

**Efecto del potencial de
electrodo sobre
propiedades de moléculas
adsorbidas: orientación,
espectros SERS y procesos
no-adiabáticos
fotoinducidos**

**Tesis Doctoral
Francisco García González
2025**



**UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA**

Facultad de Ciencias

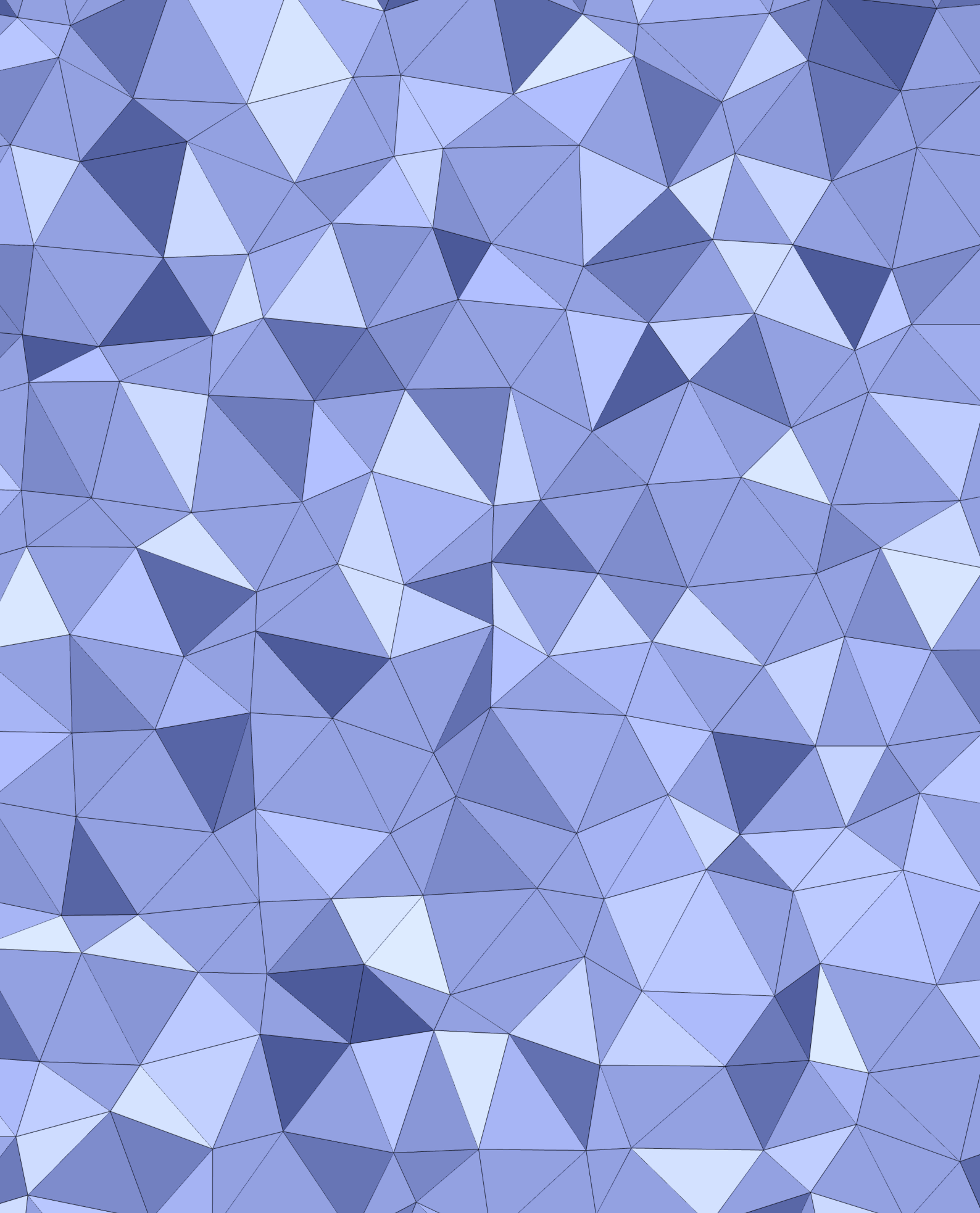
Directores: Francisco José Ávila Ferrer
Daniel Aranda Ruiz

Departamento de Química Física
Doctorado en Química y Tecnologías
Químicas, Materiales y Nanotecnología

Tesis
Doctoral

Francisco
García
González

2025



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Grupo FQM 103
Espectroscopía y Estructura Molecular



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Francisco García González

 <https://orcid.org/0000-0003-1743-2232>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



Esta obra está bajo una licencia de Creative Commons Reconocimiento-NoComercial-SinObraDerivada 4.0 Internacional:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/legalcode>

Cualquier parte de esta obra se puede reproducir sin autorización pero con el reconocimiento y atribución de los autores.

No se puede hacer uso comercial de la obra y no se puede alterar, transformar o hacer obras derivadas.

Esta Tesis Doctoral está depositada en el Repositorio Institucional de la Universidad de Málaga (RIUMA): riuma.uma.es





DECLARACIÓN DE AUTORÍA Y ORIGINALIDAD DE LA TESIS PRESENTADA PARA OBTENER EL TÍTULO DE DOCTOR

D. **Francisco García González**, estudiante del programa de doctorado en **Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología** de la Universidad de Málaga, autor de la tesis, presentada para la obtención del título de doctor por la Universidad de Málaga, titulada: **“Efecto del potencial de electrodo sobre propiedades de moléculas adsorbidas: orientación, espectros SERS y procesos no-adiabáticos fotoinducidos”**

Realizada bajo la tutorización de D. **Francisco José Ávila Ferrer** y dirección de D. **Francisco José Ávila Ferrer** y D. **Daniel Aranda Ruiz**.

DECLARO QUE:

La tesis presentada es una obra original que no infringe los derechos de propiedad intelectual ni los derechos de propiedad industrial u otros, conforme al ordenamiento jurídico vigente (Real Decreto Legislativo 1/1996, de 12 de abril, por el que se aprueba el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual, regularizando, aclarando y armonizando las disposiciones legales vigentes sobre la materia), modificado por la Ley 2/2019, de 1 de marzo. Igualmente asumo, ante la Universidad de Málaga y ante cualquier otra instancia, la responsabilidad que pudiera derivarse en caso de plagio de contenidos en la tesis presentada, conforme al ordenamiento jurídico vigente.

En Málaga, a 22 de enero de 2025

Fdo.: Francisco García González Doctorando	Fdo.: Francisco José Ávila Ferrer Tutor
Fdo.: Francisco José Ávila Ferrer y Daniel Aranda Ruiz Directores de tesis	





UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

D. **Francisco José Ávila Ferrer**, profesor titular de universidad, y D. **Daniel Aranda Ruiz**, investigador post-doctoral, ambos del departamento de Química-Física de la Universidad de Málaga,

Certifican:

Que la Tesis Doctoral titulada **“Efecto del potencial de electrodo sobre propiedades de moléculas adsorbidas: orientación, espectros SERS y procesos no-adiabáticos fotoinducidos”** que presenta D. **Francisco García González** para optar al título de Doctor en Química, Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología ha sido realizada en el Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga bajo su dirección.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Málaga a 22 de enero de 2025.

Fdo.: D. Francisco José Ávila Ferrer

Fdo.: D. Daniel Aranda Ruiz



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

D. **Francisco José Ávila Ferrer**, profesor titular de universidad, y D. **Daniel Aranda Ruiz**, investigador post-doctoral, ambos del departamento de Química-Física de la Universidad de Málaga y directores de la tesis doctoral de **Francisco García González** bajo el título **“Efecto del potencial de electrodo sobre propiedades de moléculas adsorbidas: orientación, espectros SERS y procesos no-adiabáticos fotoinducidos”** para optar al título de Doctor en Química y Tecnologías Químicas, Materiales y Nanotecnología por la Universidad de Málaga,

Certifican:

Que los artículos que avalan la tesis doctoral de Francisco García González:

Samuel Valdivia,[†] Francisco García-González,[†] Daniel Aranda, Francisco J. Ávila Ferrer, Isabel López-Tocón, Juan Soto y Juan Carlos Otero*. Remembering the Old Propensity Rules of the Electromagnetic Enhancement Mechanism of SERS: Reorientation of Pyridine on a Silver Electrode Induced by the Applied Potential. *J. Chem. Phys. C* **2024**, 128, 12566-12574.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.4c03084>

Daniel Aranda,* Francisco García-González, Francisco José Ávila Ferrer, Isabel López-Tocón, Juan Soto y Juan Carlos Otero*. Computational Model for Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering: Key Role of the Surface Charges and Synergy between Electromagnetic and Charge-Transfer Enhancement Mechanisms. *J. Chem. Theory Comput.* **2022**, 18, 6802-6815.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.2c00633>

Francisco García-González, Juan Carlos Otero, Francisco J. Ávila Ferrer, Fabrizio Santoro* y Daniel Aranda*. Linear Vibronic Coupling Approach for Surface-Enhanced Raman Scattering: Quantifying the Charge-Transfer Enhancement Mechanism. *J. Chem. Theory Comput.* **2024**, 20, 3850-3863.
<https://doi.org/10.1021/acs.jctc.4c00061>

No han sido utilizados en tesis doctorales anteriores, ni serán utilizados en ocasiones venideras con el mismo fin.

Y para que así conste, firman el presente certificado en Málaga a 22 de enero de 2025.

UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA



Fdo.: D. Francisco José Ávila Ferrer

Fdo.: D. Daniel Aranda Ruiz

Agradecimientos

Al ojo ajeno a la academia o iniciado en ella, esta sección puede resultar un respiro al aluvión de tecnicismos, números y figuras que es una Tesis doctoral, de la cual se asumirá por defecto una calidad que justifique años de trabajo y angustia, además de la obligada ceremonia conclusiva. Así, independientemente de si el resto del texto merece o no la pena, estos párrafos son lo más consultado en las Tesis doctorales; a menudo, de hecho, lo único que se lee, ya sea la intención el echar un vistazo a la persona que hay detrás o buscarse, lo que me compele a ser lo más honesto posible.

Agradezco a las, indudablemente, tres personas que más han aportado al contenido de este trabajo, y cuya calidad humana no puedo exagerar. Al Prof. Dr. Francisco José Ávila Ferrer, tutor y director de Tesis, el haber puesto la primera piedra de mi carrera en la investigación, por haberme enseñado tanto y haberme hecho sentir tan valorado. Al Dr. Daniel Aranda Ruiz, director de Tesis, por toda su confianza y trabajo, quien igualmente ha sido un inmejorable mentor y un ejemplo impecable de la carrera científica que hay que seguir en los tiempos que corren. Al Catedrático de Química Física Juan Carlos Otero Fernández de Molina, quien es en la práctica también mi director, y a quien nunca podré estar lo suficientemente agradecido por aceptarme como alumno mientras aún estaba en la carrera, por brindarme su tiempo y su inmejorable trato personal.

Quiero hacer una mención especial al Catedrático de Química Física Juan Soto Martín, por su grandísima disposición y paciencia a la hora de enseñarme a usar Molcas y OpenMolcas, por sus consejos y por las buenas tertulias, a la Prof. Dra. Isabel López Tocón, por su intachable amabilidad, y al Dr. Samuel Valdivia Mantas, quien en los albores de esta Tesis estuvo más que presente.

Al resto de profesores del departamento, en especial a la Prof. Dra. María Rosa López Ramírez, por su simpatía y buen gusto en la organización de la XX-VII RNE, a la Prof. Dra. María Moreno Oliva, con quien he pasado tantas horas en prácticas de laboratorio, por su amabilidad y sus consejos, al Catedrático de Química Física Juan Casado Cordón, por las charlas tanto científicas como mundanas, y a la Catedrática de Química Física María del Carmen Ruiz Delgado, por su afabilidad y los buenos momentos en congresos. A José, Cristina y Ana, técnicos de laboratorio, por su apoyo durante las prácticas; y a Lourdes, por su inestimable ayuda en los laberintos burocráticos.

Agradezco al Director de Investigación Dr. Fabrizio Santoro, supervisor durante mi estancia en el CNR-ICCOM en Pisa, su disposición al atenderme y enseñarme, aun a día de hoy, y a quien debo parte de esta Tesis. Al Prof. Dr. Javier Cerezo Bastida de la Universidad Autónoma de Madrid, quien me brindó la oportunidad de hacer una estancia bajo su supervisión, y quien siguió ins-



II

truyéndome durante mi estancia en Italia. Al Dr. Giacomo Prampolini, quien contribuyó enormemente a mi experiencia culinaria en Pisa, y quien parece tener un número interminable de historias que contar.

A los invitados del Grupo: al Prof. Dr. Rafael Jesus Gonçalves Rubira, con quien trabé una gran amistad durante su estancia, y quien se ha ganado con su esfuerzo todo lo que ha conseguido en la UNESP, y al Dr. José Alfonso Tuñón López de la UJA, a quien debo buena parte de lo que sé sobre olivos.

Quiero mencionar a Antonio, Fede y David de Química Orgánica; a Zea, Benjamín y Álvaro de Química Inorgánica, y a Laura e Irene de Química Analítica. Al Catedrático de Bioquímica Francisco José Alonso Carrión y al Catedrático de Botánica Antonio Flores Moya, por las tertulias mañaneras.

A mis compañeros de carrera: a Hugo y Javi, pues solo puedo calificar el haberlos conocido como *suerte increíble*, y quienes han sido casi hermanos para mí; a Bea, quien nos toleró durante todos aquellos años; y a Jesús, Marcelo, María Jesús, Dani, Cintia, Miriam, Luis e Iván.

De mis profesores de ciencias del instituto, a Chema, Rosa, Marina y, en especial, a Serafín, quien es un ejemplo increíble de la polivalencia del químico, y uno de los principales culpables de que me acabase convirtiendo en uno.

A mis amigos, quienes han contribuido a que no pierda totalmente el juicio durante estos años. A los tertulianos de letras: Javi J., Codes, Álvaro, Martos, Yurye, Javi G. y Zoilo, con quienes se han derramado más barrabasadas de las que se pueden llegar a nombrar. A Abel, quien me instruyó en el camino del Dota 2 (aunque no sé si es algo a agradecer), y a Curro y Frantequera, sus benefactores. A Javier Marín, a quien no me refiero por su segundo apellido por primera (y única) vez en mi vida. A Agustín, quien fue el primer amigo que tuve. A Ricardo, aun a unos 8700 km de distancia. A Ángela y Clara, aunque nos veamos una vez al año.

El agradecimiento a mi familia convierte este párrafo en el más importante de toda esta Tesis. Quiero destacar, de entre todo lo que se puede decir, lo sorprendente que es que no alberguen ni un solo resquicio de duda con respecto a mí, tanto de cara a este trabajo como al resto de cosas; que bien distinta sería mi vida de poder verme con sus ojos. A Zarpa, Atila y Mancha, mis perros, estén conmigo o no. Si no fuese por mi hermano, Jorge, quién sabe si hubiese siquiera seguido una carrera de ciencias. De mis padres, Asunción y Francisco, decir que, por tantas razones, ni esta Tesis ni ninguna otra que hubiera de hacer sería posible sin ellos.

Financiación y recursos

Esta tesis doctoral ha sido financiada por el I Plan Propio de Investigación, Transferencia y Divulgación Científica de la Universidad de Málaga (Contrato Predoctoral A2) y por el proyecto Materiales Nanoestructurados y/o funcionalizados para aplicaciones Químicas (P18-RT4592).

Las estancias predoctorales del doctorando han sido financiadas por el Vicerrectorado de Investigación, Transferencia y Divulgación Científica de la Universidad de Málaga.

Los congresos a los que ha asistido el doctorando han sido financiados por el Vicerrectorado de Investigación, Transferencia y Divulgación Científica de la Universidad de Málaga y por el Ministerio Español de Ciencia e Innovación/FEDER (PID2022-138559NB-I00).

El doctorando agradece al Centro de Supercomputación y Bioinnovación (SCBI) de la Universidad de Málaga los recursos computacionales ofrecidos por el superordenador Picasso, y en especial al Dr. Rafael Larrosa por el soporte técnico ofrecido.

El doctorando agradece al CNR-ICCOM, en especial al Dr. Giacomo Prampolini, y al Centro de Computación Científica (CCC) de la Universidad Autónoma de Madrid, el acceso a recursos computacionales.

Ex falso quodlibet.

Summary

Vibrational Raman spectroscopy is a widely used technique for characterization of chemical systems and materials due to its outstanding capabilities to provide valuable information about the molecular structure of the system under study. The Raman effect, in which Raman spectroscopy relies on, is based on the inelastic scattering of light upon interacting with matter, usually involving vibrational energy levels which can receive (Stokes) or transfer (anti-Stokes) energy to the photon. However, given the intrinsically low probability for the Raman effect to occur, Raman spectroscopy is usually hampered by weak signals hard to discern from the very strong elastic Rayleigh scattering, which in many cases limiting its applicability to situations where large concentrations are available.

Fifty years ago, Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) was discovered, a variant of Raman spectroscopy in which molecules close to a nanostructured metallic surface provide amplified Raman signals, in the order of 10^4 - 10^6 times with respect to conventional Raman spectroscopy. As a result, it established a promising characterization technique able to overcome the low detection limits of Normal Raman spectroscopy while retaining its characterization capabilities. Additionally, only the molecules in the proximity of the metal surface are amplified, and therefore, SERS is able to provide crucial information about interface processes and about the surface metal-molecule complex, which is relevant regarding fields such as surface science, catalysis and electrochemistry. Notably, conventional characterization techniques are not able to provide information about the surface complexes unless extreme conditions of temperature and pressure are used, highlighting the value of SERS. However, a direct comparison between Normal Raman and SERS spectra is not generally straightforward, given that selection rules are not the same in both cases, being SERS amplification the result of the contributions of several mechanisms that can operate simultaneously. Consequently, this generally results in SERS spectra with different relative intensities with respect to the Normal Raman.

As a general consensus, it is considered that four different enhancement mechanisms play a role in SERS, as a result of enhancing either the polarizability of the vibrational normal mode under consideration or the electric field influencing the molecule under study. These mechanisms can be categorized as non-resonant, meaning that the energy of the incident radiation does not match with any stationary state of system, or resonant, if there is a match with excited states of the system. The smallest in terms of amplification is the non-resonant chemical mechanism which arises from the changes in the polarizability due to the interaction of the molecule with the surface (CHEM mechanism), with an enhancement factor of 10^1 - 10^2 . Then, there are three resonant mechanisms



depending on the nature of the excited state in resonance with the incident photon. The most general and important in most common SERS experiments is the plasmonic or electromagnetic (EM) mechanism, which issues from bright states of the metallic surface. The enhancement factor depends on the nature of the metal, but for the most widely used (Ag, Au) it achieves values between 10^4 and 10^8 , representing a huge gain with respect to Normal Raman experiments. Analogously, another enhancement mechanism originates from bright states of the adsorbed molecule (RR mechanism), exhibiting factors of 10^3 - 10^6 . It is worth noticing that this mechanism can operate also without the metal substrate, but the intensity gain is usually overshadowed by fluorescence and it is not always possible to obtain a clear Raman spectrum. Notably, fluorescence is quenched in SERS, also overcoming this issue. This RR spectrum can differ from the Normal Raman, since the properties of the state in resonance are also manifested in the spectrum. Finally, the incident wavelength can be tuned with charge-transfer states between the molecule and the metal (CT mechanism). The enhancement factors are estimated experimentally between 10^1 and 10^4 ; however, the quantification of the CT mechanism contribution is very challenging because CT states are dark and must take intensity from other close bright states of the system, and therefore, the CT mechanism cannot operate alone but always accompanied of either the EM or RR mechanism, being very challenging to isolate its contribution. In addition, the CT mechanism largely depends on experimental conditions, which turns the analysis of SERS spectra into an even more complex issue.

The most practical way to manipulate the energy position of the CT state energy to tune or detune it with the incident wavelength is by using the metal surface as an electrode with a roughened surface and applying an electrode potential V_{el} , resulting in Electrochemical SERS (EC-SERS). With this approach, it is possible to modify the weight of the contribution due to the CT mechanism, modifying the relative and absolute intensities in SERS spectra. In general, the CT mechanism enhances the intensity of specific vibrational bands, similarly to RR mechanism and contrary to the general EM enhancement. Therefore, in molecules with no bright state of the molecule in the range of the incident radiation, any selective enhancement of bands in terms of relative intensities must be due to the presence of resonances with CT states, providing a way to estimate its participation. In addition, changes in the position of the Raman bands with V_{el} are also observed, which is known as the vibrational Stark effect. However, a full understanding of the CT mechanism and an appropriated estimation of the enhancement factors associated to it requires for further methodological advances. First, V_{el} is a macroscopic property, but simulating its effect in electronic structure methods, which is crucial to properly reproducing the resonance with electronic excited states, is challenging because the size of the system is limited in comparison with true nanoparticles or a massive electrode. Secondly, it is clear that the interaction of the CT states with other bright states of the system must involve some kind of electronic and vibronic coupling whose effect cannot be tackled with conventional electronic structure methods which rely on the Born-Oppenheimer approximation. Finally, as an additional complexity, the surface complex is affected by V_{el} , which may induce changes in its structure, modify its orientation with respect to the surface or even cause desorption. All these effects must be considered when simulating EC-SERS spectra, and theoretical models must be supported by comparison

with experimental data.

The present Thesis faces the challenges posed above by developing new methodological approaches for V_{el} and proposing an alternative procedure based in a nonadiabatic approach to study the CT mechanism contribution by combining novel diabaticization schemes with nuclear wavepacket quantum dynamics propagations. The new methodologies are validated by comparison with available experimental results and the literature. In particular, these methods aim to reproduce simultaneously all the three properties depending on V_{el} , namely, vibrational Stark effect and the changes in relative and absolute intensities, being the latter connected to the enhancement factors. Additionally, this Thesis includes a study which extends the capabilities of SERS to provide information about the surface complex to the CH tension region, which seldom is analyzed in detail, and proposes that the changes there observed are compatible with a reorientation of the adsorbate to form a new, more stable complex in those particular conditions generated by V_{el} .

This Thesis is organized as follows. Chapter I provides a more detailed and comprehensive description on SERS enhancement mechanisms, relevant variables for EC-SERS and previous work on computational SERS, along with structure, objectives and the publications that support the results of this Thesis.

In Chapter II, the methodology followed in this Thesis is presented. Besides the Placzek expression to compute Normal Raman spectra, a general theory for Resonance Raman processes is described in detail from a perturbative point of view, where an expression for the transition polarizability tensor is derived. This expression can be applied to an adiabatic framework by introducing a linear dependence of electronic states with respect to normal coordinates, from which Albrecht terms A, B, C and D originate, accounting all terms other than A for vibronic couplings. Also, potential energy surface models to compute adiabatic spectra are detailed, along with the method to compute Franck-Condon integrals implemented in the programs used to compute adiabatic Resonance Raman spectra utilized in this Thesis. An alternative approach based on the Weighted Gradient Approximation used to compute preresonance spectra is also included. Next, a non-adiabatic approach is described as well, in which an expression for the transition polarizability tensor is derived, the Linear Vibronic Coupling Hamiltonian is defined, and diabatic states are built on the basis of adiabatic DFT basis. A connection between adiabatic and non-adiabatic approaches is also summarized. Besides the theoretical framework, a section describing the molecular models for both the metal cluster and electrode potential is presented, along with another section specifying the computational methodology for electronic structure methods, such as basis sets and functionals, fragment diabaticization to obtain the Linear Vibronic Coupling Hamiltonian, adiabatic spectra, and a brief contextualization on the quantum dynamics simulations with the Multi-Configurational Time Dependent Hartree method required to compute non-adiabatic spectra.

The results and their corresponding discussions are summarized in Chapters III, IV and V in view of the methodology and objectives followed for each of them, giving rise to different approaches and conclusions. These Chapters are based on the publications supporting the Thesis.

Chapter III focuses on the CH stretching region of Pyridine EC-SERS. Despite being the molecule with which SERS was discovered, a coherent in-

VIII

terpretation of the changes here observed was lacking so far. In this region, experimental data show that at positive potentials there is a single band at $\sim 3070\text{ cm}^{-1}$ with similar intensity to the previously investigated bands in the region of 1000 cm^{-1} is replaced by a new pair of bands at ~ 2970 and $\sim 3020\text{ cm}^{-1}$. To look into this phenomenon, EC-SERS calculations were performed on systems with Pyridine attached to linear metal clusters, the model described in Section II.3.1, through the N or *para*-H atom. The problem here studied was faced with two computational approaches. On the one hand, calculated Normal Raman spectra, which can be approximated to what is expected from the EM mechanism, were computed for both of the surface complexes proposed. For N-bonded complexes they predict the presence of a single CH band for positive and neutral potentials, but they are unable to account for the new pair of bands for the most negative values, whereas H-bonded complexes predict their presence satisfactorily. By comparing calculated formation energies for N and H-bonded complexes, results show that H-bonded systems are more stable than N-bonded ones for negative values of V_{el} . Preresonance spectra have been calculated with the Weighted Gradient Approximation, taking both a multistate approach, which includes the first 20 singlet excited states, and a plasmonic approach, that only includes a bright state from the metal cluster. Results for both approaches are identical, predicting one band for N-bonded complexes and two lower frequency bands for H-bonded systems. These results suggest a reorientation of Pyridine at negative potentials, in line with the preferential disposition for the dipole moment of the molecule. Pyridine EC-SERS spectra have been compared to those for Pyrazine, for which this situation cannot occur, since this molecule is centrosymmetric and does not possess a dipole moment to orient with the electric field generated by the surface charges.

Chapter IV proposes a new methodology to reproduce the effect of V_{el} in the calculations by introducing a dual approach. By comparing the calculated and experimental results on Vibrational Stark Effect, a one-to-one correspondence between calculated data and experimental V_{el} is proposed, aiming to analyze the relative intensities and enhancement factors for the several mechanisms present at EC-SERS. Two molecules were selected to test the model: Pyridine and 9,10-Bis((*E*)-2-(pyridin-4-yl)vinyl)anthracene (BP4VA). These two molecules, although chemically related due to being attached to the surface by pyridinyl groups, show drastically different behaviors with respect to electrode potential in EC-SERS, since Pyridine spectra is highly dependent on the applied bias, whereas BP4VA is barely affected.

The computational model used consists on tetrahedral silver clusters S,V- $[\text{Ag}_n\text{A}]^q \pm |E|$, to which the molecules ($\text{A} = \text{Py}, \text{BP4VA}$) are attached through center of a face (S) or a vertex (V). This model simulates the surface excess charge generated by V_{el} by a combination of explicit charges ($q = 1, 0, -1$) representing the charge of the adsorption site, being $n = 19$ for $q = 1, -1$ and $n=20$ for $q = 0$, and an external electric field (E) implicitly representing the long range effect of other charges nearby the adsorption site, whose physical meaning of the direction of the \vec{E} is related to the sign of the charges and its module connected to the number of charges. The combined effect of these parameters induces changes on the charge of the molecule (q_A), which is the microscopic analog of V_{el} selected to be used in this Chapter. Regarding vibrational wavenumbers, S-complexes yield correct dependencies with respect to q_A for the majority of the modes investigated for Pyridine, being charged clus-

ters with small values of \vec{E} in better agreement for highly positive or negative potentials than neutral systems with large \vec{E} , suggesting that surface charges on the adsorption site are likely present in the observed EC-SERS spectra for most of the V_{el} range. For BP4VA, the low impact of Vibrational Stark Effect on EC-SERS spectra of BP4VA was nicely reproduced for most of the modes which can be confidently assigned. These results made it possible to extract valuable electrochemical information not easily obtained by experimental methods such as the potential of zero charge (V_{PZC}) estimated as ~ -0.6 V in these particular experimental conditions.

Regarding spectra, calculated enhancement factors for the CHEM contribution were calculated by comparing Normal Raman spectra for isolated Pyridine with spectra for Pyridine attached to metal clusters, being in the range between 1.2 and 2.0, in agreement with the expected ranges reported in the literature. Given the high energy of bright local states for Pyridine, the results for this molecule can only involve EM and CT mechanisms. Resonance Raman spectra including Albrecht A term have been calculated including the bright states of the complex, yielding S-complexes enhancement factors for the EM mechanism of 10^4 - 10^5 , with some particular cases achieving factors as large as 10^7 for states with a mixed character PL+CT, possessing therefore high oscillator strengths and notable displacements along normal modes. However, this mixed character is just the way adiabatic methods such as DFT and TD-DFT reproduce excited state coupling. Spectra including also Albrecht B, C and D terms qualitatively predict additional intensity for a_1 modes, even though absolute intensities are unreliable due to the failure of the perturbative approach given the low difference in energy between electronic states. Theoretical EC-SERS spectra for BP4VA achieve intensity mainly from the RR mechanism for most cases due to the presence of bright states of the molecule, and they are almost insensitive to q_{BP4VA} . Enhancement factors for the RR mechanism are in the order of 10^3 , whereas factors of up to 10^5 are expected for the joint EM and CT contributions.

Chapter V addresses the CT enhancement mechanism in EC-SERS spectra of Pyridine with a non-adiabatic approach. The computational model utilized consists on $[Ag_NTPy] + \vec{E}$ systems, with $N = 6$ (trigonal) and 20 (tetrahedral), with Pyridine and the trigonal cluster coplanar and perpendicular (T=C, P, respectively), and Pyridine attached to the tetrahedral cluster by a vertex (T=V) or center of face (T=S). The external electric field \vec{E} is arranged along the N-Ag bond to simulate V_{el} . The results for this Chapter are centered mainly around $[Ag_6PPy] + \vec{E}$ systems. The fragment-based diabatization adopted in this Chapter allows to readily define relevant excited states for EC-SERS. Therefore, for $[Ag_6PPy] + \vec{E}$ systems, the excited states included to compute EC-SERS spectra are metal-to-molecule CT states, non-bright and bright excitations of the metal cluster. For the other three types of systems only charge-transfer states and bright excitations of the metal cluster were defined. Next, with these diabatic states and a fragment diabatization procedure, a Linear Vibronic Coupling Hamiltonian was constructed, which takes into account the vibronic coupling among excited states up to the first order term with respect to normal coordinates. Results show that, whereas vertical energies for metal excitations do not change with respect to the external electric field, vertical energies for CT states depend linearly on \vec{E} . Wavepacket propagations were performed photoexciting

to the bright states, from which the Transition Polarizability tensor can be computed and, consequently, Resonance Raman spectra. The results predict a dependence of the total population transferred and how steadily it flows from plasmonic to CT states on the energy difference between CT and states of the metal cluster, with excitation profiles rising in intensity as charge-transfer states get more populated. Results show that the main Pyridine EC-SERS a_1 modes are the most prominent in CT-SERS, correlating satisfactorily the spectra corresponding to the CT spectra recorded in nickel electrode on which the EM amplification is smaller and the incident radiation energy was intentionally selected to avoid the plasmonic contribution and therefore, isolating the CT contribution as much as possible. Calculated spectra attain higher absolute intensities as the \vec{E} tune CT state energies. Results are similar for other systems, and notably, for tetrahedral clusters, non-totally symmetric modes are also activated due to the loss of symmetry and the presence of linear couplings between different CT states through these modes.

Finally, Chapter VI summarizes the main results obtained in this Thesis, highlighting as a general conclusion that theoretical EC-SERS studies can supply with a high amount of relevant information regarding both SERS enhancement mechanism and metal-molecule interface processes. Other relevant achievements of this Thesis are the new proposed method for V_{el} presented in Chapter IV, which was extraordinarily successful on reproducing all the main properties of EC-SERS of two molecules with very different behavior with V_{el} , and the nonadiabatic approach described in Chapter V which provided a better understanding for the intensity borrowing mechanism responsible for the CT enhancement mechanism in SERS, which is connected to electronic and vibronic coupling. The appropriated quantification of the CT enhancement factors has been an elusive feat in SERS and EC-SERS for decades and the results presented in this Thesis, thanks to new methodological developments, provide valuable insight into this topic.

Índice general

Agradecimientos	I
Financiación y recursos	III
Summary	V
Índice general	1
I Introducción	5
I.1. Fenómeno SERS y mecanismos de intensificación	5
I.2. Estudio teórico y computacional en EC-SERS	8
I.3. Estructura de la Tesis	9
I.4. Objetivos de la Tesis	9
I.5. Publicaciones	10
Bibliografía	11
II Metodología	15
II.1. Teoría general de Resonancia Raman	15
II.1.1. Aproximación adiabática para el cálculo de intensidades en Resonancia Raman	17
II.1.2. Aproximación no-adiabática y esquema de diabatización	25
II.1.3. Cálculo de intensidades en Resonancia Raman en base diabática	30
II.1.4. Conexión entre marcos no-adiabáticos y adiabáticos . .	32
II.2. Cálculo de espectros Raman Normal	33
II.3. Modelos moleculares	34
II.3.1. Clústeres lineales cargados	34
II.3.2. Clústeres triangulares con campo eléctrico	35
II.3.3. Clústeres tetraédricos	35
II.4. Metodología computacional	36
II.4.1. Cálculos de densidad electrónica	36
II.4.2. Diabatización por fragmentos	37
II.4.3. Espectros vibrónicos independientes del tiempo	37
II.4.4. Dinámicas cuánticas	38
Bibliografía	39
III Resultados I	43



III.1. Procedimiento	43
III.2. Discusión de los Espectros EC-SERS experimentales de Piridina	44
III.3. Espectros Raman Normal calculados de Piridina unida por N	46
III.4. Energías de adsorción calculadas	47
III.5. Espectros Raman Normal calculados de Piridina unida por H	49
III.6. Espectros de Resonancia Raman calculados	50
III.7. Espectros EC-SERS experimentales de Piracina	51
III.8. Estructura electrónica dual de sistemas metal-molécula	52
III.9. Conclusiones	53
III.A. Anexo I	55
Bibliografía	57
IV Resultados II	59
IV.1. Procedimiento	59
IV.2. Análogo microscópico de V_{el}	62
IV.3. Resultados para Piridina	62
IV.3.1. Dependencia de los números de onda vibracionales con respecto a V_{el}	63
IV.3.2. Espectros y Factores de Intensificación	66
IV.4. Resultados para BP4VA	70
IV.4.1. Bandas seleccionadas y Efecto Stark Vibracional	70
IV.4.2. Espectros y Factores de Intensificación	73
IV.5. Conclusiones	73
IV.A. Anexo II	76
IV.A.1. Detalles computacionales adicionales	76
IV.A.2. Resultados adicionales para Piridina	84
IV.A.3. Resultados adicionales para BP4VA	120
Bibliografía	131
V Resultados III	133
V.1. Procedimiento	134
V.1.1. Definición de estados diabáticos	135
V.1.2. Selección de modos normales	136
V.2. Resultados	136
V.2.1. Parámetros LVC	137
V.2.2. Dinámicas de población de estados diabáticos y perfiles de excitación Raman	139
V.2.3. Espectros EC-SERS	141
V.3. Conclusiones	146
V.A. Anexo III	148
V.A.1. Observaciones computacionales adicionales	148
V.A.2. Árboles ML-MCTDH	149
V.A.3. Modos normales de Piridina	159
V.A.4. Estados excitados TD-DFT	160
V.A.5. Estados diabáticos LVC	162
V.A.6. Orbitales naturales de transición	165
V.A.7. Dependencia del Hamiltoniano LVC con respecto al campo eléctrico	172

<i>ÍNDICE GENERAL</i>	3
V.A.8. Dinámicas de población	176
V.A.9. Espectros y perfiles de excitación adicionales	189
Bibliografía	217
VI Conclusions	219
VI.1. Conclusions	219
VI.2. Conclusiones	222
Apéndice: Publicaciones	225



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo I

Introducción

*Longtemps, je me suis couché de bonne
heure.*

À la Recherche du Temps Perdu, Marcel
Proust.

I.1. Fenómeno SERS y mecanismos de intensificación

Desde su descubrimiento hace cincuenta años,¹ la técnica SERS (siglas de *Surface-enhanced Raman Spectroscopy*, Espectroscopía Raman amplificada en superficie) ha demostrado ser un poderoso método de análisis² debido a la enorme amplificación de la señal Raman de moléculas que se encuentran próximas a superficies nanoestructuradas de naturaleza metálica, inorgánica o incluso orgánica.³⁻⁵ Así, el fenómeno SERS cuenta con la capacidad de caracterización propia de la espectroscopía Raman vibracional, combinada con límites de detección mucho más bajos al superar la naturaleza intrínseca débil del fenómeno Raman, siendo posible en los casos más favorables la detección de una única molécula.⁶ Esto lo convierte en una técnica idónea para estudiar en profundidad procesos en interfases, dado que las señales observadas provienen casi exclusivamente de moléculas en contacto con la superficie que amplifica la señal.

Existe un consenso general sobre la naturaleza de los distintos factores de intensificación (*Enhancement Factor*, EF) en SERS,⁷⁻⁹ diferenciados en base a su origen y orden de magnitud de su factor de intensificación. El más débil y complejo de detectar experimentalmente,^{10,11} el mecanismo químico no resonante (CHEM), es debido a la interacción de la molécula con la superficie en el estado fundamental electrónico, y se origina en los cambios de la polarizabilidad de la molécula al adsorberse. Cuenta con EF entre 10 y 100. Se han propuesto diferentes explicaciones para especificar el origen de este tipo de amplificación, habiéndose estudiado a nivel teórico acoplamiento y desplazamientos de frecuencia de modos vibracionales de la molécula debidos a la formación del complejo y efectos de disolvente,^{12,13} geometría del adsorbato,¹⁴ y la influencia de coadsorbatos,¹⁵ entre otros.

