2), con un átomo de aluminio en el centro(33), una configuración electrónica de capa-cerrada (40 electrones), y una gran diferencia de energía entre el orbital molecular ocupado más alto y el orbital molecular desocupado más bajo (HOMO-LUMO)(34). Todas estas

características dan como resultado una inusual estabilidad y lo hacen considerablemente inerte a los ataques químicos (similar a la de los gases nobles), que hacen que el clúster sea inerte frente a la fusión. Pero hasta ahora, sus propiedades ópticas no habían sido muy estudiadas. Se cree que esta familia de compuestos son unos candidatos idóneos para el estudio de resonancias plasmónicas en pequeños nanoclústeres.

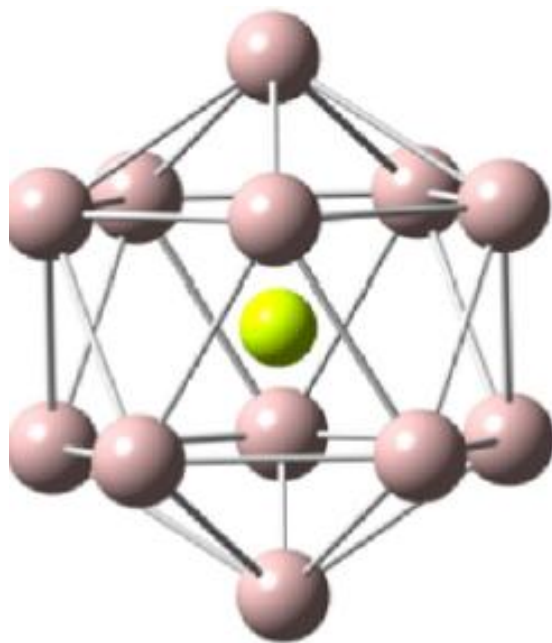


Ilustración 2: clúster de Al_{13}^- con los átomos superficiales en rosa y el átomo central de aluminio en verde.

El estudio de este tipo de transiciones en el clúster de Al_{13}^- ha sido llevado a cabo por Casanova y colaboradores(35) (los resultados obtenidos se detallarán más adelante, en la sección 3). Para ello, los autores introdujeron un índice de colectividad como medida del número de pares de electrones/huecos que participan en la excitación (TIPR). Basándose en este nuevo parámetro y en el método del escalado de la interacción electrón-electrón propuesto por Bernadotte y colaboradores para la identificación de transiciones plasmónicas, los autores han conseguido identificar y cuantificar transiciones plasmónicas en el clúster de Al_{13}^- . Estas metodologías se explicarán en detalle en la sección 2 de este trabajo.

El objetivo de este trabajo es explorar y caracterizar las excitaciones colectivas en los derivados del clúster Al_{13}^- mediante dopaje, tanto endohédrico como exohédrico, de berilio y magnesio, i.e. $(Be@Al_{12})^{2-}$, $(Al@MgAl_{12})^{2-}$, $(Mg@Al_{12})^{2-}$, $(Al@BeAl_{12})^{2-}$, y compararlas con los resultados obtenidos para el clúster $Al_{13}^-(35)$. Para ello se ha utilizado el índice de colectividad como medida de el número de pares de electrones/huecos que participan en la excitación mencionado anteriormente.

El trabajo se ha organizado de la siguiente manera. En la siguiente sección, se describirán los fundamentos teóricos y metodología seguida en este trabajo. Posteriormente, en la sección de resultados y discusión se detallarán los resultados obtenidos para los compuestos de aluminio dopados mencionados anteriormente, y se realizará un análisis detallado para la discusión de estas propiedades plasmónicas. Finalmente, las conclusiones derivadas de este trabajo se detallan en la última sección.

2.- MÉTODOS

En este apartado se procederá a explicar los métodos usados y la base teórica necesaria para entender cómo y por qué se han aplicado. Para ello se echará un vistazo atrás en el tiempo hasta los principios de la química cuántica.

2.1.- FUNDAMENTOS TEÓRICOS

A principios del siglo pasado, los físicos desarrollaron teorías revolucionarias para describir y entender el mundo a nivel microscópico que hasta entonces había permanecido poco o nada explorado, siendo éste el nacimiento de las teorías cuánticas. Hasta ese momento, las teorías existentes no eran capaces de justificar, por ejemplo, la estabilidad de los átomos. Fue Bohr, con su modelo atómico, el que logró justificarlo. Según este modelo, el átomo más simple se describe de la siguiente forma: un electrón girando alrededor de un núcleo en órbitas estacionarias. Para que el electrón pueda moverse de una órbita a otra, debe absorber o liberar una cantidad concreta de energía. Dicho de otra forma, esta energía está cuantizada. A pesar de que al principio la teoría se

desarrolló en el campo de la física, no se tardó en apreciar los avances que ésta podría aportar en el campo de la química, naciendo así la química cuántica.

La química cuántica describe el comportamiento fundamental de la materia a escala molecular y se ha convertido en un pilar imprescindible dentro de la química ya que ayuda a entender, medir y predecir las propiedades moleculares y atómicas de la materia.

2.1.1- ECUACIÓN DE SCHRÖDINGER

En principio, toda la información de un sistema es proporcionada por la función de onda del mismo, ya que, en mecánica cuántica, una función de onda es una forma de representar el estado físico de un sistema de partículas. Por lo tanto, para obtener información sobre ese sistema, es necesario resolver la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ver ecuación 1), donde se predice que las funciones de onda pueden tener la forma de ondas estacionarias, también llamados estados estacionarios.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (1)$$

El problema es, que tanto la resolución matemática como la analítica de esta ecuación es de gran dificultad debido a su complejidad. Por ello, el uso de aproximaciones se hace necesario, como veremos a continuación. Para entender esto, primero hay que examinar el hamiltoniano de una molécula, siendo esta su expresión:

$$\hat{H}(R_\alpha, r_i) = \hat{T}_e(r_i) + \hat{V}_{eN}(R_\alpha, r_i) + \hat{T}_N(R_\alpha) + \hat{V}_{NN}(R_\alpha) + \hat{V}_{ee}(r_i) \quad (2)$$

donde,

$\hat{T}_e(r_i)$: operador de la energía cinética de los electrones

$\hat{V}_{eN}(R_\alpha, r_i)$: operador de la energía potencial entre núcleo y electrones

$\hat{T}_N(R_\alpha)$: operador de la energía cinética de los núcleos

$\hat{V}_{NN}(R_\alpha)$: operador de la energía potencial entre núcleos

$\hat{V}_{ee}(r_i)$: operador de la energía potencial entre electrones

R_α : operador de la posición de los núcleos

r_i : posición de los electrones

Con todo, la ecuación de Schrödinger queda definida de este modo:

$$\hat{H}\psi = E\psi \rightarrow \hat{H}(R_\alpha, r_i)\psi(R_\alpha, r_i) = E\psi(R_\alpha, r_i) \quad (3)$$

Pero, como se ha mencionado anteriormente, esta ecuación no se puede resolver para el caso de más de dos partículas. Esto hace necesario el uso de aproximaciones. En este caso, se utiliza la aproximación de Born-Oppenheimer, en la que se desacopla el movimiento electrónico y nuclear, como se detalla a continuación.

2.1.2.- APROXIMACIÓN DE BORN-OPPENHEIMER

Para llevar a cabo esta aproximación, hay que tener en cuenta que la masa del núcleo de un átomo es mucho más grande que la de un electrón ($m_e/M\alpha \ll 10^{-3}$). En consecuencia, la velocidad del núcleo va a ser mucho más pequeña que la del electrón, por lo que a la hora de llevar a cabo esta aproximación se supone que el movimiento de ambos está desacoplado. De esta manera, la función de onda total, dependiente de las posiciones de los electrones y los núcleos, se puede obtener como producto de una función electrónica y otra nuclear:

$$\psi_{tot}(r_i; R_\alpha) = \psi_e(r_i; R_\alpha)\psi_N(R_\alpha) \quad (4)$$

Entonces, la ecuación de Schrödinger se puede dividir en dos; la ecuación electrónica y la ecuación nuclear. A continuación, se definirán las dos ecuaciones de Schrödinger.

-Ecuación electrónica:

$$\hat{H}_e(R_\alpha; r_i)\psi_e(R_\alpha; r_i) = E_e(R_\alpha)\psi_e(R_\alpha; r_i) \quad (5)$$

$$\left[\hat{H}_e(R_\alpha; r_i) + \hat{V}_{NN}(R_\alpha) \right] \psi_e(R_\alpha; r_i) = U(R_\alpha)\psi_e(R_\alpha; r_i) \quad (6)$$

donde $U = E_{elec.} + V_{nn}$, siendo así U la superficie de energía potencial, y a su vez, la energía potencial que perciben los núcleos.

- Ecuación nuclear:

$$\left[U(R_\alpha) + \hat{T}_N(R_\alpha) \right] \psi_N(R_\alpha; r_i) = E\psi_N(R_\alpha) \quad (7)$$

Para resolver la ecuación de Schrödinger, primero se resuelve la ecuación electrónica, obteniendo un gráfico como el mostrado en la ilustración 3, en el que se representa la superficie de energía potencial (U) vs la distancia entre los núcleos. Así, para cada posición de los núcleos se obtiene un valor de U . En el gráfico se puede apreciar claramente un mínimo, en el que el sistema tendrá la menor energía posible, e indica también que a esa distancia los átomos estarán enlazados.

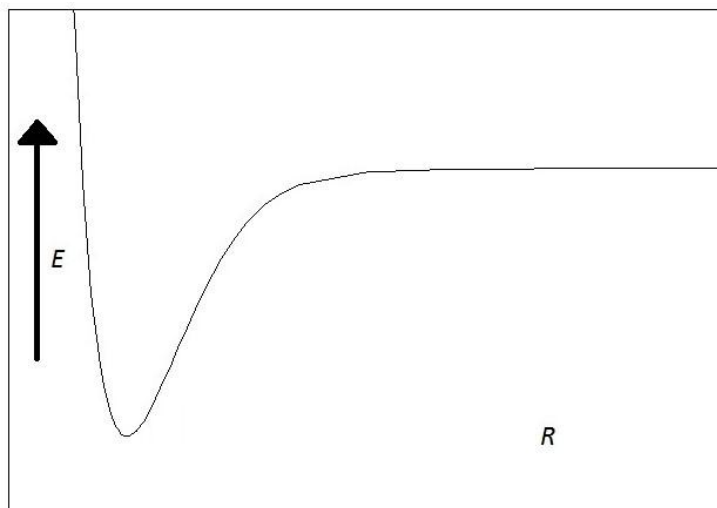


Ilustración 3: superficie de energía potencial vs posición de los núcleos

El gráfico anterior representa un solo estado electrónico. Pero es sabido que las moléculas pueden estar en otros estados electrónicos aparte del fundamental. Si una

molécula en estado fundamental recibe una concreta cantidad de energía ($h\nu$), uno o varios electrones serán promovidos, y el estado electrónico de la molécula cambiará, pasando de ser el estado fundamental a ser el estado excitado, de mayor energía que el fundamental. Para los estados excitados, al ser estados electrónicos, también es posible obtener un gráfico similar al anterior que describa la energía electrónica del mismo mediante la resolución de la ecuación electrónica de Schrödinger (ilustración 4). Teniendo en cuenta que ambos estados pertenecen a la misma molécula, representando dos estados electrónicos diferentes a la vez, es posible medir la diferencia de energía entre ambos, que se define como la energía de excitación, es decir, la cantidad de energía que la molécula tiene que absorber o liberar para pasar de un estado electrónico a otro.