En general, la intensificación en SERS es debida mayoritariamente a los mecanismos resonantes (Figura I.1), donde la energía de la radiación incidente coincide con la de estados específicos del sistema. Estos mecanismos se cate-



gorizan en función de la naturaleza del estado en resonancia. El mecanismo electromagnético (EM, Figura I.1a) es independiente del adsorbato, y se debe a resonancias con plasmones superficiales de la nanopartícula, es decir, con estados excitados propios del metal que se caracterizan por ser muy brillantes. Los plasmones superficiales dan lugar a un elevado campo electromagnético en las proximidades de la superficie, que es mayor en regiones con altas curvaturas locales, particularmente en uniones entre nanopartículas, dando lugar a posiciones de adsorción donde la intensificación a través del mecanismo EM es especialmente favorable, llamados *hot spots*.¹⁶ Se han llevado a cabo multitud de estudios sobre este mecanismo utilizando métodos de electrodinámica clásica,¹⁷⁻²⁰ estimándose su factor de intensificación entre 10^4 - 10^8 , siendo particularmente relevante el metal utilizado como adsorbente.⁹ Alternativamente, otros trabajos se ha dedicado al estudio de este mecanismo a través de teoría de estructura electrónica, la cual obliga a utilizar modelos para el metal con un número muy reducido de átomos en comparación con una nanopartícula real, y obteniéndose resultados cualitativamente similares a los proporcionados por métodos clásicos.²¹ Por tanto, en la actualidad el origen del mecanismo de amplificación EM es bien conocido. Además, se sabe que este mecanismo es de carácter general y afecta por igual a todas las bandas vibracionales, de modo que en muchos casos se puede aproximar el espectro SERS al espectro Raman normal del complejo superficial, lo cual es de gran utilidad en combinación con métodos de estructura electrónica y complejos metal-adsorbato de relativa simplicidad.

De forma análoga al mecanismo PL, existe el mecanismo de Resonancia Raman (RR, Figura I.1c), en el cual la intensificación de la señal Raman se debe a la resonancia con estados brillantes de la molécula. Los EF de este mecanismo oscilan entre 10^3 y 10^6 y la superficie puede influir en, entre otras propiedades, la velocidad de relajación de los estados excitados al proporcionar nuevas vías de desactivación a través del sustrato^{22,23} y el momento dipolar de transición, diferenciando la espectroscopía de Resonancia Raman amplificada por superficie (SERRS) de la espectroscopía de Resonancia Raman (RRS) convencional. Dado que las moléculas que dan lugar a altas intensidades RRS son usualmente potentes fluóforos, sus espectros RRS suelen estar eclipsados por el espectro de fluorescencia;²⁴⁻²⁶ no obstante, dado que en SERRS el metal amplifica la intensidad Raman y atenúa la fluorescencia (fenómeno de *quenching*), la combinación de ambos mecanismos PL y RR da lugar a enormes amplificaciones de la señal Raman y la consecuente reducción de los límites de detección.⁹

Otro mecanismo de intensificación relevante se da cuando el estado en resonancia con la radiación incidente tiene carácter de transferencia de carga (CT), es decir, el estado en resonancia involucra una transferencia electrónica entre metal y adsorbato al estar los orbitales de partida y llegada localizados en entidades distintas. A diferencia de otros, el mecanismo CT solo puede darse en casos en que la molécula esté directamente adsorbido en la superficie. Sus EF se estiman entre 10^1 y 10^4 , no obstante, su contribución es difícil de cuantificar dado que opera simultáneamente con otros mecanismos, generalmente el EM, por lo que no es siempre posible discernir cuánto contribuye cada uno dada la dificultad para cuantificarlo experimental^{27,28} y teóricamente.^{29,30} Esta complicación tiene su origen en la naturaleza intrínsecamente oscura de los estados CT, los cuales no pueden ser excitados directamente y deben tomar la intensidad de otros estados brillantes que se encuentren en su proximidad

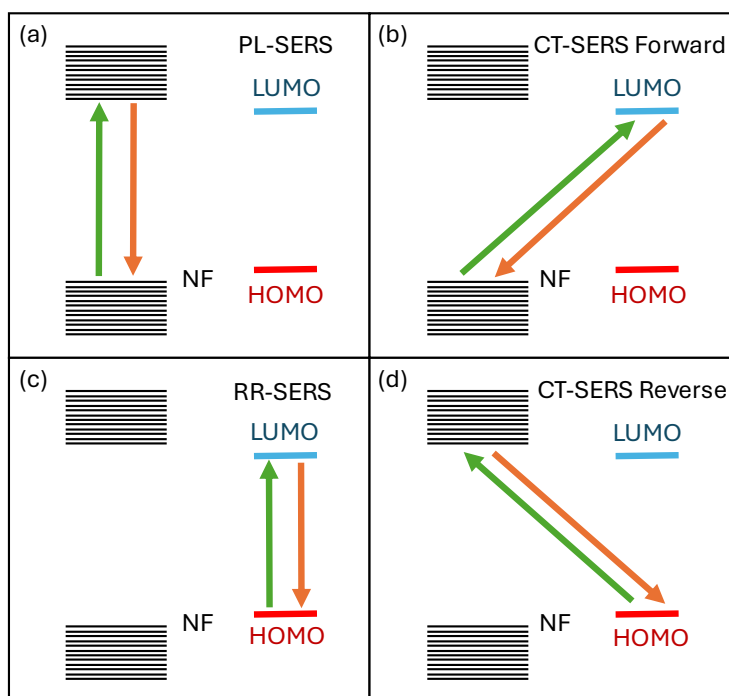


Figura I.1: Esquema ilustrando los mecanismos resonantes en SERS y EC-SERS, donde se muestra el nivel de Fermi (NF) del metal y los orbitales fronteras de la molécula adsorbida: (a) Mecanismo PL-SERS, (b) Mecanismo CT-SERS Forward, (c) Mecanismo RR-SERS, y (d) Mecanismo CT-SERS Reverse.

mediante acoplamiento vibrónico. Además, las energías de excitación de los estados CT varían sustancialmente y de forma muy sensible con las condiciones experimentales.³¹⁻³³

La presencia de un sustrato metálico permite su utilización como electrodo, donde las cargas superficiales permiten alterar las propiedades de la interacción entre adsorbato y sustrato. Esto da lugar a la técnica de SERS electroquímico (EC-SERS, *Electrochemical SERS*), donde el sustrato es un electrodo nanoestructurado.³⁴ La nueva variable electroquímica, el potencial de electrodo V_{el} , añade un nuevo grado de control en el sistema al proporcionar un control directo en las propiedades de la interfase y que se manifiestan en los espectros EC-SERS.

Las principales propiedades en el EC-SERS que dependen de V_{el} son tres: *i*) intensidades absolutas, *ii*) intensidades relativas y *iii*) desplazamiento en las frecuencias de los modos normales vibracionales, también conocido como *efecto Stark vibracional*³⁵. El origen de estos efectos puede deberse a fenómenos diversos, como por ejemplo cambios en la interacción entre adsorbato y superficie al modificarse el número de moléculas adsorbidas o su orientación,³⁶ o a cambios en los mecanismos de intensificación, notablemente a la participa-

ción del mecanismo CT. Las energías de los estados de transferencia de carga son especialmente sensibles al exceso superficial de carga y a su signo, que son directamente manipulados a través de V_{el} . El resto de mecanismos pueden verse igualmente afectados, en tanto que el nivel de Fermi del metal y la constante dieléctrica de la doble capa eléctrica en la interfase varían con V_{el} . Así, la técnica EC-SERS, objeto de estudio de esta Tesis, puede proporcionar información muy importante sobre los mecanismos de intensificación en SERS, proporcionando a su vez datos sobre fenómenos de interfase de gran relevancia y difícilmente accesibles mediante otras técnicas experimentales o teóricas, como la estructura electrónica del complejo superficial e interacciones intermoleculares de sistemas supramoleculares, cruciales en el estudio de campos como la reactividad electroquímica, la adsorción de especies inorgánicas, orgánicas y biomoléculas en superficies, catálisis enzimática o electrónica molecular.³⁷⁻⁴⁰

I.2. Estudio teórico y computacional en EC-SERS

Dada la complejidad del fenómeno SERS y, por extensión, EC-SERS, resulta imperativo el desarrollo de metodologías teóricas y computacionales aptas para racionalizar resultados experimentales. Desde el descubrimiento del fenómeno,¹ se han llevado a cabo importantes avances a nivel teórico; entre otros, la derivación de reglas de selección SERS a raíz de la incorporación del acoplamiento vibrónico de Herzberg-Teller en la expresión de Albrecht para la polarizabilidad de transición^{41,42} y los avances metodológicos encabezados por el grupo de Jensen.^{8,22,43-46}

Sin embargo, no existe una estrategia computacional sistemática a nivel atómico para la modelización de sistemas SERS y especialmente EC-SERS, siendo de particular relevancia tratar apropiadamente el proceso de excitación electrónica con los estados resonantes. A nivel DFT y TD-DFT, se requiere de modelizar la superficie con un número reducido de átomos, pudiéndose proponer diferentes tamaños, formas y disposiciones metal-adsorbato. Esta problemática es extendida a EC-SERS, donde además se requiere modelizar el efecto macroscópico de V_{el} a nivel microscópico, habiéndose propuesto modelos basados en metales cargados,⁴⁷ campos eléctricos externos,⁴⁸ métodos semiempíricos,⁴⁹ cargas parciales en adsorbatos⁵⁰ y basados en electrolitos,⁵¹ coincidiendo todos ellos en la modulación de la estructura electrónica del metal, de forma que la inyección de carga del adsorbato se impide o favorece a lo largo de una serie de cálculos donde se modifica el parámetro designado para reproducir V_{el} . Los estudios teóricos en EC-SERS suelen centrarse en estudiar la participación y relevancia del mecanismo CT para reproducir los cambios en las intensidades relativas conforme V_{el} varía, en tanto que esta variable puede modular de manera muy eficiente la energía de los estados de transferencia de carga.

Como se ha discutido anteriormente, de especial relevancia es la interacción y acoplamiento vibrónico de los estados CT con los estados brillantes del sistema, tanto plasmónicos como de la molécula. Para un apropiado tratamiento de esta interacción es necesario recurrir a metodologías que vayan más allá de la aproximación adiabática de Born-Oppenheimer (citar) y que permitan introducir este efecto en el modelo teórico. A pesar de que se han utilizado aproximaciones perturbativas basadas en acoplamiento Herzberg-Teller, su

aplicación sistemática para cuantificar los EF en EC-SERS no ha sido explorada hasta el momento. Además, tampoco se ha afrontado el problema de SERS y EC-SERS desde una perspectiva puramente diabática y capaz de introducir apropiadamente casos de acoplamiento fuerte entre estados, donde la aproximación perturbativa es de esperar que falle y caso de máxima relevancia para obtener las mayores amplificaciones posibles en EC-SERS. Estos problemas son afrontados en la presente Tesis doctoral y motivan la investigación realizada.

I.3. Estructura de la Tesis

Esta Tesis presenta una serie de estudios computacionales para EC-SERS, en los cuales se presentan diferentes contextos teóricos.

En el Capítulo II, se presenta la metodología computacional y teórica utilizada, detallándose las aproximaciones adiabáticas y diabáticas que respaldan los resultados presentados, los cuales se han dividido en tres Capítulos, correspondientes a las tres publicaciones que avalan esta Tesis.

En el Capítulo III, se presenta un estudio teórico a nivel adiabático sobre los cambios observados en la región de tensión de CH en los espectros EC-SERS de Piridina, una región que no ha recibido mucha atención y a través de la cual no ha sido posible extraer información relevante, aplicando un modelo de metales cargados para V_{el} , y proponiéndose un proceso de reorientación molecular inducida por V_{el} en su rango más negativo, donde el adsorbato está muy débilmente unido a la superficie.

En el Capítulo IV, se propone un modelo computacional sistemático para el estudio de experimentos EC-SERS, en el cual se utiliza un modelo dual para V_{el} que permite un control preciso del parámetro. Este grado de control adicional sobre el modelado de las cargas superficiales ha permitido reproducir simultáneamente las tres propiedades relevantes en EC-SERS para dos moléculas con sensibilidades muy distintas a V_{el} , y se comparan diferentes aproximaciones para el cálculo de espectros de Resonancia Raman a nivel adiabático. Además, se ha podido realizar una estimación semicuantitativa de parámetros electroquímicos relevantes y que son muy difíciles de medir experimentalmente, como el potencial en el punto de carga cero.

En el Capítulo V, se presenta una aproximación no-adiabática basada en esquemas de diabatización por fragmentos para el estudio de espectros EC-SERS de Piridina, y centrado en investigar en detalle el mecanismo CT y la relevancia de su interacción con el estado plasmónico brillante.

En el Capítulo VI, se presentan en conjunto las conclusiones más relevantes de esta Tesis.

I.4. Objetivos de la Tesis

Esta Tesis tiene como objetivo general la mejora de la modelización computacional de sistemas SERS y EC-SERS. Para ello, se profundiza en el estudio de fenómenos en superficie, y en el desarrollo de métodos computacionales para el estudio sistemático de espectros EC-SERS, utilizándose una variedad de aproximaciones y modelos computacionales y teóricos, y examinándose las posibilidades que prestan para la comprensión de resultados experimentales.

Estos objetivos generales se desarrollan mediante los siguientes objetivos particulares:

- Estudio de fenómenos de reorientación molecular en la región más negativa de V_{el} , donde el complejo superficial está débilmente adsorbido.
- Extensión de la interpretación de los cambios observados con V_{el} a la región de tensiones de CH, que rara vez se utiliza para extraer información, incrementando las posibilidades de las técnicas SERS y EC-SERS.
- Desarrollo de una metodología computacional para describir el efecto de V_{el} mediante cálculos de estructura electrónica capaz de reproducir simultáneamente las principales propiedades en EC-SERS dependientes de V_{el} .
- Estimación de los factores de amplificación para cada mecanismo de amplificación.
- Desarrollo de una aproximación computacional que incluya efectos no-adiabáticos en EC-SERS, con especial atención a acoplamientos vibrónicos y electrónicos entre estados de tipo plasmón y estados CT.
- Comparación entre metodologías basadas en información proporcionada por cálculos de estructura electrónica a niveles adiabático y diabático para la estimación de factores de amplificación e intensidades relativas.

I.5. Publicaciones

Esta Tesis doctoral está avalada por los siguientes artículos, cuyas primeras páginas se han incluido en el Apéndice en su formato de publicación:

1. Remembering the Old Propensity Rules of the Electromagnetic Enhancement Mechanism of SERS: Reorientation of Pyridine on a Silver Electrode Induced by the Applied Potential
Samuel Valdivia,[†] Francisco García-González,[†] Daniel Aranda, Francisco J. Ávila Ferrer, Isabel López-Tocón, Juan Soto y Juan Carlos Otero*
J. Chem. Phys. C **2024**, *128*, 12566-12574
2. Computational Model for Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering: Key Role of the Surface Charges and Synergy between Electromagnetic and Charge-Transfer Enhancement Mechanisms
Daniel Aranda,* Francisco García-González, Francisco José Ávila Ferrer, Isabel López-Tocón, Juan Soto y Juan Carlos Otero*
J. Chem. Theory Comput. **2022**, *18*, 6802-6815
3. Linear Vibronic Coupling Approach for Surface-Enhanced Raman Scattering: Quantifying the Charge-Transfer Enhancement Mechanism
Francisco García-González, Juan Carlos Otero, Francisco J. Ávila Ferrer, Fabrizio Santoro* y Daniel Aranda*
J. Chem. Theory Comput. **2024**, *20*, 3850-3863

Bibliografía

- (1) Fleischmann, M.; Hendra, P. J. y McQuillan, A. J. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *26*, 163-166.
- (2) Aroca, R., *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*; John Wiley & Sons Ltd: Chichester: 2006.
- (3) Lombardi, J. R. y Birke, R. L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 734-742.
- (4) Lombardi, J. R. *Faraday Discuss.* **2017**, *205*, 105-120.
- (5) Lombardi, J. R. *Chem. Phys. Lett.* **2020**, *751*, 137553.
- (6) Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R. y Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667-1670.
- (7) Le Ru, E. C.; Blackie, E.; Meyer, M. y Etchegoin, P. G. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13794-13803.
- (8) Valley, N.; Greeneltch, N.; Van Duyne, R. P. y Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2599-2604.
- (9) Morton, S. M.; Silverstein, D. W. y Jensen, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3962-3994.
- (10) Kim, N.-J.; Lin, M.; Hu, Z. y Li, H. *Chem. Commun.* **2009**, 6246-6248.
- (11) Maitani, M. M.; Ohlberg, D. A. A.; Li, Z.; Allara, D. L.; Stewart, D. R. y Williams, R. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6310-6311.
- (12) Wu, D.-Y.; Ren, B.; Jiang, Y.-X.; Xu, X. y Tian, Z.-Q. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 9042-9052.
- (13) Wu, D.; Hayashi, M.; Lin, S. y Tian, Z. *Spectrochim. Acta A* **2004**, *60*, 137-146.
- (14) Vivoni, A.; Birke, R. L.; Foucault, R. y Lombardi, J. R. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5547-5557.
- (15) Muniz-Miranda, M.; Cardini, G. y Schettino, V. *Theor. Chem. Acc.* **2004**, *111*, 264-269.
- (16) Hao, E. y Schatz, G. C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 357-366.
- (17) Yang, W.-H.; Schatz, G. C. y Van Duyne, R. P. *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 869-875.
- (18) Draine, B. T. y Flatau, P. J. *J. Opt. Soc. Am. A* **1994**, *11*, 1491-1499.
- (19) Bian, R. X.; Dunn, R. C.; Xie, X. S. y Leung, P. T. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 4772-4775.



- (20) Rycenga, M.; Kim, M. H.; Camargo, P. H. C.; Cobley, C.; Li, Z.-Y. y Xia, Y. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3932-3939.
- (21) Jensen, L.; Aikens, C. M. y Schatz, G. C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1061-1073.
- (22) Jensen, L.; Zhao, L.; Autschbach, J. y Schatz, G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174110.
- (23) Jensen, L.; Autschbach, J. y Schatz, G. C. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 224115.
- (24) Weitz, D. A.; Garoff, S.; Gersten, J. I. y Nitzan, A. *J. Chem. Phys.* **1983**, *78*, 5324-5338.
- (25) Pettinger, B. y Gerolymatou, A. *Surf. Sci.* **1985**, *156*, 859-866.
- (26) Pettinger, B.; Krischer, K. y Ertl, G. *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *151*, 151-155.
- (27) Liang, E. J. y Kiefer, W. *J. Raman Spectrosc.* **1996**, *27*, 879-885.
- (28) Nikoobakht, B.; Wang, J. y El-Sayed, M. A. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *366*, 17-23.
- (29) Zhao, L.; Jensen, L. y Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2911-2919.
- (30) Arenas, J. F.; Soto, J.; Pelaez, D.; Fernandez, D. J. y Otero, J. C. *Int. J. Quantum Chem.* **2005**, *104*, 681-694.
- (31) Selvakannan, P.; Ramanathan, R.; Plowman, B. J.; Sabri, Y. M.; Daima, H. K.; O'Mullane, A. P.; Bansal, V. y Bhargava, S. K. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 12920-12929.
- (32) Arenas, J. F.; López Tocón, I.; Otero, J. C. y Marcos, J. I. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9254-9261.
- (33) Perry, D. A.; Cordova, J. S.; Schiefer, E. M.; Chen, T.-Y.; Razer, T. M. y Biris, A. S. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4584-4593.
- (34) Brosseau, C. L.; Colina, A.; Perales-Rondon, J. V.; Wilson, A. J.; Joshi, P. B.; Ren, B. y Wang, X. *Nat. Rev. Methods Primers* **2023**, *3*, 79.
- (35) Lambert, D. K. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 623-630.
- (36) Tian, Z.-Q.; Ren, B. y Wu, D.-Y. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 9463-9483.
- (37) Gao, P.; Gosztola, D. y Weaver, M. J. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 7122-7130.
- (38) Fried, S. D. y Boxer, S. G. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 998-1006.
- (39) Fried, S. D. y Boxer, S. G. *Annu. Rev. Biochem.* **2017**, *86*, 387-415.
- (40) Wu, D.-Y.; Li, J.-F.; Ren, B. y Tian, Z.-Q. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1025-1041.
- (41) Albrecht, A. C. *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1476-1484.
- (42) Lombardi, J. R. y Birke, R. L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5605-5617.
- (43) Valley, N.; Jensen, L.; Autschbach, J. y Schatz, G. C. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 054103.
- (44) Harshan, A. K.; Bronson Jr, M. J. y Jensen, L. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**.

- (45) Payton, J. L.; Morton, S. M.; Moore, J. E. y Jensen, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 214103.
- (46) Becca, J. C.; Chen, X. y Jensen, L. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 224705.
- (47) Avila, F.; Ruano, C.; Lopez-Tocon, I.; Arenas, J. F.; Soto, J. y Otero, J. C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4213-4215.
- (48) Mohammadpour, M.; Khodabandeh, M. H.; Visscher, L. y Jamshidi, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 7833-7843.
- (49) Giesecking, R. L.; Ratner, M. A. y Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122*, 6809-6818.
- (50) Li, Y.; Doak, P.; Kronik, L.; Neaton, J. B. y Natelson, D. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **2014**, *111*, 1282-1287.
- (51) Ding, S.-Y.; Liu, B.-J.; Jiang, Q.-N.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Xu, X. y Tian, Z.-Q. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 4962-4964.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Capítulo II

Metodología

*The sciences do not try to explain, they
hardly even try to interpret, they mainly
make models.*

John von Neumann.

La Metodología de esta Tesis se ha dividido en tres partes. En primer lugar, se desarrolla en detalle el marco teórico de estimación de intensidades en Resonancia Raman donde se obtiene la expresión matemática para el Tensor de Polarizabilidad. A continuación se presenta el fundamento teórico utilizado para su cálculo utilizando métodos adiabáticos y diabáticos, de acuerdo con los resultados presentados posteriormente. En la segunda parte se describen los modelos moleculares utilizados para introducir en las simulaciones el efecto del potencial de electrodo en sistemas EC-SERS. Finalmente, la última parte se dedica a la descripción práctica de la metodología computacional utilizada.

II.1. Teoría general de Resonancia Raman

Partiendo de una consideración general de la dependencia del momento dipolar eléctrico de transición $(\mathbf{p})^{fi}$ desde un estado vibrónico inicial i a un estado vibrónico final f con respecto al campo eléctrico \mathbf{E} de frecuencia incidente ω_I que lo induce, podemos expresar, sin pérdida de generalidad:^{1,2}

$$(\mathbf{p})^{fi} = \langle \Psi'_f | \hat{\mathbf{p}} | \Psi'_i \rangle = \sum_{n=0}^{\infty} (\mathbf{p}^{(n)})^{fi} = (\mathbf{p}^{(0)})^{fi} + (\mathbf{p}^{(1)})^{fi} + (\mathbf{p}^{(2)})^{fi} + \dots \quad (\text{II.1})$$

Siendo Ψ'_i y Ψ'_f las funciones de onda de los estados inicial y final, respectivamente, y $(\mathbf{p}^{(n)})^{fi}$ el término del momento dipolar eléctrico con dependencia de grado n con respecto a \mathbf{E} :

$$(\mathbf{p}^{(1)})^{fi} = (\boldsymbol{\alpha})^{fi} \cdot \mathbf{E} \quad (\text{II.2})$$

$$(\mathbf{p}^{(2)})^{fi} = \frac{1}{2} (\boldsymbol{\beta})^{fi} : \mathbf{E}\mathbf{E} \quad (\text{II.3})$$

⋮



Donde ambas ecuaciones se han expresado utilizando el producto interno tensorial. Conviene destacar que, en principio, $(\mathbf{p})^{fi}$ se considera dependiente del tiempo dado que \mathbf{E} es dinámico. Para la estimación de intensidades Raman es suficiente considerar el término lineal $(\mathbf{p}^{(1)})^{fi}$, cuyo coeficiente $(\boldsymbol{\alpha})^{fi}$ es el Tensor de Polarizabilidad. Dada la dependencia lineal de $(\mathbf{p}^{(1)})^{fi}$ con respecto a \mathbf{E} (vector tridimensional), podemos expresar la relación en notación matricial como:

$$(\mathbf{p}^{(1)})^{fi} = \boldsymbol{\alpha}^{fi} \vec{\mathbf{E}} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (\text{II.4})$$

Aplicando teoría perturbacional,^{3,4} Ψ'_i y Ψ'_f en II.1 pueden escribirse en función de la perturbación, que en este caso es \mathbf{E} , como:

$$\Psi'_i = \Psi_i^{(0)} + \Psi_i^{(1)} + \dots \quad (\text{II.5})$$

$$\Psi'_f = \Psi_f^{(0)} + \Psi_f^{(1)} + \dots \quad (\text{II.6})$$

Por tanto, comparando términos con el mismo grado en \mathbf{E} , obtenemos para los términos lineales:

$$(\mathbf{p}^{(1)})^{fi} = \langle \Psi_f^{(0)} | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_i^{(1)} \rangle + \langle \Psi_f^{(1)} | \hat{\mathbf{p}} | \Psi_i^{(0)} \rangle \quad (\text{II.7})$$

Este tratamiento perturbativo permite obtener una expresión^{5,6} para las componentes de $\boldsymbol{\alpha}^{fi}$:

$$\alpha_{\rho\sigma}^{fi}(\omega_I) = \frac{1}{\hbar} \sum_{r \neq i, f} \left\{ \frac{\langle f | \hat{p}_\rho | r \rangle \langle r | \hat{p}_\sigma | i \rangle}{\omega_r - \omega_i - \omega_I - i\Gamma_r} + \frac{\langle f | \hat{p}_\sigma | r \rangle \langle r | \hat{p}_\rho | i \rangle}{\omega_r - \omega_f + \omega_I + i\Gamma_r} \right\} \quad (\text{II.8})$$

Donde f y i son los estados vibrónicos inicial y final, respectivamente, de energías $\hbar\omega_f$ y $\hbar\omega_i$, con el sumatorio contemplando los posibles estados vibrónicos intermedios r de energía $\hbar\omega_r$, ω_I es la frecuencia del fotón incidente, Γ_r es el factor de amortiguamiento, que por simplicidad se asume idéntico para todos los estados vibrónicos r , y $\rho, \sigma = x, y, z$. $\hat{p}_{\rho,\sigma}$ son las componentes ρ, σ del operador momento dipolar de la transición correspondiente entre el estado r y los estados f e i .

La Intensidad Raman puede expresarse a través de la sección eficaz diferencial σ' , cuya definición depende de la configuración experimental utilizada. Para los resultados de esta Tesis, se ha considerado que la radiación incidente de irradiancia \mathcal{I} está polarizada perpendicularmente con respecto a la dirección de propagación, y que la radiación dispersada de frecuencia ω_S puede tener cualquier polarización con ángulo $\pi/2$:^{7,8}

$$\sigma'(\omega_I, \omega_S) = \frac{I(\pi/2, \perp^s + \parallel^s, \perp^I)}{\mathcal{I}} = \frac{\omega_S^4}{16\epsilon_0^2 c_0^4 \pi^2} \frac{45a^2 + 7g^2 + 5d^2}{45} \quad (\text{II.9})$$

Donde ϵ_0 es la permitividad eléctrica en el vacío, c_0 es la velocidad de la luz en el vacío, y a, g y d son las invariantes rotacionales:

$$a^2 = \left| \frac{\alpha_{xx}^{fi} + \alpha_{yy}^{fi} + \alpha_{zz}^{fi}}{3} \right|^2 \quad (\text{II.10})$$

$$g^2 = \frac{1}{2} \left[|\alpha_{xx}^{fi} - \alpha_{yy}^{fi}|^2 + |\alpha_{xx}^{fi} - \alpha_{zz}^{fi}|^2 + |\alpha_{yy}^{fi} - \alpha_{zz}^{fi}|^2 + \frac{3}{2} \left(|\alpha_{xy}^{fi} + \alpha_{yx}^{fi}|^2 + |\alpha_{xz}^{fi} + \alpha_{zx}^{fi}|^2 + |\alpha_{yz}^{fi} + \alpha_{zy}^{fi}|^2 \right) \right] \quad (\text{II.11})$$

$$d^2 = \frac{3}{2} \left[|\alpha_{xy}^{fi} - \alpha_{yx}^{fi}|^2 + |\alpha_{xz}^{fi} - \alpha_{zx}^{fi}|^2 + |\alpha_{yz}^{fi} - \alpha_{zy}^{fi}|^2 \right] \quad (\text{II.12})$$

Dado que las invariantes rotacionales en II.9 dependen de las componentes de α^{fi} , la cuestión metodológica que queda por resolver es la evaluación de las integrales en II.8. Según la estrategia utilizada, y en base a la línea de esta Tesis, conviene distinguir entre los métodos adiabáticos y diabáticos, desarrollados a continuación.

II.1.1. Aproximación adiabática para el cálculo de intensidades en Resonancia Raman

Los tratamientos adiabáticos recaen en buena medida sobre la aproximación de Born-Oppenheimer,⁹ la cual permite describir la función de onda total de un sistema como producto de una función electrónica y otra función nuclear. Esto se justifica debido a la diferencia en escala temporal entre el movimiento electrónico y nuclear, haciendo separable la función de onda del sistema. Esto implica que, en la ecuación II.8, los estados $|i\rangle$, $|r\rangle$ y $|f\rangle$ puedan expresarse para un proceso Raman como:

$$\begin{aligned} |i\rangle &= |g\rangle |v\rangle \\ |r\rangle &= |e\rangle |u\rangle \\ |f\rangle &= |g\rangle |w\rangle \end{aligned} \quad (\text{II.13})$$

Siendo $|g\rangle$ el estado fundamental electrónico, $|e\rangle$ cualquier estado electrónico excitado, y $|v\rangle$, $|u\rangle$, $|w\rangle$ estados vibracionales. Por tanto, la ecuación II.8 puede expresarse como:

$$\alpha_{\rho\sigma}^{wv}(\omega_I) = \frac{1}{\hbar} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v), (g,w)}} \left\{ \frac{\langle w | (\hat{p}_\rho)_{ge} | u \rangle \langle u | (\hat{p}_\sigma)_{eg} | v \rangle}{\omega_{e,u} - \omega_{g,v} - \omega_I - i\Gamma_r} + \frac{\langle w | (\hat{p}_\sigma)_{ge} | u \rangle \langle e | (\hat{p}_\rho)_{eg} | g \rangle}{\omega_{e,u} - \omega_{g,w} + \omega_I + i\Gamma_r} \right\} \quad (\text{II.14})$$

Donde el primer término es llamado de resonancia, ya que el denominador se reduce a $i\Gamma_r$ cuando $\omega_{e,u} - \omega_{g,v} = \omega_I$, y el segundo de no resonancia. $\omega_{e,u}$ es la frecuencia del estado vibrónico $|e\rangle |u\rangle$ (al igual que $\omega_{g,v}$ y $\omega_{g,w}$ con sus estados correspondientes), y para los términos del tipo $(\hat{p}_\rho)_{ge}$:

$$(\hat{p}_\rho)_{ge} = \langle g | \hat{p}_\rho | e \rangle \quad (\text{II.15})$$

Esta expresión asume que el valor de expectación del momento dipolar de transición depende exclusivamente de las coordenadas electrónicas. No obstante, es posible introducir la dependencia con respecto a las coordenadas nucleares de forma perturbativa mediante una expansión en polinomio de Taylor y estableciendo que los estados electrónicos son autovectores de un Hamiltoniano electrónico dependiente de las coordenadas nucleares Q_k en la posición de equilibrio θ a través de una expansión en serie de Taylor. Truncando en el término lineal:

$$\hat{H}_e(Q) \approx (\hat{H}_e)_0 + \sum_k \left(\frac{\partial \hat{H}_e}{\partial Q_k} \right) Q_k \quad (\text{II.16})$$

Cuyos autoestados $|e'(Q)\rangle$ pueden obtenerse estableciendo que la dependencia lineal con respecto a cada modo normal Q_k es una perturbación de $(\hat{H}_e)_0$. Aplicando la corrección de primer orden, se obtiene:

$$|e'(Q)\rangle = |e\rangle + \frac{1}{\hbar} \sum_{e \neq s} \sum_k \frac{h_{se}^k}{\omega_{e,s}} Q_k |s\rangle \quad (\text{II.17})$$

Con correspondiente estado *bra*:

$$\langle e'(Q)| = \langle e| + \frac{1}{\hbar} \sum_{e \neq s} \sum_k \langle s| \frac{h_{es}^k}{\omega_{e,s}} Q_k \quad (\text{II.18})$$

Siendo $|e\rangle$ y $|s\rangle$ estados sin perturbar, $\hbar\omega_{e,s}$ la energía de excitación, y h_{se}^k y h_{es}^k las integrales de acoplamiento definidas por:

$$h_{se}^k = \langle s| \partial \hat{H}_e / \partial Q_k |e\rangle \quad (\text{II.19})$$

Por tanto, obtenemos para $(\hat{p}_\rho)_{g'e'}$:

$$\begin{aligned} (\hat{p}_\rho)_{g'e'} &= \langle g'(Q)| \hat{p}_\rho |e'(Q)\rangle = (\hat{p}_\rho)_{ge} + \frac{1}{\hbar} \sum_{s \neq e} \sum_k \frac{h_{se}^k}{\omega_{e,s}} Q_k (\hat{p}_\rho)_{gs} \\ &\quad + \frac{1}{\hbar} \sum_{t \neq g} \sum_k (\hat{p}_\rho)_{te} \frac{h_{gt}^k}{\omega_{g,t}} Q_k \end{aligned} \quad (\text{II.20})$$

Donde se ha omitido el término de segundo orden con respecto a Q_k . Con este procedimiento, se pueden obtener sendas expresiones para el resto de integrales en II.14. Omitiendo el segundo término, debido a que el primero es el dominante en condiciones de resonancia cuando ω_I se aproxima a $\omega_{e,u} - \omega_{g,v} = \omega_{eu,gv}$, y agrupando términos convenientemente, podemos definir $\alpha_{\rho\sigma}^{wv}(\omega_I)$ como:

$$\alpha_{\rho\sigma}^{wv}(\omega_I) = A + B + C + D \quad (\text{II.21})$$

$$A = \frac{1}{\hbar} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v), (g,w)}} \frac{\langle w|u\rangle \langle u|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{ge} (\hat{p}_\sigma)_{eg} \quad (\text{II.22})$$

$$\begin{aligned}
B &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v),(g,w)}} \sum_{s \neq e} \sum_k \frac{h_{es}^k}{\omega_{e,s}} \frac{\langle w|u\rangle \langle u|Q_k|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{ge} (\hat{p}_\sigma)_{sg} \\
&+ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v),(g,w)}} \sum_{s \neq e} \sum_k \frac{h_{se}^k}{\omega_{e,s}} \frac{\langle w|Q_k|u\rangle \langle u|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{gs} (\hat{p}_\sigma)_{eg}
\end{aligned} \tag{II.23}$$

$$\begin{aligned}
C &= \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v),(g,w)}} \sum_{t \neq g} \sum_k \frac{h_{tg}^k}{\omega_{g,t}} \frac{\langle w|u\rangle \langle u|Q_k|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{ge} (\hat{p}_\sigma)_{et} \\
&+ \frac{1}{\hbar^2} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v),(g,w)}} \sum_{t \neq g} \sum_k \frac{h_{gt}^k}{\omega_{g,t}} \frac{\langle w|Q_k|u\rangle \langle u|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{te} (\hat{p}_\sigma)_{eg}
\end{aligned} \tag{II.24}$$

$$\begin{aligned}
D &= \frac{1}{\hbar^3} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v),(g,w)}} \sum_{s \neq e, k, k'} \sum_{r \neq g} \frac{h_{se}^k h_{rg}^{k'}}{\omega_{e,s} \omega_{g,r}} \frac{\langle w|Q_k|u\rangle \langle u|Q_{k'}|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{gs} (\hat{p}_\sigma)_{er} \\
&+ \frac{1}{\hbar^3} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v),(g,w)}} \sum_{s \neq e, k, k'} \sum_{q \neq e} \frac{h_{se}^k h_{eq}^{k'}}{\omega_{e,s} \omega_{e,q}} \frac{\langle w|Q_k|u\rangle \langle u|Q_{k'}|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{gs} (\hat{p}_\sigma)_{qq} \\
&+ \frac{1}{\hbar^3} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v),(g,w)}} \sum_{t \neq g, k, k'} \sum_{r \neq g} \frac{h_{gt}^k h_{rg}^{k'}}{\omega_{g,t} \omega_{g,r}} \frac{\langle w|Q_k|u\rangle \langle u|Q_{k'}|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{te} (\hat{p}_\sigma)_{er} \\
&+ \frac{1}{\hbar^3} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v),(g,w)}} \sum_{t \neq g, k, k'} \sum_{q \neq e} \frac{h_{gt}^k h_{eq}^{k'}}{\omega_{g,t} \omega_{e,q}} \frac{\langle w|Q_k|u\rangle \langle u|Q_{k'}|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{te} (\hat{p}_\sigma)_{qq}
\end{aligned} \tag{II.25}$$

En II.25, considerando que los términos donde aparecen acoplamiento con el estado fundamental electrónico son comparativamente muy bajos debido a la alta diferencia energética de este estado con respecto a los excitados, es decir, $\hbar\omega_{g,r}, \hbar\omega_{g,t} \gg \hbar\omega_{e,s}, \hbar\omega_{e,q}$, podemos establecer el segundo término como el principal:

$$D = \frac{1}{\hbar^3} \sum_{\substack{(e,u) \neq \\ (g,v),(g,w)}} \sum_{s \neq e, k, k'} \sum_{q \neq e} \frac{h_{se}^k h_{eq}^{k'}}{\omega_{e,s} \omega_{e,q}} \frac{\langle w|Q_k|u\rangle \langle u|Q_{k'}|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} (\hat{p}_\rho)_{gs} (\hat{p}_\sigma)_{qq} \tag{II.26}$$

En general se considera que el término A es dominante en la mayoría de situaciones y no tiene en cuenta acoplamiento debidos a modos normales. Para que sea no nulo, el estado excitado $|e\rangle$ debe ser permitido a nivel electrónico, es decir, debe ser un estado brillante y las integrales de solapamiento (o factores de Franck-Condon) deben ser distintas de cero para al menos un estado intermedio, lo cual solo ocurre para modos normales totalmente simétricos.