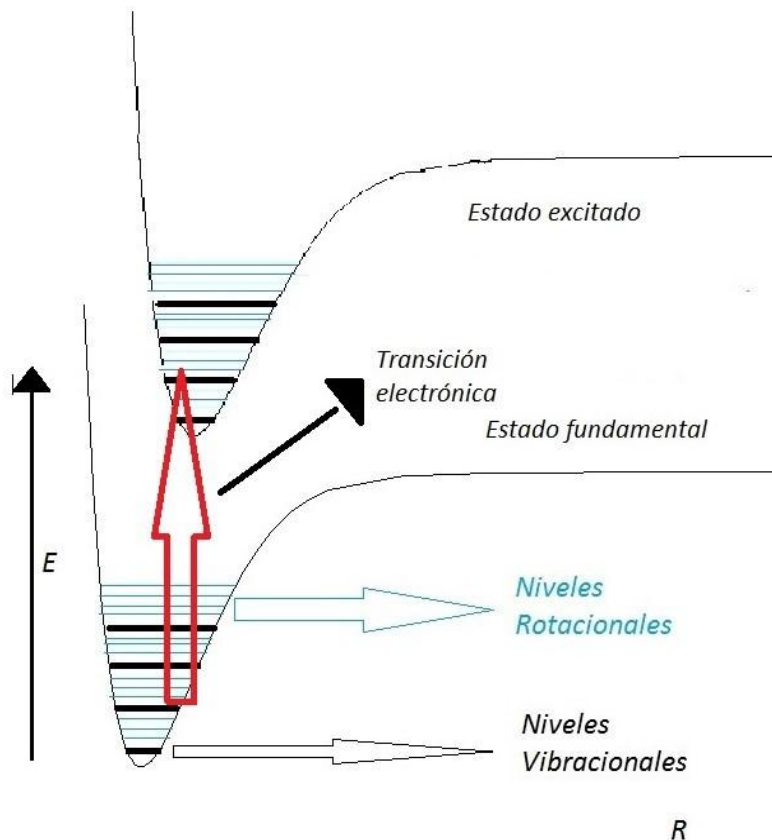


Ilustración 4: estado electrónico fundamental y excitado

Además de los casos de moléculas diatómicas, como hemos visto en el ejemplo anterior, se puede calcular la superficie de energía potencial para cualquier molécula.

Dado que las dimensiones de esta superficie son $3N-6$, es imposible representarlas gráficamente. Es por ello que se utilizan gráficas en tres dimensiones (representando la superficie de energía potencial con respecto a las dimensiones geométricas, distancia y/o ángulos, más significativos). Así, es posible el estudio de la reactividad química, por ejemplo, caracterizando los reactivos, productos y estados de transición que los conectan, utilizando para la superficie de energía potencial la energía libre de Gibbs (ΔG) o la entalpía (ΔH).

En definitiva, la aproximación de Born-Oppenheimer posibilita tanto el estudio electrónico de las moléculas, sus diferentes estados, propiedades y energías de transición, como el aspecto termodinámico o el cinético de las reacciones químicas.

2.1.3.- OPTIMIZACIÓN DE LA GEOMETRÍA

Este proceso es siempre el primero a realizar tanto para moléculas simples como para sistemas más complejos, puesto que para que los cálculos posteriores sean correctos, es necesario que la molécula o el sistema que se va a someter a la simulación posea la geometría que tendría en realidad. Esta geometría no es otra que la geometría que tendrá la molécula o sistema en el mínimo mencionado en el apartado anterior, donde el simulando se encuentre en equilibrio. En dicho mínimo, la superficie de energía potencial debe ser, obviamente, la mínima posible, por lo que en definitiva, la optimización de la geometría se puede definir como el proceso de minimización de la superficie de energía potencial.

Para ello, al inicio del proceso, se le asigna al simulando una geometría aproximada, para que Gaussian calcule la energía electrónica correspondiente a esa geometría resolviendo la ecuación electrónica de Schrödinger para este caso concreto. Una vez realizado esto, Gaussian calcula el gradiente de la energía, y siguiendo la dirección del gradiente, propone una nueva geometría. Se repite el mismo proceso hasta que el gradiente sea 0, es decir, hasta hallar un mínimo (o máximo). Es, por ello, un proceso iterativo en el que se resuelve una y otra vez la ecuación electrónica de Schrödinger

hasta dar con la geometría óptima para una molécula o sistema.

2.1.4.- CÁLCULO DE FRECUENCIAS

El cálculo de frecuencias se realiza para confirmar si el punto obtenido en la optimización de la energía es realmente un mínimo o un máximo. Las frecuencias están relacionadas con la segunda derivada de la energía electrónica, y el valor de la segunda derivada en el punto donde el gradiente es cero determina si ese punto es, en efecto, un mínimo (si el valor de la segunda derivada es positivo) o un máximo (cuando el valor es negativo).

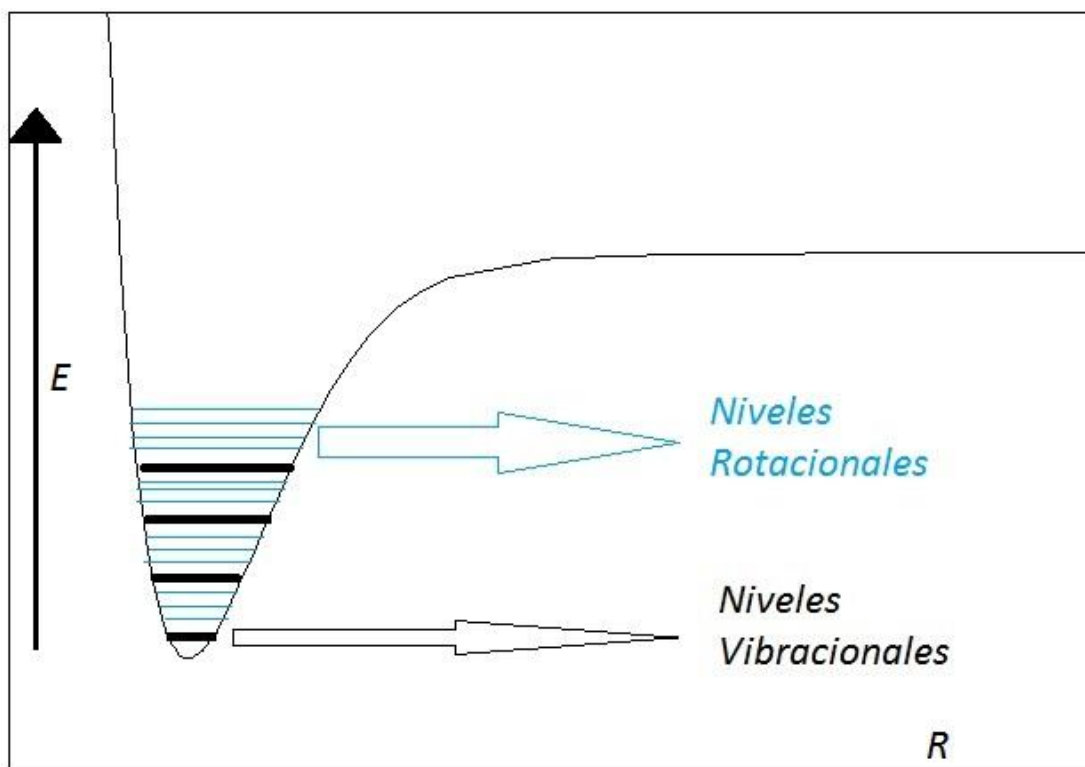


Ilustración 5: energías de rotación y vibración

Para llevar a cabo este cálculo, antes de nada, se construye la matriz de las constantes de fuerza del enlace. Después, se procede al diagonalizar dicha matriz, obteniendo así los modos normales de vibración y las frecuencias. Es decir, se obtienen las energías de vibración y rotación para dicha geometría ya optimizada en un estado electrónico

concreto (ilustración 5). Este cálculo también puede ser llevado a cabo en los diferentes estados electrónicos excitados. Para conseguir dichas energías en función de la temperatura, Gaussian calcula la energía total cuando $T = 0$ K.

Entonces,

$$E_{\text{Tot}} = E_e + E_{\text{bib}} \quad (8)$$

En estas circunstancias, tanto la energía rotacional como la translacional tienen un valor de 0 y todas las moléculas se encuentran en el estado fundamental de vibración. Gaussian simula una subida de temperatura, y con esta subida, los niveles vibracionales superiores se empiezan a poblar, y las energías rotacionales y translacionales dejan de tener un valor de 0. Así, Gaussian es capaz de calcular el valor de la energía interna a 298 K.

$$U = E_{\text{Tot}} = E_{\text{elec.}} + E_{\text{bib.}} + E_{\text{rot.}} + E_{\text{transl.}} \quad (9)$$

Para poder calcular la energía interna, Gaussian en realidad mide los cambios de entalpía y de energía libre de Gibbs que sufre el sistema, y con ellos, proporcionar el valor de U, ya que estos conceptos están relacionados de la siguiente manera:

- Entalpía: $H = U + RT \quad (10)$

- Energía libre de Gibbs: $G = H - TS \quad (11)$

En definitiva, el cálculo de frecuencias, aparte de confirmar que la geometría previamente optimizada es realmente la óptima, aporta una información suplementaria muy valiosa tanto del punto de vista termodinámico como electrónico acerca de la molécula o el sistema a estudiar.

2.1.5.- ESTADOS EXCITADOS ELECTRONICOS

Las moléculas tienen infinitos estados electrónicos, de los cuales normalmente ocupan el estado de menor energía. A este estado se le llama el estado fundamental, y es el que determina normalmente las propiedades moleculares y su reactividad. Para pasar de un estado electrónico fundamental a otro, normalmente es necesaria la participación de la luz. Así, una molécula puede absorber un fotón cuya energía es exactamente la diferencia entre dos estados electrónicos (ilustración 6).

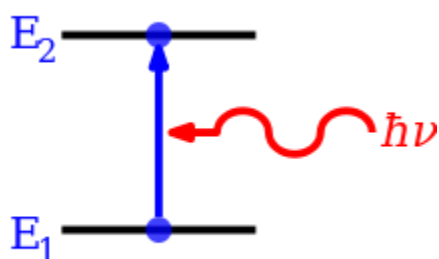


Ilustración 6: absorción de energía para la excitación

A mayor diferencia entre los estados, mayor debe ser la energía absorbida por la molécula. En los estados excitados bajos, los más cercanos al estado fundamental, la diferencia entre los estados excitados normalmente puede ser atribuible al hecho de que un sólo electrón ha saltado de un orbital de menor energía a otro de mayor. Estas excitaciones son llamadas monoeléctricas, dado que se pueden explicar mediante la excitación de un solo electrón. De todos modos, estos casos son los que ocurren a baja energía, y muchos procesos de excitación requieren la participación de muchos electrones (ilustración 7). A este tipo de excitaciones se les llama excitaciones colectivas, dado que muchos electrones son los que toman parte. Así, los plasmones son un tipo específico de excitaciones colectivas, en las que todos los electrones de valencia toman parte y tienen una gran intensidad (que viene debida a un gran valor del momento dipolar de transición). Como se ha mencionado en la introducción, los plasmones son muy importantes en diferentes campos, y aunque tradicionalmente asociado al estado sólido, recientemente también se han estudiado en nanopartículas y moléculas. Es por

ello que cuantificar el número de electrones participantes en las excitaciones colectivas adquiere un valor añadido. A continuación, se describe cómo cuantificar el número de pares electrón/hueco participantes en una excitación de acuerdo al método derivado por Casanova y colaboradores(35).

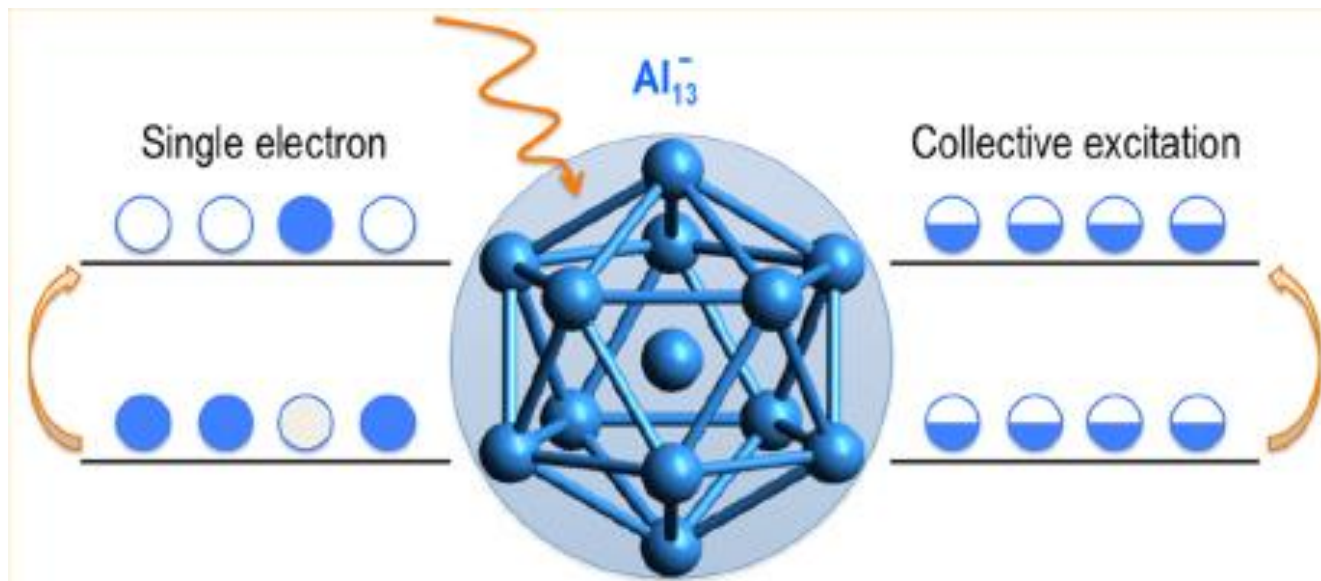


Ilustración 7: diferencia entre excitaciones monoeléctricas y excitaciones colectivas en el clúster de Al_{13}^-

2.1.6.- INDICE DE PARTICIPACION INVERSA DE LA TRANSICIÓN

La matriz de densidad de transición entre los estados electrónicos Ψ_0 y Ψ_n está definida como

$$T_{pq}^{0n} = \langle \Psi_0 | p^\dagger q | \Psi_n \rangle \quad (12)$$

donde p^\dagger y q son los operadores de creación y destrucción correspondientes a las órbitas de espín Φ_p y Φ_q respectivamente. Esta matriz (T) engloba la información contenida en las funciones de onda de cuerpos múltiples del estado inicial y del final con respecto a la transición electrónica. Se puede utilizar también para computar propiedades físicas entre estados relacionadas con un operador monoparticular \hat{A}

$$\langle \Psi_0 | \hat{A} | \Psi_n \rangle = \text{Tr}[\mathbf{AT}] \quad (13)$$

donde $\text{Tr}[\mathbf{AT}]$ es la traza del producto de la matriz. Además, se pueden usar operadores que no estén relacionados con observables, pero sí con conceptos químicos y físicos, para poder así analizar la naturaleza de la transición electrónica. Este tipo de ideas han sido usadas recientemente para describir la distribución espacial y los efectos de correlación de las funciones de onda de los excitones(36-37). La dimensión de la matriz \mathbf{T} es $O \times V$, donde O y V determinan el número de orbitales moleculares (MOs) ocupados y virtuales respectivamente. Los orbitales naturales de transición (NTOs) han sido construidos a través del valor singular de descomposición (SVD) de la matriz de transición \mathbf{T} (38).

$$\mathbf{T} = \mathbf{U}\mathbf{\Lambda}\mathbf{V}^T \quad (14)$$

donde $\mathbf{\Lambda}$ es la matriz diagonal con elementos diagonales λ_i correspondientes a los números ocupados de transición, \mathbf{U} es la matriz de transformación unitaria de MOs ocupados canónicamente a un grupo de NTOs que representan los agujeros de excitación. \mathbf{V} es la matriz de transformación de los MOs virtuales canónicos a los NTOs representando así el electrón excitado. Debido a que las NTOs representan el número mínimo de pares electrón-agujero necesarios para describir excitaciones, su uso parece el indicado para definir el índice de medida de las transiciones electrónicas.

Por otra parte, el ratio de participación inversa (IPR por sus siglas en inglés) es una herramienta matemática usada en el campo de la mecánica cuántica para caracterizar la naturaleza de los estados electrónicos(39). El valor de IPR es comúnmente usado como un indicador de en cuantos estados electrónicos está distribuida una partícula, y se obtiene aplicando una simple expresión matemática al grupo de electrones que ocupan las NTOs como vectores propios de la matriz de densidad de partículas para un sistema con n_{occ} electrones. Aquí, se extiende el uso de la expresión de IPR al análisis de las transiciones electrónicas mediante el uso de números de ocupación λ_i y se conoce

como índice de participación inversa de la transición (TIPR por sus siglas en inglés), τ .

$$\tau = \left[\sum_{i=1}^{n_{occ}} \lambda_i^4 \right]^{-1} \quad (15)$$

El límite inferior de τ es $\tau = 1$, que corresponde a un único agujero participante en la excitación, mientras el máximo límite de excitación colectiva es $\tau = \lambda_i$, cuando $\lambda_i = n_{occ}^{-1/2}$, V_i . Estas propiedades hacen del índice τ un índice apropiado para la medición cuantitativa de las transiciones electrónicas colectivas. Hay que destacar que el TIPR es una medida directa de las excitaciones colectivas, que son necesarias pero no son condición suficiente para las transiciones plasmónicas. De este modo, aunque τ puede ser usado definitivamente como medidor de las excitaciones colectivas, no es válido por sí solo para la identificación de plasmones.

2.2.- METODOLOGÍA ESPECIFICA

Las geometrías de los estados fundamentales de los clúster de Al_{13}^- y de sus derivados dopados han sido optimizadas mediante la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT)(40-41) usando el funcional PBE0 y el set de bases def2-TZVPD(32). Estas geometrías han sido usadas posteriormente para la computación de la estructura electrónica de los estados singletes excitados mediante la Teoría del Funcional de la Densidad Dependiente del Tiempo (TDDFT) y la aproximación de Tamm-Dancoff(42-43). Todos los valores que se presentan han sido obtenidos con el funcional de intercambio y correlación PBE (44) en combinación con el set de bases 6-31+G(d). La comparación entre ésta aproximación con una larga variedad de funcionales (con y sin TDA) y con Hartree-Fock Dependiente del Tiempo (TDHF)(45-46), muestra solo pequeñas diferencias cuantitativas en los resultados obtenidos a diferentes niveles. La energía de transición de las primeras 50 transiciones singlete-singlete y fuerzas del oscilador (sin restricciones simétricas) del clúster Al_{13}^- han sido consideradas en la simulación del espectro de absorción. Todos los cálculos presentados han sido realizados con el programa Q-chem(47). El análisis de las NBOs ha sido llevado a cabo con el NBO 5.0

package(48).

3.- RESULTADOS

En este apartado se van a analizar y discutir los datos experimentales obtenidos en este trabajo. En primer lugar, se analizará el clúster de Al_{13}^- tomando la literatura como referencia(35). Después, se realizara el análisis de los derivados dopados de Al_{13}^- , discutiendo primero los clústeres dopados endohédricamente y los superficiales después.

3.1.- EXCITACIONES COLECTIVAS EN EL CLÚSTER DE Al_{13}^-

A continuación, se discuten las propiedades estructurales y electrónicas de los estados electrónicos fundamental y excitados para el clúster Al_{13}^- . Además de la computación de las energías de excitación, los momentos dipolares de transición, y los caracteres simétricos, también se aplican las herramientas computacionales descritas anteriormente para identificar y caracterizar la presencia de transiciones colectivas.

3.1.1.- ESTADOS EXCITADOS DE MENOR ENERGÍA DE Al_{13}^-

El clúster de Al_{13}^- presenta una estructura icosaedral con un átomo de aluminio en el centro y los otros doce formando una caja a su alrededor, i.e., $(Al@Al_{12})^-$. La optimización de la geometría indica que todos los átomos de la superficie son equidistantes con respecto al átomo del centro a una distancia interatómica de 2.661 Å, y que la distancia entre los átomos de la superficie es ligeramente mayor, siendo su distancia 2.798 Å, (35)

El clúster de Al_{13}^- posee una estructura electrónica de capa cerrada (40 electrones), con una diferencia de energía entre los 4 HOMOs degenerados (g_u) y los LUMOs a la simetría h_g relativamente alta, que dota al clúster de una gran estabilidad. Hay que resaltar que existen dos sets de orbitales moleculares ocupados triplemente degenerados con energías cercanas al nivel g_u , los orbitales t_{1u} y t_{2u} , mientras que los orbitales virtuales por

encima de h_g están claramente separados energéticamente. Como se señala en la literatura(49), los niveles energéticos de partícula singular de siguen, a priori, el modelo de jellium para clústeres esféricos(50-51) con 40 electrones. Como consecuencia del alto nivel de simetría del clúster el espectro monoelectrónico muestra una alta densidad de estados en la frontera entre los estados ocupados y vacíos. Por lo tanto es plausible la presencia de estados excitados de baja energía obtenidos como la contribución de varios pares de electrón/hueco, es decir transiciones con un alto carácter colectivo.