En este punto conviene introducir la transformación lineal que relaciona las coordenadas normales del estado fundamental \mathbf{Q}_g y las del estado excitado \mathbf{Q}_e , descrita por Duschinsky:¹⁰

$$\mathbf{Q}_g = \mathbf{J}\mathbf{Q}_e + \mathbf{K} \quad (\text{II.27})$$

Siendo \mathbf{J} la matrix de Duschinsky, que da cuenta de la diferencia entre las curvaturas de las superficies de energía potencial de $|g\rangle$ y $|e\rangle$, y \mathbf{K} el vector que expresa la diferencia entre los mínimos de ambas superficies. La matriz de Duschinsky se obtiene a través de las matrices de transformación de coordenadas normales a internas o Cartesianas ponderadas en masa, \mathbf{L}_g y \mathbf{L}_e , mientras que \mathbf{K} se calcula transformando la diferencia de las coordenadas ξ_g y ξ_e a coordenadas normales:

$$\begin{aligned} \mathbf{J} &= \mathbf{L}_g^{-1}\mathbf{L}_e \\ \mathbf{K} &= \mathbf{L}_g^{-1}(\xi_g - \xi_e) \end{aligned} \quad (\text{II.28})$$

En referencia a II.27, diferenciamos para la evaluación de $\langle w|u\rangle\langle u|v\rangle$ dos casos particulares. En el primero, la matrix de Duschinsky \mathbf{J} es igual a la identidad \mathbf{I} , lo que implica que solo \mathbf{K} puede romper la ortogonalidad en las integrales de solapamiento; es decir, $|u\rangle$ debe estar desplazado en $|e\rangle$ con respecto a $|g\rangle$. Esto solo se cumple para modos totalmente simétricos en Resonancia Raman.

Los términos B , C y D expresan la contribución del acoplamiento vibrónico al espectro, conocido comúnmente como acoplamiento de Herzberg-Teller.¹¹ El término B tiene en cuenta el acoplamiento de estados electrónicos excitados, y para ser no nulo requiere que ambos estados sean permitidos. El término C considera el acoplamiento del estado electrónico fundamental con un estado excitado, en este caso también es necesario que ambas transiciones, $|e\rangle \rightarrow |g\rangle$ y $|e\rangle \rightarrow |t\rangle$, sean permitidas. Debido a los denominadores del tipo $\omega_{e,q}$, para moléculas orgánicas de tamaño pequeño o medio y con estado electrónico fundamental singlete, que son las comúnmente estudiadas en SERS, el término B es generalmente más relevante que el término C , ya que la diferencia en energía entre estados excitados es normalmente mucho menor que entre el estado fundamental y un estado excitado. Por otro lado, al tratarse de un método perturbativo el acoplamiento de Herzberg-Teller no es generalmente aplicable a casos donde haya estados excitados muy próximos en energía donde la aproximación de Born-Oppenheimer se rompe y la validez de los resultados obtenidos se ve comprometida.

Para que las integrales del tipo $\langle u|Q_k|v\rangle$ sean no nulas, es necesario que el producto de simetría de los tres componentes dé lugar a la especie totalmente simétrica. Por tanto, los términos B y C pueden dar lugar a la activación de modos normales no totalmente simétricos. No obstante, esto no excluye a los modos totalmente simétricos, que pueden resultar beneficiados de este mecanismo si la simetría de los estados acoplados es idéntica.

Finalmente, el término D , tal y como aparece expresado en II.26, se estima como el menos notable de todos dado el producto $h_{se}^k h_{eq}^{k'}$, que denota una situación comparativamente más improbable de acoplamientos de dos estados electrónicos a través de un tercero que media entre ambos, y usualmente aporta al espectro bandas de sobretonos y combinación.

Modelos para la descripción de superficies de energía potencial

La definición de $|u\rangle$, $|v\rangle$ y $|w\rangle$ y el cálculo de \mathbf{J} y \mathbf{K} depende directamente de las superficies de energía potencial de sus respectivos estados electrónicos, presentándose una variedad de casos dependiendo del modelo¹² utilizado para describirlas.

En el mínimo de energía del estado fundamental $|g\rangle$, la superficie de energía potencial está descrita en el marco de la aproximación armónica por:

$$V_g(\mathbf{Q}_g) = \frac{1}{2} \mathbf{Q}_g^T \Omega_g^2 \mathbf{Q}_g \quad (\text{II.29})$$

Ω_g es la matriz diagonal de las frecuencias en el estado fundamental. Si la geometría optimizada del estado excitado $|e\rangle$ es conocida, puede definirse la superficie de energía potencial como:

$$V_e(\mathbf{Q}_e) = E_{ad} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}_e^T \Omega_e^2 \mathbf{Q}_e \quad (\text{II.30})$$

Siendo E_{ad} la diferencia de energía entre los mínimos de los estados vibrónicos fundamentales de electrónicos ambas superficies, y Ω_e la matriz de frecuencias del estado excitado. Este modelo es conocido como *Adiabatic Hessian*.¹² Aplicando la transformación de Duschinsky en Eq.II.27, teniendo en cuenta que por ortonormalidad $\mathbf{J}^{-1} = \mathbf{J}^T$ y que $\mathbf{Q}_g^T \mathbf{J} \Omega_e^2 \mathbf{J}^T \mathbf{K} = \mathbf{K}^T \mathbf{J} \Omega_e^2 \mathbf{J}^T \mathbf{Q}_g$, la ecuación II.30 puede expresarse en base a \mathbf{Q}_g :

$$\begin{aligned} V_e(\mathbf{Q}_g) = E_{ad} + \frac{1}{2} \mathbf{Q}_g^T \mathbf{J} \Omega_e^2 \mathbf{J}^T \mathbf{Q}_g \\ + \frac{1}{2} \mathbf{K}^T \mathbf{J} \Omega_e^2 \mathbf{J}^T \mathbf{K} - \mathbf{K}^T \mathbf{J} \Omega_e^2 \mathbf{J}^T \mathbf{Q}_g \end{aligned} \quad (\text{II.31})$$

Donde $E_r = \frac{1}{2} \mathbf{K}^T \mathbf{J} \Omega_e^2 \mathbf{J}^T \mathbf{K}$ es la energía de reorganización de $|e\rangle$ en la geometría de referencia de $|g\rangle$. El modelo AH puede simplificarse asumiendo que las matrices Hessianas de ambos estados son iguales y las superficies están desplazadas, lo cual implica $\mathbf{J} = \mathbf{I}$, $\Omega_e = \Omega_g$ y $\mathbf{Q}_e = \mathbf{Q}_g$, conociéndose este modelo como *Adiabatic Shift* (AS).¹²

Alternativamente, es posible construir V_e a partir de información en la geometría de referencia del estado $|g\rangle$ utilizando la energía vertical E_V , la matriz Hessiana \mathbf{F}_e , y el gradiente \mathbf{g}_e en el estado $|g\rangle$:

$$V_e(\mathbf{Q}_g) = E_V + \mathbf{g}_e^T \mathbf{Q}_g + \frac{1}{2} \mathbf{Q}_g^T \mathbf{F}_e \mathbf{Q}_g \quad (\text{II.32})$$

Este modelo es conocido como *Vertical Hessian* (VH), y en principio las coordenadas normales en $|e\rangle$ calculadas usando este modelo, \mathbf{Q}_e^{VH} , son distintas a las utilizadas en AH, coincidiendo si la aproximación armónica en V_e es exacta. Un cuarto modelo, designado *Vertical Gradient* (VG), surge si en el modelo VH se asume que la matriz Hessiana en $|e\rangle$ es la correspondiente a $|g\rangle$, lo cual implica que los modos normales son idénticos, por lo que $\mathbf{Q}_e^{VG} = \mathbf{Q}_g$, $\mathbf{J} = \mathbf{I}$ y $\Omega_e^{VG} = \Omega_g$, y $\mathbf{K} = -\Omega_g^{-2} \mathbf{g}_e$

Método efectivo para el cálculo de integrales de Franck-Condon

Los términos en II.21 implican la evaluación de integrales de solapamiento de estados vibracionales. Un sistema molecular no lineal cuenta con $3n-6 = N$ modos normales de vibración, siendo n el número de átomos del sistema; por tanto, un estado vibracional N -dimensional puede describirse como el producto directo de estados monodimensionales correspondientes a cada modo normal, es decir:

$$|v\rangle = |v_1\rangle \otimes |v_2\rangle \cdots \otimes |v_N\rangle = |\mathbf{v}^g\rangle \quad (\text{II.33})$$

$$|u\rangle = |u_1\rangle \otimes |u_2\rangle \cdots \otimes |u_N\rangle = |\mathbf{u}^k\rangle \quad (\text{II.34})$$

$$|w\rangle = |w_1\rangle \otimes |w_2\rangle \cdots \otimes |w_N\rangle = |\mathbf{w}^g\rangle \quad (\text{II.35})$$

Donde cada estado monodimensional puede estar excitado con un número de cuantos a priori arbitrario. Dado que no es factible incluir en un espectro las numerosas combinaciones de números cuánticos posibles, es necesaria una estrategia para descartar las configuraciones que no son significativas. A continuación, se describe el fundamento teórico utilizado para seleccionar configuraciones empleado en el código FCclasses3,^{8,13-17} del cual se han obtenido algunos de los resultados de esta Tesis.

Como punto de partida, consideremos la expresión analítica¹⁸ para el cálculo de la integral de solapamiento de g y k en sus estados vibracionales fundamentales:

$$\langle \mathbf{0}^g | \mathbf{0}^k \rangle = \sqrt[4]{\det(\mathbf{\Gamma}^g)\det(\mathbf{\Gamma}^k)} \sqrt{\frac{2^N \det(\mathbf{J})}{\det(\mathbf{X})}} e^{-\frac{1}{2}\mathbf{K}^\dagger \mathbf{\Gamma}^g \mathbf{K} + \frac{1}{2}\mathbf{Y}^\dagger \mathbf{X}^{-1} \mathbf{Y}} \quad (\text{II.36})$$

Donde $\mathbf{\Gamma}^g$ y $\mathbf{\Gamma}^k$ son las matrices diagonales que contienen las frecuencias reducidas ω_j^g/\hbar y ω_j^k/\hbar respectivamente, y \mathbf{X} e \mathbf{Y} están descritas por:

$$\mathbf{X} = \mathbf{J}^\dagger \mathbf{\Gamma}^g \mathbf{J} + \mathbf{\Gamma}^k \quad (\text{II.37})$$

$$\mathbf{Y} = \mathbf{J}^\dagger \mathbf{\Gamma}^g \mathbf{K} \quad (\text{II.38})$$

Utilizando el formalismo de segunda cuantización, se define un operador matemático \hat{Q}_l^e que actúa en cualquier estado vibracional $|\mathbf{m}^e\rangle$ de un estado electrónico $|e\rangle$ tal que:

$$\hat{Q}_l^e |\mathbf{m}^e\rangle = \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_l^e} (\hat{a}_l^{e,+} + \hat{a}_l^e)} |\mathbf{m}^e\rangle = \sqrt{m_l^e + 1} |\mathbf{m}^e + 1_l\rangle + \sqrt{m_l^e} |\mathbf{m}^e - 1_l\rangle \quad (\text{II.39})$$

Donde los estados del miembro derecho de la ecuación representan estados $|\mathbf{m}^e + 1_l\rangle$ y $|\mathbf{m}^e - 1_l\rangle$ en los que se ha sumado o sustraído un cuanto al estado vibracional l con respecto a $|\mathbf{m}^e\rangle$, respectivamente. Este formalismo permite obtener fórmulas de recurrencia para la evaluación de cualquier integral de solapamiento, con independencia de los cuantos que haya en ambos estados:¹⁸⁻²⁰

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{0}^g | \mathbf{u}^k \rangle &= \sqrt{\frac{1}{2u_j^k}} A_j \langle \mathbf{0}^g | \mathbf{u}^k - 1_j \rangle + \sqrt{\frac{u_j^k - 1}{u_j^k}} D_{jj} \langle \mathbf{0}^g | \mathbf{u}^k - 2_j \rangle \\
&+ \sum_{l \neq j} \sqrt{\frac{u_l^k}{u_j^k}} D_{jl} \langle \mathbf{0}^g | \mathbf{u}^k - 1_j - 1_l \rangle
\end{aligned} \tag{II.40}$$

$$\begin{aligned}
\langle \mathbf{v}^g | \mathbf{u}^k \rangle &= \sqrt{\frac{1}{2v_j^g}} B_j \langle \mathbf{v}^g - 1_j | \mathbf{u}^k \rangle + \sqrt{\frac{v_j^g - 1}{v_j^g}} E_{jj} \langle \mathbf{v}^g - 2_j | \mathbf{u}^k \rangle \\
&+ \sum_{l \neq j} \sqrt{\frac{v_l^g}{v_j^g}} E_{jl} \langle \mathbf{v}^g - 1_j - 1_l | \mathbf{u}^k \rangle \\
&+ \sum_l \sqrt{\frac{u_l^k}{v_j^k}} F_{jl} \langle \mathbf{v}^g - 1_j | \mathbf{u}^k - 1_l \rangle
\end{aligned} \tag{II.41}$$

Donde los coeficientes son elementos de las matrices:

$$\mathbf{A} = -2\mathbf{K}^\dagger \mathbf{\Gamma}^g \mathbf{J} \mathbf{X}^{-1} (\mathbf{\Gamma}^k)^{1/2} \tag{II.42}$$

$$\mathbf{B} = 2\mathbf{K}^\dagger (\mathbf{\Gamma}^g)^{1/2} (\mathbf{I} - (\mathbf{\Gamma}^g)^{1/2} \mathbf{J} \mathbf{X}^{-1} \mathbf{J}^\dagger (\mathbf{\Gamma}^g)^{1/2}) \tag{II.43}$$

$$\mathbf{D} = 2(\mathbf{\Gamma}^k)^{1/2} \mathbf{X}^{-1} (\mathbf{\Gamma}^k)^{1/2} - \mathbf{I} \tag{II.44}$$

$$\mathbf{E} = 2(\mathbf{\Gamma}^g)^{1/2} \mathbf{J} \mathbf{X}^{-1} \mathbf{J}^\dagger (\mathbf{\Gamma}^g)^{1/2} - \mathbf{I} \tag{II.45}$$

$$\mathbf{F} = 2(\mathbf{\Gamma}^g)^{1/2} \mathbf{J} \mathbf{X}^{-1} (\mathbf{\Gamma}^k)^{1/2} \tag{II.46}$$

La selección de estados intermedios $|\mathbf{u}^k\rangle$ se lleva a cabo definiendo particiones de clases de integrales C_a , donde a es el número de modos vibracionales excitados en el estado intermedio; por ejemplo, $\langle \mathbf{v}^g | 3, 0, 0, \dots \rangle$ y $\langle \mathbf{v}^g | 0, 0, 1, \dots \rangle$ pertenecerían a C_1 , $\langle \mathbf{v}^g | 2, 0, 2, \dots \rangle$ y $\langle \mathbf{v}^g | 0, 1, 1, \dots \rangle$ a C_2 , etcétera, creciendo rápidamente el número de combinaciones posibles con a .

Las integrales C_1 se calculan hasta un número cuántico u_k para cada modo normal k , obtenido de manera que las integrales de solapamiento con números cuánticos superiores sean despreciables. Para las integrales C_2 se calculan las integrales para cada pareja de modos k y l hasta el mismo número cuántico u_{kl} , de manera que para números cuánticos más altos las integrales sean poco significativas.

Para las posteriores clases, los valores obtenidos de C_1 y C_2 sirven para generar iterativamente vectores \mathbf{U}_a^{max} , a partir de los cuales se estima un número orientativo de integrales a calcular:

$$N_I(a) = \frac{N!}{(N-a)!a!} \langle \mathbf{U}_a^{max} \rangle^a \tag{II.47}$$

Donde $\langle \mathbf{U}_a^{max} \rangle$ es la media de los elementos de \mathbf{U}_a^{max} , recalculándose si $N_I(a)$ es mayor a un número establecido a priori. Cada vez que una clase es calculada se comprueba la convergencia del espectro sumando los módulos al cuadrado de las integrales de Franck-Condon ($|I_{0,u}|^2$), las cuales suman la unidad en caso de convergencia completa.

Es posible incluir la influencia de la temperatura T en el espectro definiendo los estados iniciales $|\mathbf{v}^g\rangle$ a través de una distribución de Boltzmann:

$$p_v \propto e^{-\frac{\epsilon_v}{k_B T}} \quad (\text{II.48})$$

Siendo k_B la constante de Boltzmann, ϵ_v la energía correspondiente a cada estado inicial $|\mathbf{v}^g\rangle$, y p_v la población de cada uno de ellos a la temperatura T . Una vez seleccionadas aquellas configuraciones iniciales con un peso mayor a cierto umbral predefinido, se hace uso del carácter recursivo de la ecuación II.41 para descartar redundancias, ya que obtener la aportación del estado $|\mathbf{v}'\rangle$ incluye calcular la de los estados $|\mathbf{v}''\rangle$, si para los números cuánticos w'_k y w''_k del modo k se cumple que $w'_k > w''_k$. Por ejemplo, calcular la aportación de $|0, 2, 3, \dots\rangle$ incluye calcular la de los estados iniciales $|0, 2, 1, \dots\rangle$ y $|0, 0, 3, \dots\rangle$, entre otros. Así, se agrupan los estados iniciales bajo *estados madre*, los cuales son definidos descartando el cálculo de integrales correspondientes a estados iniciales que no tienen un peso significativo.

Finalmente, se evalúan las integrales que implican estados finales $|\mathbf{w}^g\rangle$, para los cuales también es necesario llevar a cabo una selección de estados. A pesar de que no hay reglas estrictas que condicionen los estados finales relevantes, usualmente los espectros experimentales de Resonancia Raman se registran hasta energías relativamente bajas del orden de pocos miles de cm^{-1} , y por tanto, se seleccionan estados con hasta dos cuantos; es decir, bandas fundamentales, sobretonos y de combinación.

Aproximación del gradiente ponderado

Un método alternativo para evaluar las integrales en la ecuación II.22 surge al aplicar la aproximación del gradiente ponderado (Weighted-Gradient Approximation),²¹ en la que, bajo la aproximación del oscilador armónico y aplicando la fórmula de recurrencia de Manneback,²² el producto de integrales de solapamiento puede describirse como:

$$\langle w|u\rangle \langle u|v\rangle = \Delta_u^e = \sqrt{\frac{4\pi^2\mu_u}{h}} \sqrt{\frac{\omega_{g,u}\omega_{e,u}}{\omega_{g,u} + \omega_{e,u}}} \Delta Q_u \quad (\text{II.49})$$

Donde μ_u es la masa efectiva del modo u y ΔQ_u el desplazamiento entre los estados electrónicos $|g\rangle$ y $|e\rangle$ a lo largo de u . En el marco del modelo del oscilador armónico desplazado,²³ las frecuencias y modos normales se asumen idénticos a los del estado fundamental, por lo que $\omega_{g,u} = \omega_{e,u}$. Relacionando ΔQ_u con el gradiente del estado electrónico a lo largo de u en la región de Franck-Condon:²⁴⁻²⁹

$$\Delta_u^e = \sqrt{\frac{2\pi^2}{h\mu_u\omega_{g,u}}} \left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_u} \right) \quad (\text{II.50})$$

Donde el gradiente $\frac{\partial E_e}{\partial Q_u}$ se calcula como:

$$\frac{\partial E_e}{\partial Q_u} = \mathbf{f} \mathbf{M}^{\frac{1}{2}} \mathbf{L}_u \quad (\text{II.51})$$

Siendo \mathbf{f} la matriz de fuerzas el estado $|e\rangle$ expresadas en coordenadas cartesianas, \mathbf{M} una matriz diagonal que contiene las masas atómicas y \mathbf{L}_u el elemento correspondiente a u de la matriz de modos normales \mathbf{L} . Relacionando la intensidad dispersada a $\pi/2$ de la línea excitatriz con el módulo de la polarizabilidad al cuadrado, y estableciendo condiciones de resonancia (que $\omega_{g,u} = \omega_I$), se obtiene:

$$I_{u,FC}^{g \rightarrow e} \propto (\omega_I - \omega_{g,u})^3 \omega_I \left| \sum_e |p_{ge}|^2 \sum_u \left\{ \left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_u} \right) / \sqrt{\mu_u \omega_{g,u}} \right\} \left\{ \frac{\omega_I - \omega_{g,u}}{(\omega_I - \omega_{g,u})^2 + \Gamma^2} + \frac{i\Gamma}{(\omega_I - \omega_{u,g})^2 + \Gamma^2} \right\} \right|^2 \quad (\text{II.52})$$

Siendo p_{ge} el módulo del momento dipolar de la transición de $|e\rangle$, y Γ el factor de amortiguamiento generalizado. Asumiendo que la propagación del paquete de onda se da a tiempos cortos en la superficie de energía potencial de un estado resonante no degenerado, la ecuación II.52 se puede simplificar a:

$$I_{u,FC}^{g \rightarrow e} \propto (\omega_I - \omega_{g,u})^3 \omega_I |\mu_{ge}|^4 \left(\frac{\omega_{g,u}}{\mu_u} \right) \left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_u} \right)^2 \quad (\text{II.53})$$

Esta expresión incluye la aportación al espectro de un estado electrónico; no obstante, aplicando la corrección del gradiente ponderado, es posible incluir la contribución de un número arbitrario de estados ponderando la contribución de cada uno de ellos:

$$I_{u,FC}^{g \rightarrow e} \propto (\omega_I - \omega_{g,u})^3 \omega_I \left(\frac{\omega_{g,u}}{\mu_u} \right) \sum_e \left| \left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_u} \right) W_{\Gamma,e} \right|^2 \quad (\text{II.54})$$

Donde el factor de ponderación $W_{\Gamma,e}$ está descrito por:

$$W_{\Gamma,e} = \frac{|p_{ge}|^2}{N} \left\{ \frac{\Gamma_e^2}{\Gamma_e^2 + (\omega_I - (\omega_{e,u} - \omega_{g,i}))^2} \right\} \quad (\text{II.55})$$

Siendo $\omega_{e,u} - \omega_{g,i}$ la energía de la transición electrónica, Γ_e un factor de amortiguamiento específico para cada $|e\rangle$, y N la constante de normalización:

$$N = \sqrt{\sum_e \left\{ |p_{ge}|^2 \left[\frac{\Gamma_e^2}{\Gamma_e^2 + (\omega_I - (\omega_{e,u} - \omega_{g,i}))^2} \right]^2 \right\}} \quad (\text{II.56})$$

II.1.2. Aproximación no-adiabática y esquema de diabatización

La metodología anteriormente descrita establece un marco independiente del tiempo para la evaluación del Tensor de Polarizabilidad, en el cual los estados electrónicos están descritos bajo la aproximación de Born-Oppenheimer,

siendo posible recobrar parte de la influencia del movimiento de los núcleos a través de correcciones como el acoplamiento de Herzberg-Teller. No obstante, es posible adaptar la expresión para el Tensor de Polarizabilidad a estados diabáticos en un marco dependiente del tiempo, en el cual un paquete de onda puede evolucionar entre estados electrónicos. Este enfoque es especialmente interesante para la temática de esta Tesis, dado que en un marco no-adiabático los estados pueden ser definidos libremente, suprimiendo la problemática que existe en la metodología adiabática donde el acoplamiento entre estados excitados se manifiesta en forma de estados de caracter mixto entre excitaciones brillantes del cluster metálico y estados de transferencia de carga, los cuales dificultan la identificación y selección de estados electrónicos y dan lugar a desviaciones en el modelo de Herzberg-Teller debido a la gran proximidad entre estados en términos energéticos.

Existen diversas técnicas³⁰⁻³⁷ para llevar a cabo la diabatización, aplicables a diversos fines además del cálculo de espectros de Resonancia Raman. El procedimiento que se ha utilizado en esta Tesis es el descrito por Green *et al.*³⁸ e implementado en el programa Overdía.³⁹ El método consiste obtener una transformación adiabática-diabática por fragmentos basada en un criterio de máximo solapamiento, con la finalidad de parametrizar un Hamiltoniano de Acoplamiento Vibronico Lineal (Fr-LVC, en inglés)⁴⁰⁻⁴² con n estados electrónicos $|\mathbf{d}\rangle = (|d_1\rangle, |d_2\rangle, \dots, |d_n\rangle)$. Una vez obtenido este Hamiltoniano LVC, el paquete de onda se evoluciona en el tiempo en el sistema de superficies de energía potencial acopladas. De la propagación del paquete de onda se pueden obtener los espectros tal y como se detallará más adelante. El Hamiltoniano LVC está descrito por:

$$H = \sum_i (K + V_{ii}^d(\mathbf{q})) |d_i\rangle \langle d_i| + \sum_{i,j>i} V_{ij}^d(\mathbf{q}) (|d_i\rangle \langle d_j| + |d_j\rangle \langle d_i|) \quad (\text{II.57})$$

Donde K es el término de energía cinética:

$$K = \frac{1}{2} \mathbf{p}^T \Omega \mathbf{p} \quad (\text{II.58})$$

Siendo \mathbf{p} el vector columna del momento lineal, conjugado de las coordenadas normales adimensionales \mathbf{q} , y Ω la matriz diagonal de las frecuencias vibracionales del estado fundamental. Los términos de energía potencial $V_{ii}^d(\mathbf{q})$ y $V_{ij}^d(\mathbf{q})$ están definidos por:

$$V_{ii}^d(\mathbf{q}) = E_{ii}^0 + \lambda_{ii}^T \mathbf{q} + \frac{1}{2} \mathbf{q}^T \Omega \mathbf{q} \quad (\text{II.59})$$

$$V_{ij}^d(\mathbf{q}) = E_{ij}^0 + \lambda_{ij}^T \mathbf{q} \quad (\text{II.60})$$

Siendo λ_{ii} el vector con los gradientes $\lambda_{ii,\eta}$ para cada modo normal η , asumiéndose los modos normales como idénticos en todos los estados electrónicos, λ_{ij} el vector con los coeficientes $\lambda_{ij,\eta}$ de acoplamiento vibrónico, E_{ii}^0 la energía vertical del estado y E_{ij}^0 el término de acoplamiento constante. Si $V_{ij}(q) = 0$ se recupera el método adiabático Vertical Gradient anteriormente descrito.

La parametrización basada en Diabatización por Fragmentos requiere dividir el complejo supramolecular (SC) bajo estudio en un número N_f de fragmentos, idealmente con una identidad química bien definida, para los cuales se

definen los estados de referencia \mathbf{R}^{fr} provenientes de estados adiabáticos de los fragmentos (excitaciones locales, que pueden ser brillantes o no) o transiciones entre orbitales moleculares de distintos fragmentos. Los estados seleccionados de ambos grupos constituyen los estados diabáticos del sistema $|\mathbf{d}\rangle$. Los estados \mathbf{R}^{fr} se proyectan sobre los estados adiabáticos \mathbf{a}^{SC} del complejo supramolecular, con el objetivo de obtener la transformación \mathbf{D} tal que:

$$|\mathbf{d}\rangle = |\mathbf{a}^{SC}\rangle \mathbf{D} \quad (\text{II.61})$$

La transformación en la geometría de referencia $\mathbf{D}(0)$ y la matriz diagonal con las energías diabáticas de SC, $H[\mathbf{a}^{SC}(0)]$, permiten obtener los términos necesarios para la definición de los términos constantes en II.57, ya que la matriz $H[\mathbf{d}(0)]$ que contiene los términos E_{ii} en la diagonal y E_{ij} está definida por:

$$H[\mathbf{d}(0)] = \mathbf{D}(0)^T H[\mathbf{a}^{SC}(0)] \mathbf{D}(0) \quad (\text{II.62})$$

Los términos de acoplamiento lineal, $\lambda_{ii,\eta}$ y $\lambda_{ij,\eta}$, pueden obtenerse distorsionando en un valor Δ_η a lo largo de cada modo normal η y llevando a cabo la derivada numérica:

$$\lambda_{ij,\eta} = \frac{\partial V_{ij}^d(\mathbf{q})}{\partial q_\eta} \approx \frac{E_{ij}^d(\Delta_\eta) - E_{ij}^d(-\Delta_\eta)}{2\Delta_\eta} \quad (\text{II.63})$$

Análogamente a lo definido para la geometría de referencia, las energías del tipo $E_{ij}^d(\Delta_\eta)$ son términos de las correspondientes matrices $H[\mathbf{d}(\Delta_\eta)]$:

$$H[\mathbf{d}(\Delta_\eta)] = \mathbf{D}(\Delta_\eta)^T H[\mathbf{a}^{SC}(\Delta_\eta)] \mathbf{D}(\Delta_\eta) \quad (\text{II.64})$$

Por tanto, para construir el Hamiltoniano es necesario obtener las transformaciones \mathbf{D} . Definiendo el solapamiento entre \mathbf{R}^{fr} y \mathbf{a}^{SC} como:

$$\mathbf{S} = \langle \mathbf{R}^{fr} | \mathbf{a}^{SC} \rangle \quad (\text{II.65})$$

Asumiendo que los estados \mathbf{R}^{fr} son ortogonales, si los estados \mathbf{a}^{SC} forman un conjunto completo $\bar{\mathbf{a}}^{SC}$, de forma que se cumpla la condición de cierre $|\bar{\mathbf{a}}^{SC}\rangle \langle \bar{\mathbf{a}}^{SC}| = \mathbf{I}$, se obtiene:

$$\mathbf{M} = \langle \mathbf{R}^{fr} | \bar{\mathbf{a}}^{SC} \rangle \langle \bar{\mathbf{a}}^{SC} | \mathbf{R}^{fr} \rangle = \mathbf{I} \quad (\text{II.66})$$

No obstante, al no ser posible en la práctica incluir los infinitos estados adiabáticos de SC, se define:

$$\mathbf{M}' = \langle \mathbf{R}^{fr} | \mathbf{a}^{SC} \rangle \langle \mathbf{a}^{SC} | \mathbf{R}^{fr} \rangle = \mathbf{S} \mathbf{S}^T \quad (\text{II.67})$$

Los autovalores de la matriz \mathbf{M}' dan una medida de cómo de completa es la proyección de \mathbf{R}^{fr} sobre \mathbf{a}^{SC} , acercándose a \mathbf{I} conforme aumenta el número de estados adiabáticos de SC incluidos. Si $\mathbf{M}' = \mathbf{M} = \mathbf{I}$, entonces \mathbf{S} es una transformación ortogonal dado que $\mathbf{S} \mathbf{S}^T = \mathbf{I}$, siendo $\mathbf{D} = \mathbf{S}^T$. No obstante, si \mathbf{S} no proviene de una proyección completa, se obtiene:

$$|\mathbf{R}^{fr'}\rangle = |\mathbf{a}^{SC}\rangle \mathbf{S}^T \quad (\text{II.68})$$

La obtención de un conjunto de estados ortogonales que sean combinación de los estados \mathbf{a}^{SC} y lo más similares posible a \mathbf{R}^{fr} puede lograrse aplicando una ortogonalización de Löwdin,^{43,44} con la que se define la transformación:

$$|\mathbf{R}^{fr''}\rangle = |\mathbf{R}^{fr'}\rangle \mathbf{L} \quad (\text{II.69})$$

$$\langle \mathbf{R}^{fr''} | \mathbf{R}^{fr''} \rangle = \mathbf{L}^T \mathbf{M}' \mathbf{L} = \mathbf{I} \quad (\text{II.70})$$

De forma que $\mathbf{L} = \mathbf{M}'^{-\frac{1}{2}}$, y por tanto pudiéndose definir los estados diabáticos como:

$$|\mathbf{d}\rangle = |\mathbf{a}^{SC}\rangle \mathbf{S}^T (\mathbf{S}\mathbf{S}^T)^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{II.71})$$

Este enfoque para obtener estados diabáticos es general y aplicable a cualquier método en química cuántica. En esta Tesis se ha aplicado para métodos TD-DFT – aunque también está descrito para métodos multirreferencia⁴⁵ – donde los estados excitados están caracterizados por sus densidades de transición, que pueden expresarse como el superoperador:

$$|\rho\rangle\rangle = \sum_{ir} X_{ir} |\Phi_r\rangle \langle \Phi_i| + \sum_{ir} Y_{ir} |\Phi_r\rangle \langle \Phi_i| \quad (\text{II.72})$$

Siendo Φ los orbitales moleculares, i, j índices para orbitales moleculares ocupados y r, s índices para orbitales moleculares virtuales. X_{ir} e Y_{ir} son los vectores de respuesta generalmente proporcionados por paquetes de cálculo de estructura electrónica, expresados normalmente en base a los orbitales moleculares, y que permiten definir las excitaciones locales de los estados de referencia en base diabática de forma idéntica a las excitaciones locales de los fragmentos obtenidos a nivel adiabático.

El producto entre las densidades de transición de dos estados A y B puede ser descrita por la traza de los orbitales moleculares:

$$\begin{aligned} \langle\langle \rho^A | \rho^B \rangle\rangle = \text{Tr}_\Phi \left[\left(\sum_{ir} X_{ir}^A |\Phi_i\rangle \langle \Phi_r| - \sum_{ir} Y_{ir}^A |\Phi_r\rangle \langle \Phi_i| \right) \right. \\ \left. \left(\sum_{js} X_{js}^B |\Phi_s\rangle \langle \Phi_j| + \sum_{js} Y_{js}^B |\Phi_j\rangle \langle \Phi_s| \right) \right] \quad (\text{II.73}) \end{aligned}$$

Si A y B están descritos por la misma base de orbitales moleculares, entonces $\langle\langle \rho^A | \rho^B \rangle\rangle = \delta_{AB}$; sin embargo, en casos donde A es un estado de referencia de los fragmentos y B un estado adiabático del SC, A y B no serán generalmente ortogonales.

Para el cálculo de las matrices $\mathbf{S}(\Delta_\eta)$, consideremos las densidades de transición de un estado definido en base a los fragmentos en la geometría de referencia $\rho^{fr,0}$ y un estado adiabático de SC ρ^{SC,Δ_η} desplazado a lo largo de un modo normal η :

$$\begin{aligned}
\langle\langle \rho^{fr,0} | \rho^{SC,\Delta\eta} \rangle\rangle &= \text{Tr}_{\Phi(0)} \left[\sum_{ir,js} X_{ir}^{fr,0} X_{js}^{SC,\Delta\eta} |\Phi_i^{fr,0}\rangle \langle\Phi_r^{fr,0}| \Phi_s^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_j^{SC,\Delta\eta}| \right] \\
&- \text{Tr}_{\Phi(0)} \left[\sum_{ir,js} Y_{ir}^{fr,0} Y_{js}^{SC,\Delta\eta} |\Phi_r^{fr,0}\rangle \langle\Phi_i^{fr,0}| \Phi_j^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_s^{SC,\Delta\eta}| \right] \\
&+ \text{Tr}_{\Phi(0)} \left[\sum_{ir,js} X_{ir}^{fr,0} Y_{js}^{SC,\Delta\eta} |\Phi_i^{fr,0}\rangle \langle\Phi_r^{fr,0}| \Phi_j^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_s^{SC,\Delta\eta}| \right] \\
&- \text{Tr}_{\Phi(0)} \left[\sum_{ir,js} Y_{ir}^{fr,0} X_{js}^{SC,\Delta\eta} |\Phi_r^{fr,0}\rangle \langle\Phi_i^{fr,0}| \Phi_s^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_j^{SC,\Delta\eta}| \right]
\end{aligned} \tag{II.74}$$

Y aplicando la traza:

$$\begin{aligned}
\langle\langle \rho^{fr,0} | \rho^{SC,\Delta\eta} \rangle\rangle &= \sum_{ir,js} X_{ir}^{fr,0} X_{js}^{SC,\Delta\eta} \langle\Phi_r^{fr,0}| \Phi_s^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_j^{SC,\Delta\eta}| \Phi_i^{fr,0}\rangle \\
&- \sum_{ir,js} Y_{ir}^{fr,0} Y_{js}^{SC,\Delta\eta} \langle\Phi_i^{fr,0}| \Phi_j^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_s^{SC,\Delta\eta}| \Phi_r^{fr,0}\rangle \\
&+ \sum_{ir,js} X_{ir}^{fr,0} Y_{js}^{SC,\Delta\eta} \langle\Phi_r^{fr,0}| \Phi_j^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_s^{SC,\Delta\eta}| \Phi_i^{fr,0}\rangle \\
&- \sum_{ir,js} Y_{ir}^{fr,0} X_{js}^{SC,\Delta\eta} \langle\Phi_i^{fr,0}| \Phi_s^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_j^{SC,\Delta\eta}| \Phi_r^{fr,0}\rangle
\end{aligned} \tag{II.75}$$

Describiendo los orbitales moleculares Φ en la base de orbitales atómicos (OA) ϕ , e introduciendo las identidades en la geometría de referencia $\sum_{\epsilon} |\phi_{\epsilon}^{SC,0}\rangle \langle\phi_{\epsilon}^{SC,0}|$ y $\sum_{\beta} |\phi_{\beta}^{SC,0}\rangle \langle\phi_{\beta}^{SC,0}|$, y las identidades en la geometría desplazada $\sum_{\nu} |\phi_{\nu}^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\phi_{\nu}^{SC,\Delta\eta}|$ y $\sum_{\chi} |\phi_{\chi}^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\phi_{\chi}^{SC,\Delta\eta}|$, es posible expresar los vectores de respuesta en base de OA como:

$$\begin{aligned}
X_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} &= \sum_{ir} X_{ir}^{fr,0} \langle\phi_{\epsilon}^{SC,0}| \Phi_r^{fr,0}\rangle \langle\Phi_i^{fr,0}| \phi_{\beta}^{SC,0}\rangle \\
Y_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} &= \sum_{ir} Y_{js}^{SC,0} \langle\phi_{\beta}^{SC,0}| \Phi_i^{fr,0}\rangle \langle\Phi_r^{fr,0}| \phi_{\epsilon}^{SC,0}\rangle \\
X_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} &= \sum_{js} X_{js}^{SC,\Delta\eta} \langle\phi_{\nu}^{SC,\Delta\eta}| \Phi_s^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_j^{SC,\Delta\eta}| \phi_{\chi}^{SC,\Delta\eta}\rangle \\
Y_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} &= \sum_{js} Y_{js}^{SC,\Delta\eta} \langle\phi_{\chi}^{SC,\Delta\eta}| \Phi_j^{SC,\Delta\eta}\rangle \langle\Phi_s^{SC,\Delta\eta}| \phi_{\nu}^{SC,\Delta\eta}\rangle
\end{aligned} \tag{II.76}$$

Para $X_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0}$ y $Y_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0}$, los solapamientos pueden evaluarse considerando que, al estar fragmentos y SC en la misma geometría de referencia, los orbitales atómicos del fragmento están incluidos en el SC; por tanto, expresando los orbitales moleculares como combinación lineal de orbitales atómicos $|\Phi_r^{fr,0}\rangle = \sum_{\gamma} c_{r\gamma}^{fr} |\phi_{\gamma}^{SC,0}\rangle$:

$$\langle\phi_{\epsilon}^{SC,0}| \Phi_r^{fr,0}\rangle = \sum_{\gamma} c_{r\gamma}^{fr} \langle\phi_{\epsilon}^{SC,0}| \phi_{\gamma}^{SC,0}\rangle \tag{II.77}$$

Por tanto, la ecuación II.75 en base OA puede expresarse como:

$$\begin{aligned}
\langle\langle \rho^{fr,0} | \rho^{SC,\Delta\eta} \rangle\rangle &= \sum_{\beta\epsilon,\chi\nu} X_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} X_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} \langle \phi_\epsilon^{SC,0} | \phi_\nu^{SC,\Delta\eta} \rangle \langle \phi_\chi^{SC,\Delta\eta} | \phi_\beta^{SC,0} \rangle \\
&- \sum_{\beta\epsilon,\chi\nu} Y_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} Y_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} \langle \phi_\beta^{SC,0} | \phi_\chi^{SC,\Delta\eta} \rangle \langle \phi_\nu^{SC,\Delta\eta} | \phi_\epsilon^{SC,0} \rangle \\
&+ \sum_{\beta\epsilon,\chi\nu} X_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} Y_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} \langle \phi_\epsilon^{SC,0} | \phi_\chi^{SC,\Delta\eta} \rangle \langle \phi_\nu^{SC,\Delta\eta} | \phi_\beta^{SC,0} \rangle \\
&- \sum_{\beta\epsilon,\chi\nu} Y_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} X_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} \langle \phi_\beta^{SC,0} | \phi_\nu^{SC,\Delta\eta} \rangle \langle \phi_\chi^{SC,\Delta\eta} | \phi_\epsilon^{SC,0} \rangle
\end{aligned} \tag{II.78}$$

Asumiendo que los orbitales atómicos en estructuras desplazadas son lo suficientemente semejantes a los orbitales en la geometría de referencia para $\Delta\eta$ lo suficientemente bajos como para aproximarlos iguales:^{41,46-50}

$$\begin{aligned}
\langle\langle \rho^{fr,0} | \rho^{SC,\Delta\eta} \rangle\rangle &\approx \sum_{\beta\epsilon,\chi\nu} X_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} X_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} \langle \phi_\epsilon^{SC,0} | \phi_\nu^{SC,0} \rangle \langle \phi_\chi^{SC,0} | \phi_\beta^{SC,0} \rangle \\
&- \sum_{\beta\epsilon,\chi\nu} Y_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} Y_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} \langle \phi_\beta^{SC,0} | \phi_\chi^{SC,0} \rangle \langle \phi_\nu^{SC,0} | \phi_\epsilon^{SC,0} \rangle \\
&+ \sum_{\beta\epsilon,\chi\nu} X_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} Y_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} \langle \phi_\epsilon^{SC,0} | \phi_\chi^{SC,0} \rangle \langle \phi_\nu^{SC,0} | \phi_\beta^{SC,0} \rangle \\
&- \sum_{\beta\epsilon,\chi\nu} Y_{\beta\epsilon}^{OA,fr,0} X_{\chi\nu}^{OA,SC,\Delta\eta} \langle \phi_\beta^{SC,0} | \phi_\nu^{SC,0} \rangle \langle \phi_\chi^{SC,0} | \phi_\epsilon^{SC,0} \rangle \\
&= \rho_{XX}^{fr,SC}(\Delta\eta) - \rho_{YY}^{fr,SC}(\Delta\eta) + \rho_{XY}^{fr,SC}(\Delta\eta) - \rho_{YX}^{fr,SC}(\Delta\eta) \\
&= S_{fr,SC}(\Delta\eta)
\end{aligned} \tag{II.79}$$

Este desarrollo^{38,51} también es aplicable para calcular $S_{fr,SC}(0)$, sustituyendo los vectores de respuesta en II.79 por los de la geometría de referencia. Dado que los estados de transferencia de carga se calculan solo con los vectores de respuesta de excitación, para equilibrar el tratamiento de estos estados con respecto a las excitaciones locales se aplica la aproximación de Tamm-Dancoff,⁵² de forma que $S_{CT,SC} = \rho_{XX}^{CT,SC}$.

II.1.3. Cálculo de intensidades en Resonancia Raman en base diabática

Dentro de el marco teórico descrito en la sección anterior y considerando los estados $|i\rangle$, $|r\rangle$ y $|f\rangle$ en II.8 estados diabáticos, es posible expresarlos como:

$$\begin{aligned}
|i\rangle &= |g; v_0\rangle \\
|r\rangle &= |d_e; v_u\rangle \\
|f\rangle &= |g; v_f\rangle
\end{aligned} \tag{II.80}$$

La cual es una definición más general que la descrita en II.13, dado que se tiene en cuenta la naturaleza vibrónica de los estados al considerarlos de forma conjunta y no como productos entre funciones de onda electrónica y nuclear. Simplificando la expresión II.14 para el Tensor de Polarizabilidad considerando exclusivamente el primer término, ya que es el dominante en situaciones de resonancia, se obtiene:^{53,54}

$$\alpha_{\rho\sigma}^{f0}(\omega_I) = \sum_{e,u} \frac{\langle g; v_f | \hat{\mu}_\rho | d_e; v_u \rangle \langle d_e; v_u | \hat{\mu}_\sigma | g; v_0 \rangle}{E_{eu} - E_{g0} - \hbar\omega_I - i\hbar\Gamma} \quad (\text{II.81})$$

Donde se ha introducido \hbar dentro de la sumatoria de manera que $\hbar\omega_{r,i} = E_{r,i}$, generalizado $\Gamma_r = \Gamma$ considerándose idéntica para todos los estados intermedios r , y se han renombrado $E_i = E_{g0}$, $E_r = E_{eu}$ y $\hat{p}_{\rho,\sigma} = \hat{\mu}_{\rho,\sigma}$ para reproducir la notación utilizada en la literatura. La definición del operador momento dipolar de transición $\hat{\mu}$ se ha adecuado a una base diabática, en la que cada vector $\boldsymbol{\mu}^{g,e} = (\mu_x^{g,e}, \mu_y^{g,e}, \mu_z^{g,e})$ se considera independiente de las coordenadas nucleares:

$$\hat{\mu} = \sum_e \boldsymbol{\mu}^{g,e} (|g\rangle \langle d_e| + |d_e\rangle \langle g|) \quad (\text{II.82})$$

Es posible convertir la expresión II.81 en dependiente del tiempo aplicando el límite:

$$\lim_{\Gamma \rightarrow 0^+} \frac{1}{x - i\hbar\Gamma} = \frac{1}{\hbar} \int_0^\infty e^{-i(x - i\hbar\Gamma)t/\hbar} dt \quad (\text{II.83})$$

Y siendo $x = E_{eu} - E_{g0} - \hbar\omega_I$:

$$\alpha_{\rho\sigma}^{f0}(\omega_I) = \int_0^\infty e^{it(E_{g0}/\hbar + \omega_I) - \Gamma t} dt \sum_{e,u} \langle g; v_f | \hat{\mu}_\rho e^{-iE_{eu}/\hbar t} | d_e; v_u \rangle \langle d_e; v_u | \hat{\mu}_\sigma | g; v_0 \rangle \quad (\text{II.84})$$

Las integrales en II.84 puede simplificarse aplicando la relación de cierre:

$$\sum_{e,u} |d_e; v_u\rangle \langle d_e; v_u| = 1 \quad (\text{II.85})$$

Obteniéndose finalmente:

$$\alpha_{\rho\sigma}^{f0}(\omega_I) = \int_0^\infty e^{it(E_{g0}/\hbar + \omega_I) - \Gamma t} dt \langle g; v_f | \hat{\mu}_\rho e^{-iH/\hbar t} \hat{\mu}_\sigma | g; v_0 \rangle \quad (\text{II.86})$$

Donde la evaluación del sumatorio sobre e, u de los términos $e^{-iE_{eu}/\hbar t}$ da lugar al operador unitario de evolución temporal $e^{-iH/\hbar t}$. Aplicando el operador del momento dipolar de la transición descrito en II.82:

$$\alpha_{\rho\sigma}^{f0}(\omega_I) = \int_0^\infty e^{it(E_{g0}/\hbar + \omega_I) - \Gamma t} \Phi_{\rho\sigma}^{f0}(t) dt \quad (\text{II.87})$$

Donde $\Phi_{\rho\sigma}^{f0}(t)$ es la función de correlación total:

$$\Phi_{\rho\sigma}^{f0}(t) = \sum_{k,m} \varphi_{k,m}^{f0}(t) \hat{\mu}_{\rho}^{g,k} \hat{\mu}_{\sigma}^{g,m} \quad (\text{II.88})$$

Siendo $\varphi_{k,m}^{f0}(t)$ las funciones de correlación cruzada:

$$\varphi_{k,m}^{f0}(t) = \langle d_k; v_f | e^{-iH/\hbar t} | d_m; v_0 \rangle \quad (\text{II.89})$$

Cabe destacar que el efecto del operador de evolución temporal $e^{-iH/\hbar t}$ sobre el paquete de onda inicial en su estado vibracional fundamental para todas las coordenadas normales $|d_m; v_0\rangle$, resulta en el paquete de onda que evoluciona en el tiempo $|d_m(t)\rangle$:

$$\varphi_{k,m}^{f0}(t) = \langle d_k; v_f | d_m(t) \rangle \quad (\text{II.90})$$

Donde resulta más evidente que el elemento clave en el cálculo de las componentes de la polarizabilidad es el solapamiento entre el paquete de onda en el estado f para el modo v con la evolución temporal del paquete de ondas inicial y vibracionalmente relajado que se encuentra en el estado m durante la dinámica. Finalmente, dado que en II.87 aparece un *damping* Lorenciano, solo son relevantes los procesos que ocurran en una escala temporal pequeña – pocas decenas de fs – y que dependerá de la magnitud de Γ .

II.1.4. Conexión entre marcos no-adiabáticos y adiabáticos

Es posible establecer una conexión entre las aproximaciones diabáticas y no-adiabáticas presentadas en este Capítulo. Reproduciendo por conveniencia la Polarizabilidad de Transición en un marco independiente del tiempo (Ecuación II.81):

$$\alpha_{\rho\sigma}^{f0}(\omega_I) = \sum_{\zeta} \frac{\langle g; v_f | \hat{\mu}_{\rho} | \zeta \rangle \langle \zeta | \hat{\mu}_{\sigma} | g; v_0 \rangle}{E_{\zeta} - E_{g0} - \hbar\omega_I - i\hbar\Gamma} \quad (\text{II.91})$$

Donde los estados $|d_e; v_u\rangle$ son sustituidos por los autoestados vibrónicos resultantes del acoplamiento de estados diabáticos descritos por el Hamiltoniano LVC, $|\zeta\rangle = \sum_{k,n} |d_k; v_{kn}\rangle C_{kn,\zeta}$. En la práctica no es posible obtener todos los estados vibrónicos diagonalizando el Hamiltoniano LVC. Por tanto, de forma implícita se ha asumido la aproximación de Born-Oppenheimer, obteniéndose los autoestados vibrónicos diagonalizando la matriz Hamiltoniana electrónica, $|a_l(\mathbf{q})\rangle = \sum_{k,l} |d_k\rangle D_{k,l}(\mathbf{q})$, de los cuales se computan los estados vibracionales $|v_{l,n}\rangle$. Como aclaración, se especifica que la matriz de transformación $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ y los estados adiabáticos $|a_l(\mathbf{q})\rangle$ dependen de las coordenadas nucleares, así como la utilización de la aproximación de Born-Oppenheimer, explícitamente indicado como superíndice. La expresión resultante es:

$$\alpha_{\rho\sigma}^{BO,f0}(\omega_I) = \sum_{l,n} \frac{\langle g; v_f | \hat{\mu}_{\rho} | a_l; v_{l,n} \rangle \langle a_l; v_{l,n} | \hat{\mu}_{\sigma} | g; v_0 \rangle}{E_{l,n} - E_{g0} - \hbar\omega_I - i\hbar\Gamma} \quad (\text{II.92})$$

Aplicando la Ecuación II.82, es posible obtener los elementos del momento dipolar de transición de los estados adiabáticos:

$$\mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC} = \langle g | \hat{\mu}_{\sigma} | a_l \rangle = \sum_k \mu_{\sigma}^{gk} D_{k,l} \quad (\text{II.93})$$

Estos elementos son, en general, funciones no lineales de las coordenadas normales, dado que los coeficientes $D_{kl}(\mathbf{q})$ surgen de una diagonalización. Expandiendo estas funciones hasta sus términos lineales:

$$\begin{aligned}\mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC}(\mathbf{q}) &\simeq \mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC}(0) + \sum_{\iota} \left(\frac{\partial \mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC}(\mathbf{q})}{\partial q_{\iota}} \right)_{\mathbf{0}} q_{\iota} \\ &= \mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC}(0) + \sum_{\iota} \mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC}(\iota) q_{\iota}\end{aligned}\quad (\text{II.94})$$

Introduciendo esta expresión en la Ecuación II.92, se obtienen los términos A-D de Albrecht:¹

$$\begin{aligned}\alpha_{\rho\sigma}^{BO,f0}(\omega_I) &= \sum_{l,n} \frac{\mu_{gl,\rho}^{ad,LVC}(0) \mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC}(0) \langle v_{gf} | v_{l,n} \rangle \langle v_{l,n} | v_{g0} \rangle}{E_{ln} - E_{g0} - \hbar\omega_I - i\hbar\gamma} \\ &+ \sum_{l,n,\iota} \frac{\mu_{gl,\rho}^{ad,LVC}(\iota) \mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC}(0) \langle v_{gf} | q_{\iota} | v_{l,n} \rangle \langle v_{l,n} | v_{g0} \rangle}{E_{ln} - E_{g0} - \hbar\omega_I - i\hbar\gamma} \\ &+ \sum_{l,n,\iota} \frac{\mu_{gl,\rho}^{ad,LVC}(0) \mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC}(\iota) \langle v_{gf} | v_{l,n} \rangle \langle v_{l,n} | q_{\iota} | v_{g0} \rangle}{E_{ln} - E_{g0} - \hbar\omega_I - i\hbar\gamma} \\ &+ \sum_{l,n,\iota,\kappa} \frac{\mu_{gl,\rho}^{ad,LVC}(\iota) \mu_{gl,\sigma}^{ad,LVC}(\kappa) \langle v_{gf} | q_{\iota} | v_{l,n} \rangle \langle v_{l,n} | q_{\kappa} | v_{g0} \rangle}{E_{ln} - E_{g0} - \hbar\omega_I - i\hbar\gamma}\end{aligned}\quad (\text{II.95})$$

Así, de acuerdo con las aproximaciones consideradas, el método diabático se vuelve equivalente al enfoque FC + HT adiabático, en el que las derivadas del momento dipolar de la transición se pueden relacionar con los términos de acoplamiento h definidos por Lombardi y Birke.⁵⁵ En un caso más general, se estima que este método sea más preciso, ya que describe la posible existencia de estados vibrónicos con contribuciones de diversos estados electrónicos, y de manera implícita considera dependencias no-lineales más allá de la aproximación HT de los dipolos de transición adiabáticos con respecto a las coordenadas normales. No obstante, también son de esperar las desviaciones características de los métodos perturbativos en casos de acoplamientos fuertes.^{42,56}

II.2. Cálculo de espectros Raman Normal

En situaciones fuera de resonancia, el espectro Raman Normal puede ser computado para cada modo f con número de onda ω_f a través de la aproximación de Placzek.⁵⁷ Cuando el estado fundamental está lo suficientemente separado de los estados excitados, la aproximación de Born-Oppenheimer puede aplicarse sin inconvenientes, es posible obtener la siguiente expresión considerando que la radiación electromagnética es luz polarizada plana y se registra a un ángulo de $\pi/2$:^{1,7}

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_p = \frac{\pi^2}{\epsilon_0^2} (\omega_I - \omega_p)^4 \frac{h}{8\pi^2 c \omega_p} \frac{S_p}{45 [1 - \exp(-\frac{h c \omega_p}{kT})]}\quad (\text{II.96})$$

Donde S_p es la Actividad Raman, una propiedad puramente molecular que no depende de condiciones experimentales, y que es función de las derivadas de las polarizabilidades isotrópica media (a_p) y anisotrópica (γ_p) con respecto a las coordenadas normales ponderadas en masa de f :

$$S_p = 45a_p'^2 + 7\gamma_p'^2 \quad (\text{II.97})$$

La actividad Raman es obtenida con facilidad en paquetes de programas de estructura electrónica convencionales.^{58,59}

II.3. Modelos moleculares

El efecto SERS implica sistemas intrínsecamente complejos, dada la presencia de superficies metálicas nanoestructuradas necesarias para dar lugar al fenómeno. Por tanto, teniendo en cuenta los numerosos factores que influyen en la espectroscopía SERS, que incluyen composición química, tamaño y topología de nanopartícula, naturaleza del disolvente y del adsorbato, presencia de otras especies, etcétera, es obligatorio recurrir a modelos simplificados para un estudio teórico del fenómeno, ya que el número de átomos que es posible considerar a nivel teórico con métodos de estructura electrónica, indispensables para tratar apropiadamente la excitación electrónica, es muy bajo en comparación con los que componen los sistemas reales presentes en los experimentos.

Esta dificultad es especialmente notable en SERS Electroquímico (EC-SERS), donde el sustrato es un electrodo activado tras ser sometido a ciclos de oxidación-reducción, en el cual se forman nanoestructuras cargadas, y donde el potencial de electrodo V_{el} es una variable en los espectros registrados. Sin embargo, la inclusión de esta variable macroscópica en estudios computacionales de EC-SERS con modelos microscópicos de reducido tamaño no es trivial, ya que requiere de la definición de variables microscópicas que den cuenta correctamente de la influencia de V_{el} en los resultados obtenidos, el cual modifica la interfase induciendo cambios en la carga de átomos superficiales del metal y, consecuentemente, de la doble capa eléctrica. A continuación, se presentan los modelos teóricos utilizados en esta Tesis para introducir el efecto de V_{el} y así simular sistemas EC-SERS.

II.3.1. Clústeres lineales cargados

Es posible definir un modelo teórico sencillo y de bajo coste computacional donde la nanoestructura metálica está representada con una serie de clústeres metálicos lineales $[Ag_n]^q$ donde $n = 2, 3, 5, 7$ es el número de átomos y q la carga total del clúster, siendo $q = \pm 1$ para n impar y $q = 0$ para $n = 2$ (Figura II.1). Este modelo permite definir la variable *carga efectiva* o q_{eff} , calculada como la carga promedio por átomo metálico $q_{\text{eff}} = q/n$. Esta variable simula de manera indirecta V_{el} , ya que representa el cambio de densidad electrónica en la superficie del electrodo al modificarse el potencial. A pesar de su simplicidad, este modelo ha sido exitoso a la hora de reproducir ciertas propiedades de los espectros EC-SERS (efecto Stark vibracional, intensificación mediante mecanismo CT) especialmente para moléculas monodentadas o con un único grupo de anclaje a la superficie metálica.⁶⁰⁻⁶³

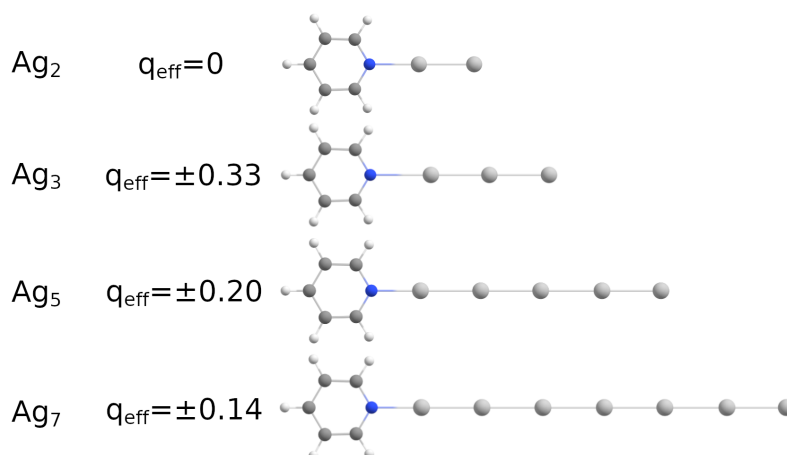


Figura II.1: Modelos de clústeres lineales cargados utilizados en esta Tesis unidos a Piridina. El signo de la carga efectiva (q_{eff}) depende del signo de la carga del sistema, simulando el exceso de carga superficial del electrodo.

II.3.2. Clústeres trigonales con campo eléctrico

Una forma alternativa para simular el potencial eléctrico es a través de la aplicación de un campo eléctrico externo paralelo al enlace metal-molécula, el cual representa el campo eléctrico perpendicular a la superficie que surge en la interfase en función al potencial eléctrico aplicado. El campo eléctrico externo modifica la distribución de carga en el cluster, así como la energía de estados de transferencia de carga, siendo posible obtener estos últimos en un extenso rango energético, algo que abre importantes posibilidades en estudios teóricos de EC-SERS. Asimismo, el hecho de que todos los sistemas cuenten con el mismo número de electrones ocasiona que resultados provenientes de cálculos con distintos campos eléctricos externos sean fácilmente comparables entre ellos.⁶⁴⁻⁶⁶

En esta Tesis se ha incluido el modelo de cluster trigonal de 6 átomos,⁶⁵ del cual hay un ejemplo en la Figura II.2a, en el que el adsorbato está unido al metal a través de uno de los átomos en los vértices bajo la influencia de un de campo eléctrico externo para simular V_{el} .

La alta simetría del sistema permite, además, simplificar y racionalizar resultados, siendo posible por ejemplo discriminar modos normales y transiciones prohibidas.

II.3.3. Clústeres tetraédricos

En los modelos computacionalmente más exigentes incluidos de esta Tesis, el electrodo está representado por un cluster tetraédrico (Figura II.2b),⁶⁷ el cual se ha combinado con los modelos ya presentados para V_{el} de dos formas diferentes. En la primera, de forma similar a lo aplicado para los clústeres trigonales, se ha aplicado un campo eléctrico externo al sistema metal-molécula,

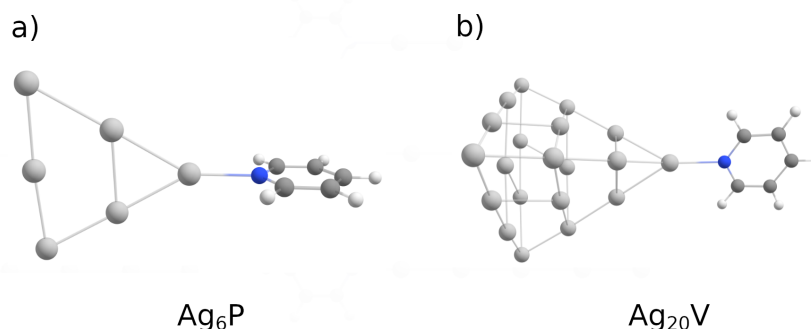


Figura II.2: Ejemplos de modelos del metal trigonal siendo los planos de la molécula y el metal perpendiculares (a) y tetraédrico con la molécula unida al metal a través del átomo de uno de los vértices (b).

mientras que en la segunda, se ha combinado el campo eléctrico con un modelo adaptado de carga efectiva, donde se han introducido clústeres cargados a los que se ha retirado un átomo en la parte opuesta de donde se adsorbe la molécula para mantener la multiplicidad singlete junto a un campo eléctrico externo, representando ambas variables en conjunto V_{el} . La combinación de ambos modelos permite un control muy preciso de V_{el} y un análisis detallado de las propiedades moleculares relevantes en EC-SERS como se discutirá en el capítulo de resultados correspondiente.

En este modelo es posible establecer que la molécula se une a un vértice o centro de cara, representando ambos casos distintos tipos de superficie, siendo el más completo de cara a la naturaleza de los estados electrónicos excitados, dando lugar además a la posibilidad de aplicar propiedades de simetría.

II.4. Metodología computacional

Los métodos computacionales y programas o paquetes de programas específicamente utilizados en esta Tesis se presentan en esta sección, dividida en cuatro subsecciones y cada una dedicada a un tipo de cálculo.

II.4.1. Cálculos de densidad electrónica

La popularidad de los métodos basados en la Teoría del Funcional de la Densidad (DFT, en inglés) en química computacional está justificada por su compromiso entre fidelidad de resultados y bajo coste computacional, en comparación a otros métodos como los multiconfiguracionales, los cuales dan lugar a resultados más precisos y son mucho más apropiados, pero muchísimo más exigentes a nivel computacional. Es por ello que los métodos DFT han sido los aplicados en esta Tesis tal y como están implementados en Gaussian09⁵⁸ y Gaussian16,⁵⁹ dando la posibilidad de incluir modelos con números de átomos y electrones muy superior a los viables en métodos multiconfiguracionales.

Los métodos DFT requieren la especificación de base electrónica, la cual es clave en estudios computacionales de SERS dado el alto número de elec-

trones con los que cuentan los metales. Para ello es de gran utilidad utilizar bases que incluyan potenciales nucleares donde los electrones internos de los átomos metálicos se pueden asumir de forma segura como poco influyentes en los procesos estudiados en SERS al ser las longitudes de onda incidentes del rango del visible e involucrar principalmente los electrones de valencia. Estas bases sustituyen los electrones nucleares por una función matemática, llamados también potenciales efectivos o pseudopotenciales, mientras que los electrones de valencia son tratados de forma estándar. En esta Tesis, se han presentado resultados utilizando las bases LanL2DZ,⁶⁸⁻⁷⁰ la cual es ligera computacionalmente, y la comparativamente más exigente Def2TZVPP.^{71,72} Para algunos de los resultados de esta Tesis se ha definido también una base mixta consistente en LanL2DZ para átomos metálicos y 6-31+G(2d,2p)^{73,74} para C, N y H, ya que esta última base electrónica es más completa y es viable aplicarla a átomos poco pesados.

Por otro lado, es necesario definir el funcional DFT a utilizar, siendo importante seleccionar correctamente uno apropiado para el sistema estudiado en cada caso. En esta Tesis se han utilizado tres funcionales: CAM-B3LYP,⁷⁵ el cual da lugar a buenas energías de excitación para los estados de transferencia de carga, B3LYP⁷⁶⁻⁷⁸ para propiedades del estado fundamental, ya que estima satisfactoriamente números de onda vibracionales, y ω B97XD,⁷⁹ que proporciona un compromiso entre propiedades del estado fundamental y energías de excitación de estados CT y además incluye interacciones dispersivas.

II.4.2. Diabatización por fragmentos

La diabatización por fragmentos se ha llevado a cabo utilizando el código Overdia,³⁹ el cual está enfocado específicamente a la definición de estados diabáticos y parametrización de Hamiltonianos LVC a partir de cálculos DFT. Este programa permite incluir fácilmente estados diabáticos de interés para EC-SERS, ya que posibilita construir estados diabáticos de diversas formas, incluido de transiciones de un fragmento a otro, que reprensan de forma natural los procesos de transferencia de carga. Dichos estados tienen una gran relevancia en uno de los principales mecanismos de intensificación en SERS y EC-SERS.

La definición de estados diabáticos para construir el Hamiltoniano LVC, tal y como aparece descrito en la ecuación II.57, incluye coeficientes de acoplamiento (términos de orden cero en coordenadas) y gradiente (términos de primer orden con respecto a las coordenadas), los cuales proporcionan información crucial sobre los procesos no adiabáticos relevantes (acoplamiento excitónico, acoplamiento vibrónico, etc.).

II.4.3. Espectros vibrónicos independientes del tiempo

A partir de la información obtenida directamente de cálculos DFT y su extensión dependiente del tiempo (TD-DFT) se han obtenido espectros de Resonancia Raman utilizando el programa FCclasses3,¹³ el cual permite obtener espectros mediante modelos verticales y adiabáticos descritos en la Sección II.1.1 utilizando las aproximaciones de Frank-Condon (FC) o Frank-Condon Herzberg-Teller (FCHT) para el momento dipolar de la transición.

En particular, en esta Tesis se han obtenidos espectros adiabáticos usando el modelo VG, dado que los modelos adiabáticos exigen la optimización de estados excitados, tarea excesivamente compleja dada la alta densidad de estados excitados presentes en sistemas metal-molécula con los que se ha trabajado en esta Tesis. Por el mismo motivo, el modelo VH puede dar lugar a problemas debido a frecuencias imaginarias y anarmonicidades en modos normales resultado del acoplamiento entre estados excitados muy próximos en energía. Se han estudiado las aproximaciones FC y FCHT. Para este último, se ha prestado especial relevancia a la presencia de artefactos generados por la rotura de la aproximación perturbativa si existen estados excitados muy próximos en energía, consecuencia del término B expresado en II.23.

II.4.4. Dinámicas cuánticas

La evaluación de la ecuación II.87 requiere conocer la evolución temporal del paquete de onda nuclear en el sistema de superficies de energía potencial acopladas de los estados diabáticos. Para el Hamiltoniano LVC no existe una solución analítica para las funciones de correlación, por lo que el problema ha de resolverse numéricamente. En esta Tesis se han llevado a cabo dinámicas cuánticas para un paquete de onda rígidamente excitado a tiempo cero a un estado electrónico brillante, simulando una fotoexcitación.

Las dinámicas cuánticas se han realizado utilizando el método *Multiconfigurational Time-Dependent Hartree* (MCTDH) y su extensión *Multilayer Multiconfigurational Time-Dependent Hartree* (ML-MCTDH), tal y como están implementadas en el programa Quantics.⁸⁰⁻⁸⁶ Al basarse el Hamiltoniano LVC en la aproximación armónica, los modos normales están descritos por un número especificable de polinomios de Hermite que componen la *base primitiva* de funciones de base. Estas funciones de base independientes del tiempo se agrupan en combinaciones lineales de funciones con coeficientes dependientes del tiempo, siendo estas combinaciones llamadas *single particle functions* (SPFs) y que a su vez se agrupan de manera iterativa, describiendo distintas capas y reduciendo el coste computacional de la propagación.

Aunque no existe una metodología unívoca sobre cómo agrupar modos normales y SPFs, existen pautas en base a simetría y relevancia a la hora de agrupar modos normales para buscar una mayor eficiencia computacional. Los ajustes específicos en cuanto agrupación de SPFs se describen en el capítulo correspondiente mediante los *árboles* ML-MCTDH.

Bibliografía

- (1) Long, D. A., *The Raman effect: A unified treatment of the theory of Raman scattering by molecules*; Wiley: 2002.
- (2) Placzek, G. y Marx, E., *Handbuch der Radiologie*; Akademische Verlagsgesellschaft: 1934.
- (3) Levine, I. N., *Quantum Chemistry*; Prentice Hall: 1983.
- (4) Szabo, A. y Ostlund, N. S., *Modern Quantum Chemistry: Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*; Dover Publications Inc.: 1996.
- (5) Kramers, H. A. y Heisenberg, W. *Z. Phys.* **1925**, *31*, 681-708.
- (6) Dirac, P. A. M. *Proc. Math. Phys. Eng.* **1927**, *114*, 710-728.
- (7) Neugebauer, J.; Reiher, M.; Kind, C. y Hess, B. A. *J. Comput. Chem.* **2002**, *23*, 895-910.
- (8) Avila Ferrer, F. J.; Barone, V.; Cappelli, C. y Santoro, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3597-3611.
- (9) Born, M. y Oppenheimer, R. *Ann. Phys.* **1927**, *389*, 457-484.
- (10) Duschinsky, F. *Acta Physicochim. URSS* **1937**, 551-566.
- (11) Herzberg, G. y Teller, E. *Z. Phys. Chem. B* **1933**, *21*, 410.
- (12) Ferrer, F. J. A. y Santoro, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13549-13563.
- (13) Cerezo, J. y Santoro, F. *J. Comput. Chem.* **2022**, *44*, 626-643.
- (14) Santoro, F.; Improta, R.; Lami, A.; Bloino, J. y Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 084509.
- (15) Santoro, F.; Lami, A.; Improta, R. y Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 184102.
- (16) Santoro, F.; Cappelli, C. y Barone, V. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1824-1839.
- (17) Santoro, F.; Lami, A.; Improta, R.; Bloino, J. y Barone, V. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 224311.
- (18) Peluso, A.; Santoro, F. y Del Re, G. *Int. J. Quantum Chem.* **1997**, *63*, 233-244.
- (19) Kupka, H. y Cribb, P. H. *J. Chem. Phys.* **1986**, 1303.
- (20) Ruhoff, P. T. *Chem. Phys.* **1994**, 355-374.
- (21) Jarzecki, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 2926-2934.



- (22) Manneback, C. *Physica* **1951**, *17*, 1001-1010.
- (23) van Labeke, D. y Jacon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *34*, 160-163.
- (24) Lee, S.-Y. y Heller, E. J. *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 4777-4788.
- (25) Myers, A. B.; Mathies, R. A.; Tannor, D. J. y Heller, E. J. *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3857-3866.
- (26) Myers, A. B. *J. Raman Spectrosc.* **1997**, *28*, 389-401.
- (27) Jarzecki, A. A. y Spiro, T. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 421-430.
- (28) Jensen, L. y Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5973-5977.
- (29) Herrmann, C.; Neugebauer, J.; Presselt, M.; Uhlemann, U.; Schmitt, M.; Rau, S.; Popp, J. y Reiher, M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6078-6087.
- (30) Voityuk, A. A. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 5414-5419.
- (31) Tamura, H.; Burghardt, I. y Tsukada, M. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 10205-10210.
- (32) Tamura, H. y Burghardt, I. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15020-15025.
- (33) Tamura, H. *J. Phys. Chem. A* **2016**, *120*, 9341-9347.
- (34) Polkehn, M.; Tamura, H. y Burghardt, I. *J. Phys. B-At. Mol. Opt.* **2017**, *51*, 014003.
- (35) Polkehn, M.; Eisenbrandt, P.; Tamura, H. y Burghardt, I. *Int. J. Quantum Chem.* **2018**, *118*, e25502.
- (36) Popp, W.; Polkehn, M.; Hughes, K. H.; Martinazzo, R. y Burghardt, I. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 244114.
- (37) Popp, W.; Polkehn, M.; Binder, R. y Burghardt, I. *J. Phys. Chem. Lett.* **2019**, *10*, 3326-3332.
- (38) Green, J. A.; Yaghoubi Jouybari, M.; Asha, H.; Santoro, F. e Improta, R. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4660-4674.
- (39) Santoro, F. y Green, J. A. Overdia 01, a Fortran 90 code for parametrization of model Hamiltonians based on a maximum-overlap diabatisation. Available at <http://www.iccom.cnr.it/en/overdia-en>, 2022, last accessed on 15 Oct 2024.
- (40) Köppel, H.; Domcke, W. y Cederbaum, L. S., *Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation*; John Wiley & Sons, Ltd: 1984, págs. 59-246.
- (41) Yaghoubi Jouybari, M.; Liu, Y.; Improta, R. y Santoro, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16*, 5792-5808.
- (42) Liu, Y.; Aranda, D. y Santoro, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**.
- (43) Löwdin, P.-O. *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 365-375.
- (44) Pratt, G. W. y Neustadter, S. F. *Phys. Rev.* **1956**, *101*, 1248-1250.
- (45) Aleotti, F.; Aranda, D.; Yaghoubi Jouybari, M.; Garavelli, M.; Nenov, A. y Santoro, F. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 104106.
- (46) Neugebauer, J.; Baerends, E. J. y Nooijen, M. *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 6155-6166.