Tras realizar un simple análisis de la distribución electrónica en el diagrama energético del orbital molecular, se puede esperar que los estados singlete de menor energía se correspondan a transiciones electrónicas de los orbitales g_u , t_{1u} y t_{2u} correspondientes a los niveles ocupados 1F y 2P más altos del modelo de jellium, a los 5 orbitales h_g desocupados y en menor medida a los a_g . Por tanto, si consideramos la degeneración de cada término irreducible, el estudio de los estados excitados de menor energía de Al_{13}^- debe incluir, como mínimo, un total de 50 estados cuánticos.

$$(g_u + t_{1u} + t_{2u}) \times h_g = 3T_{1u} + 3T_{2u} + 3G_u + 4H_u$$

Esta predicción se confirma mediante los cálculos realizados con la TDDFT, con un gran número de estados en un pequeño rango de energía de excitación. Los primeros 29 estados excitados más bajos energéticamente (1^1H_u , 2^1H_u , 1^1G_u , 3^1H_u , 1^1T_{2u} , 2^1G_u , 1^1T_{2u}) están repartidos en un rango de 0.1 eV, entre 2.9 eV y 3.0 eV. El estado 1^1T_{2u} está computado a 2.1 eV y los estados 4^1H_u , 4^1G_u , y 2^1T_u se hallan a 2.2 eV, mientras las energías de transición a los estados 3^1T_{1u} y 3^1T_{2u} se hallan un poco por encima, a 2.9 eV concretamente. El siguiente estado excitado computado por encima de 3^1T_{2u} se halla a ~ 0.5 eV por encima. Hay que destacar que todos estos estados se hallan muy por debajo del potencial de ionización vertical, computado a 5.36 eV.

Entre los OM tipo atómicos participantes que definen las transiciones electrónicas que definen los estados excitados de baja energía de Al_{13}^- , solo los ocupados del grupo de t_{1u} , exhiben una considerable participación del átomo central de aluminio, lo que indica

que los cambios en la estructura electrónica debidos a la excitación se dan principalmente en la superficie del clúster, a no ser que los electrones sean promovidos significativamente de los tres orbitales t_{1u} . Esto último también se aprecia en la comparación del análisis de NBO. En el estado fundamental, el átomo central de aluminio es el que acumula la carga negativa del clúster con una carga natural de $-1.58e$, mientras los átomos de la superficie contienen una ligera carga positiva, con valor de $0.05e$ por átomo. La diferencia de carga en el átomo central de aluminio tras la excitación está definida como la diferencia de carga en ese mismo átomo entre el estado fundamental y el estado excitado ($\Delta q = q(ES) - q(GS)$), y tiene un valor muy pequeño ($|\Delta q| \leq 0.1e$) para aquellas transiciones con escasa participación de t_{1u} . En cambio, los estados 3^1H_u y 2^1G_u se constituyen mayormente como transiciones $t_{1u} \rightarrow h_g$ y presentan la mayor migración de electrones desde el átomo central, con valores de Δq de $0.34e$ y $0.31e$ respectivamente. El estado 1^1T_{1u} y los dos estados 1^1T_{2u} más altos corresponden a valores intermedios, con valores de Δq de $0.16-0.17e$.

Entre todos los diferentes estados simétricos en Al_{13}^- , solo aquellos pertenecientes a la triplemente degenerada representación de T_{1u} son transiciones permitidas por dipolo. Por ello, estos estados son los que van a definir el perfil del espectro de absorción y las propiedades de absorción de luz del clúster de Al_{13}^- . La energía de transición de la transición óptica de menor energía tiene un valor de 2.2 eV, mientras que el estado 2^1T_{1u} aparece a ~ 0.2 eV por encima, y se predice que tendrá una fuerza del oscilador más débil. El estado 3^1T_{1u} con $\Delta E = 2.93$ eV presenta la mayor probabilidad de transición y está llamado a protagonizar el papel principal del espectro de absorción a bajas energías.

Los valores de τ obtenidos para los estados excitados de menor energía indican diferentes grados de colectividad de electrones para las excitaciones electrónicas de menor energía. Los estados con mayor valor de τ corresponden a las tres transiciones T_{1u} y a las tres transiciones T_{2u} . En particular, la más alta excitación de T_{1u} exhibe un gran índice de colectividad, correspondiente a la contribución de más de 6 pares de electrón/hueco. Estos valores pueden ser racionalizados mediante el modelo de jellium

con 40 electrones. Los tres estados T_{1u} más bajos se obtienen mediante promociones electrónicas a los niveles 1F y 2P. La excitación colectiva del grupo de electrones (1F, 2P) debería contar con la participación de 10 pares de electrón/hueco, un valor mucho mayor del τ (6.21) obtenido para el estado 3^1T_{1u} . El análisis de NTO para este estado indica la participación de varios huecos correspondientes a la capa 1F con una mezcla de huecos de 2P. Los dos estados T_{1u} más bajos son mayormente promociones del nivel de jellium 2P, con diferente participación de electrones 1F. En consecuencia, 1^1T_{1u} y 2^1T_{1u} , exhiben valores mucho más pequeños en el índice de colectividad.

3.2.- DERIVADOS DOPADOS DE Al_{13}^-

A continuación, se analizarán los estados excitados de los derivados dopados del clúster de Al_{13}^- . Se han estudiado cuatro compuestos en total, siendo berilio y magnesio los átomos dopantes. En consecuencia, se obtienen los siguientes sistemas $(Be@Al_{12})^{2-}$, $(Mg@Al_{12})^{2-}$ (los clústeres dopados endohedricamente), $(Al@BeAl_{11})^{2-}$ y $(Al@MgAl_{11})^{2-}$ (los dopados exohedricamente). El estudio de los estados fundamentales de estos sistemas ha sido llevado a cabo en los años anteriores (32) y ahora se procederá a estudiar las excitaciones de los mismos.

3.2.1.- CLÚSTERES DOPADOS ENDOHÉDRICAMENTE: $(Be@Al_{12})^{2-}$ Y $(Mg@Al_{12})^{2-}$

3.2.1.1.- ESTRUCTURA ATÓMICA

Tabla 1: datos geométricos de los clústeres de Al_{13}^- , $(Be@Al_{12})^{2-}$ y $(Mg@Al_{12})^{2-}$, donde X es el átomo situado en el centro, r es el radio atómico del átomo central, d (Al-Al s) es la distancia entre los átomos de aluminio en la superficie y d (Al-X c) es la distancia del átomo central a la superficie. Todas las distancias están dadas en Å.

X	r	d (Al-Al s)	d (Al-X c)
Al	1,43	2,80	2,67
Be	1,12	2,72	2,59
Mg	1,60	2,84	2,70

Al dopar el clúster de Al_{13}^- con berilio en su interior, se observa una compresión en las dimensiones del clúster, aunque la simetría no se ve alterada por este intercambio de átomos. Al doparlo con magnesio en cambio, se observa que todas las distancias son mayores que en el clúster de Al_{13}^- , ya que el átomo de magnesio es mayor que el de berilio, pero se puede decir que en ambos casos se mantiene la simetría inicial aunque las dimensiones del clúster (Mg@Al_{12}^{2-}) sean mayores que las del clúster de Al_{13}^- y las del berilio menores. Por lo tanto, aunque las distancias hayan variado, ambos mantienen la misma simetría icosaédrica (I_h) que el clúster de Al_{13}^- .

3.2.1.2.- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

A diferencia del clúster de Al_{13}^- , en el clúster (Be@Al_{12}^{2-}) la carga no está concentrada en el átomo central, aunque el berilio tiene una carga natural negativa mayor que los átomos de aluminio en la superficie, siendo $-0.16e$ la carga del Be y $-0.15e$ la de los átomos de Al. la carga del átomo dopante es mucho mayor en el clúster de (Mg@Al_{12}^{2-}) ($-0.81e$). Los átomos de aluminio de la superficie presentan una carga natural de $-0.1e$ cada uno.

Debido a que el dopaje no representa distorsiones en la simetría del clúster con respecto al clúster de Al_{13}^- , el análisis de la distribución electrónica en el diagrama energético del orbital molecular muestra (ver ilustración 8) una distribución muy similar a la de el Al_{13}^- , con una alta densidad de estados en la frontera entre los orbitales ocupados y vacíos, con los orbitales t_{2u} , g_u y t_{1u} (en orden ascendente de energía) entre los orbitales ocupados y una separación considerable entre los orbitales ocupados y virtuales, así como entre el primer orbital virtual (h_g) y los siguientes orbitales virtuales (g_g , a_g y h_u en el caso del berilio y g_g , h_u y a_g en el del magnesio). No obstante, todos los orbitales están a un nivel energético más alto que en el clúster de Al_{13}^- , puesto que en los clústeres dopados la carga total es de -2 mientras que en el de Al_{13}^- es de -1 , por lo tanto, los sistemas dopados tienen el mismo número de núcleos pero más carga negativa, que da como resultado esta desestabilización energética. En el clúster (Be@Al_{12}^{2-}), el HOMO se encuentra a 1.46 eV y el LUMO a 3.40 eV, mientras que el HOMO-LUMO gap es de 1.49 eV y en (Mg@Al_{12}^{2-})

el HOMO se halla a 1.4 eV y el LUMO a 2.9 eV, obteniendo así un HOMO - LUMO gap de 1.5 eV.

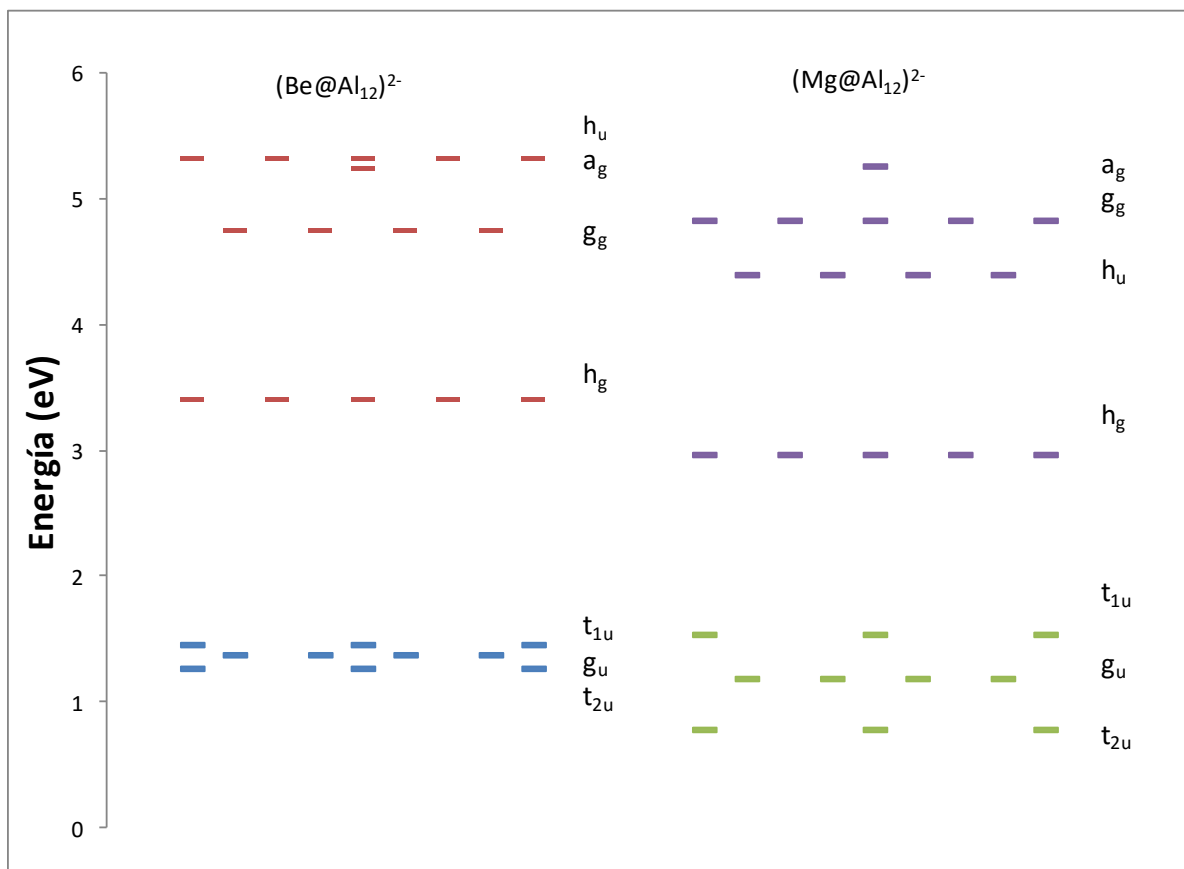


Ilustración 8: Diagrama energético del orbital molecular del estado fundamental de los clústeres dopados endohedricamente.

3.2.1.3.- ESTADOS EXCITADOS

El análisis TDDFT del clúster $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$ muestra un gran número de estados singletes excitados en un pequeño rango de energía de excitación, con los primeros 29 estados excitados más bajos energéticamente ($1^1H_u, 1^1G_u, 2^1H_u, 1^1T_{1u}, 1^1T_{2u}, 3^1H_u, 2^1G_u$) repartidos entre 1.9 eV y 2.0 eV, mientras que en el caso de $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$ 29 primeros estados excitados de menor energía ($1^1H_u, 1^1G_u, 1^1T_{1u}, 1^1T_{2u}, 2^1H_u, 3^1H_u, 2^1G_u$) aparecen a un nivel energético menor, entre 1.4 eV y 1.8 eV concretamente.

Los estados 2^1T_{2u} , 4^1H_u , y 3^1G_u están computados a 2.1 eV y el estado 2^1T_{1u} se halla a 2.2 eV en el caso del berilio y, para el magnesio, los estados 2^1T_{2u} y 2^1T_{1u} están computados a 1.9 eV y a 2.0 eV respectivamente, mientras que los estados 4^1H_u , y 3^1G_u aparecen en 2.2 eV, a niveles energéticos similares en ambos casos pero sin mantener el mismo orden. Las energías de transición a los estados excitados de baja energía más altos computados (3^1T_{1u} y 3^1T_{2u} , en orden ascendente de energía, en el caso de $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$ y 3^1T_{1u} y 3^1T_{2u} , en el mismo orden, para el caso de $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$) se hallan en ambos casos por encima de los estados anteriores a energías similares (2.7 eV y 2.8 eV para el berilio y 2.9 eV para el magnesio).

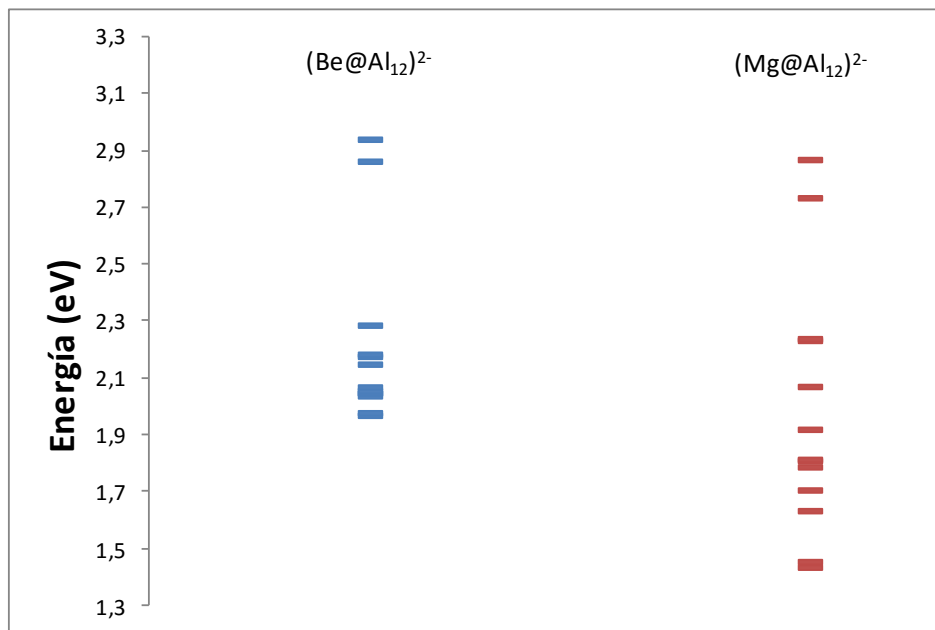


Ilustración 9: energías de transición a los 50 estados singletes excitados más bajos de los clústeres dopados endohédricamente

Como se puede observar en la tabla 2, la mayoría de transiciones tienen un valor muy pequeño de Δq ($|\Delta q| \leq 0.1e$) para ambos sistemas, lo que indica que la mayoría de las transiciones electrónicas que se dan son transiciones superficiales ya que no hay cambios significativos en el átomo central, exceptuando los estados 1^1H_u , 1^1G_u , y 1^1T_{1u} en el caso de $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$ con valores de Δq de 0.17e, 0.16e y 0.12e respectivamente. En el clúster $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$, los primeros 15 estados excitados muestran un valor considerable de Δq , siendo 0.41e para 1^1H_u , 0.42e para 1^1G_u , y 0.31e y 0.25e para los estados 1^1T_{1u} y 1^1T_{2u} , respectivamente, lo que da a entender que las transiciones electrónicas a

esa energía de transición se dan, en gran parte, del átomo central a la superficie, como también ocurre en los estados anteriormente mencionados de $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$. Cabe destacar, que en los estados en los que Δq muestra valores considerables, la energía de transición a dichos estados es más baja que a las que no los muestran. Esto ocurre principalmente en el caso de $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$, en el que los estados 1^1H_u y 1^1G_u muestran un alto valor de Δq (0.41e y 0.42e respectivamente) y a la vez un bajo valor de ΔE . Esto se debe a que, siendo el magnesio un átomo con un potencial de ionización bajo, facilita en gran medida este tipo de transiciones, bajando la energía de transición considerablemente.

Tabla 2: Estados singletes excitados de menor energía de los clústeres dopados endohedricamente donde, ΔE es la energía de transición en eV, (f) es la fuerza del oscilador, ΔQ es la diferencia de carga en el átomo central, y τ es el índice de colectividad.

$(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$				$(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$			
Estado	ΔE (f)	Δq	τ	Estado	ΔE (f)	Δq	τ
1^1H_u	1,97	0,17	1,96	1^1H_u	1,44	0,41	1,95
1^1G_u	1,98	0,16	2,25	1^1G_u	1,46	0,42	2,04
2^1H_u	2,03	0,00	2,45	1^1T_{1u}	1,63(0,0337)	0,31	3,42
1^1T_{1u}	2,04(0,0144)	0,12	3,62	1^1T_{2u}	1,71	0,25	3,37
1^1T_{2u}	2,05	0,00	3,79	2^1H_u	1,79	-0,02	2,25
3^1H_u	2,06	0,01	2,44	3^1H_u	1,81	-0,02	2,35
2^1G_u	2,07	0,08	2,60	2^1G_u	1,81	-0,02	2,13
2^1T_{2u}	2,15	0,04	3,33	2^1T_{2u}	1,92	0,00	3,48
4^1H_u	2,18	0,02	2,00	2^1T_{1u}	2,07(0,0023)	0,02	3,89
3^1G_u	2,18	0,00	2,06	4^1H_u	2,23	-0,02	1,87
2^1T_{1u}	2,29(0,0136)	0,00	4,19	3^1G_u	2,24	-0,02	2,06
3^1T_{2u}	2,86	0,04	5,05	3^1T_{2u}	2,73	0,09	5,55
3^1T_{1u}	2,94(0,1276)	0,01	6,42	3^1T_{1u}	2,83(0,0636)	0,01	5,68

Como se menciona anteriormente, los estados los que van a definir el perfil del espectro de absorción y las propiedades de captación de luz son aquellos pertenecientes a la triplemente degenerada representación de T_{1u} , ya que son aquellos en los que la fuerza del oscilador (entre paréntesis) no es 0. La probabilidad de transición es proporcional a la fuerza del oscilador, por lo que a mayor fuerza de oscilador mayor probabilidad de transición. La energía de transición de la transición óptica de menor energía tiene un valor

de 2.0 eV, para $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$ y de 1.63 eV para $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$ y una fuerza del oscilador de 0.0144 y 0.0337 respectivamente, mientras que el estado 2^1T_{1u} aparece a ~ 0.3 eV por encima en ambos casos. El estado llamado a protagonizar el espectro de absorción a bajas energías es el estado 3^1T_{1u} con $\Delta E = 2.94$ eV para $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$ y con un valor de 2.83 eV para $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$ ya que presenta la mayor probabilidad de transición al tener una fuerza del oscilador mayor que los otros estados 3^1T_{1u} (0.1276 para $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$ y 0.0636 para $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$).

Reparando a los datos del Al_{13}^- ($\Delta E=2.93$ eV y $f=0.106$), se ve que los tres sistemas muestran unas propiedades de captación de luz similares, ya que en todos ellos la energía de la transición más probable es muy parecida, aunque en la fuerza del oscilador difiera, siendo $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$ el sistema con menor probabilidad de transición al tener la f más pequeña, mientras que el que presenta mayor probabilidad de transición es el $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$ con $f=0.1276$.

Los valores de τ obtenidos para los estados excitados de menor energía indican diferentes grados de colectividad de electrones para las excitaciones electrónicas de baja energía. Los estados con mayor valor de τ corresponden a las tres transiciones T_{1u} y a las tres transiciones T_{2u} en todos los casos. En particular, la más alta excitación de T_{1u} exhibe un gran índice de colectividad para ambos sistemas, correspondiente a la contribución de más de 5 pares de electrón/agujero con valor de τ de 6.42 para el estado 3^1T_{1u} de $(\text{Be@Al}_{12})^{2-}$ y de 5.68 para el estado 3^1T_{1u} de $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$.