- (47) Liu, Y.; Cerezo, J.; Lin, N.; Zhao, X.; Improta, R. y Santoro, F. *Theor. Chem. Acc.* **2018**, *137*, 40.
- (48) Liu, Y.; Martínez-Fernández, L.; Cerezo, J.; Prampolini, G.; Improta, R. y Santoro, F. *Chem. Phys.* **2018**, *515*, 452-463.
- (49) Yaghoubi Jouybari, M.; Liu, Y.; Improta, R. y Santoro, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 26525-26535.
- (50) Green, J. A.; Jouybari, M. Y.; Aranda, D.; Improta, R. y Santoro, F. *Molecules* **2021**, *26*, 1743.
- (51) Green, J. A.; Asha, H.; Santoro, F. e Improta, R. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *17*, 405-415.
- (52) Hirata, S. y Head-Gordon, M. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *314*, 291-299.
- (53) Xu, Q.; Aranda, D.; Martha, Y. J.; Liu, Y.; Wang, M.; Cerezo, J.; Improta, R. y Santoro, F. *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 7468-7479.
- (54) Xu, Q.; Liu, Y.; Wang, M.; Cerezo, J.; Improta, R. y Santoro, F. *Molecules* **2023**, *28*, 2286.
- (55) Lombardi, J. R. y Birke, R. L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 734-742.
- (56) Aranda, D. y Santoro, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 1691-1700.
- (57) Jensen, L.; Zhao, L.; Autschbach, J. y Schatz, G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174110.
- (58) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A. y et al Gaussian 09, revision C.01, 2016.
- (59) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. J. R. A. et al. Gaussian 16, revision C. 2016.
- (60) Avila, F.; Ruano, C.; Lopez-Tocon, I.; Arenas, J. F.; Soto, J. y Otero, J. C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4213-4215.
- (61) Centeno, S. P.; Lopez-Tocon, I.; Roman-Perez, J.; Arenas, J. F.; Soto, J. y Otero, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 23639-23645.
- (62) Román-Pérez, J.; López-Tocón, I.; Castro, J.; Arenas, J.; Soto, J. y Otero, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2326-2329.
- (63) Lopez-Ramirez, M. R.; Aranda Ruiz, D.; Avila Ferrer, F. J.; Centeno, S. P.; Arenas, J. F.; Otero, J. C. y Soto, J. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 19322-19328.
- (64) Mohammadpour, M. y Jamshidi, Z. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 2858-2871.
- (65) Mohammadpour, M.; Khodabandeh, M. H.; Visscher, L. y Jamshidi, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 7833-7843.
- (66) Aranda, D.; Valdivia, S.; Soto, J.; López-Tocón, I.; Avila, F. J. y Otero, J. C. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 423.
- (67) Zhao, L.; Jensen, L. y Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2911-2919.
- (68) Hay, P. J. y Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- (69) Wadt, W. R. y Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.

- (70) Hay, P. J. y Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- (71) Weigend, F. y Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- (72) Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- (73) Dichtel, W. R.; Hecht, S. y Fréchet, J. M. *Organic Letters* **2005**, *7*, 4451-4454.
- (74) Hariharan, P. C. y Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- (75) Yanai, T.; Tew, D. P. y Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- (76) Miehlich, B.; Savin, A.; Stoll, H. y Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- (77) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (78) Lee, C.; Yang, W. y Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- (79) Chai, J.-D. y Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-6620.
- (80) Worth, G. *Comput. Phys. Commun.* **2020**, *248*, 107040.
- (81) Meyer, H.-D.; Manthe, U. y Cederbaum, L. S. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 73-78.
- (82) Manthe, U. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*.
- (83) Wang, H.; Liu, X. y Liu, J. *Chin. J. Chem. Phys.* **2018**, *31*, 446-456.
- (84) Wang, H. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 7951-7965.
- (85) Vendrell, O. y Meyer, H.-D. *J. Phys. Chem.* **2011**, *134*, 044135.
- (86) Beck, M.; Jäckle, A.; Worth, G. y Meyer, H.-D. *Phys. Rep.* **2000**, *324*, 1-105.

Capítulo III

Resultados I

Du mußt nur die Laufrichtung ändern.

Kleine Fabel, Franz Kafka.

En este Capítulo se estudian los espectros EC-SERS de Piridina, que es la molécula emblemática en SERS y la más estudiada desde el descubrimiento del fenómeno. Notablemente, en la región de las bandas CH que apenas ha recibido atención en la literatura, se observan cambios notables con el potencial de electrodo V_{el} proponiéndose que son debidos a la reorientación de la molécula a potenciales negativos. Este cambio permite la alineación más favorable del dipolo con el campo eléctrico superficial, donde la molécula mantiene una posición ortogonal con respecto a la superficie del electrodo, de forma que el hidrógeno en posición 4 se encontraría en contacto con la superficie metálica cargada negativamente. Como consecuencia de esta reorientación, las bandas CH cuyas intensidades son amplificadas son distintas a las de la orientación convencional a través del N, justificando los cambios observados en los espectros EC-SERS. Los resultados de este Capítulo se encuentran publicados en *J. Chem. Phys. C* **2024**, *128*, 12566-12574.

III.1. Procedimiento

Tal y como se presentó en el apartado II.3.1, en este Capítulo se ha aplicado el modelo de cluster lineal cargado. Se han llevado a cabo cálculos para sistemas $[Ag_n^q\text{-Py}]$, siendo $n = 2$ con $q = 0$, y $n = 3, 5, 7$ con $q = \pm 1$ (Figura III.1).¹ Las optimizaciones de geometrías se han realizado manteniendo lineal la estructura del metal, conservándose la simetría C_{2V} . Para simular el efecto del potencial de electrodo en la adsorción de la molécula, se han tenido en cuenta dos posibles orientaciones, una con la molécula unida al cluster a través del átomo de nitrógeno, ($[Ag_n^q\text{-NPy}]$), y la otra con el átomo de hidrógeno en posición *para* unido al metal, ($[Ag_n^q\text{-HPy}]$) (Figura III.1).

Para cada sistema $[Ag_n^q\text{-Py}]$, se han calculado las Actividades Raman en el estado electrónico fundamental, necesarias para calcular los espectros Raman Normal tal y como se expone en la Sección II.2. Además, se han calculado las intensidades en condiciones de pre-resonancia utilizando la Aproximación del Gradiente Ponderado descrito en II.1.1, bien incluyendo un único estado excitado como aplicando la aproximación multiestado, utilizando una línea de



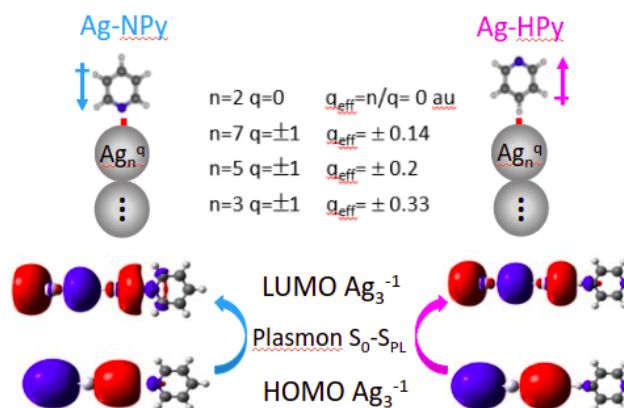


Figura III.1: Estructura de los modelos $[\text{Ag}_n^q\text{-Py}]$ aplicada en este Capítulo, en los cuales la Piridina está unida a través del átomo de nitrógeno, $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$, o el átomo de hidrógeno en posición *para*, $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$. La dirección del dipolo de piridina está representada junto a la molécula. Se muestran los orbitales de la transición HOMO-LUMO para sistemas $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-Py}]$ que resultan en la excitación electrónica muy brillante de tipo plasmón ($S_0 - S_{PL}$).

excitación de 514.5 nm. La combinación de ambas aproximaciones permite comparar la relevancia de los distintos mecanismos de amplificación.

Se han llevado a cabo cálculos DFT y TD-DFT del estado fundamental y de los primeros 20 estados singlete, usando los funcionales B3LYP y ωB97XD^2 y bases electrónicas LanL2DZ³⁻⁵ y Def2TZVPP,^{6,7} tal y como están implementados en Gaussian09.⁸ Estos 20 estados nos permiten cubrir el rango energético de interés en el SERS de piridina, incluyendo la región del verde en la cual se han registrado los espectros experimentales. Dado que los resultados son similares con ambos niveles de cálculo, solo se presentarán en este Capítulo los resultados con B3LYP/LanL2DZ, reportándose los resultados a diferentes niveles de cálculo en el Anexo I (Tabla III.A.1).

III.2. Discusión de los Espectros EC-SERS experimentales de Piridina

La Figura III.2 muestra los espectros SERS de Piridina registrados entre 0 y -1.4 V. La región entre 200 y 1800 cm^{-1} ha sido estudiada previamente,^{9,10} dando lugar a tres tipos de espectros caracterizados por la intensificación selectiva de ciertas bandas. Los modos $1;\nu(\text{anillo})$ y $12;\nu(\text{anillo})$ aparecen a 1000 cm^{-1} aproximadamente, y dominan los espectros SERS a potenciales positivos, los cuales son similares al espectro Raman Normal de Piridina líquida, en disolución acuosa y a su SERS en hidrosol de plata.¹¹ Dichos espectros no presentan una notable intensificación selectiva de otras bandas, por lo que se considera que el mecanismo de intensificación es plasmónico, que afecta de forma idéntica a todas las bandas y si efecto es general, también denominado SERS de largo

alcance (LR-SERS). Las bandas asociadas a este mecanismo se han resaltado en la Figura III.2. Esto implica que la interfase solo modifica ligeramente la polarizabilidad de los modos normales de la molécula, no habiendo procesos resonantes con estados en los que participa el adsorbato.

Entre -0.5 V y -0.9 V, los espectros manifiestan una intensificación selectiva de las bandas correspondientes a los modos $6a; \nu(\text{anillo})$, $1; \nu(\text{anillo})$, $9a; \nu(\text{anillo})$ y, notablemente, $8a; \nu(\text{anillo})$, correspondiendo este último modo a una frecuencia de alrededor de 1600 cm^{-1} . Esta intensificación da lugar a un espectro con una característica forma triangular si se excluyen las bandas asociadas al mecanismo plasmónico. Estudios previos han asociado este tipo de espectro a procesos de Resonancia Raman relacionados con la transferencia de carga (CT) fotoinducida metal-molécula en derivados del benceno y azabencenos.^{1,9,10,12-14} El potencial de electrodo modula la energía de los estados CT,¹ de forma que coinciden con la energía de la línea excitatriz en este rango de potenciales (CT-SERS). A potenciales más negativos que -0.6 V, la intensidad absoluta de los espectros SERS disminuye a razón de dos efectos: por un lado, la longitud de onda excitatriz ya no está en resonancia con el estado CT, y por el otro, es posible que se reduzca el número de moléculas de Piridina adsorbidas al electrodo, ya que la molécula se une al metal mediante una interacción entre el par solitario del N con orbitales no ocupados, la cual está favorecida a potenciales positivos.

Es pertinente destacar que la banda $9a; \nu(\text{anillo})$ a 1200 cm^{-1} es la más intensa a potenciales más negativos que -0.9 V habiéndose demostrado que la intensificación selectiva de este modo está relacionada con el movimiento de flexión de los enlaces CH en posición *orto* dentro de la voluminosa densidad de carga negativa de la superficie cuando el láser excita estados plasmónicos de clústeres cargados negativamente. Estos tres tipos de espectros SERS corresponden a situaciones en las que la Piridina interacciona con la superficie a través del átomo de nitrógeno, estando las contribuciones de los mecanismos CT y PL a potenciales neutros y negativos corroboradas por cálculos teóricos.

Sin embargo, la región de alta frecuencia de los espectros EC-SERS no ha sido estudiada en tanto detalle. A potenciales muy positivos, en el rango de 0 V, una sola banda $\nu(\text{CH})$ de tensión a aproximadamente 3070 cm^{-1} domina los espectros (Figuras III.2 y III.3), con intensidad similar a las correspondientes a los modos 1 y 12, análogamente a lo que ocurre en el espectro Raman Normal de Piridina, por lo que podría estar igualmente intensificada por el mecanismo LR-SERS. Al igual que ocurre para el modo 12, su intensidad relativa decae de manera continua cuanto más negativo es el potencial, lo cual está en consonancia con su baja implicación en situaciones de resonancia CT y PL.⁹ La intensidad de la banda $\nu(\text{CH})$ a 3070 cm^{-1} prácticamente desaparece en espectros SERS registrados a potenciales más negativos que -1.2 eV, siendo sustituida por dos nuevas bandas a alrededor de 2973 y 3018 cm^{-1} que comienzan a ser claramente visibles a -0.8 y -0.9 V, respectivamente. Sus intensidades relativas incrementan continuamente hasta -1.4 V, siendo la banda a 3018 cm^{-1} más intensa que la correspondiente al modo 12 a -1.1 V, y su intensidad un tercio la del modo 1 y un cuarto la del modo 9a, incrementando hasta ser tan intensa como el modo 1 y la mitad de intensa que el modo 9a a -1.4 V. La banda a 2973 cm^{-1} incrementa su intensidad relativa conforme el potencial es más negativo (Figura III.3).

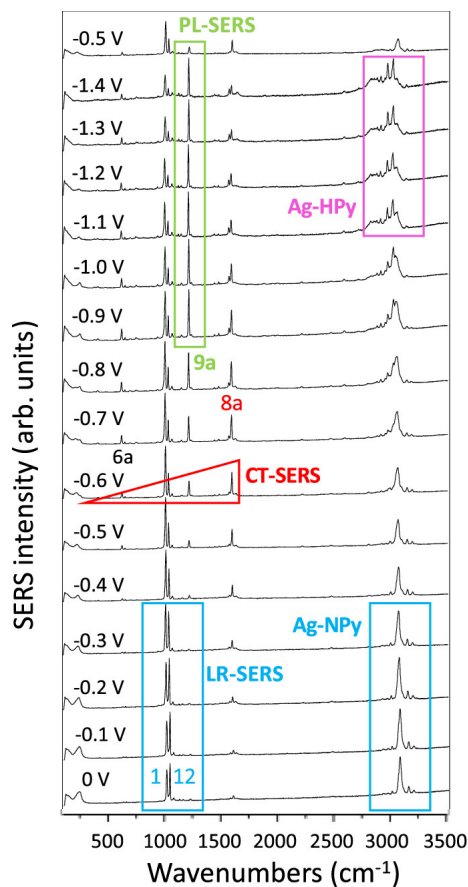


Figura III.2: Espectros SERS de Piridina registrados a diferentes potenciales de electrodo,¹⁰ línea excitatriz de 514.5 nm. Intensidad SERS (SERS intensity) en unidades arbitrarias con respecto a número de onda (Wavenumbers) en cm^{-1} . Las intensidades relativas están normalizadas a la banda más intensa.

III.3. Espectros Raman Normal calculados de Piridina unida por N

Los espectros Raman Normal han sido calculados para investigar el comportamiento de las bandas $\nu(\text{CH})$ en SERS. Se predice que las tres bandas fundamentales $\nu(\text{CH})_{a_1}$ en Piridina aislada (modos 13, 20a y 2) aparecen a 3241, 3211 y 3199 cm^{-1} , respectivamente, mientras que los dos modos b_2 (7b y 20b) aparecen a 3228 y 3201 cm^{-1} . Atendiendo a los vectores de desplazamiento de cada vibración, mostrados en la Figura III.A.1 del Anexo I, es posible comparar con los resultados obtenidos para el complejo $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$. Aparentemente, todas las frecuencias están desplazadas unos -10 cm^{-1} ; sin embargo, de acuerdo a los cambios predichos en la forma de las vibraciones, se invierte el orden numérico de las bandas fundamentales, siendo la banda 2; $\nu(\text{CH})$ la menor en frecuencia en Piridina aislada, mientras que es la de mayor valor en el sistema $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$. Se estima que esta banda fundamental totalmente

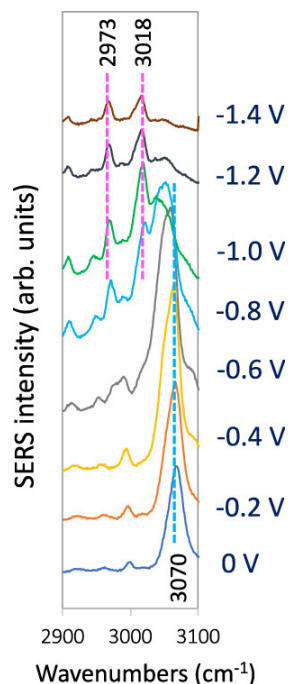


Figura III.3: Región de $\nu(\text{CH})$ de espectros SERS de Piridina registrados a diferentes potenciales de electrodo, línea excitatriz de 514.5 nm. Intensidad SERS (SERS intensity) en unidades arbitrarias con respecto a número de onda (Wavenumbers) en cm^{-1} .

simétrica sea la que corresponda a la intensa banda a 3070 cm^{-1} observada en experimentos SERS a potenciales positivos.

En lo referente a la intensidad Raman, los espectros calculados en el estado fundamental para la serie de complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ (Figura III.4) predicen la aparición de una sola banda $\nu(\text{CH})$ intensa, en concordancia con los espectros SERS a potenciales menos negativos. Esta banda es la tensión en fase 2; $\nu(\text{CH})$ de 3232 cm^{-1} . De acuerdo con estos espectros, esta banda ganaría intensidad relativa al incrementar la carga negativa del metal; no obstante, este comportamiento no es observado, ya que la banda casi desaparece completamente a potenciales más negativos que -1.0 V , en tanto que la vibración no está involucrada en procesos resonantes CT-SERS ni PL-SERS, los cuales dominan el espectro en el rango más negativo de potenciales.

III.4. Energías de adsorción calculadas

La Figura III.5a muestra la dependencia de las energías de formación (E_f), calculadas como $E_f = E_{\text{Ag-Py}} - (E_{\text{Ag}} + E_{\text{Py}})$ a nivel B3LYP/LanL2DZ, de los complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ con respecto a q_{eff} . Dado que q_{eff} simula la modulación del exceso de carga superficial del electrodo debido al potencial aplicado, su valor y signo modulan la estabilidad de los complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ en el estado fundamental.¹ Como es de esperar, son más estables cuanto más densidad de

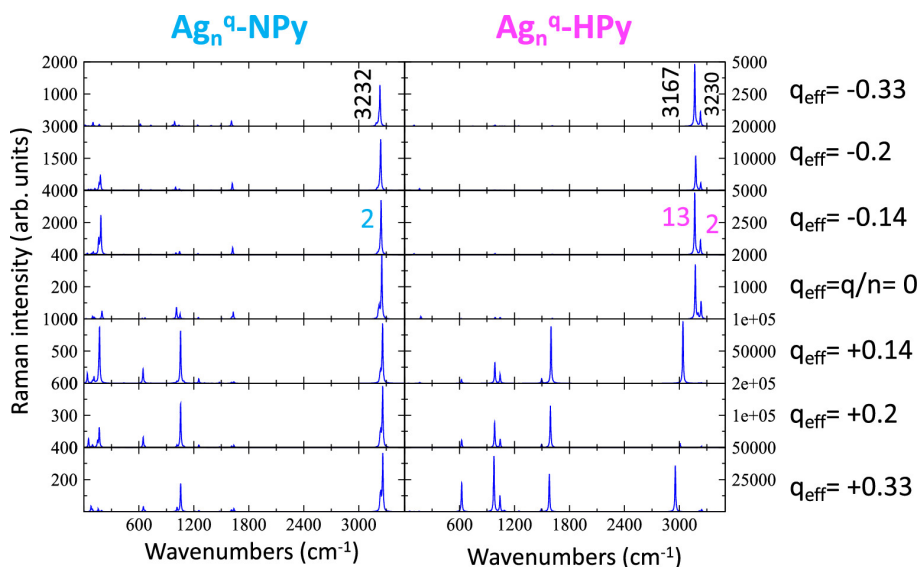


Figura III.4: Espectros Raman Normal con respecto a la densidad de carga de los complejos (q_{eff}) para $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ y $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$. Intensidad Raman (Raman intensity) en unidades arbitrarias frente a respecto a número de onda (Wavenumbers) en cm^{-1} . Nótese que la escala de la intensidad Raman es distinta en cada panel.

carga positiva tenga el metal (Figura III.5), siendo la dependencia con q_{eff} no lineal, mostrando dos tipos de comportamiento dependiendo de si q_{eff} es positivo o negativo. Este resultado refleja la estructura electrónica dual de los complejos metal-molécula dependiendo del signo de la carga del metal, dando lugar a dos tipos distintos de sistemas con carácter atractivo ($q_{\text{eff}} > 0$ u.a.) y repulsivo ($q_{\text{eff}} < 0$ u.a.).¹⁵ La dirección del momento dipolar de Piridina en los complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ favorece la adsorción en el caso de átomos de plata cargados positivamente (carácter atractivo), con E_f oscilando entre -31.7 y -40.7 kcal/mol, estando comprendidas entre -4.1 y 4.9 kcal/mol en complejos con $q_{\text{eff}} < 0$ u.a..

El enlace Ag-N deja de existir en los complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$, en los cuales la notablemente más débil interacción entre la carga del metal y el dipolo de Piridina es la responsable de la existencia de esta especie y del comportamiento de los valores calculados para E_f (Figura III.5a). Los complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$ cuentan con valores nulos o casi nulos de E_f para $q_{\text{eff}} = 0$ u.a. o $q_{\text{eff}} > 0$ u.a., siendo mucho menos estables que los complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ correspondientes. Por el contrario, para los complejos a $q_{\text{eff}} < 0$ u.a. existe una interacción atractiva entre la carga negativa del metal y el momento dipolar de la Piridina. En este caso, los complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ y $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$ cuentan con valores similares para E_f y, por tanto, atendiendo a estos valores, ambas especies podrían coexistir si el metal está cargado negativamente. En el caso extremo donde $q_{\text{eff}} = -0.33$ u.a., el sistema $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$ cuenta con una E_f de -4.2 kcal/mol, 9.1 kcal/mol más estable que el correspondiente sistema $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$. Por tanto, los cálculos predicen la presencia de Piridina reorientada a valores más negativos que el po-

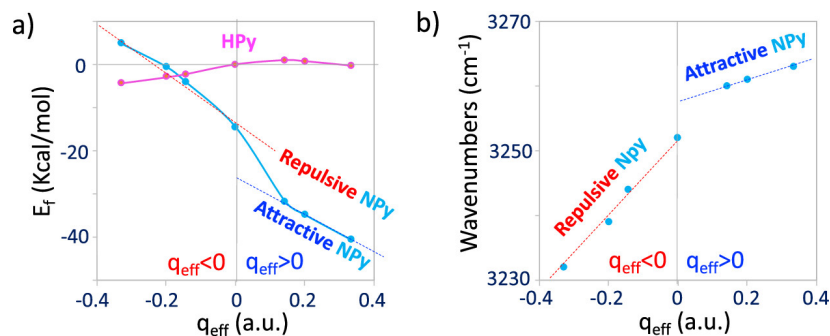


Figura III.5: Efecto de la carga efectiva (q_{eff}) en los valores B3LYP/LanL2DZ obtenidos para (a) energías de adsorción y (b) números de onda (Wavenumbers) del modo $2;\nu(\text{CH})$ para la serie de complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$. Se especifican regímenes repulsivos (Repulsive) y atractivos (Attractive) para $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$.

tencial de carga cero (E_{PZC}), mientras que la existencia de $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$ estaría descartada para $q_{\text{eff}} \geq 0$ au, dado que los sistemas $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ son mucho más estables.

III.5. Espectros Raman Normal calculados de Piridina unida por H

Para la serie $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$, la discusión se enfocará en los resultados con q_{eff} negativa, ya que es en esta región donde E_f es similar o es más estable que los correspondientes $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ por lo es exclusivamente en esta región donde estos complejos pueden ser relevantes para la interpretación de los resultados experimentales. Los números de onda y la forma de los modos normales $\nu(\text{CH})$ para ambos tipos de complejos con $q_{\text{eff}} = -0.33$ u.a. se comparan en la Figura III.A.1 del Anexo I. Aunque parecen similares, hay dos diferencias a destacar. Puede apreciarse una ligera rotación de modos, que induce cambios en los desplazamientos atómicos y números de onda en ambos complejos, en especial para el modo $13;\nu(\text{CH})$, a 3167 cm^{-1} en $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$, el cual muestra el mayor desplazamiento con -23 cm^{-1} con respecto a la misma vibración en $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$. Estas diferencias están relacionadas con la alta amplitud del hidrógeno en posición *para* que muestra el modo 13 dentro de la alta densidad de carga negativa del cluster en el sistema $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$ (los orbitales HOMO y LUMO aparecen en la Figura III.1).

Los espectros Raman Normal de ambos tipos de complejos están comparados en la Figura III.4, mientras que la región de las tensiones CH se enfatiza en la Figura III.6. Los espectros para $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$ son notablemente más intensos para $q_{\text{eff}} < 0$ u.a. que los correspondientes a $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$, prediciéndose que la banda $2;\nu(\text{CH})$ del complejo $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$ (3230 cm^{-1}) es mucho menos intensa. No obstante, el modo 13 a 3167 cm^{-1} domina el espectro calculado en $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$, siendo la intensidad del resto de bandas muy baja en comparación. Estos resultados sugieren que en caso de existir un equilibrio entre ambas especies a potenciales muy negativos, en línea con los valores obtenidos para E_f , los resultados estarían en concordancia con el comportamiento expe-

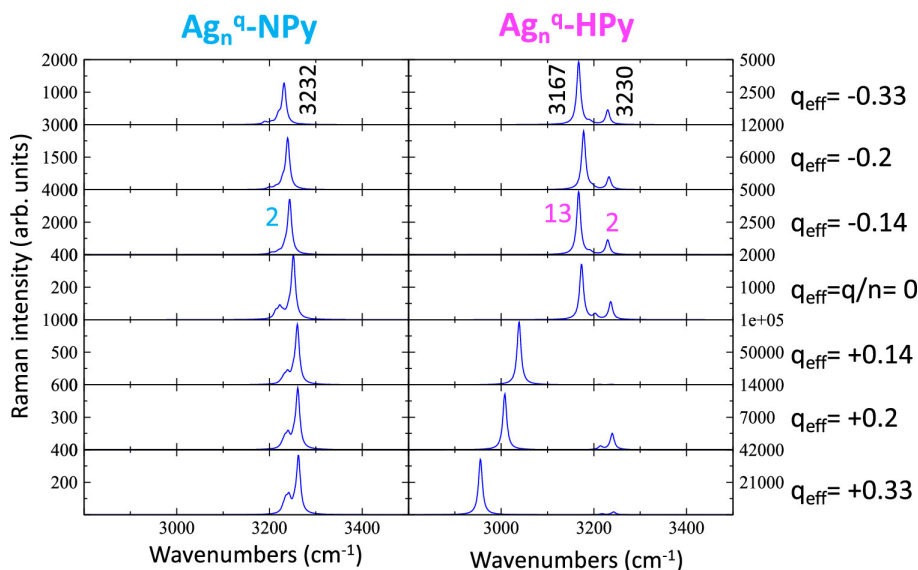


Figura III.6: Efecto de la carga efectiva (q_{eff}) de la región $\nu(\text{CH})$ de los espectros Raman Normal calculados a nivel B3LYP/LanL2DZ de los complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ y $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$, intensidad Raman (Raman intensity) en unidades arbitrarias con respecto a número de onda (Wavenumbers) en cm^{-1} . Nótese que las escalas de intensidad Raman son distintas para cada panel.

rimental de los espectros SERS registrados a potenciales más negativos que el E_{PZC} , donde la banda $\nu(\text{CH})$ más intensa registrada a potenciales positivos ($[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$) es reemplazada por dos bandas ($[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$). Sin embargo, las intensidades relativas de estas bandas son muy distintas y están en orden inverso que las experimentales, tal y como se reporta en la Figura III.6.

III.6. Espectros de Resonancia Raman calculados

Las intensidades pre-resonancia para los complejos $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$ y $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ con $q_{\text{eff}} = -0.33$ u.a. han sido calculados utilizando dos aproximaciones: (I) considerando un solo estado electrónico singlete localizado en el cluster metálico con alta fuerza de oscilador (llamado estado plasmónico PL, PL-SERS), que corresponde a la transición HOMO-LUMO (Figura III.1), y (II) aplicando la aproximación multiestado (MS-SERS), donde se consideran las contribuciones ponderadas de los primeros 20 estados electrónicos singlete a los espectros de Resonancia Raman, utilizando una línea excitatriz de 514.5 nm, tal y como se describió en el Apartado II.1.1. La ponderación tiene en cuenta la diferencia de energía entre línea excitatriz y energía de excitación de cada estado y su fuerza de oscilador. La Figura III.7 muestra que los espectros PL-SERS y MS-SERS son idénticos, dado que la contribución del espectro PL-SERS domina todas las demás. La energía de este estado excitado es 2.44 eV para $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ y 2.47 eV para $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$, y la fuerza de oscilador 1.99 y 1.25, respectivamente. En el caso de $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$, solo la banda $2;\nu(\text{CH})$ aparece, tal y como se ha observado en su respectivo espectro Raman Normal, siendo no obstante su intensidad relativa

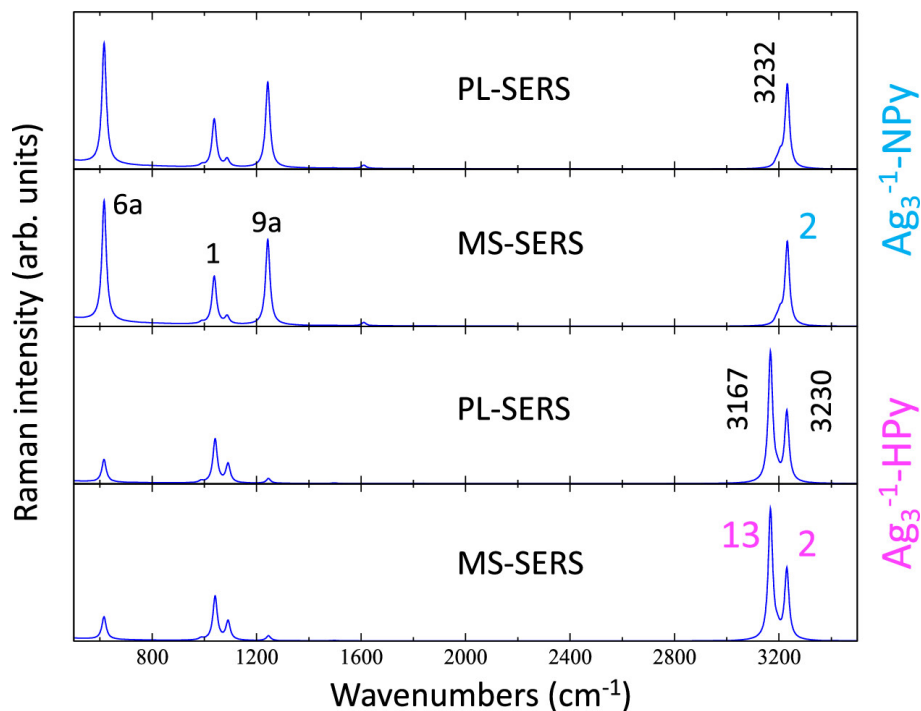


Figura III.7: Espectros Raman de los sistemas $[Ag_3^{-1}\text{-NPy}]$ y $[Ag_3^{-1}\text{-HPy}]$ calculados a nivel B3LYP/LanL2DZ en prerresonancia con el estado excitado plasmónico (PL-SERS) o aplicando la aproximación multiestado (MS-SERS), intensidad Raman (Raman intensity) en unidades arbitrarias con respecto a número de onda (Wavenumbers) en cm^{-1} .

reducida drásticamente con respecto a las bandas registradas en la región de 200 a 1600 cm^{-1} .

La aparición de dos bandas $\nu(\text{CH})$ se predice también en $[Ag_3^{-1}\text{-HPy}]$, pero sus intensidades están más equilibradas que las calculadas para Raman Normal. La intensidad de la banda de menor frecuencia 13; $\nu(\text{CH})$ se ha reducido en comparación con la banda 2, estando en mayor concordancia con los experimentos. Además, las bandas CH de este complejo siguen siendo mucho más intensas que aquellas calculadas para el resto de bandas fundamentales. Por tanto, la combinación de los resultados obtenidos para intensidades calculadas en Raman Normal y Resonancia Raman indican que el espectro estimado debido al sistema $[Ag_n^q\text{-HPy}]$ está caracterizado solamente por dos bandas de tensión de CH, mientras que el resto de vibraciones deben ser mucho menos intensas.

III.7. Espectros EC-SERS experimentales de Piracina

Se ha establecido una relación entre los cambios observados en la región de alta frecuencia en SERS de Piridina y la reorientación del momento dipolar de la molécula con respecto a la superficie. Para reforzar esta hipótesis, es de

utilidad analizar una molécula centrosimétrica como la Piracina (1,4-diazina) que no debería dar lugar a este fenómeno en espectros SERS. En la Figura III.8 se muestran los espectros EC-SERS de Piracina entre 0.0 y -1.0 V. La ausencia de momento dipolar en esta molécula provoca que su adsorción sea menos estable en comparación con Piridina y en consecuencia los espectros a potenciales más negativos que -1.0 V son muy débiles en intensidad. Se registra una sola banda $\nu(\text{CH})$ en todo el espectro, observándose una ancha banda a alrededor de 2800 cm^{-1} al igual que en Piridina, adscrita a descomposición de productos.

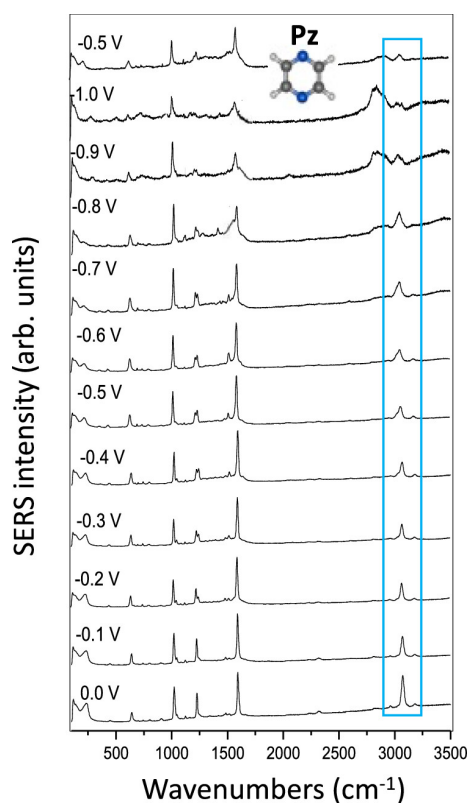


Figura III.8: Espectros SERS experimentales de Piracina registrados a diferentes potenciales de electrodo, línea excitatriz de 514.5 nm .¹⁶ Intensidad SERS (SERS intensity) en unidades arbitrarias con respecto a número de onda (Wavenumbers) en cm^{-1} . Las intensidades relativas están normalizadas a la banda más intensa.

III.8. Estructura electrónica dual de sistemas metal-molécula

El comportamiento dual mostrado por las propiedades de los complejos metal-molécula en superficies ha sido explorado anteriormente y es más notable en casos de adsorbatos aniónicos como isocianato,¹⁵ cianuro¹⁷ o ciano-benzoato,¹⁸ dado que la interacción coulombica entre especies cargadas es ge-

neralmente mayor que entre una especie cargada y una especie neutra (como es el caso de Piridina y Piracina). Por tanto, la carga del metal establece dos tipos de complejos superficiales de diferente naturaleza para el mismo adsorbato, caracterizados por comportamientos diferentes según el valor del potencial aplicado para propiedades como la energía de adsorción,^{15,17,18} números de onda vibracionales^{17,18} y tipo de estados CT que actúan en el proceso SERS, los cuales pueden ser del metal a la molécula (*forward*) o de la molécula al metal (*reverse*).¹⁵ En el caso de adsorbatos cargados, especialmente de aniones orgánicos, la interacción electrostática con el metal es lo suficientemente fuerte como para que los complejos atractivos y repulsivos tengan naturalezas distintas y estén relacionados, respectivamente, con casos de quimisorción y fisisorción.^{15,17} Cuanto mayor es la interacción atractiva, menos dependientes son las propiedades con respecto al potencial aplicado, de forma que no modifica significativamente la estructura electrónica de los complejos superficiales más estables. Por tanto, en este caso, tanto E_f como la energía de los estados CT son poco susceptibles a ser modificados. En contraposición, la sensibilidad al potencial incrementa cuanto mayor es la interacción repulsiva entre el metal y la molécula.

La dependencia de E_f con respecto a q_{eff} para los sistemas $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ y $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$ (Figura III.5a) reflejan un comportamiento dual en el caso de la Piridina, una molécula neutra. Los números de onda vibracionales también son muy sensibles al potencial aplicado y, por tanto, a cambios en la estructura electrónica de los sistemas híbridos metal-molécula, de forma semejante a lo que se observa en las tensiones $\nu(\text{CN}^-)$ y $\nu_s(\text{CO}_2^-)$ en los espectros SERS de cianuro¹⁷ y cianobenzoato,¹⁸ respectivamente. En ambos casos, estas vibraciones están involucradas en la adsorción al metal, lo que explica la sensibilidad de sus frecuencias con respecto al potencial aplicado. Lo mismo ocurre para la vibración $2;\nu(\text{CH})$ del sistema $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$ (Figura III.5b), aun sin estar esta vibración en contacto directo con el metal. Los respectivos números de onda de los complejos a valores negativos de q_{eff} dan lugar a una dependencia más pronunciada, la cual es atenuada a potenciales positivos.¹⁹

III.9. Conclusiones

La región $\nu(\text{CH})$ de los espectros EC-SERS de Piridina cuenta con una sola banda para valores del potencial aplicado más positivos que E_{PZC} , siendo reemplazados por un nuevo par de bandas a potenciales más negativos, mientras que los números de onda de las demás vibraciones pueden ser rastreadas en todo el rango de potenciales.