3.2.2.- CLÚSTERES DOPADOS EN LA SUPERFICIE $(\text{Al@BeAl}_{11})^{-2}$ Y $(\text{Al@MgAl}_{11})^{-2}$

3.2.2.1.- ESTRUCTURA ATÓMICA

Tabla 3: datos geométricos de los clúster de Al_{13}^- , $(\text{Al@BeAl}_{11})^{-2}$ y $(\text{Al@MgAl}_{11})^{-2}$ donde X es el átomo dopante situado en la superficie, d (X-Al s) es la distancia entre el átomo dopante y los átomos de la superficie, d (Al-Al s) es la distancia entre los átomos de aluminio en la superficie, d (Al-Al c) es la distancia entre el átomo central de aluminio y los aluminios de la superficie y d (Al-X c) es la distancia del átomo central de aluminio al átomo dopante en la superficie. Todas las distancias están dadas en .

X	d (X-Al s)	d (Al-Al c)	d (X-Al c)	d (Al-Al s)
Al	2,81	-	2,67	-
Be	2,53	2,63	2,38	2,82
Mg	2,96	2,67	2,90	2,82

Lo primero que se observa al analizar los datos geométricos de los clústeres dopados superficialmente (ver tabla 3) es que la diferencia entre estos clústeres y el de Al_{13}^- o los dopados endohédricamente es notable. La distorsión creada por el átomo dopante rompe la simetría icosaédrica del clúster Al_{13}^- y los clústeres $(\text{Al@BeAl}_{11})^{-2}$ y $(\text{Al@MgAl}_{11})^{-2}$ presentan simetría puntual C_{5v} . El berilio se sitúa a una distancia menor con respecto al átomo central de aluminio a la que ocupa el átomo de aluminio que se ha substituido. Esto hace que la distancia entre el berilio y los átomos de aluminios colindantes sea también menor a la distancia del átomo de aluminio que ocupa la misma posición en el clúster de Al_{13}^- con respecto a los aluminios superficiales colindantes. Justo lo contrario ocurre con el magnesio, que se sitúa a una distancia mayor con respecto al átomo de aluminio central que su homólogo en el clúster de Al_{13}^- , y a mayor distancia también de los aluminios colindantes que el átomo de aluminio que ocupa la misma posición en el clúster de Al_{13}^- .

3.2.2.2.- ESTRUCTURA ELECTRÓNICA

En el estado fundamental de $(\text{Al@BeAl}_{11})^{-2}$, el átomo central de aluminio tiene una carga natural de 0.01e mientras que la del berilio es de 0.06e. Los aluminios de la superficie

tienen diferentes cargas naturales, 5 poseen una carga natural de $-0.16e$ y otros 5 una de $-0.21e$, mientras que un único átomo de aluminio posee una carga natural de $-0.19e$. Por su parte, en el estado fundamental de $(Al@MgAl_{11})^{-2}$, el átomo central de aluminio tiene una carga natural de $0.11e$ mientras que la del magnesio es de $-0.41e$. El resto de aluminios superficiales poseen las cargas de $-0.18e$ (6 átomos) y $-0.12e$ (5 átomos). Por lo tanto, la carga negativa del sistema se encuentra en la superficie, y sobre todo en el magnesio, mientras el centro queda cargado positivamente, a diferencia del sistema dopado con berilio en el que el átomo de berilio poseía una carga natural positiva.

Esta distorsión previamente descrita, queda a la vista en el diagrama energético del orbital molecular (ilustración 10). Si bien sigue habiendo una alta densidad de orbitales ya no se observa el nivel de degeneración mostrado por los sistemas anteriores. Ahora, la mayor degeneración la presentan los orbitales doblemente degenerados, mientras que la presencia de orbitales no degenerados es también notable. En el caso de $(Al@BeAl_{11})^{-2}$, el HOMO aparece a 1.7 eV mientras que el LUMO lo hace a 3 eV , siendo así la diferencia entre ambos 1.3 eV , y en el caso de $(Al@MgAl_{11})^{-2}$ el HOMO aparece a 1.8 eV mientras que el LUMO lo hace a 3.1 eV , siendo así la diferencia entre ambos 1.3 eV .

En estos diagramas queda patente la distorsión causada por el átomo dopante y la pérdida de simetría de los sistemas. Mientras que en los sistemas anteriores (ver ilustración 8) el HOMO era t_{1u} triplemente degenerado, ahora se ve claramente que es un orbital a_g , el cual tiene justo por debajo energéticamente un orbital e_1 doblemente degenerado. Estos últimos, sin duda, derivan de la pérdida de simetría del sistema, que pasa de tener un orbital triplemente degenerado en el clúster de Al_{13}^- a uno doblemente degenerado y a uno no degenerado en los sistemas dopados. En el caso del LUMO también se aprecia la pérdida de simetría puesto que el orbital que en los sistemas anteriores era h_g ahora ha pasado a ser un conjunto de dos orbitales doblemente degenerados (e_2 y e_1) y un orbital no degenerado (a_1).

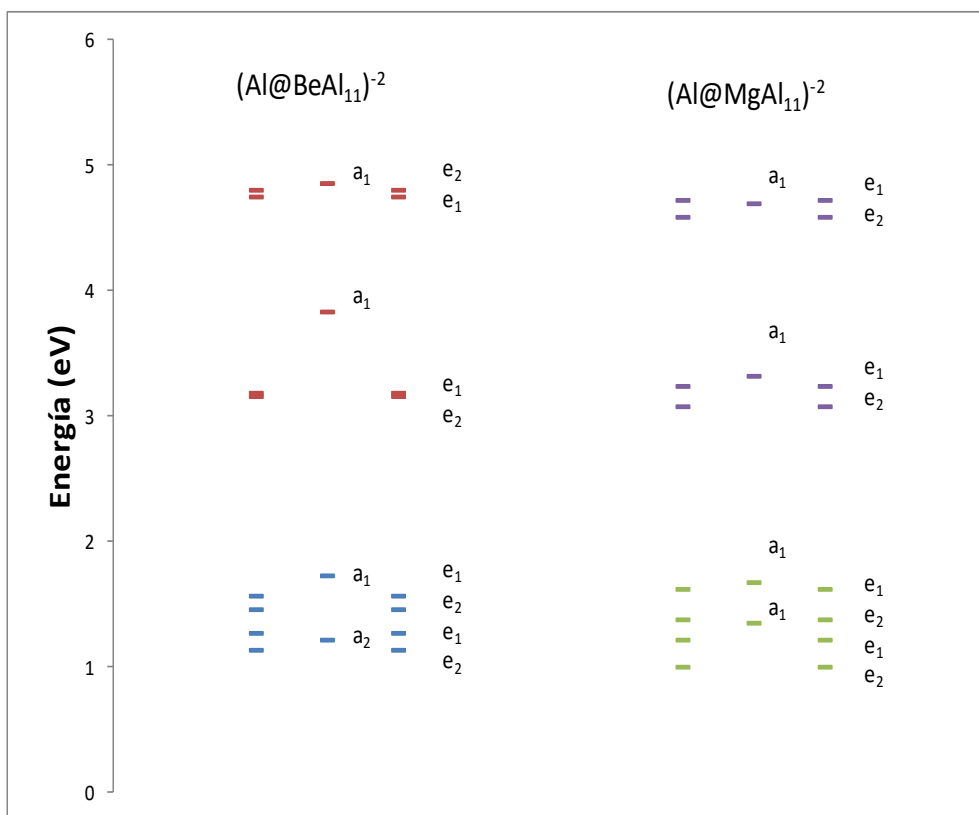


Ilustración 10: Diagrama energético del orbital molecular del estado fundamental de los clústeres dopados en la superficie.

3.2.2.3.- ESTADOS EXCITADOS

Las energías de transición a los estados singlete excitados de menor energía son similares en ambos casos a bajas energías pero se diferencian en energías más altas (ilustración 11).

En los sistemas dopados superficialmente, aparte de la diferencia de carga en el átomo central (Al) también se ha estudiado la diferencia de carga en el átomo dopante que se encuentra en la superficie, siendo esta definida como $\Delta q_X = q_X(ES) - q_X(GS)$ ($X=Be, Mg$).

Al darse la excitación, la mayoría de transiciones muestran (tabla 4) un valor muy pequeño de Δq en el átomo central de aluminio para ambos sistemas ($|\Delta q| \leq 0.1e$), excepto las transiciones a 3^1E_1 que muestran un valor de Δq de $0.11e$, las transiciones a

8^1E_2 y 9^1E_2 con Δq de 0.15e y las transiciones a 6^1A_1 y 11^1E_2 con valor de Δq de 0.13e para el caso de $(Al@BeAl_{11})^{-2}$ y las transiciones a 3^1E_1 y 2^1A_1 con Δq de 0.12e, a 5^1E_1 con 0.15e y por último la transición a 7^1E_1 con valor de Δq de 0.13e para el caso de $(Al@MgAl_{11})^{-2}$.

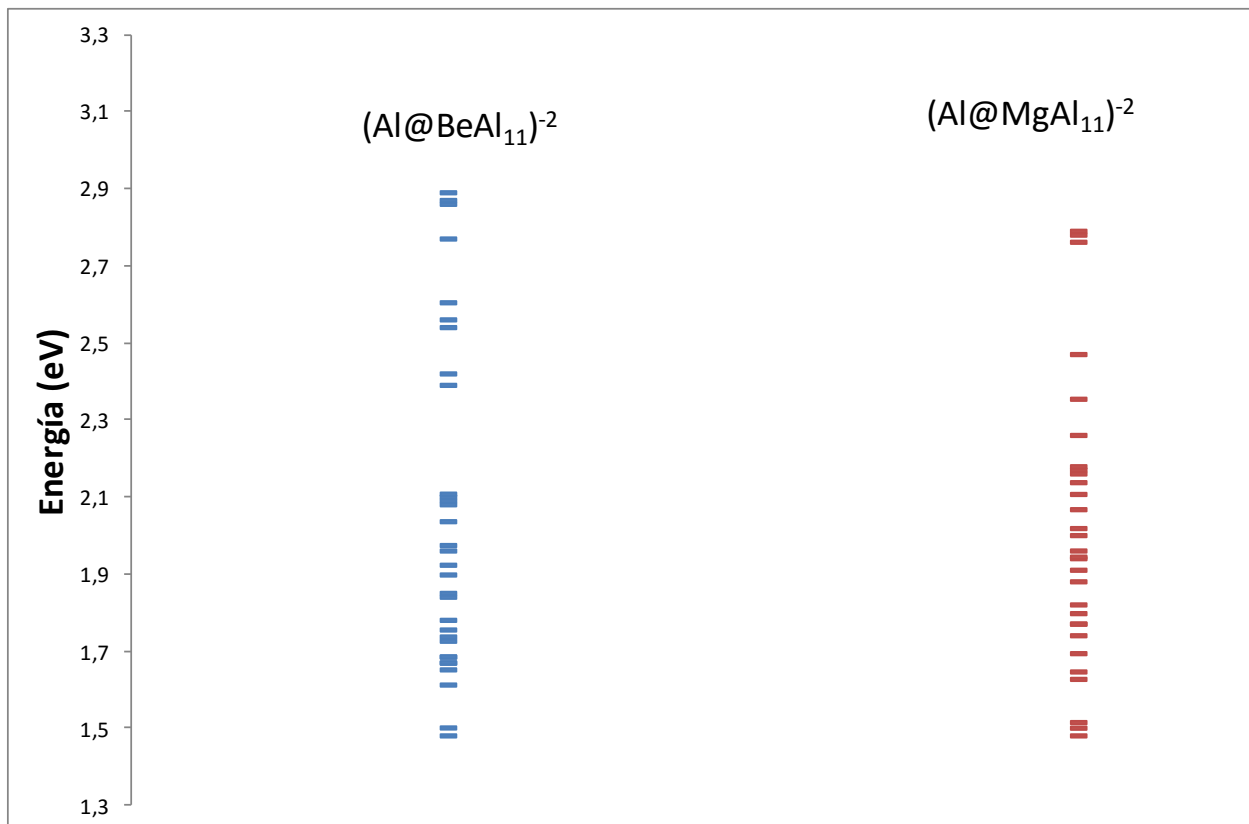


Ilustración 11: : energías de transición a los 50 estados singletes excitados más bajos de los clústeres dopados en la superficie.