Las intensidades Raman calculadas a nivel DFT de los sistemas $[\text{Ag}_n^q\text{-Py}]$ a diferentes densidades de carga ($q_{\text{eff}} = q/n$) permiten explicar los resultados observados experimentalmente en base a la reorientación de una fracción de las moléculas adsorbidas. Los espectros Raman calculados de complejos con Piridina unida a través del átomo de nitrógeno, $[\text{Ag}_n^q\text{-NPy}]$, predicen la aparición de una única banda de tensión $\nu(\text{CH})$, la cual es la más alta en frecuencia y está asignada al modo 2. El hidrógeno en posición *para* del sistema con piridina reorientada, $[\text{Ag}_n^q\text{-HPy}]$, interacciona directamente con el metal cuando la carga es negativa, y sus respectivos espectros calculados predicen que el modo 2 y la banda fundamental de CH de menos frecuencia, $13;\nu(\text{CH})$, son las más

intensas. Los cálculos también predicen que los sistemas Ag-HPy son los más estables a potenciales negativos, y que el espectro Raman de esta especie debería estar caracterizado casi exclusivamente por este par de bandas $\nu(\text{CH})$. El estudio presentado en este capítulo muestra que esta reorientación no es detectable atendiendo a la región entre 200 y 1800 cm^{-1} , lo cual demuestra que la importancia de analizar la zona $\nu(\text{CH})$, usualmente ignorada en la mayoría de estudios SERS.

El complejo superficial plata-Piridina es muy débil a potenciales muy negativos, demostrado por las menores intensidades SERS registradas del comparativamente inferior número de moléculas adsorbidas. En esta situación, la interacción química metal-molécula no modifica significativamente las propiedades de la Piridina, y las vibraciones más intensificadas parecen cumplir las llamadas reglas de propensión (propensity rules) electromagnéticas, las cuales establecen que las bandas más intensificadas son aquellas perpendiculares a la superficie. La vibración 9a; $\nu(\text{CH})$ domina el espectro cuando la Piridina está unida por el átomo de nitrógeno, debido a la proximidad de los enlaces CH en posición *orto* a la superficie, además de a la gran amplitud del movimiento de deformación de estos enlaces dentro de la extensa y difusa densidad de carga negativa de la superficie. La rotación de la molécula invierte la orientación de la Piridina, provocando que el enlace en posición *para* sea el más cercano al metal. Resultando en la causa de la intensificación del modo 13; $\nu(\text{CH})$, cuya amplitud para este enlace es mayor. La diferencia más significativa entre ellos recae en que la intensificación del modo 9a está relacionado con procesos resonantes relacionados con excitaciones plasmónicas en el metal, mientras que la intensificación del modo 13; $\nu(\text{CH})$ en Piridina reorientada está relacionada con el estado fundamental y estados plasmónicos excitados.

III.A. Anexo I

Tabla III.A.1: Frecuencias en cm^{-1} y Actividad Raman ($\text{Å}^4/\text{AMU}$) para las vibraciones $\nu(\text{CH})$ en los complejos $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$ y $[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$ calculados a distintos niveles de cálculo.

B3LYP/LanL2DZ					
$[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$			$[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$		
	Frecuencia	Actividad Raman		Frecuencia	Actividad Raman
a ₁	3191.0	73.6	a ₁	3167.1	4822.5
b ₂	3196.8	6.3	b ₂	3190.7	140.5
a ₁	3204.1	48.9	a ₁	3194.1	43.6
b ₂	3219.3	235.2	b ₂	3224.3	0.7
a ₁	3231.6	1254.9	a ₁	3229.8	1109.1
B3LYP/Def2TZVPP					
$[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$			$[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$		
	Disocia			Frecuencia	Actividad Raman
			a ₁	3133.9	5083.4
			b ₂	3137.1	173.3
			a ₁	3141.3	331.5
			b ₂	3188.2	0.1
			a ₁	3189.0	1050.0
$\omega\text{B97XD/LanL2DZ}$					
$[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$			$[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$		
	Frecuencia	Actividad Raman		Frecuencia	Actividad Raman
a ₁	3235.9	89.8	a ₁	3215.5	4173.3
b ₂	3237.1	0.5	b ₂	3228.2	137.7
a ₁	3245.8	29.2	a ₁	3232.2	53.6
b ₂	3266.5	180.1	b ₂	3269.9	1.2
a ₁	3278.2	661.5	a ₁	3275.4	788.3
$\omega\text{B97XD/Def2TZVPP}$					
$[\text{Ag}_3^{-1}\text{-NPy}]$			$[\text{Ag}_3^{-1}\text{-HPy}]$		
	Frecuencia	Actividad Raman		Frecuencia	Actividad Raman
a ₁	3177.5	0.4	a ₁	3167.5	157.3
b ₂	3178.7	196.8	b ₂	3169.2	1765.7
a ₁	3202.8	61.2	a ₁	3174.3	2519.8
b ₂	3224.3	184.8	b ₂	3228.1	2.7
a ₁	3231.2	721.9	a ₁	3229.5	645.7

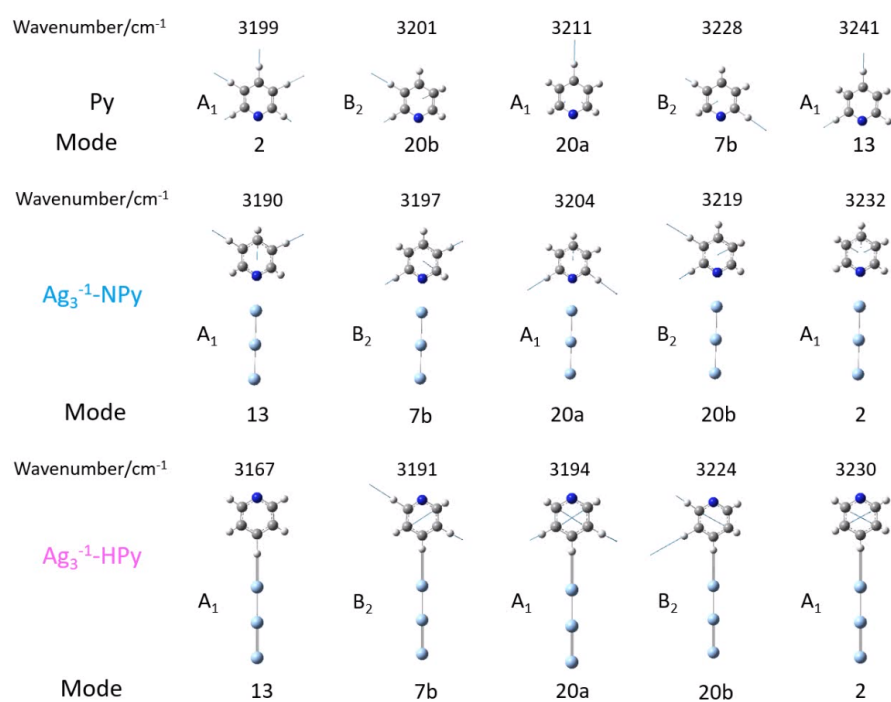


Figura III.A.1: Frecuencias (Wavenumber) en cm⁻¹ y vectores para las vibraciones $\nu(\text{CH})$ de los complejos [Ag₃⁻¹-NPy] y [Ag₃⁻¹-HPy]. Nivel de cálculo B3LYP/LanL2DZ.

Bibliografía

- (1) Avila, F.; Fernandez, D. J.; Arenas, J. F.; Otero, J. C. y Soto, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4210-4212.
- (2) Chai, J.-D. y Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 6615-6620.
- (3) Lee, C.; Yang, W. y Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- (4) Miehllich, B.; Savin, A.; Stoll, H. y Preuss, H. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200-206.
- (5) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- (6) Weigend, F. y Ahlrichs, R. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- (7) Weigend, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 1057-1065.
- (8) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Mennucci, B.; Petersson, G. A. y et al Gaussian 09, revision C.01, 2016.
- (9) Román-Pérez, J.; López-Tocón, I.; Castro, J.; Arenas, J.; Soto, J. y Otero, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2326-2329.
- (10) Avila, F.; Ruano, C.; Lopez-Tocon, I.; Arenas, J. F.; Soto, J. y Otero, J. C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4213-4215.
- (11) Pagliai, M.; Bellucci, L.; Muniz-Miranda, M.; Cardini, G. y Schettino, V. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8*, 171-178.
- (12) Aranda, D.; Valdivia, S.; Avila, F. J.; Soto, J.; Otero, J. C. y López-Tocón, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 29430-29439.
- (13) Morton, S. M.; Silverstein, D. W. y Jensen, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3962-3994.
- (14) Chulhai, D. V.; Chen, X. y Jensen, L. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 20833-20842.
- (15) Roman-Perez, J.; Centeno, S. P.; López-Ramírez, M. R.; Arenas, J. F.; Soto, J.; López-Tocón, I. y Otero, J. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 22958-22961.
- (16) Valdivia, S.; García-González, F.; Aranda, D.; Ávila Ferrer, F. J.; López-Tocón, I.; Soto, J. y Otero, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2024**, *128*, 12566-12574.
- (17) Valdivia, S.; Aranda, D.; Ferrer, F. J. A.; Soto, J.; López-Tocó, I. y Otero, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 17632-17639.
- (18) Valdivia, S.; Avila, F. J.; Otero, J. C. y López-Tocón, I. *Appl. Surf. Sci.* **2022**, *579*, 152071.



- (19) Aranda, D.; Valdivia, S.; Soto, J.; López-Tocón, I.; Avila, F. J. y Otero, J. C. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 423.

Capítulo IV

Resultados II

*Harto mal es tener la voluntad en un solo
lugar cautiva.*

La Celestina, atribuida a Fernando de
Rojas.

El análisis computacional de los espectros SERS, y especialmente de los espectros EC-SERS, es extremadamente complejo debido al gran número de variables presentes (nanoestructuras metálicas, potencial de electrodo, disolvente, electrolito, etc.) a incluir en modelos teóricos que además deben tratar apropiadamente la excitación electrónica. Es común que, por esta complejidad, los estudios teóricos en SERS y EC-SERS se centren en reproducir satisfactoriamente una única propiedad, lo cual no necesariamente implica que el modelo sea capaz de reproducir el comportamiento de otras magnitudes. En este Capítulo se propone un nuevo modelo computacional para reproducir simultáneamente las tres principales propiedades cuantificables en experimentos EC-SERS: intensidades relativas de las bandas espectrales, efecto Stark Vibracional¹ y factores de amplificación de cada mecanismo de intensificación en SERS. Con intención de obtener la máxima generalidad para el modelo, se han seleccionado las moléculas de Piridina (Py) y 9,10-Bis((*E*)-2-(piridin-4-il)vinil)antraceno (BP4VA), comparadas en la Figura IV.0.1, que muestran comportamientos totalmente opuestos en sus propiedades con respecto al potencial de electrodo V_{el} , aun estando estructuralmente relacionadas. Mientras Py muestra gran sensibilidad con V_{el} en las propiedades mencionadas, BP4VA apenas exhibe cambios en sus espectros EC-SERS.²

IV.1. Procedimiento

Atendiendo a los mecanismos de intensificación relevantes en el fenómeno SERS, presentados en la Sección I.1, podemos expresar el tensor de polarizabilidad total, α_{SERS} , como:

$$\alpha_{\text{SERS}} = \alpha_{\text{CHEM}} + \alpha_{\text{RR}} + \alpha_{\text{CT}} + \alpha_{\text{EM}} \quad (\text{IV.1.1})$$

La contribución de α_{CHEM} , debida a los cambios inducidos en la polarizabilidad en el estado fundamental debido a la adsorción de la molécula a la superficie, puede ser cuantificada aplicando la aproximación de Placzek,³



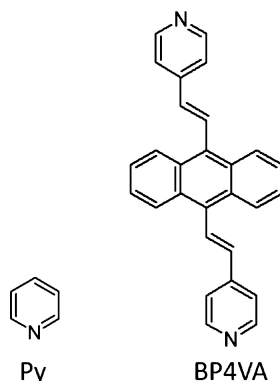


Figura IV.0.1: Estructuras químicas de Piridina (Izquierda) y 9,10-Bis((*E*)-2-(piridin-4-il)vinil)antraceno (Derecha).

descrita en la Sección II.2. Se ha establecido $T = 300$ K y longitud de onda incidente 514.5 nm, tal y como se ha registrado experimentalmente.^{2,4}

Las contribuciones RR, CT y EM corresponden a procesos resonantes en los que energía de la radiación excitatriz coincide con estados del sistema de distinta naturaleza. El término α_{RR} es debido a estados brillantes de la molécula adsorbida, el término α_{EM} surge por estados brillantes del metal, y el término α_{CT} a razón de estados de transferencia de carga, los cuales son en general oscuros y requieren de acoplamiento con estados brillantes para influir en el espectro. Dado que estas contribuciones implican estados excitados, su aportación a α_{SERS} se ha calculado mediante la aproximación adiabática descrita en la Sección II.1.1, aplicando la evaluación efectiva de integrales de Franck-Condon, asumiendo el modelo VG para la superficie de energía potencial de los estados excitados, y las aproximaciones FC y FCHT para el momento dipolar de transición, tal y como está implementado en FCclasses3.^{5,6}

Para BP4VA, debido a su mayor tamaño molecular, se ha aplicado una aproximación dependiente del tiempo para asegurar la convergencia de los espectros, donde se utiliza la expresión dependiente del tiempo para el tensor de polarizabilidad (Ecuación II.86), evaluándose las funciones de correlación dentro de un marco adiabático.^{7,8} Para los cálculos de estructura electrónica se ha utilizado Gaussian16,⁹ empleando el funcional CAM-B3LYP¹⁰ junto con la base electrónica de Pople 6-31+G(2d,2p)^{11,12} para los átomos N, H y C, y la base LanL2DZ¹³⁻¹⁵ para los átomos de plata; en las Figuras IV.A.1 a IV.A.3 del Anexo IV.A se comparan resultados con distintas bases. Se ha aplicado la dispersión de Grimme GD3¹⁶ para incluir interacciones dispersivas, y las cargas sobre los átomos se han calculado con el modelo CM5.¹⁷ En la Sección IV.A.1 del Anexo IV.A se especifican restricciones en las optimizaciones de geometría.

Para la obtención de los espectros de Resonancia Raman se han incluido los estados excitados brillantes. La línea de excitación se ha establecido igual a la energía vertical del estado, a fin de hallar un límite superior para la intensidad. En los casos en que varios estados brillantes están próximos en energía, el espectro total se ha obtenido sumando las componentes de polarizabilidad de cada uno de ellos, estableciendo la línea excitatriz igual a la energía del estado más brillante. Los modos vibracionales del metal se han excluido de los

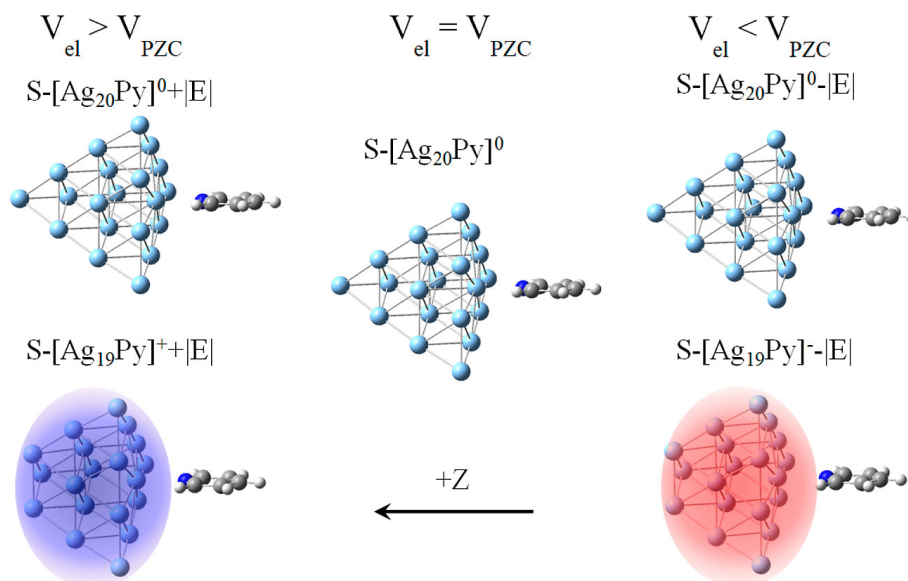


Figura IV.1.1: Complejos S del modelo propuesto en este Capítulo. Las cargas en el punto de adsorción están incluidas explícitamente en el cluster metálico, mientras que el campo eléctrico externo aplicado a lo largo de la dirección Z reproduce de forma implícita el efecto de las cargas superficiales cercanas.

espectros,^{18,19} y el factor de amortiguamiento se ha fijado en 800 cm^{-1} , tal y como se ha establecido en literatura para Piridina. Este valor está relacionado con la fuerza de la interacción metal-adsorbato,²⁰ y por tanto, se ha utilizado el mismo valor para BP4VA, en tanto que se une a la superficie a través del grupo piridil. Las transiciones se han convolucionado con una función de Lorentziana de 5 cm^{-1} de HWHM para Piridina, y de 10 cm^{-1} para BP4VA.

El modelo molecular utilizado para los resultados de este Capítulo está basado en el complejo tetraédrico²¹ descrito en la Sección II.3.3, utilizándose el modelo conjunto de campo eléctrico y carga efectiva para simular el potencial de electrodo (Figura IV.1.1). Se han estudiado dos lugares de adsorción: en el centro de una de las caras (complejo S) y en el vértice (complejo V), en los que el átomo que se sustrae de los sistemas cargados para conservar la configuración singlete es del vértice y cara opuesto, respectivamente. En este Capítulo se presentarán los complejos S , estando los resultados correspondientes para los complejos V en el Anexo IV.A.

La dirección del campo eléctrico E se ha orientado de manera que $+|E|$ favorece la inyección de electrones del adsorbato al cluster metálico, mientras que $-|E|$ la dificulta. De esta manera, el sistema $[Ag_{20}A]^0$ ($A = Py, BP4VA$) representa la situación análoga al V_{PZC} , mientras que los sistemas $[Ag_{20}A]^0 + |E|$ y $[Ag_{19}A]^+ + |E|$ simulan superficies cargadas positivamente ($V_{el} > V_{PZC}$), y los sistemas $[Ag_{20}A]^0 - |E|$ y $[Ag_{19}A]^- - |E|$ superficies cargadas negativamente ($V_{el} < V_{PZC}$).

IV.2. Análogo microscópico de V_{el}

La comparación entre espectros EC-SERS experimentales y calculados no es trivial, ya que es necesario definir un parámetro microscópico que represente el V_{el} macroscópico en los cálculos de estructura electrónica, donde el número de átomos es relativamente reducido. En particular, el efecto macroscópico de V_{el} es modular el número de cargas en la superficie del electrodo metálico. Para representar este efecto en los cálculos, se han tenido en cuenta las cargas superficiales mediante dos aproximaciones. Las cargas situadas en el punto de adsorción de la molécula son explícitamente incluidas en el modelo mediante un clúster metálico cargado. Adicionalmente, el efecto de las cargas superficiales en posiciones cercanas al punto de adsorción se ha representado de forma implícita como un campo eléctrico externo cuyo sentido determina el signo de estas cargas. Es valioso resaltar que utilizando los clústeres $[\text{Ag}_{20}\text{A}]^0 \pm |E|$ se contempla la posibilidad de que existan cargas superficiales cercanas pero que el punto de adsorción siga siendo neutro. Para correlacionar los resultados calculados con diferente número de átomos y carga total se ha utilizado la carga total del adsorbato, q_A , como análogo microscópico de V_{el} . Para las moléculas estudiadas, la interacción con la superficie metálica surge de la inyección de carga del par de electrones solitario, la cual depende del tipo de átomo al que está unido el adsorbato (vértice o centro de cara, etc.), y es modulada por q y E .

En la Figura IV.2.1 se muestra la carga de la piridina (q_{Py}) en los sistemas $\text{S}[\text{Ag}_{19}\text{A}]^+ + |E|$, $\text{S}[\text{Ag}_{20}\text{A}]^0 \pm |E|$ y $\text{S}[\text{Ag}_{19}\text{A}]^- - |E|$, con respecto a un rango de valores de E (valores recogidos en la Tabla IV.A.1). En todos los casos, q_{Py} tiene una correlación lineal con respecto a E , teniendo los complejos cargados negativamente una pendiente algo mayor. Es destacable que los complejos neutros cubren un extenso rango de q_{Py} sin que se observen cambios en el estado de oxidación del adsorbato ni disociación del complejo. Además, la carga total del sistema tiene un impacto relevante, pudiendo desplazar verticalmente q_{Py} en ± 0.05 - 0.07 u.a. al comparar los complejos cargados $[\text{Ag}_{19}\text{A}]^q$ con el correspondiente complejo neutro $[\text{Ag}_{20}\text{A}]^0$ a igual carga q_A .

Estos resultados sugieren que es viable relacionar los cambios observados en espectros EC-SERS registrados a diferentes V_{el} con la serie de valores q_A . Es notable destacar que es posible obtener el mismo valor de q_A con distintos modelos. Por ejemplo, $q_{Py} \sim 0.11$ u.a. para $\text{S}[\text{Ag}_{19}\text{A}]^+ + 10$ y $\text{S}[\text{Ag}_{20}\text{A}]^0 + 60$, y $q_{Py} \sim -0.01$ u.a. para $\text{S}[\text{Ag}_{19}\text{A}]^- - 10$ y $\text{S}[\text{Ag}_{20}\text{A}]^0 - 60$, lo que permite seleccionar la combinación de q y E más válida al comparar con resultados experimentales, tal y como se muestra más adelante.

IV.3. Resultados para Piridina

A continuación se discuten los resultados proporcionados por el modelo propuesto para las tres principales propiedades dependientes de V_{el} en EC-SERS: efecto Stark vibracional, intensidades relativas y factores de amplificación.

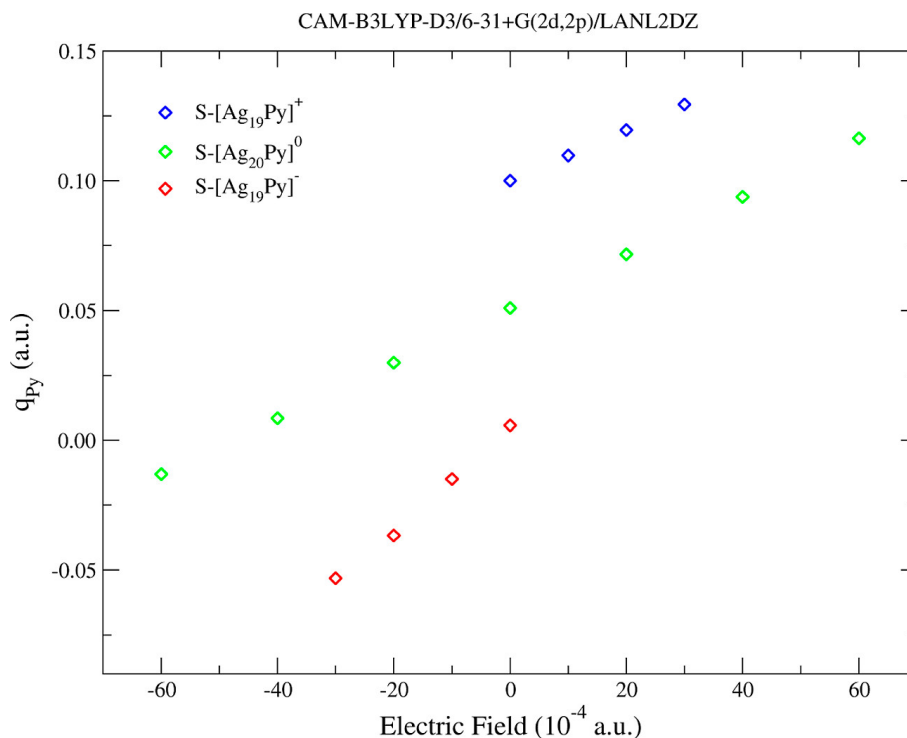


Figura IV.2.1: Dependencia de la carga de Piridina (q_{Py}) con respecto al campo eléctrico E (Electric Field) para los complejos S-[Ag₁₉Py]⁺, S-[Ag₂₀Py]⁰ y S-[Ag₁₉Py]⁻. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

IV.3.1. Dependencia de los números de onda vibracionales con respecto a V_{el}

Tal y como se señaló en el Capítulo III, los espectros EC-SERS de Piridina cuentan con una serie de bandas características. En este Capítulo, el análisis de resultados se ha enfocado en las vibraciones a_1 activas en SERS: 8a, 9a, 18a, 12, 1 y 6a, con frecuencias experimentales de 1590, 1215, 1067, 1033, 1005 y 622 cm^{-1} , respectivamente, cuyos vectores desplazamientos se muestran en la Figura IV.A.5 del Anexo. En resumen, las bandas 1, 12 y 18a se corresponden con vibraciones del anillo, la banda 8a con la tensión de C=C mientras que 9a involucra un balanceo de átomos de H. La Figura IV.3.1 muestra la dependencia experimental y calculada para los complejos S. Se pueden diferenciar tres regiones en los espectros EC-SERS experimentales:⁴ de 0.0 a -0.4 V, las frecuencias son prácticamente constantes (Región A), de -0.5 a -1.0 V muestran una dependencia lineal (Región B), y de -1.1 a -1.4 V siguen una dependencia lineal menos pronunciada que en la Región B (Región C). Cabe destacar que el modo 18a muestra tendencias diferentes para A y B, ya que sigue tendencias lineal y constante, respectivamente.

Los valores de q_{Py} están comprendidos entre -0.05 y 0.15 u.a. para los complejos seleccionados, y la dependencia de las frecuencias calculadas con respecto a q_{Py} reproduce satisfactoriamente la dependencia de los desplazamientos Ra-

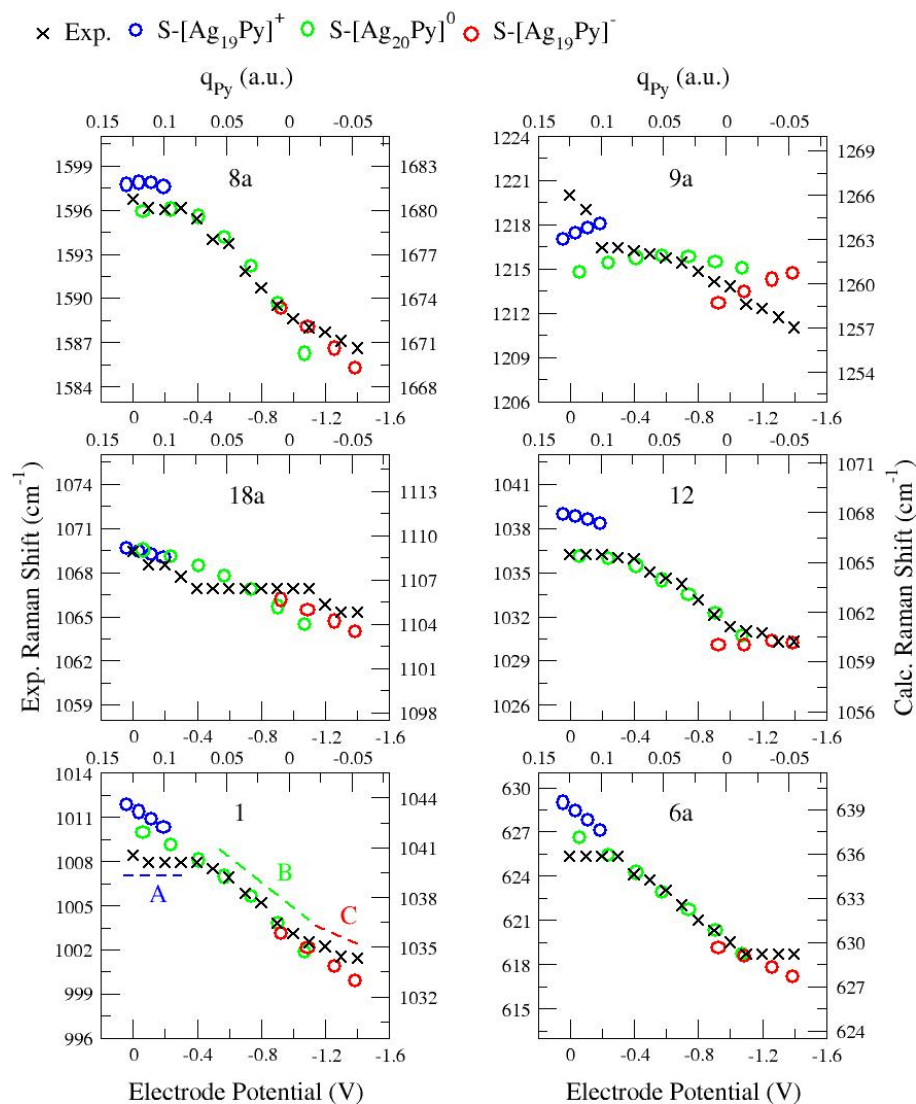


Figura IV.3.1: Dependencia del desplazamiento Raman (Raman Shift) de los modos a_1 principales de Piridina. El eje Y representa el desplazamiento Raman experimental (eje izquierdo) y calculado (eje derecho), siendo fijado el rango en todos los casos en 22 cm⁻¹. En el panel del modo 1 se han esquematizado las Regiones A, B y C. El rango para desplazamientos Raman calculados se ha establecido de manera que se ajuste lo mejor posible a los resultados experimentales, ya que las frecuencias calculadas no han sido escaladas. El eje X muestra el potencial de electrodo (Electrode Potential) aplicado (eje inferior) y la carga calculada de Piridina (eje superior). Resultados para complejos S. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm para los datos experimentales.⁴

man con respecto a V_{el} para los modos 8a, 18a, 12, 1 y 6a, siendo la única excepción el 9a. Esta desviación podría deberse a la proximidad de algunos hidrógenos de la Piridina y átomos de plata del cluster, los cuales interactúan debido a la deformación de CH. Por tanto, se espera que este modo esté sujeto a anarmonicidades notables, las cuales no están incluidas en los cálculos y pueden ser la razón de la diferencia observada. En la Figura IV.A.9 se muestra que el efecto Duschinsky puede explicar el desacuerdo en los sistemas S-[Ag₂₀Py]⁰ ± |E|, pero no para los sistemas S-[Ag₁₉Py]^q ± |E|. Los complejos V (Figura IV.A.8) inducen una menor colisión con los átomos de plata a lo largo del movimiento de la banda 9a, apoyando la hipótesis de la influencia de las anarmonicidades.⁴

La Región A es descrita correctamente por los sistemas S-[Ag₁₉A]⁺ + |E| y S-[Ag₂₀A]⁰ + |E| ($E = 60, 40, 20$ en 10^{-4} u.a. para el sistema no cargado), dando lugar a ambos modelos a una menor sensibilidad con respecto a q_{Py} entre 0.13 y 0.08 au, especialmente para los modos 8a y 12 (Figura IV.3.1). Sin embargo, las frecuencias calculadas para los modos 1 y 6a muestran una sensibilidad mayor con respecto a q_{Py} que los valores experimentales con respecto a V_{el} . La Región B también está descrita correctamente por el modelo S-[Ag₂₀A]⁰ + E ($E = 20, 0, -20, -40$ en 10^{-4} u.a.), excepto para el modo 18a, el cual muestra una ligera pendiente en los cálculos, mientras que experimentalmente es prácticamente constante. Finalmente, los sistemas S-[Ag₁₉A]⁻ - |E| reproducen debidamente la menor pendiente observada en la Región C. Estos resultados están de acuerdo casi cuantitativamente con los datos experimentales, mejorando lo obtenido por otros modelos,⁴ que sobreestiman los rangos.

Cabe destacar que las frecuencias calculadas para el sistema S-[Ag₂₀A]⁰ - 60 ($q_{Py} = -0.01$ u.a.) están fuera de las tendencias en la mayoría de casos, mientras que las correspondientes al complejo S-[Ag₁₉A]⁻ - 10, con q_{Py} similar, se ajustan mejor (Tabla IV.A.1). Esto sugiere que puntos de adsorción neutros con campos externos muy negativos pueden no tener significado físico, de forma que el punto de adsorción se carga una vez el número de cargas superficiales representadas por E sea lo suficientemente alto. Por tanto, teniendo en cuenta estos resultados la mejor opción para reproducir el VSE en Piridina es combinar los sistemas S-[Ag₁₉A]⁺ + |E|, S-[Ag₂₀A]⁰ + E con $E = 20, 0, -20, -40$, y la serie S-[Ag₁₉A]⁻ - |E|.

La buena correlación entre frecuencias experimentales y calculadas permite explorar otras propiedades electroquímicas. El sistema neutro [Ag₂₀A]⁰ correspondería a $V_{el} = -0,6$ V, ligeramente desplazado a potenciales más positivos en comparación con el V_{PZC} del electrodo de plata policristalino,²² con un valor comprendido entre -0.7 y -0.9 V. Esta discrepancia puede ser debida a la adsorción de Piridina, que al ser un ligando dador de electrones puede neutralizar parcialmente el exceso de carga superficial, desplazando V_{el} a potenciales ligeramente más positivos. Por tanto, se asumirá en adelante que $V_{PZC} \sim -0,6$ V en los espectros SERS de Piridina en electrodo de plata presentados en este Capítulo.

Del mismo modo, los resultados indican que el sitio de adsorción adquiere carga negativa para $V_{el} \sim -1,0$ V, justificando el cambio de pendiente entre las Regiones B y C. En el rango entre -0.6 y -1.0 V, los resultados sugieren que el sitio de adsorción es neutro, a pesar del exceso de carga negativa en la superficie, cargándose para valores más bajos. Esta hipótesis está apoyada por observaciones experimentales en electrodo de plata de moléculas que se

unen a la superficie más débilmente, ya que moléculas como la Pirazina y adsorbatos aniónicos, como derivados de ácidos carboxílicos,^{23,24} se desorben de la superficie metálicas a valores de V_{el} cercanos a -1.0 V.

Es valioso resaltar que la comparación de resultados teóricos y experimentales arriba descrita permite obtener información electroquímica sobre la superficie y su carga eléctrica que es muy difícil de obtener experimentalmente.

IV.3.2. Espectros y Factores de Intensificación

A continuación, se discuten los espectros EC-SERS y se estiman de forma teórica los factores de amplificación SERS para cada mecanismo.

Los espectros Raman no-resonantes (NR) calculados se muestran en las Figuras IV.A.12 y IV.A.13, y reproducen de manera satisfactoria algunas de las características experimentales más importantes. Teniendo en cuenta que la intensidad del espectro Raman normal calculado para Piridina aislada esta en el rango de 10^{-31} sr/cm², la estimación del factor de intensificación del mecanismo químico (EF_{CHEM}) es de entre 1.2 y 2.0 con respecto a Piridina aislada. Este valor se encuentra en el rango de lo ya reportado en bibliografía, donde se predice una amplificación de 2-4 para los clústeres S-[Ag₂₀]⁰, y aproximadamente el doble de este valor para V-[Ag₂₀]⁰.²¹

En lo relativo a los espectros de Resonancia Raman, para Piridina se han considerado únicamente los mecanismos EM y CT e ignorado el mecanismo RR dado que las excitaciones locales de la Piridina se encuentran por encima de 6 eV en energía.²⁵ Se ha considerado que la contribución EM surge de transiciones fuertemente permitidas del cluster metálico. En la Figura IV.A.10 están representadas las fuerzas de oscilador de las transiciones electrónicas en los complejos S: para la mayoría de complejos neutros y todos los complejos cargados positivamente, existen tres estados brillantes entre 3.6 y 3.8 eV, mientras que para complejos con carga negativa y neutros con campos muy negativos, debido a la mezcla de estados CT con excitaciones locales brillantes del metal, que se discutirá en detalle más adelante, existe un número considerable de bandas con fuerzas de oscilador similares, por lo que un número mayor de estados debe ser considerado.

En la Figura IV.3.2 se comparan espectros SERS experimentales con los espectros RR calculados, donde el potencial y la carga que soporta la Piridina ($V_{el}-qP_y$) se han correlacionado en base a las tendencias observadas en la Figura IV.3.1 para las frecuencias vibracionales. En el Anexo IV.A se examinan espectros, fuerzas de oscilador, energías verticales y NTOs para todos los estados incluidos.