En el átomo de berilio, la mayoría de transiciones también muestran valores de Δq inferiores o cercanos a 0.1e, exceptuando la primera (1^1E_1), con valor de Δq de 0.28e indicando una transferencia de carga desde el berilio a los átomos de aluminio superficiales. Las transiciones a 10^1E_2 , 5^1A_1 , 6^1A_1 , 11^1E_2 , y 7^1A_1 poseen un valor negativo de Δq y superior a -0.1e (-0.40e, -0.40e, -0.36e, -0.36e y -0.28e respectivamente), indicando transferencias de carga al berilio. Por su parte, en el átomo de magnesio la mayoría de transiciones también muestran valores de Δq inferiores o cercanos a 0.1e. Entre las que no lo hacen, destacan las transiciones a 1^1E_1 y 1^1E_2 , con valores de Δq de 0.33e y 0.30e res-

pectivamente. Por otro lado también destacan las transiciones a 7^1E_1 y 7^1E_2 con valores de -0.47e y -0.40e y las transiciones 8^1E_2 y 6^1A_1 , con valores de -0.24e ambas.

Las transiciones que definirán el espectro de absorción y por lo tanto las propiedades de captación de luz en estos sistemas, serán las que muestren un valor de f diferente de 0, que serán aquellos estados que en el sistema de origen pertenecían a la triplemente degenerada representación de T_{1u} pero que al disminuirse la simetría del sistema han sufrido una ruptura de la degeneración, y debido causas simétricas ahora las transiciones a A_1 y E_1 son las transiciones permitidas por dipolo. En el caso de $(Al@BeAl_{11})^{-2}$, la transición electrónica de menor energía aparece a 1.84 eV con un valor de f de 0.011 y perteneciente al estado 2^1E_1 mientras que para $(Al@MgAl_{11})^{-2}$ esta transición aparece a 1.96 eV con $f=0.0157$. La segunda transición aparece a 2.39 eV con $f = 0.0085$ para $(Al@BeAl_{11})^{-2}$ y a 2.47 eV con $f=0.1947$ para $(Al@MgAl_{11})^{-2}$. La tercera aparece a 2.86 eV con $f=0.1202$ para $(Al@BeAl_{11})^{-2}$ y a 2.79 eV con $f=0.0704$ para $(Al@MgAl_{11})^{-2}$. Por lo tanto, las transiciones llamadas a protagonizar el espectro de absorción son la transición a 7^1E_1 cuando el átomo dopante es el berilio y la transición a 6^1A_1 cuando lo es el magnesio, puesto que son las transiciones que mayor fuerza del oscilador presentan (0.1202 $(Al@BeAl_{11})^{-2}$ y 0.1947 $(Al@MgAl_{11})^{-2}$).

Los valores de τ obtenidos para ambos sistemas muestran también diferentes grados de colectividad, con varias transiciones cerca de $\tau = 1$ (1^1E_1 en $(Al@BeAl_{11})^{-2}$ y 1^1E_2 en $(Al@MgAl_{11})^{-2}$) que indica la falta de colectividad de estas transiciones. Destacan las transiciones a 7^1E_1 en el sistema $(Al@BeAl_{11})^{-2}$ y a 8^1E_1 y 7^1A_1 en $(Al@MgAl_{11})^{-2}$ con altos índices de colectividad, siendo éstos 6.10 y 5.95 y 5.88 respectivamente, indicando el alto carácter colectivo de estas transiciones. Por lo general las transiciones con valor de f diferente de 0 también muestran índices de colectividad considerables.

Tabla 4: Estados singletes excitados de menor energía de los clústeres dopados en la superficie donde, ΔE es la energía de transición en eV, (f) es la fuerza del oscilador, ΔQ es la diferencia de carga en el átomo central, y τ es el índice de colectividad.

$(Al@BeAl_{11})^{-2}$					$(Al@MgAl_{11})^{-2}$				
Estado	ΔE (f)	$\Delta q(Al-c)$	$\Delta q(Be)$	τ	Estado	ΔE (f)	$\Delta q(Al-c)$	$\Delta q(Mg)$	τ
$1^1(E_1)$	1,48(0,0001)	0,07	0,28	1,02	$1^1(E_2)$	1,48	0,03	0,33	1,06
$1^1(E_2)$	1,50	0,07	0,02	1,01	$1^1(E_1)$	1,50(0,0006)	0,03	0,30	2,01
$1^1(A_2)$	1,61	-0,01	0,12	2,00	$2^1(E_2)$	1,51	-0,01	0,12	1,99
$2^1(E_2)$	1,65	-0,01	0,12	2,03	$3^1(E_2)$	1,63	-0,01	0,12	1,05
$2^1(A_2)$	1,67	-0,01	0,12	2,01	$1^1(A_2)$	1,65	-0,02	0,10	2,00
$1^1(A_1)$	1,67(0,0001)	-0,01	0,08	2,01	$4^1(E_2)$	1,69	-0,02	0,10	2,13
$3^1(E_2)$	1,68	-0,01	0,08	2,31	$2^1(E_1)$	1,74(0,0009)	-0,01	0,05	1,53
$4^1(E_2)$	1,69	-0,01	0,08	2,33	$2^1(A_2)$	1,77	-0,01	0,00	2,02
$5^1(E_2)$	1,73	-0,01	0,04	2,03	$1^1(A_1)$	1,77(0,0051)	-0,01	0,00	3,46
$6^1(E_2)$	1,74	-0,01	0,00	2,12	$3^1(A_2)$	1,80	0,11	0,02	1,34
$3^1(A_2)$	1,75	-0,01	-0,01	2,02	$3^1(E_1)$	1,82(0,0066)	0,12	0,00	2,66
$2^1(A_1)$	1,78(0,0062)	0,00	-0,03	3,28	$2^1(A_1)$	1,88(0,0078)	0,12	0,00	3,50
$2^1(E_1)$	1,84(0,0110)	0,00	-0,02	2,43	$4^1(E_1)$	1,91(0,0001)	-0,01	-0,02	2,50
$3^1(A_1)$	1,85(0,0110)	0,01	-0,04	2,00	$3^1(A_1)$	1,94(0,0002)	0,01	-0,03	2,02
$4^1(A_2)$	1,90	0,01	-0,04	2,01	$4^1(A_2)$	1,94	0,01	-0,03	2,05
$7^1(E_2)$	1,92	0,10	0,04	2,14	$5^1(E_1)$	1,96(0,0157)	0,15	0,01	2,69
$3^1(E_1)$	1,96(0,0002)	0,11	0,02	2,38	$4^1(A_1)$	2,00(0,0027)	0,03	-0,18	1,33
$8^1(E_2)$	1,97	0,15	-0,01	2,02	$5^1(E_2)$	2,02	0,00	0,00	2,23
$9^1(E_2)$	2,04	0,15	-0,04	2,98	$5^1(A_2)$	2,07	0,06	-0,02	2,22
$4^1(E_1)$	2,08(0,0015)	0,07	-0,03	2,74	$6^1(E_2)$	2,11	0,06	-0,02	2,92
$4^1(A_1)$	2,09(0,0002)	-0,01	0,00	2,42	$6^1(A_2)$	2,14	-0,02	-0,07	2,23
$5^1(E_1)$	2,10(0,0006)	0,05	-0,03	2,07	$5^1(A_1)$	2,16(0,0001)	0,01	-0,11	4,22
$5^1(A_2)$	2,11	-0,01	-0,03	2,01	$6^1(E_1)$	2,17(0,0017)	0,01	-0,15	3,00
$6^1(E_1)$	2,39(0,0085)	-0,01	-0,03	1,11	$7^1(E_2)$	2,18	-0,02	-0,47	2,60
$10^1(E_2)$	2,42	-0,03	-0,40	1,01	$7^1(E_1)$	2,26(0,0003)	0,13	-0,40	2,90
$5^1(A_1)$	2,54(0,0058)	-0,03	-0,40	1,57	$8^1(E_2)$	2,35	0,01	-0,24	1,11
$6^1(A_1)$	2,56(0,0006)	0,13	-0,36	1,82	$6^1(A_1)$	2,47(0,1947)	0,01	-0,24	1,74
$11^1(E_2)$	2,60	0,13	-0,36	2,79	$9^1(E_2)$	2,76	0,04	0,22	5,01
$7^1(A_1)$	2,77(0,0655)	0,00	-0,28	3,07	$8^1(E_1)$	2,78(0,0468)	0,03	-0,02	5,95
$7^1(E_1)$	2,86(0,1202)	0,04	-0,09	6,10	$7^1(A_1)$	2,79(0,0704)	-0,02	0,00	5,88
$8^1(A_1)$	2,87(0,03)	0,04	-0,09	3,82			-		
$8^1(E_1)$	2,89(0,0001)	0,04	-0,03	2,69			-		

4.- CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos en este trabajo, podemos concluir lo siguiente. Los sistemas dopados endohédricamente muestran estructuras atómicas y electrónicas muy similares entre ellos y estrechamente relacionadas al clúster de Al_{13}^- , debido a que se mantiene la simetría icosaédrica. Ambos mantienen el esquema energético del Al_{13}^- y sus transiciones más probables se dan a energías parecidas. El clúster $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$ es el que presenta un valor de f menor al resto, indicando por tanto la menor probabilidad de transición en este sistema. Ambos sistemas dopados muestran transiciones de carácter colectivo a energías parecidas, indicando la participación de más de 5 pares de electrón/hueco en las transiciones más probables. Las transiciones que presentan un gran valor de Δq muestran a su vez los valores más bajos de ΔE debido al bajo potencial de ionización del magnesio dopante, que facilita estas transiciones. En cambio, los sistemas dopados superficialmente pierden simetría, pasando ésta de ser I_h a ser C_{5v} resultando en una distribución electrónica cualitativamente distinta. Se rompe la degeneración de los dopados endohédricamente aunque no varían ni las energías de transición ni las fuerzas del oscilador. Por otra parte, en estos sistemas también se aprecia el carácter colectivo de las transiciones, con valores de τ cercanos y superiores a 6, es decir, indicando la participación de 6 o más pares de electrón/hueco. Como puede observarse, las excitaciones colectivas no son exclusivas de casos excepcionales sino que aparecen en sistemas moleculares con gran simetría, lo cual es debido a la gran degeneración de los orbitales moleculares en estos sistemas.