Para los sistemas S-[Ag₁₉A]⁺ + |E| (Figura IV.A.14), los espectros EM están dominados por excitaciones plasmónicas del cluster metálico polarizadas en la dirección Z (estado S51). Estos espectros son semejantes a los espectros NR y están en línea con los resultados experimentales para sus correspondientes V_{el} , excepto por la intensificación del modo 6a, la cual ha sido reportada en bibliografía en trabajos donde se ha utilizado también el cluster [Ag₂₀]⁰, y que se puede justificar debido al pequeño tamaño del cluster con respecto a electrodos nanoestructurados o nanopartículas reales.²¹

Los espectros EM calculados para S-[Ag₂₀A]⁰ + |E| difieren de sus espectros NR (Figura IV.A.12) y experimentales, aparentemente debido a los pequeños cambios en la densidad electrónica de la Piridina para estos estados, en los que

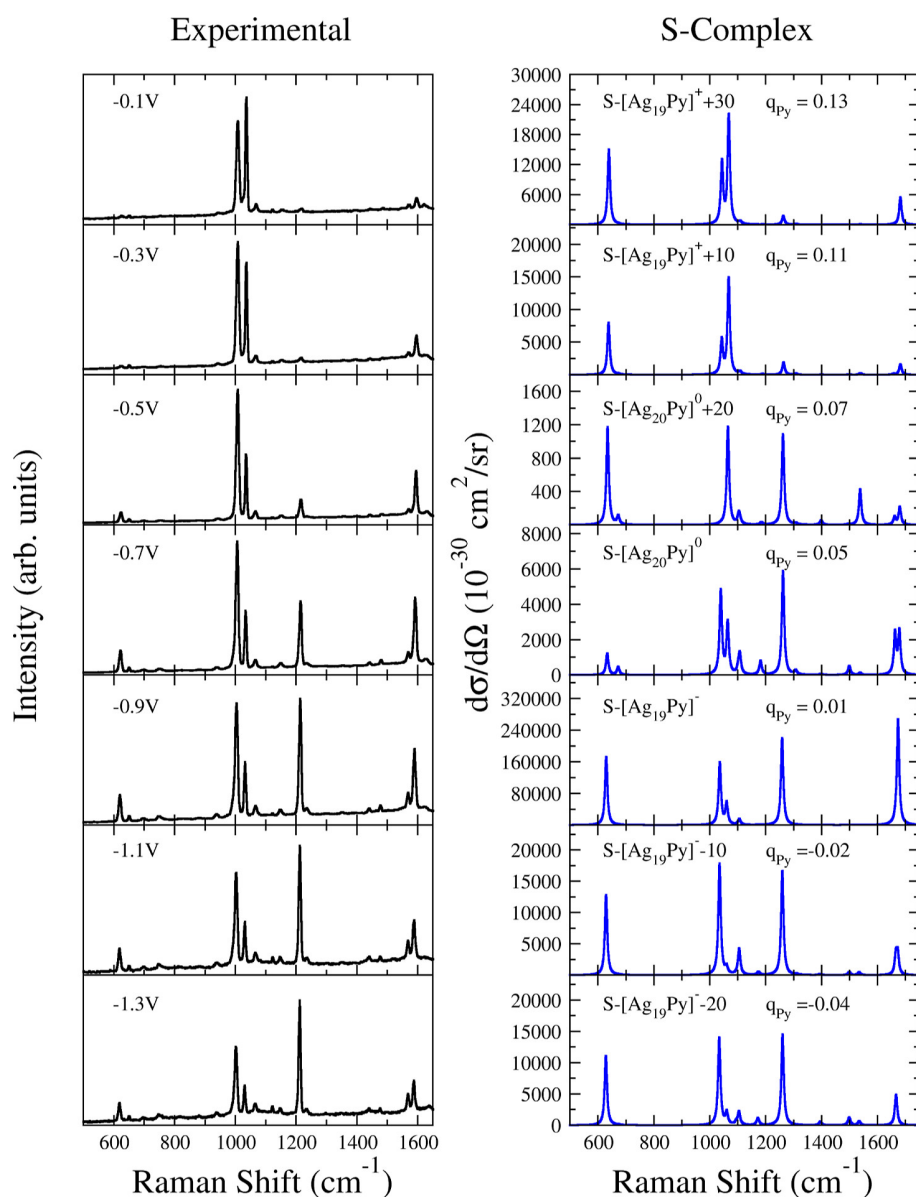


Figura IV.3.2: Espectros de Resonancia Raman experimentales (izquierda, Intensidad en unidades arbitrarias) y calculados (derecha), para valores de V_{el} y q_{Py} vinculados. Se ha establecido un rango de desplazamiento Raman (Raman Shift) distinto para ambas series. Los espectros calculados tienen en cuenta interferencias entre varios estados en caso de que los haya, en el Anexo IV.A se muestran espectros individuales. Las transiciones se han convolucionado con un HWHM de 5 cm^{-1} . Todos los E en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm para los datos experimentales.⁴

la molécula apenas participa. Por otro lado, la concordancia con el complejo $S-[Ag_{20}A]^0$ es satisfactoria. De entre los sistemas $S-[Ag_{20}A]^0 - |E|$, algunos predicen una amplia intensificación alrededor de 1680 cm^{-1} (correspondiente a 1600 cm^{-1} en espectros experimentales), en concordancia con la región de -0.7 a -0.9 V asociada a ellos. Por último, los sistemas $S-[Ag_{19}A]^- - |E|$ reproducen correctamente el rango de -1.1 a -1.3 V y están de acuerdo con sus espectros NR, prediciendo intensidades altas para los modos 1 y 9a, y baja intensidad para los modos 12 y 8a (Figura IV.A.27), aunque el modo 6a está sobreestimado, al igual que en los sistemas $S-[Ag_{19}A]^+ + |E|$. Por tanto, en general, el modelo computacional propuesto reproduce las tendencias experimentales de los espectros EC-SERS para todo el rango de potenciales, excepto para $V_{el} \sim -0,5\text{ V}$, para los complejos S .

Atendiendo a la Figura IV.3.2, es posible estimar EF. La sección eficaz diferencial Raman Normal de la Piridina (Figura IV.A.1) es del orden de $10^{-31}\text{ cm}^2/\text{sr}$, por lo que los factores EF_{EM} estimados son de entre 10^4 y 10^5 , en línea con lo observado experimentalmente, excepto para el sistema $S-[Ag_{19}A]^-$, cuyo EF_{EM} tiene un valor notable en el orden de 10^6 y se analiza en detalle a continuación.

El espectro calculado de este sistema es fruto de la suma de dos estados brillantes. Ambos tienen formas espectrales idénticas pero diferentes intensidades debido a la diferencia entre sus momentos dipolares de transición (Figura IV.A.27 y Tabla IV.A.4), es suficiente analizar solamente uno de ellos. La Figura IV.3.3 muestra los Orbitales Naturales de Transición (NTO)²⁶ para algunos estados con altas intensidades RR, mientras que en el Anexo IV.A se muestran los NTO de todos los estados brillantes de todos los sistemas estudiados. Notablemente, entre el 40 y el 50 % de estos estados tienen componente CT, ya que el orbital virtual está localizado principalmente en la Piridina. Para el estado excitado S69 del sistema $S-[Ag_{19}A]^-$, el orbital virtual es semejante al orbital LUMO de la Piridina, de simetría B_1 , con una contribución menor del cluster metálico. Por el contrario, para el estado excitado S67 del sistema $S-[Ag_{20}A]^0 - 40$, el orbital virtual es semejante al LUMO+1 de simetría A_2 de la Piridina; por tanto, nombramos a estos estados CT_0 y CT_1 , respectivamente. Estos espectros están en línea con lo reportado en bibliografía,^{21,27} siendo la principal diferencia entre CT_0 y CT_1 la baja intensidad del modo 9a, ver Figura IV.A.52. Las intensidades relativas calculadas bajo resonancia con el estado CT_0 muestran su forma característica donde los máximos de cada banda se encuentra prácticamente alineados, también detectada en experimentos en electrodo de níquel.²⁸

Otros estados con alto EF_{EM} para sistemas cargados positiva y negativamente también muestran carácter CT (la Figura IV.3.3 muestra algunos ejemplos, mientras que los NTOs para todos los estados se muestran en las Figuras IV.A.15-IV.A.18, y IV.A.28-IV.A.31): para el estado S51 del sistema $S-[Ag_{19}Py]^+ + 30$, con $EF_{EM} \sim 10^5$, el orbital ocupado está deslocalizado e involucra al orbital HOMO de la Piridina, estando el orbital virtual mayormente localizado en el cluster metálico, correspondiente a una transición CT de la molécula al metal. Para sistemas con carga negativa, un número considerable de este tipo de estados muestra carácter CT del metal a la molécula involucrando orbitales moleculares de la Piridina de tipo Rydberg (estado S71 del sistema $S-[Ag_{19}Py]^- - 20$ en la Figura IV.3.3), lo cual está en consonancia con la diferencia existente entre sus intensidades relativas y las correspondientes a

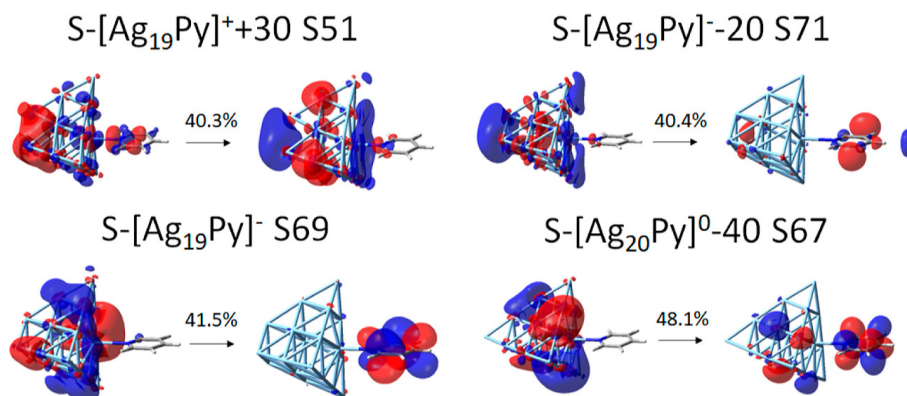


Figura IV.3.3: NTOs para algunos estados de complejos S con alta intensidad de Resonancia Raman. El peso de cada NTO se indica sobre las flechas. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

estados CT_0 y CT_1 : mientras la resonancia con estos dos estados intensifica principalmente el modo 8a, para estados CT de tipo Rydberg las bandas más intensas son las correspondientes a los modos 1 y 9a. Es destacable que los espectros RR para estos estados mezcla entre EM y CT son muy similares a los espectros NR para el mismo sistema, lo cual puede ser aproximado al espectro debido al mecanismo EM, excepto por la amplificación del modo 6a. Esto implica que para estos complejos en particular las intensidades relativas EM y CT son similares, reforzándose las contribuciones entre ellas.

Por tanto, los resultados presentados indican que los mayores factores de intensificación se deben a la sinergia entre las contribuciones EM y CT. Estos estados híbridos son brillantes y por tanto sus factores de intensificación pueden analizarse teniendo en cuenta que el término A de Albrecht es dominante (Ecuación II.22), reproducido debajo:

$$I \propto |\alpha_{\rho\sigma}^{wv}(\omega_I)|^2 = \left| \frac{(\hat{p}_\rho)_ge(\hat{p}_\sigma)_eg}{\hbar} \sum_u \frac{\langle w|u\rangle \langle u|v\rangle}{\omega_{eu,gv} - \omega_I - i\Gamma_r} \right|^2 \quad (\text{IV.3.1})$$

La línea excitatriz, ω_I , se ha fijado para estar en resonancia con un único estado. Por tanto, las componentes de la polarizabilidad de transición dependen de los momentos dipolos de transición y los factores de Franck-Condon, interviniendo ambos en un producto. De esta manera, han de cumplirse dos condiciones: (I) el estado debe ser brillante, y (II) deben existir altos desplazamientos a lo largo de las coordenadas normales con respecto a la estructura de Franck-Condon.

En general, estas dos condiciones se cumplen solamente para estados brillantes de la molécula (mecanismo RR), ya que los estados plasmónicos, aun siendo muy brillantes, cuentan con factores de Franck-Condon muy pequeños para los grados de libertad del adsorbato, en tanto que la densidad de la transición involucra solamente al metal. Esto implica que no haya desplazamientos a lo largo de las coordenadas normales de la molécula entre las superficies de energía potencial del estado excitado y el fundamental, provocando que las integrales de

la Ecuación IV.3.1 anulen. Por otro lado, aunque los estados CT cuentan con factores de Franck-Condon muy altos, sus momentos dipolares de transición son muy prácticamente nulos debido al bajo solapamiento orbital, por lo que la única situación que posibilita altos factores de intensificación a través del término A es que ambos tipos de estados estén mezclados.

La mezcla de estados de tipo plasmónico y CT es la descripción a través de métodos adiabáticos, como es el método TD-DFT, de acoplamientos electrónicos entre estados excitados cuando están muy próximos en energía. Estos resultados muestran que los mecanismos RR, CT y EM no son independientes, estando acoplados entre ellos. Este tipo de acoplamiento electrónico es distinto del acoplamiento vibrónico asociado con las coordenadas normales descrito por las reglas de selección de Lombardi y Birke.²⁹ Sin embargo, nuestros resultados coinciden con sus conclusiones sobre que todas las fuentes de intensidad de Resonancia Raman en SERS, específicamente EM, CT y RR, no son independientes y están acopladas, y que el máximo de intensidad se da a energías cercanas al plasmón superficial. Los resultados además indican que, a pesar de que el sistema no cuenta con simetría total, solo las bandas fundamentales totalmente simétricas adquieren generalmente intensidad a través del término A, en línea con las reglas de selección generalmente consideradas en SERS. En algunos sistemas, como S-[Ag₂₀Py]⁰ y S-[Ag₂₀Py]⁰ - 20, la banda 8b también adquiere una intensidad considerable, lo cual es adscrito a la ruptura de simetría y a la mezcla de los orbitales de la Piridina con los del cluster [Ag₂₀Py]⁰ (Figuras IV.A.23 y IV.A.24).

En la Figura IV.A.52, se muestra la contribución del resto de términos al incluir el acoplamiento de Herzberg-Teller, prediciéndose intensidad adicional para los modos totalmente simétricos. El tratamiento perturbativo no es fiable cuando los estados son casi degenerados, y por tanto no pueden estimarse valores fiables para los factores de intensificación, pero sí que proporciona información sobre qué modos adquieren intensidad adicional mediante este fenómeno.

Consecuentemente, solo es posible extraer un valor mínimo para EF_{CT} de 10^3 - 10^4 comparando EF_{EM} cuando no hay mezcla con estados CT, cuyo valor es aproximadamente 10^3 según los sistemas S-[Ag₂₀Py]⁰ + |E| (Figura IV.3.2), con sistemas con mezcla EM-CT, como S-[Ag₁₉Py]⁻, con EF_{CT+EM} de 10^6 - 10^7 . Esta estimación está en línea con lo reportado en literatura,³⁰ a pesar de no tener en cuenta acoplamientos vibrónicos.

IV.4. Resultados para BP4VA

IV.4.1. Bandas seleccionadas y Efecto Stark Vibracional

El modelo propuesto se ha utilizado para estudiar BP4VA, una molécula más compleja que la Piridina con un comportamiento en EC-SERS muy diferente: las frecuencias vibracionales e intensidades son prácticamente insensibles a V_{el} , y cuenta con una excitación local brillante, por lo que permite estimar EF_{RR} . En la Figura Anexo IV.A.53 se representan los espectros NR del sólido con una línea excitatriz de 1064 nm y EC-SERS a $V_{el} = -0.6$ V. Las bandas más intensas son una tríada en la región entre 1500 y 1700 cm^{-1} , cuya intensidad relativa cambia con la línea excitatriz, y otras bandas pueden observarse en el rango de 900 a 1500 cm^{-1} , ver Figuras IV.A.6 y IV.A.7 para la asignación de los modos seleccionados. La molécula cuenta con diferentes conformeros estables

de energía muy similar; sin embargo, las propiedades espectroscópicas son muy similares con independencia de diferentes posiciones relativas del sustituyente o de la porción de antraceno.² Por tanto, se ha seleccionado el conformero *anti* para los sustituyentes (piridin-4-il)vinil con respecto al plano del antraceno.

El sistema con BP4VA es mucho más complicado en comparación con el caso de Piridina, ya que las bandas pueden surgir como combinación de diversos fundamentales dado el alto número de modos vibracionales. Por tanto, para estudiar el Efecto Stark Vibracional, se han seleccionado las bandas más intensas y resueltas: tensión C=C de vinilo (Vy C=C str., 1627 cm⁻¹), tensión C=C de piridina (8a, Py C=C str., 1603 cm⁻¹), tensión C=C de antraceno (Anthr. C=C str., 1555 cm⁻¹), flexión de hidrógeno dentro de plano de piridina y vinilo (Py + Vy H-bend., 1200 cm⁻¹), flexión de hidrógeno dentro de plano de antraceno (Anthr. H-bend., 1175 cm⁻¹), y flexión de hidrógeno fuera de plano de antraceno (Anthr. H-OOP, 475 cm⁻¹). Aunque la discusión se ha centrado en estas vibraciones, otros seis modos han sido estudiados (Figura IV.A.7 y Sección IV.A.3).

Dado el alto número de modos vibracionales (144), y la falta de simetría del sistema, es de esperar que haya modos cercanos en energía y se mezclen de forma distinta en distintos sistemas. Por tanto, para separar el Efecto Stark Vibracional del efecto Duschinsky, se han tomado como referencia los modos del cluster S-[Ag₂₀BP4VA]⁰ y se han computado las frecuencias de estos modos en el resto de sistemas (ver Sección IV.A.1).

La Figura IV.4.1 muestra la dependencia de las frecuencias de las bandas seleccionadas con respecto al potencial aplicado. Los resultados considerando el efecto Duschinsky reproducen satisfactoriamente la falta de sensibilidad de las frecuencias Raman con respecto a V_{el} (representado por q_{BP4VA}) para los modos Vy C=C str., Anthr. C=C str., Anthr. H-bend. y Anthr. H-OOP, y también para los ligeros cambios del modo Py + Vy H-bend. Finalmente, el comportamiento del modo Py C=C str. también se reproduce con razonable precisión, aun existiendo ciertas desviaciones en la región más negativa. Los sistemas [Ag₂₀BP4VA]⁰ ± 40 están fuera de las tendencias para varios modos normales, indicando de forma similar al caso de la Piridina que los clústeres cargados con similar q_{BP4VA} (Tabla IV.A.9) están más en línea con las tendencias experimentales. Así, para V_{el} entre -0.1 y -0.2 V el sistema correspondiente sería [Ag₁₉BP4VA]⁺, mientras que para $V_{el}=-1.0$ V la concordancia es mejor para el sistema [Ag₁₉BP4VA]⁻.

Los resultados apuntan a que el Efecto Stark Vibracional tiene una influencia limitada. Solo los modos que involucran al grupo piridil unido al cluster metálico muestran alguna dependencia con respecto a V_{el}/q_{BP4VA} , mientras que aquellos localizados en grupos más lejanos son casi insensibles a las condiciones electroquímicas. Esta propiedad es interesante y podría ser utilizada para la asignación de bandas en sistemas complejos, una tarea que no siempre es simple. Sin embargo, es posible que el diferente comportamiento en función de los grupos moleculares se deba a la limitada conjugación en BP4VA debido a su flexibilidad, ya que la rotación de un grupo impide parcialmente la conjugación. Por tanto, sería necesario profundizar este análisis con otros sistemas para establecer conclusiones más generales en la asignación de bandas en función de su dependencia con el potencial de electrodo.

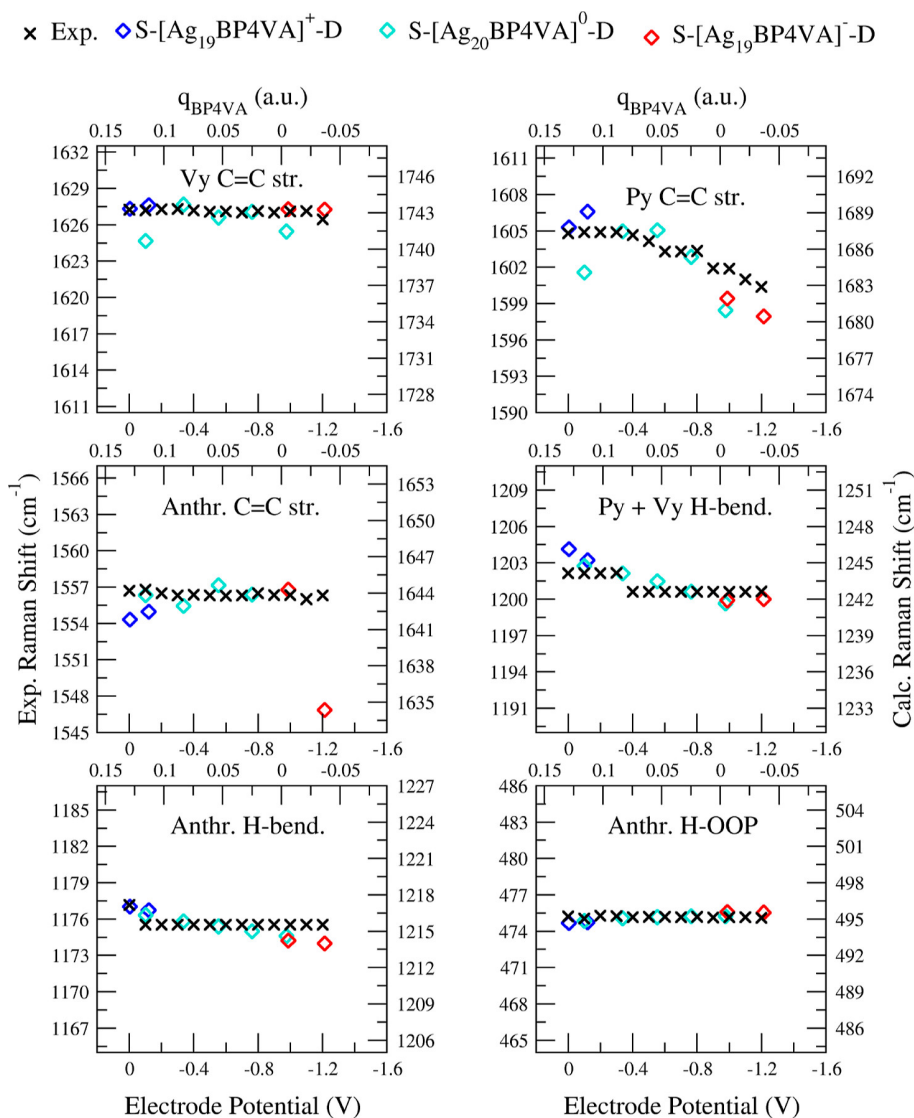


Figura IV.4.1: Dependencia del desplazamiento Raman (Raman Shift) para los modos más relevantes de BP4VA. El eje Y representa el desplazamiento Raman experimental (eje izquierdo) y calculado (eje derecho), fijándose el rango en todos los casos en 22 cm⁻¹. El rango para desplazamientos Raman calculados se ha establecido de manera que se ajuste lo mejor posible a los resultados experimentales. El eje X muestra el potencial de electrodo (Electrode Potential) aplicado (eje inferior) y la carga calculada de Piridina (eje superior). Resultados para complejos S. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm para los datos experimentales.²

IV.4.2. Espectros y Factores de Intensificación

Los espectros EC-SERS para BP4VA son prácticamente insensibles a V_{el} . Los resultados obtenidos con el modelo utilizado están de acuerdo con lo reportado en bibliografía con clústeres lineales y con los resultados experimentales (Sección IV.A.3), por lo que esta sección estará enfocada a la estimación de los factores de intensificación. En general, los espectros más intensos son debidos al mecanismo RR dada la presencia de una excitación local brillante de BP4VA. En algunos casos, este estado o excitaciones brillantes del metal se mezclan con estados CT, dando lugar a espectros con intensidades similares a la contribución RR (Figura IV.A.38).

Es posible estimar los factores de intensificación teniendo en cuenta que la sección eficaz diferencial NR para BP4VA aislado está en el orden de 10^{-29} cm^2/sr (Figura IV.A.53), mientras que el espectro RR está en el orden de 10^{-26} cm^2/sr , dando lugar a un $EF_{RR} \sim 10^3$, en línea con observaciones experimentales en otros cromóforos que también absorben en el rango visible del espectro electromagnético.³¹ Según los resultados, $EF_{RR} \sim 10^3$ para BP4VA unido a metal está en el mismo rango (Figura IV.A.57), mientras que $EF_{EM+CT} \sim 10^5$ para estados mezcla. Por tanto, en el caso más favorable en que todos los tipos de estado son cercanos en energía (RR, EM y CT), podría obtenerse un EF total de hasta 10^8 , aunque el valor real podría desviarse debido a efectos de interferencia.

IV.5. Conclusiones

En este Capítulo se ha establecido un modelo computacional para EC-SERS para estudiar simultáneamente las tres propiedades principales dependientes de V_{el} : el Efecto Stark Vibracional, las intensidades relativas de los espectros SERS, y los factores de intensificación para cada contribución de SERS: químico o no-resonante (CHEM), y resonantes con estados brillantes de la molécula (RR), con estados brillantes del metal (EM) o estados de transferencia de carga (CT). El modelo se ha aplicado a dos moléculas: Piridina, cuyas propiedades dependen drásticamente con V_{el} , y BP4VA, que es prácticamente insensible al potencial aplicado. El exceso de carga superficial inducido por V_{el} ha sido simulado a través de dos magnitudes: las cargas en la posición de adsorción se han introducido explícitamente dotando al metal de una carga positiva o negativa, mientras que el efecto del resto de cargas se han introducido a través de un campo eléctrico externo, dando lugar a tres tipos de sistemas: $[\text{Ag}_{19}\text{A}]^+ + |E|$, $[\text{Ag}_{20}\text{A}]^0 \pm |E|$ y $[\text{Ag}_{19}\text{A}]^- - |E|$, con A = Py, BP4VA. Para comparar resultados, se ha seleccionado como análogo microscópico de V_{el} la carga de la molécula, q_A , que depende tanto de la carga total del sistema como del campo eléctrico externo.

El modelo reproduce eficazmente los rangos y dependencias del Efecto Stark Vibracional con respecto a V_{el} (q_A en el modelo teórico) para las bandas principales, y permite asignar cualitativamente algunas propiedades electroquímicas. Así, bajo las condiciones en las que se han registrado los espectros experimentales con los que se ha comparado el modelo propuesto, se estima que $V_{PZC} \sim 0.6$ V, y que para $V_{el} \sim -1.0$ V la posición de adsorción se carga negativamente. Estas estimaciones están apoyadas por observaciones experimentales, como la desorción de especies adsorbidas más débilmente a la superficie a valores próxi-

mos a -1.0 V,^{23,24} indicando que es posible obtener información electroquímica relevante a partir de experimentos EC-SERS.

Los cambios en las intensidades relativas SERS de Piridina en función de V_{el} se han estimado tanto aproximando la contribución EM a los espectros SERS: I) los espectros NR de los clústeres metálicos, como II) calculando espectros de resonancia Raman de los estados brillantes del metal. Este enfoque ha permitido reproducir exitosamente rangos de V_{el} correspondientes a -0.3 V a 0.0 V, y -0.6 a -1.2 V, aunque existen limitaciones adscritas al comparativamente bajo número de átomos de plata incluido en el modelo. El primer tratamiento basado en espectros NR da lugar a una herramienta sencilla para analizar intensidades relativas en espectros EC-SERS, e identificar posibles resonancias con estados específicos en base a las diferencias con respecto a espectros experimentales; no obstante, no posibilita estimar factores de intensificación. Por el contrario, el análisis de estados excitados metal-molécula ha permitido hallar que los acoplamientos entre estados brillantes del metal y de transferencia de carga pueden dar lugar a muy altos factores de intensificación, de hasta 10^7 para Piridina.

Sin embargo, este acoplamiento solo se observa en condiciones muy específicas en el modelo propuesto, ya que existe un número pequeño de estados brillantes del metal que puedan proporcionar intensidad a los estados CT, los cuales son oscuros. Esta situación es distinta a la correspondiente a nanoestructuras metálicas reales, las cuales poseen una alta densidad de estados brillantes.^{32,33} Por tanto, se estima que los cambios en los espectros con nanopartículas más grandes y con menor simetría deben ser más suaves. Además, se ha estudiado el efecto del acoplamiento de Herzberg-Teller, que evidencia que el acoplamiento vibrónico amplifica la intensidad de los modos totalmente simétricos de la Piridina además de modos no totalmente simétricos, en línea con las reglas de selección de SERS.^{29,34}

Para BP4VA, los espectros EC-SERS están dominados por la contribución RR dada la presencia de un estado brillante de la molécula. Los resultados estiman EF_{RR} en 10^3 . Estados mixtos EM + CT involucrando procesos metal-molécula y molécula-metal se han detectado en los cálculos, con $EF_{EM+CT} \sim 10^3 - 10^4$, además de estados RR + CT con $EF_{RR+CT} \sim 10^2$. Los diferentes tipos de estados CT dan lugar a intensidades adicionales para algunas bandas, principalmente a aquellas relacionadas con el grupo piridil.

El modelo para EC-SERS presentado en este Capítulo puede aplicarse fácilmente a otros tipos de adsorbato con diferentes grupos de unión, ya sean monodentados como tioles o tioatos,³⁵ bidentados como carboxilatos o amidas,³⁶ o a diferentes tipos de clústeres, proporcionando una metodología sistemática para reproducir experimentos EC-SERS. Los resultados aquí presentados ponen de manifiesto la relevancia del acoplamiento entre estados excitados, y tal y como se presenta en el Capítulo V, se pueden incluir de manera eficiente en el modelo introduciendo procedimientos de diabatización basados en fragmentos.^{37,38} Del mismo modo, los resultados aquí presentados señalan además que el EC-SERS puede ser de interés para estudiar efectos no-adiabáticos, en tanto que brinda la posibilidad de manipular la energía de los estados CT, lo cual proporciona un control directo de la magnitud del acoplamiento con los estados brillantes plasmónicos, y cuya participación en los espectros se puede identificar a través de la amplificación de bandas espectrales específicas. Finalmente, el modelo utilizado para V_{el} en cálculos de estructura electrónica puede aplicarse

fácilmente a sistemas metal-molécula-metal bajo el efecto de un potencial de electrodo para estudiar el transporte electrónico en uniones moleculares y a TERS (*Tip-enhanced Raman Scattering*) con modelos teóricos propuestos previamente en bibliografía, lo cual es de interés en campos como la electroquímica o la electrónica molecular.^{39,40}

IV.A. Anexo II

IV.A.1. Detalles computacionales adicionales

Evaluación de la base electrónica

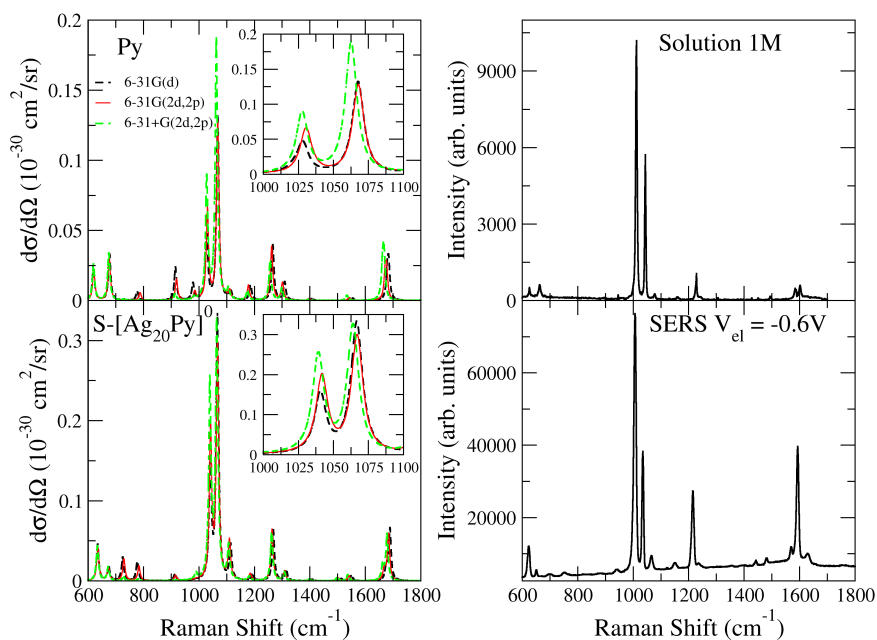


Figura IV.A.1: Espectros Raman no-resonantes calculados (izquierda) y experimentales (derecha, Intensidad en unidades arbitrarias) de Piridina y complejo $S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0$ para diversas bases electrónicas, línea excitatriz de 514.5 nm. Se ha establecido el mismo rango de desplazamiento Raman (Raman Shift) para todos los espectros. Espectros convolucionados con $\text{HWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$. Funcional CAM-B3LYP/GD3.

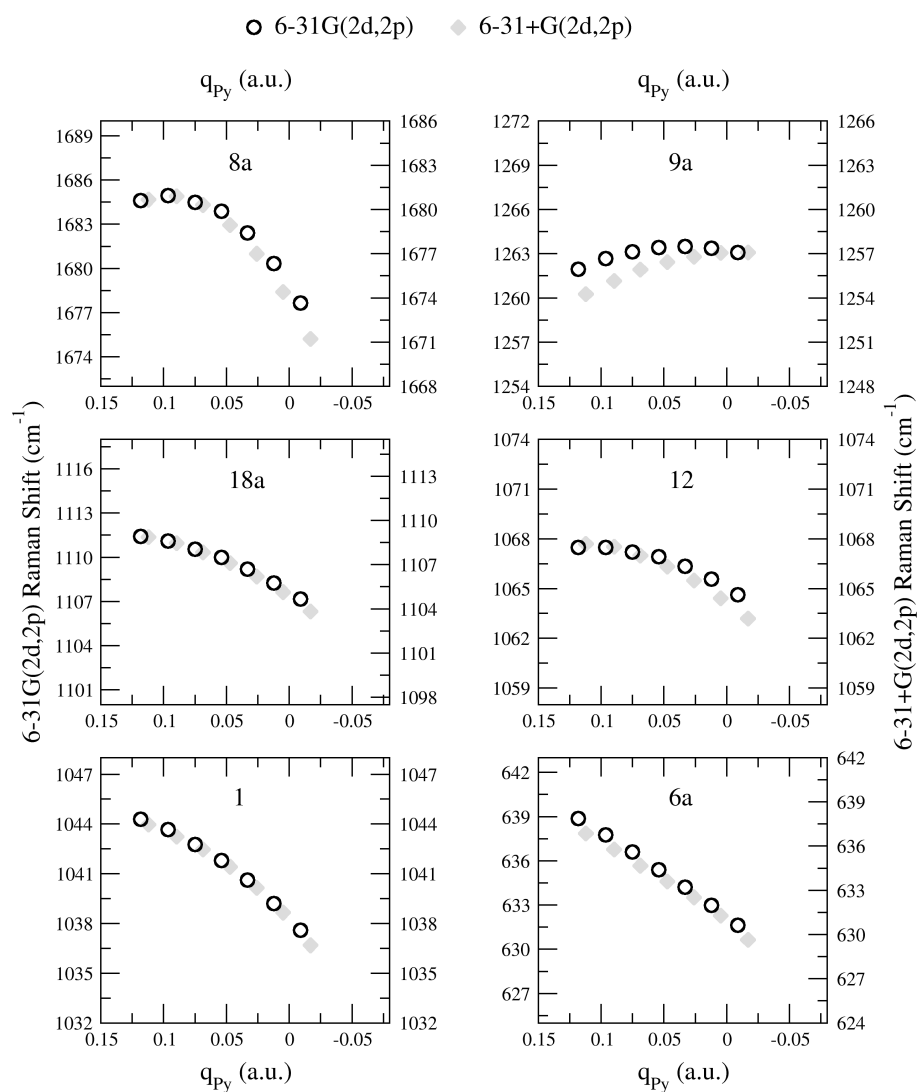


Figura IV.A.2: Desplazamientos Raman (Raman Shift) para los modos de simetría a_1 más relevantes de Piridina en complejos $S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0 \pm |E|$ con diversas bases electrónicas. Funcional CAM-B3LYP/GD3.

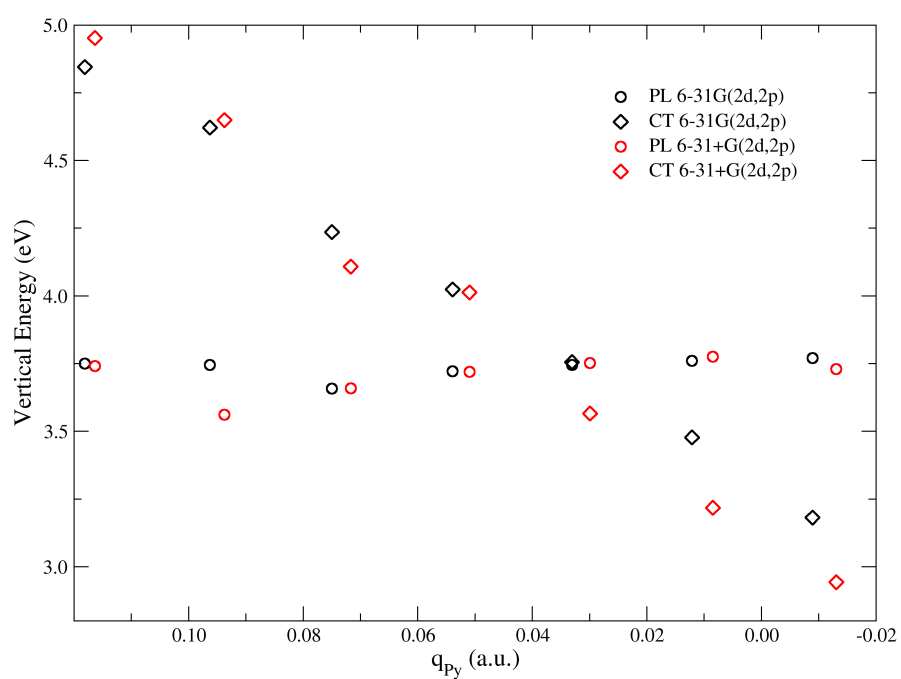


Figura IV.A.3: Energías verticales de excitación (Vertical Energy) del estado más brillante del metal (PL) y estado de transferencia de carga del metal a la molécula más bajo en energía (CT) para los complejos $S-[Ag_{20}Py]^0 \pm |E|$ con diversas bases electrónicas. Funcional CAM-B3LYP/GD3.

Orientación de los ejes Cartesianos y del campo eléctrico externo

En la Figura IV.A.4 se muestra la orientación de los ejes Cartesianos para los dos tipos de complejos estudiados, representados con Gaussview 5.0.⁴¹ Para asegurar que el campo eléctrico está alineado con el sistema molecular al optimizar la geometría, la estructura inicial restringe el enlace Ag-N a lo largo del eje Z, fijándose los valores de las coordenadas X e Y, de manera que se evita la rotación del sistema. Para BP4VA, además de esta restricción, se ha fijado el ángulo entre el átomo de plata al que se une la molécula, el átomo de nitrógeno, y el átomo de carbono en posición 4 del anillo piridil al valor de optimización sin campo aplicado, es decir, $[\text{Ag}_{19}\text{BP4VA}]^+$, $[\text{Ag}_{20}\text{BP4VA}]^0$ y $[\text{Ag}_{19}\text{BP4VA}]^-$.