4.- CONCLUSIONS

According to the obtained results it can be concluded that the endohedrally doped systems show very similar atomic and electronic structures, closely related to those in the Al_{13}^- , due to the maintenance of the icosahedral symmetry. The two studied endohedrally doped systems have molecular orbital energies diagram to those of the Al_{13}^- , and, as a consequence, their most probable transitions are observed at similar excitation energies. $(\text{Mg@Al}_{12})^{2-}$ cluster is the one that shows a smaller value of f between the systems, and it would be the one showing a less intense peak. Both doped systems show excitations with collective nature at similar energies, pointing out the participation of more than 5 pairs of electron/hole in the most probable transitions. The transitions showing higher values of Δq are the ones showing the smaller transition energy too, which is due to the low ionization potential of the doped magnesium, which reduces the necessary energy to make those transitions happen.

On the other hand, the surface-doped systems lose the icosahedral symmetry which decreases to C_{5v} , resulting in a qualitatively different electronic distribution. The degeneracy showed by the endohedrally doped systems is broken but the values of the transition energies and oscillator strengths remain similar. In addition, the collective nature of the transitions in these systems can also be appreciated, with τ values slightly larger than 6, pointing out the participation of 6 or more pairs of electron/hole.

All in all, it can be seen that collective transitions are not an exclusivity of some particular molecules or solids. They may be observed in molecular systems with high levels of symmetry, which is due to the high degeneracy of the molecular orbitals in those systems.

5.- BIBLIOGRAFÍA

- (1) Mayer, K. M.; Hafner, J. H. *Localized surface plasmon resonance sensors*. Chem. Rev. **2011**, 111, 3828–3857.
- (2) Li, Y.; Jing, C.; Zhang, L.; Long, Y.-T. *Resonance scattering particles as biological nanosensors in vitro and in vivo*. Chem. Soc. Rev. **2012**, 41, 632–642.
- (3) Swierczewska, M.; Liu, G.; Lee, S.; Chen, X. *High-sensitivity nanosensors for biomarker detection*. Chem. Soc. Rev. **2012**, 41, 2641–2655.
- (4) Jain, P. K.; Huang, X.; El-Sayed, I. H.; El-Sayed, M. A. *Noble metals on the nanoscale: optical and photothermal properties and some applications in imaging, sensing, biology, and medicine*. Acc. Chem. Res. **2008**, 41, 1578–1586.
- (5) Atwater, H. A.; Polman, A. *Plasmonics for improved photovoltaic devices*. Nat. Mater. **2010**, 9, 205–213.
- (6) Zhou, W.; Liu, X.; Ji, J. *Fast and selective cancer cell uptake of therapeutic gold nanorods by surface modifications with phosphorylcholine and Tat*. J. Mater. Chem. **2012**, 22, 13969–13976.
- (7) Boltasseva, A.; Atwater, H. A. *Low-loss plasmonic metamaterials*. Science **2011**, 331, 290–291.
- (8) Guidez, E. B.; Aikens, C. M. *Quantum mechanical origin of the plasmon: from molecular systems to nanoparticles*. Nanoscale **2014**, 6, 11512–11527.
- (9) Morton, S. M.; Silverstein, D. W.; Jensen, L. *Theoretical studies of plasmonics using electronic structure methods*. Chem. Rev. **2011**, 111, 3962–3994.

- (10) Yasuike, T.; Nobusada, K.; Hayashi, M. *Collectivity of plasmonic excitations in small sodium clusters with ring and linear structures*. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **2011**, *83*, 013201.
- (11) Murray, W.; Barnes, W. *Plasmonic materials*. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 3771–3782.
- (12) Manjavacas, A.; Marchesin, F.; Thongrattanasiri, S.; Koval, P.; Nordlander, P.; Sánchez-Portal, D.; García de Abajo, F. J. G. *Tunable molecular plasmons in polycyclic aromatic hydrocarbons*. *ACS Nano* **2013**, *7*, 3635–3643.
- (13) Guidez, E. B.; Aikens, C. M. *Origin and TDDFT benchmarking of the plasmon resonance in acenes*. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 21466–21475.
- (14) Christensen, J.; Manjavacas, A.; Thongrattanasiri, S.; Koppens, F. H. L.; García de Abajo, F. J. G. *Graphene plasmon waveguiding and hybridization in individual and paired nanoribbons*. *ACS Nano* **2012**, *6*, 431–440.
- (15) Chen, J.; Badioli, M.; Alonso-Gonzalez, P.; Thongrattanasiri, S.; Huth, F.; Osmond, J.; Spasenovic, 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 gated tunable graphene plasmons*. *Nature* **2012**, *487*, 77–81.
- (16) Ekinci, Y.; Solak, H. H.; Löffler, J. F. *Plasmon resonances of aluminum nanoparticles and nanorods*. *J. Appl. Phys.* **2008**, *104*, 083107.
- (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/Al₂O₃shell in spherical and cylindrical nanostructures*. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 15584–15590.
- (18) Knight, M. W.; King, N. S.; Liu, L.; Everitt, H. O.; Nordlander, P.; Halas, N. J. *Aluminum for plasmonics*. *ACS Nano* **2014**, *8*, 834–840.

- (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.* **2015**, *3*, 248–256.
- (20) Casida, M. E. *In Recent Advances in Density Functional Methods*; Chong, D. P., Ed.; World Scientific: Singapore, **1995**; p 155.
- (21) Runge, E.; Gross, E. K. U. *Density-functional theory for timedependent systems*. *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *52*, 997–1000.
- (22) Guidez, E. B.; Aikens, C. M. *Plasmon resonance analysis with configuration interaction*. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 15501–15509.
- (23) Stanton, J. F.; Bartlett, R. J. *The equation of motion coupledcluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties*. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 7029–7039.
- (24) Krylov, A. I.; Sherrill, C. D.; Head-Gordon, M. *Excited states theory for optimized orbitals and valence optimized orbitals coupledcluster doubles models*. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6509–6527.
- (25) Krylov, A. I. *Equation-of-motion coupled-cluster methods for open-shell and electronically excited species: the Hitchhiker's guide to fock space*. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2008**, *59*, 433–462.
- (26) Trofimov, A. B.; Schirmer, J. *An efficient polarization propagator approach to valence electron excitation spectra*. *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.* **1995**, *28*, 2299.
- (27) Trofimov, A. B.; Stelter, G.; Schirmer, J. *A consistent third-order propagator method for electronic excitation*. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 9982–9999.

- (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. **2002**, 117, 6402–6410.
- (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 **1986**, 3, 109–114.
- (30) Brack, M. *The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches*. Rev. Mod. Phys. **1993**, 65, 677–732.
- (31) Rao, B. K.; Jena, P. *Evolution of the electronic structure and properties of neutral and charged aluminum clusters. A comprehensive analysis*. J. Chem. Phys. **1999**, 111, 1890–1904.
- (32) Jimenez-Izal, E.; Moreno, D.; Mercero, J. M.; Matxain, J. M.; Audiffred, M.; Merino, G.; Ugalde, J. M. *Doped aluminum cluster anions: size matters*. J. Phys. Chem. A **2014**, 118, 4309–4314.
- (33) Fowler, J. E.; Ugalde, J. M. *Al₁₃ and Al@Al₁₂ clusters*. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. **1998**, 58, 383–388.
- (34) Leuchtner, R. E.; Harms, A. C.; Castleman, A. W. *Thermal metal cluster anion reactions: behavior of aluminum clusters with oxygen*. J. Chem. Phys. **1989**, 91, 2753–2754.
- (35) Casanova, D.; Matxain J.M.; Ugalde J.M.; *Plasmonic Resonances in the Al₁₃⁻ Cluster: Quantification and Origin of Exciton Collectivity*. J. Phys. Chem. C. **2016**, 120, 12742-12750.
- (36) Bappler, S. A.; Plasser, F.; Wormit, M.; Dreuw, A. *Exciton analysis of many-body wave functions: Bridging the gap between the quasiparticle and molecular orbital pictures*. Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys. **2014**, 90, 052521.
- (37) Mewes, S. A.; Plasser, F.; Dreuw, A. *Communication: Exciton analysis in time-*

dependent density functional theory: How functionals shape excited-state characters. J. Chem. Phys. **2015**, 143, 171101.

(38) Mayer, I. *Using singular value decomposition for a compact presentation and improved interpretation of the {CIS} wave functions.* Chem. Phys. Lett. **2007**, 437, 284–286.

(39) Calixto, M.; Romera, E. *Inverse participation ratio and localization in topological insulator phase transitions.* J. Stat. Mech.: Theory Exp. **2015**, 2015, P06029.

(40) Parr, R. G.; Yang, W. *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*; Oxford University Press: New York, **1994**.

(41) Ziegler, T. *Approximate density functional theory as a practical tool in molecular energetics and dynamics.* Chem. Rev. **1991**, 91, 651–667.

(42) Fetter, A. L.; Walecka, J. D. *Quantum Theory of Many Particle Systems*; Dover Publications: Mineola, NY, **2003**.

(43) Hirata, S.; Head-Gordon, M. *Time-dependent density functional theory within the Tamm-Dancoff approximation.* Chem. Phys. Lett. **1999**, 314, 291–299.

(44) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. *Generalized gradient approximation made simple.* Phys. Rev. Lett. **1996**, 77, 3865–3868.

(45) Bouman, T. D.; Hansen, A. E.; Voigt, B.; Rettrup, S. *Large-scale RPA calculations of chiroptical properties of organic molecules: Program RPAC.* Int. J. Quantum Chem. **1983**, 23, 595–611.

(46) Bouman, T. D.; Hansen, A. E. *Linear response calculations of molecular optical and magnetic properties using program RPAC: NMR shielding tensors of pyridine and n-azines.* Int. J. Quantum Chem. **1989**, 23, 381–396.

(47) Shao, Y.; Gan, Z.; Epifanovsky, E.; Gilbert, A. T.; Wormit, M.; Kussmann, 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. **2015**, 113, 184–215.

(48) Gendening, E. D.; Badenhop, J. K.; Reed, A. E.; Carpenter, J. E.; Bohmann, J. A.; Morales, C. M.; Weinhold, F. *NBO 5.0 package*; Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin: Madison, WI, **2001**.

(49) King, R. B.; Silaghi-Dumitrescu, I. *The role of "external" lone pairs in the chemical bonding of bare post-transition element clusters: the Wade-Mingos rules versus the jellium model*. Dalton Trans. **2008**, 6083–6088.

(50) de Heer, W. A. *The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models*. Rev. Mod. Phys. **1993**, 65, 611–676.

(51) Janssens, E.; Neukermans, S.; Lievens, P. *Shells of electrons in metal doped simple metal clusters*. Curr. Opin. Solid State Mater. Sci. **2004**, 8, 185–193.