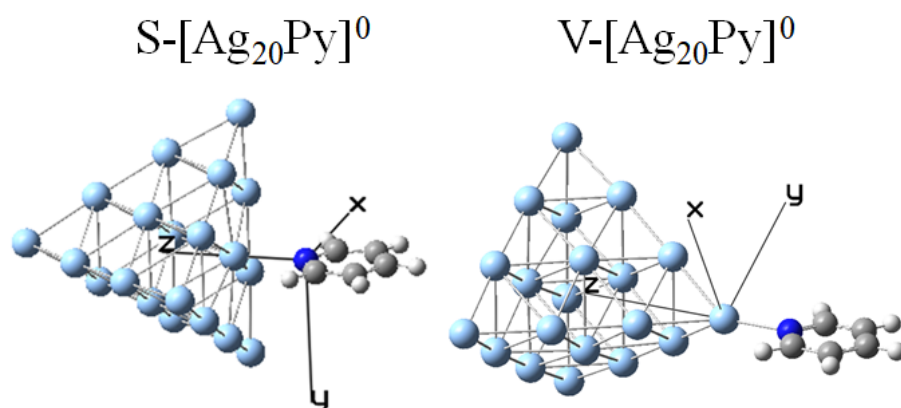


Figura IV.A.4: Orientación de los ejes Cartesianos para los complejos *S* (izquierda) y *V* (derecha).

Vectores de desplazamiento para modos normales relevantes

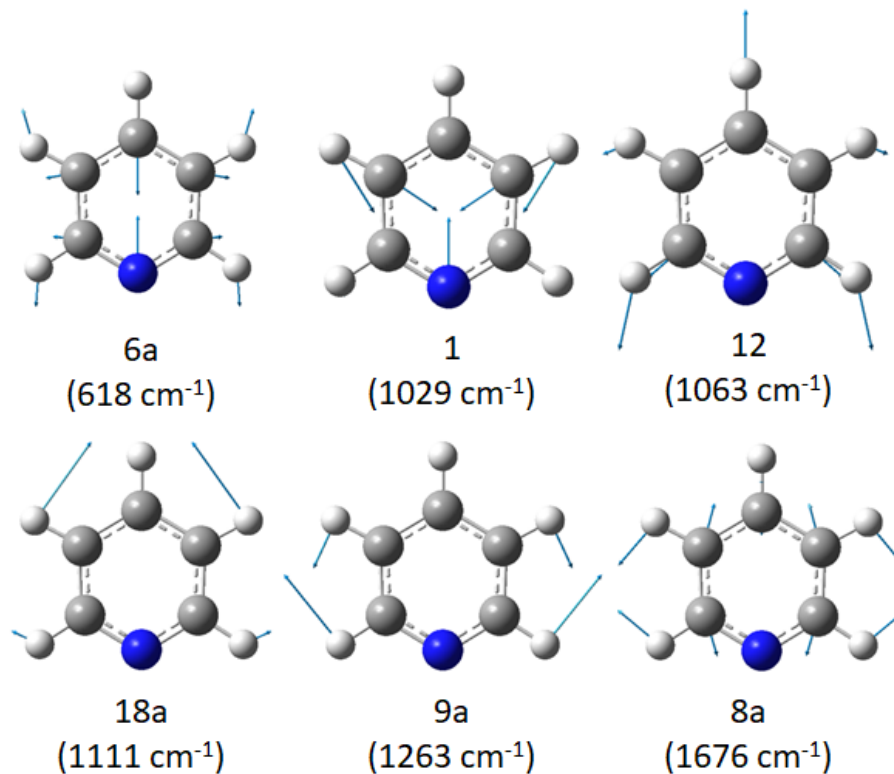


Figura IV.A.5: Vectores de desplazamiento para los principales modos de simetría a_1 de Piridina: deformación a lo largo del eje binario (6a), deformación trigonal de anillo (12), respiración de anillo (1), deformación de anillo (18a), flexión de hidrógeno (9a) y tensión C=C (8a). Están indicadas las frecuencias para el sistema S-[Ag₂₀Py]⁰. Nivel de teoría CAM-B3LYP-D3/6-31+G(2d,2p)/LANL2DZ.

Proyección de modos normales

Se ha aplicado la siguiente transformación para separar el Efecto Stark Vibracional del efecto Duschinsky en BP4VA, tomando de referencia los modos vibracionales del cluster S-[Ag₂₀BP4VA]⁰:

$$(\mathbf{\Omega}_{ref}^{\chi})' = \sqrt{\text{diag}[(\mathbf{J}_{ref}^{\chi})^T \mathbf{\Omega}^{\chi} \mathbf{J}_{ref}^{\chi}]} \quad (\text{IV.A.1})$$

donde $\mathbf{\Omega}^{\chi}$ es la matriz diagonal con las frecuencias de los modos normales del sistema metal-molécula χ , \mathbf{J}_{ref}^{χ} es la matriz de Duschinsky entre el sistema de referencia S-[Ag₂₀BP4VA]⁰ y el sistema χ tras proyectar fuera los modos del metal, y $(\mathbf{\Omega}_{ref}^{\chi})'$ es una matriz cuya diagonal contiene los valores de los modos normales de referencia del sistema χ . En general, $(\mathbf{\Omega}_{ref}^{\chi})'$ no es diagonal y, por tanto, los modos normales de referencia no son modos normales del sistema χ , por lo que no diagonalizan la matriz Hessiana. Aun así, esta metodología permite separar el Efecto Stark Vibracional al estar estudiándose las mismas vibraciones en todos los sistemas y, consecuentemente, los cambios observados en las frecuencias vibracionales son debidos exclusivamente a la carga total q y al campo aplicado E .

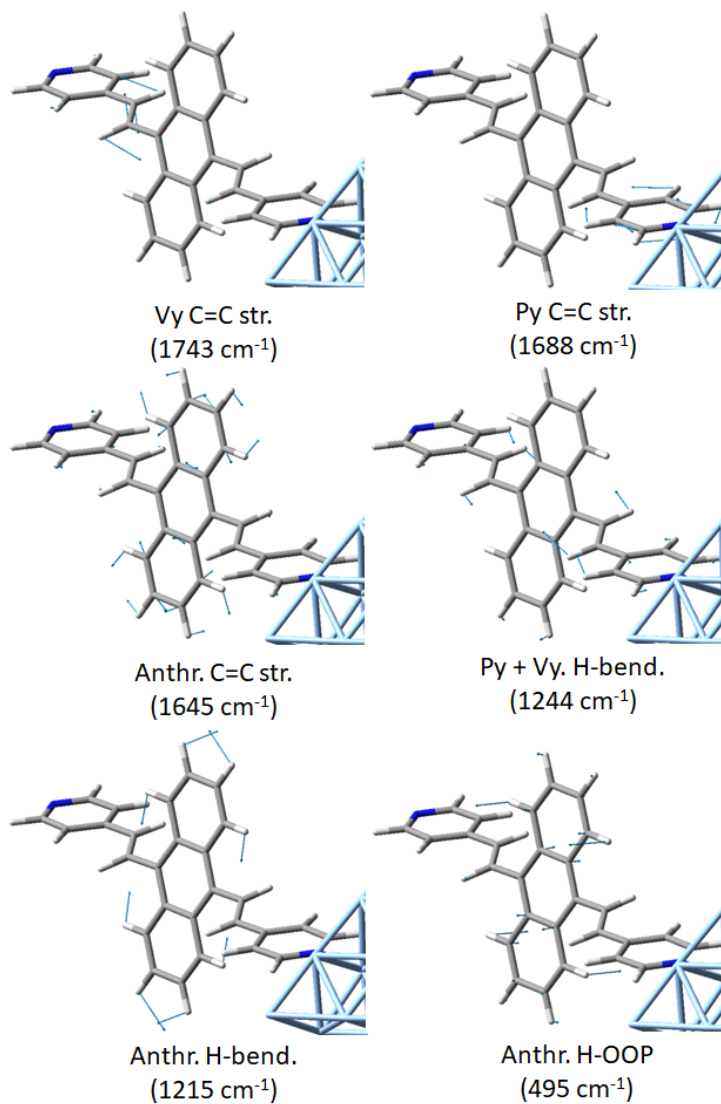


Figura IV.A.6: Vectores de desplazamiento para los modos activos en SERS de BP4VA discutidos en el texto principal: tensión C=C de vinilo (Vy C=C str.), tensión C=C de piridina (Py C=C str.), tensión C=C de antraceno (Anthr. C=C str.), flexión de hidrógeno dentro de plano de piridina y vinilo (Py + Vy H-bend.), flexión de hidrógeno dentro de plano de antraceno (Anthr. H-bend.), y flexión de hidrógeno fuera de plano de antraceno (Anthr. H-OOP). Están indicadas las frecuencias para el sistema S-[Ag₂₀BP4VA]⁰. Nivel de teoría CAM-B3LYP-D3/6-31+G(2d,2p)/LANL2DZ.

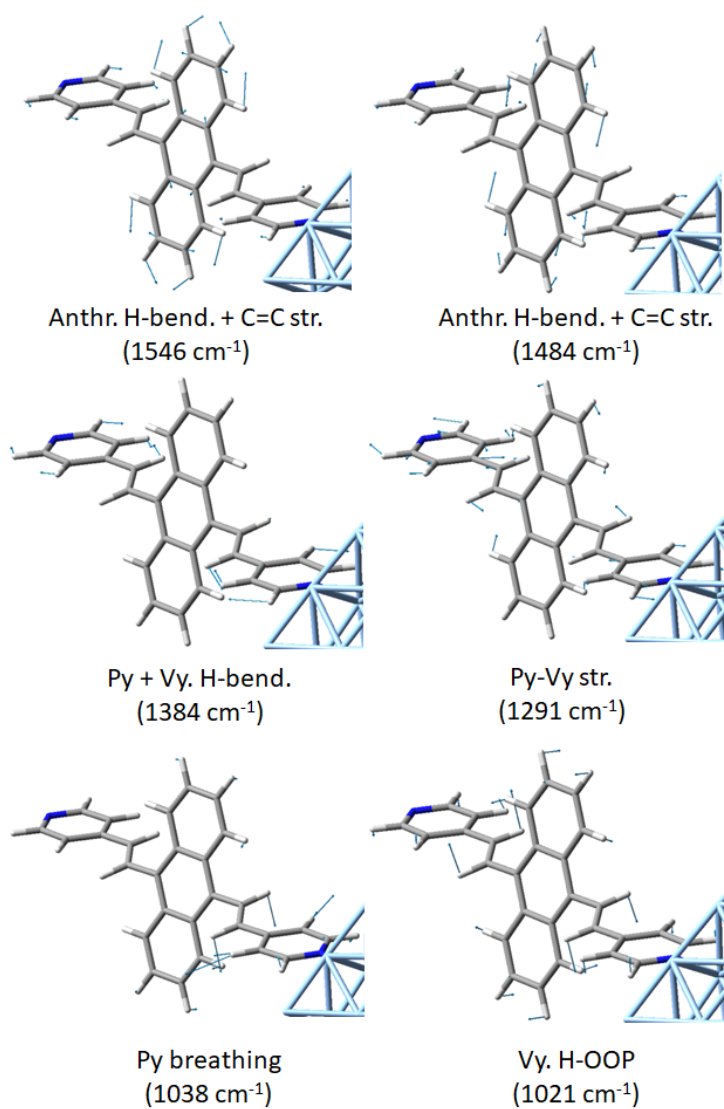


Figura IV.A.7: Vectores de desplazamiento para los modos activos en SERS de BP4VA discutidos en el Anexo IV.A: flexión de hidrógeno de antraceno y tensión C=C (Anthr. H-bend. + C=C str.), flexión de hidrógeno de piridina y vinilo (Py + Vy H-bend.), tensión de piridina y vinilo (Py-Vy str.), respiración de piridina (Py breathing) y flexión de hidrógeno fuera de plano de vinilo (Vy H-OOP). Están indicadas las frecuencias para el sistema S-[Ag₂₀BP4VA]⁰. Nivel de teoría CAM-B3LYP-D3/6-31+G(2d,2p)/LANL2DZ.

IV.A.2. Resultados adicionales para Piridina

Carga del adsorbato

Tabla IV.A.1: Carga total en u.a. (modelo CM5) de Piridina en el estado fundamental para complejos S y V bajo efecto del campo eléctrico externo. Nivel de teoría CAM-B3LYP-D3/6-31+G(2d,2p)/LANL2DZ. E expresado en 10^{-4} u.a.

Sistema	q_{Py} (S)	q_{Py} (V)
$[Ag_{19}Py]^+ +30$	0.129	0.218
$[Ag_{19}Py]^+ +20$	0.120	0.205
$[Ag_{19}Py]^+ +10$	0.110	0.193
$[Ag_{19}Py]^+$	0.100	0.181
$[Ag_{20}Py]^0 +60$	0.116	0.201
$[Ag_{20}Py]^0 +40$	0.094	0.178
$[Ag_{20}Py]^0 +20$	0.071	0.155
$[Ag_{20}Py]^0$	0.051	0.131
$[Ag_{20}Py]^0 -20$	0.030	0.107
$[Ag_{20}Py]^0 -40$	0.008	0.081
$[Ag_{20}Py]^0 -60$	-0.013	0.052
$[Ag_{19}Py]^-$	0.006	0.090
$[Ag_{19}Py]^- -10$	-0.015	0.076
$[Ag_{19}Py]^- -20$	-0.037	0.062
$[Ag_{19}Py]^- -30$	-0.053	0.046

Efecto Stark vibracional

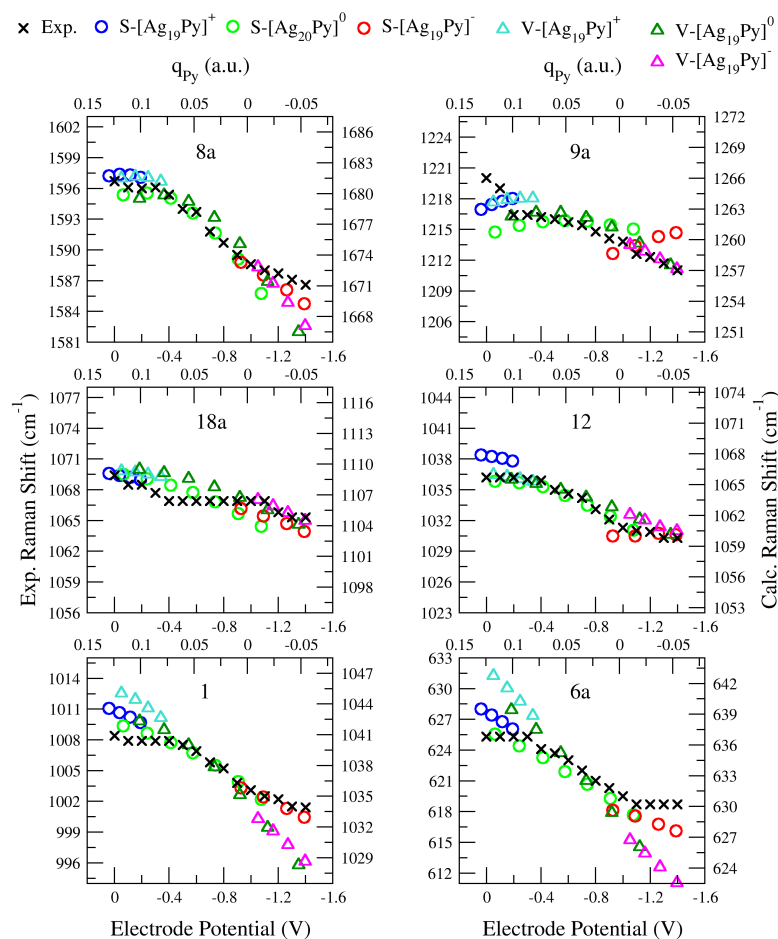


Figura IV.A.8: Dependencia del desplazamiento Raman (Raman Shift) de los modos a_1 principales de Piridina. El eje Y representa el desplazamiento Raman experimental (eje izquierdo) y calculado (eje derecho), fijándose el rango en todos los casos en 22 cm⁻¹. El rango para desplazamientos Raman calculados se ha establecido de manera que se ajuste lo mejor posible a los resultados experimentales. El eje X muestra el potencial de electrodo (Electrode Potential) aplicado (eje inferior) y la carga calculada de Piridina (eje superior). Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm para los datos experimentales.

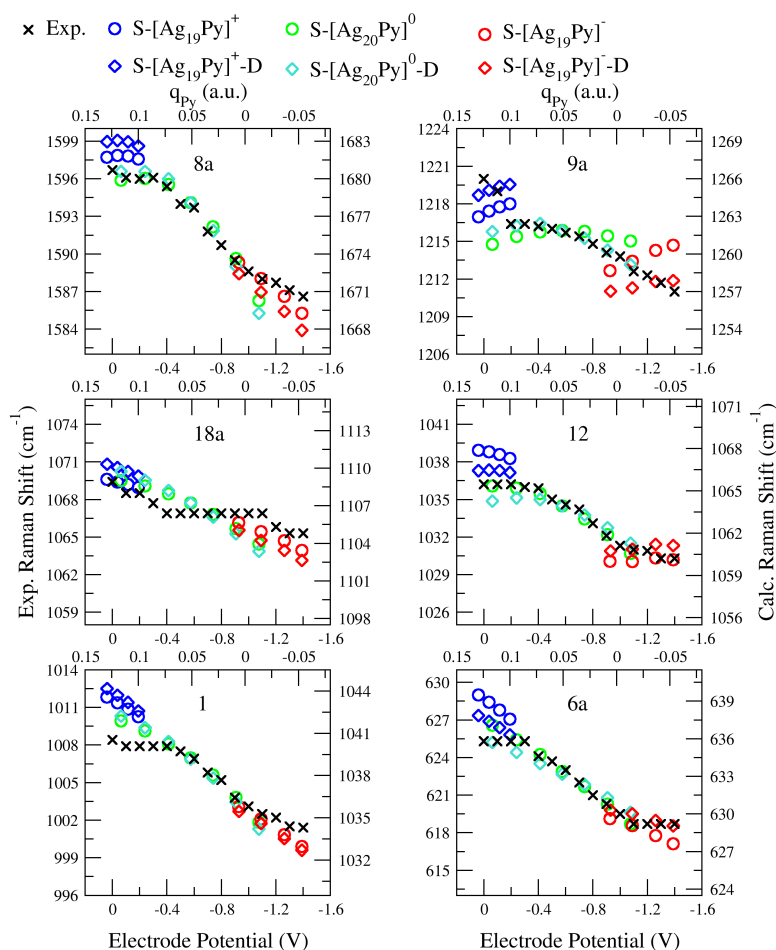


Figura IV.A.9: Dependencia del desplazamiento Raman (Raman Shift) de los modos a_1 principales de Piridina. La serie -D muestra los números de onda de los modos del sistema $[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0$ proyectados en los sistemas con campo eléctrico externo y/o carga. El eje Y representa el desplazamiento Raman experimental (eje izquierdo) y calculado (eje derecho), fijándose el rango en todos los casos en 22 cm^{-1} . El rango para desplazamientos Raman calculados se ha establecido de manera que se ajuste lo mejor posible a los resultados experimentales. El eje X muestra el potencial de electrodo (Electrode Potential) aplicado (eje inferior) y la carga calculada de Piridina (eje superior). Resultados para complejos S. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm para los datos experimentales.

Fuerzas de oscilador de estados excitados

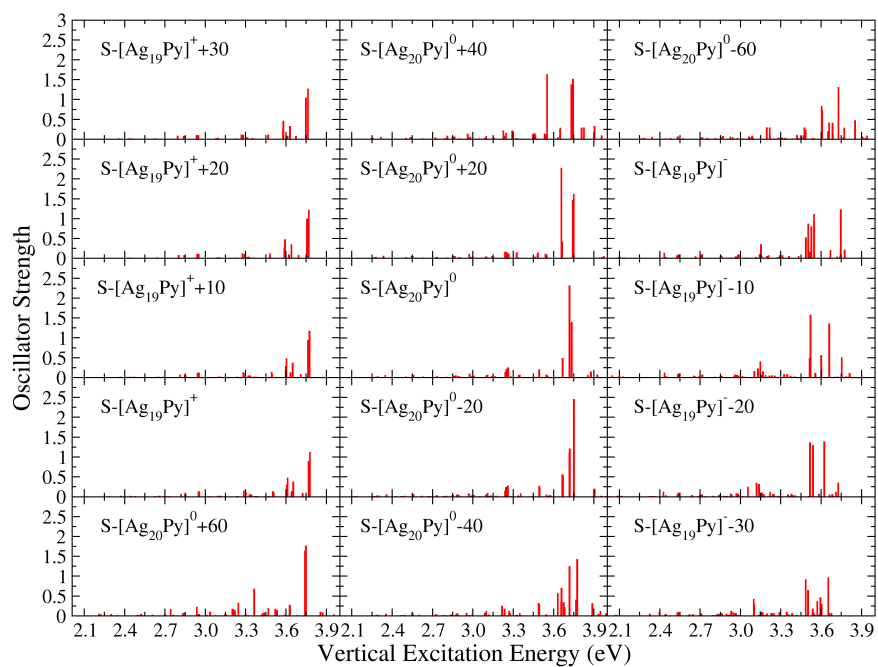


Figura IV.A.10: Fuerzas de oscilador (Oscillator Strength) con respecto a energía vertical de excitación (Vertical Excitation Energy) para complejos $S \cdot E$ expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

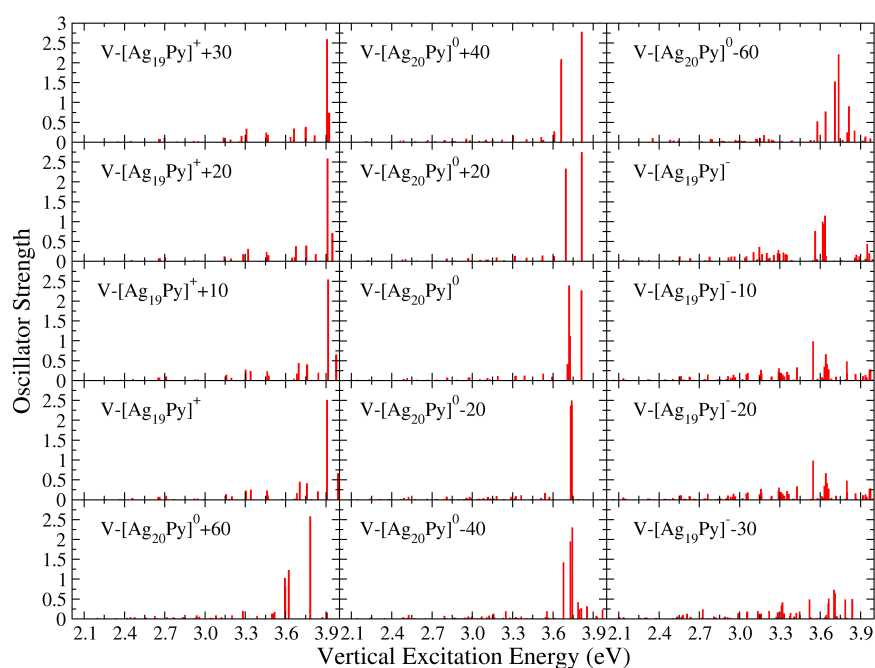


Figura IV.A.11: Fuerzas de oscilador (Oscillator Strength) con respecto a energía vertical de excitación (Vertical Excitation Energy) para complejos V . E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Espectros Raman Normal

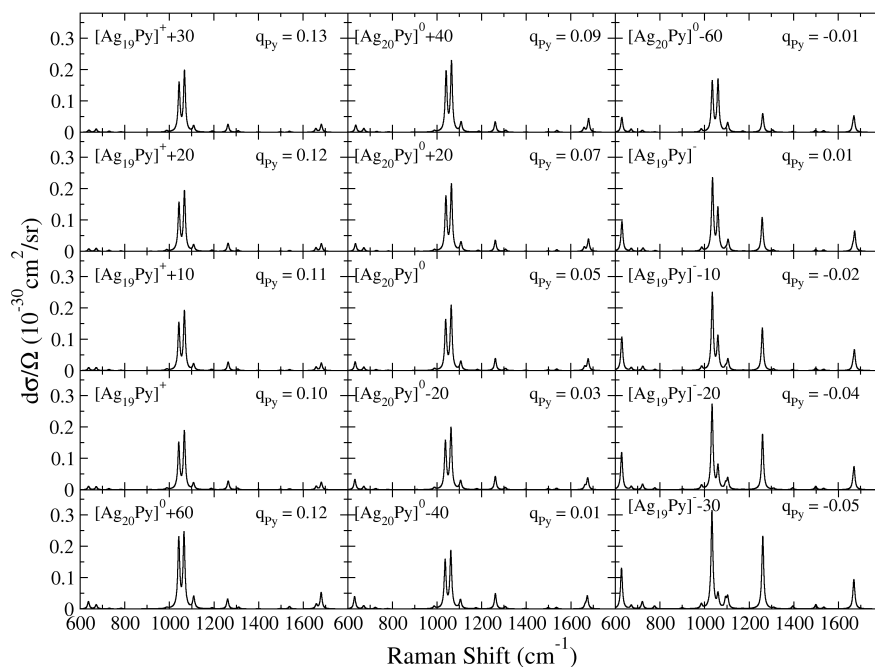


Figura IV.A.12: Espectros Raman Normal calculados para sistemas con Piridina. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. La carga q_{Py} de cada complejo se especifica en cada panel y decrece verticalmente en cada columna. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Resultados para complejos S . Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm.

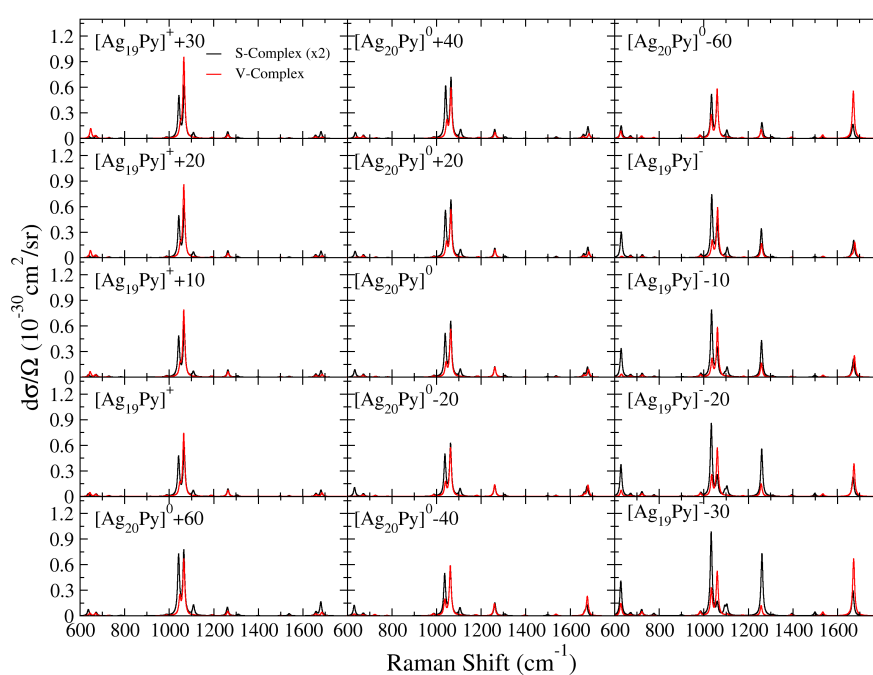


Figura IV.A.13: Espectros Raman no-resonantes para complejos *S* y *V* de Piridina. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm.

Espectros de Resonancia Raman y Orbitales Naturales de Transición de estados brillantes para Complejos *S*

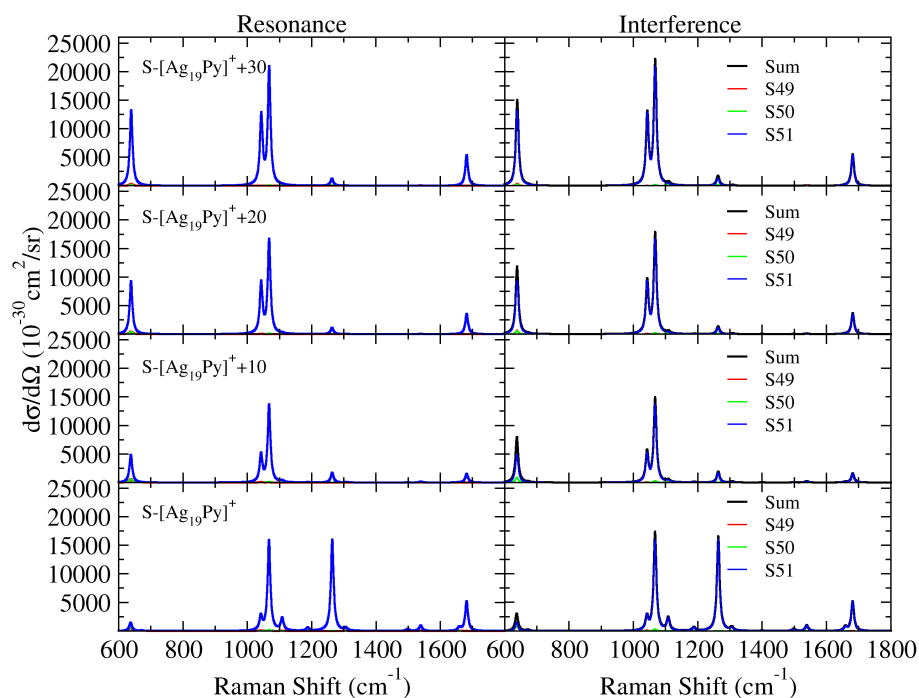


Figura IV.A.14: Espectros de Resonancia Raman para los estados brillantes de los sistemas $S\text{-}[\text{Ag}_{19}\text{Py}]^+ + |E\rangle$ calculados a nivel FC|VG. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. En la columna de Resonancia (Resonance, izquierda), los espectros se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical, y representan la intensidad máxima para cada estado. En la columna de espectros de Interferencia (Interference, derecha), los espectros individuales se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical del estado con mayor fuerza de oscilador. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Tabla IV.A.2: Energías de excitación vertical (VE), fuerzas de oscilador (OS) y carácter principal de los estados brillantes más relevantes para la serie S-[Ag₁₉Py]⁺ + |E|. PL(σ) representa una excitación plasmónica cuya componente principal del momento dipolar de transición está orientada a lo largo del eje σ . E expresado en 10⁻⁴ u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Sistema	Estado	VE (eV)	OS	Carácter
S-[Ag ₁₉ Py] ⁺ +30	S49	3.75	1.03	PL(X)
	S50	3.76	1.26	PL(Y)
	S51	4.02	2.00	PL(Z)
S-[Ag ₁₉ Py] ⁺ +20	S49	3.76	0.98	PL(X)
	S50	3.77	1.21	PL(Y)
	S51	4.04	1.98	PL(Z)
S-[Ag ₁₉ Py] ⁺ +10	S49	3.76	0.93	PL(X)
	S50	3.77	1.16	PL(Y)
	S51	4.06	1.94	PL(Z)
S-[Ag ₁₉ Py] ⁺	S49	3.77	0.89	PL(X)
	S50	3.78	1.12	PL(Y)
	S51	4.07	1.72	PL(Z)

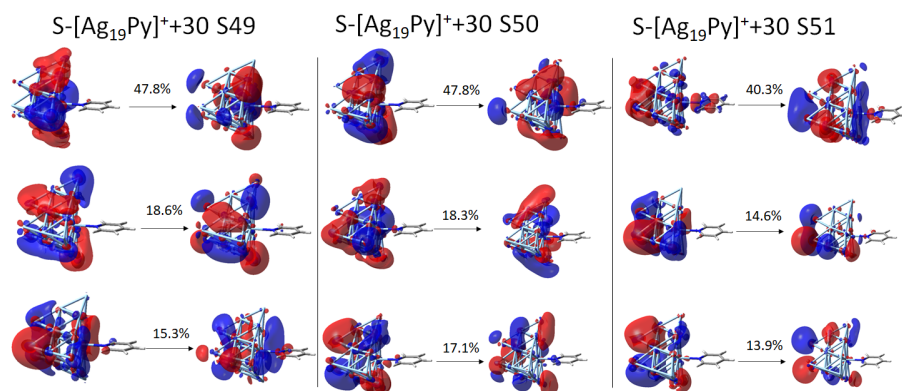


Figura IV.A.15: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S49, S50, S51) del complejo S-[Ag₁₉Py]⁺+30. E expresado en 10⁻⁴ u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

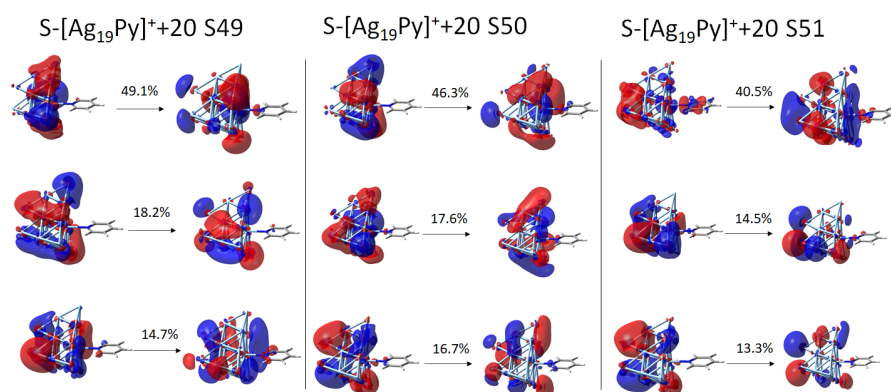


Figura IV.A.16: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S49, S50, S51) del complejo $S-[Ag_{19}Py]^{+20}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

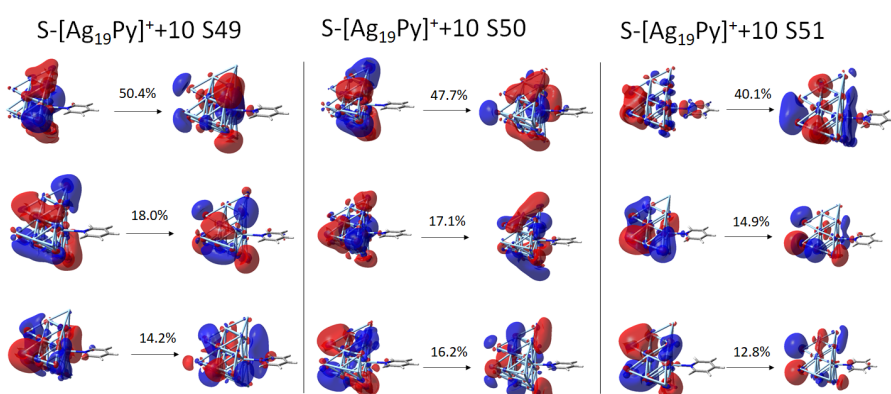


Figura IV.A.17: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S49, S50, S51) del complejo $S-[Ag_{19}Py]^{+10}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

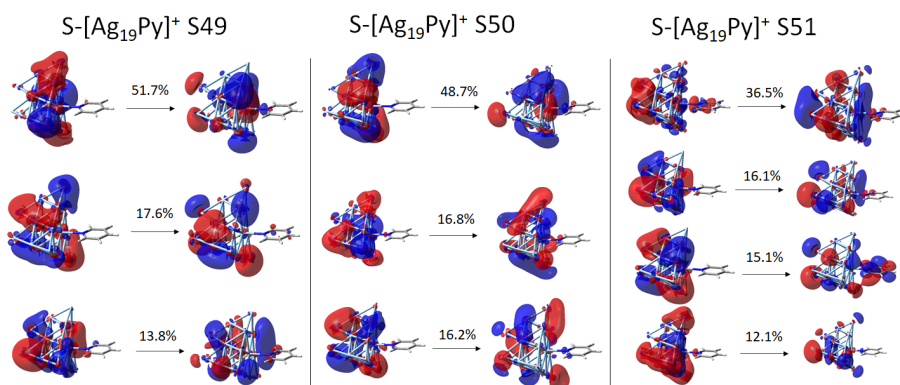


Figura IV.A.18: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S49, S50, S51) del complejo $S\text{-}[\text{Ag}_{19}\text{Py}]^+$. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

Tabla IV.A.3: Energías de excitación vertical (VE), fuerzas de oscilador (OS) y carácter principal de los estados brillantes más relevantes para la serie $S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0 \pm |E|$. $\text{PL}(\sigma)$ representa una excitación plasmónica cuya componente principal del momento dipolar de transición está orientada a lo largo del eje σ . CT_1 es estado de transferencia de carga del metal al orbital LUMO+1 de la Piridina, y $\text{CT}(\text{Ry})$ es estado de transferencia de carga del metal a un orbital de tipo Rydberg de la Piridina. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Sistema	EStado	VE (eV)	OS	Carácter
$S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0+60$	S60	3.74	1.62	PL(X)
	S61	3.75	1.76	PL(Y)
	S62	3.75	0.65	PL(Z)
$S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0+40$	S54	3.55	1.62	PL(Z)
	S58	3.73	1.37	PL(X)
	S59	3.74	1.51	PL(Y)
$S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0+20$	S55	3.66	2.26	PL(Z)
	S58	3.74	1.45	PL(X)
	S59	3.75	1.61	PL(Y)
$S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0$	S57	3.72	2.31	PL(Z)
	S58	3.73	1.37	PL(X)
	S59	3.74	1.38	PL(Y)
$S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0-20$	S60	3.72	1.09	PL(X)
	S61	3.72	1.20	PL(Y)
	S62	3.75	2.24	PL(Z)/ CT_1
$S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0-40$	S64	3.72	1.24	PL(X)/ CT_1
	S66	3.77	0.39	CT_1 /PL(Y)
	S67	3.78	1.42	PL(Z)/ CT_1
$S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0-60$	S66	3.60	0.82	PL(X)/ $\text{CT}(\text{Ry})$ / CT_1
	S67	3.61	0.71	PL(Y)/ $\text{CT}(\text{Ry})$ / CT_1
	S73	3.73	1.30	PL(Z)/ $\text{CT}(\text{Ry})$ / CT_1

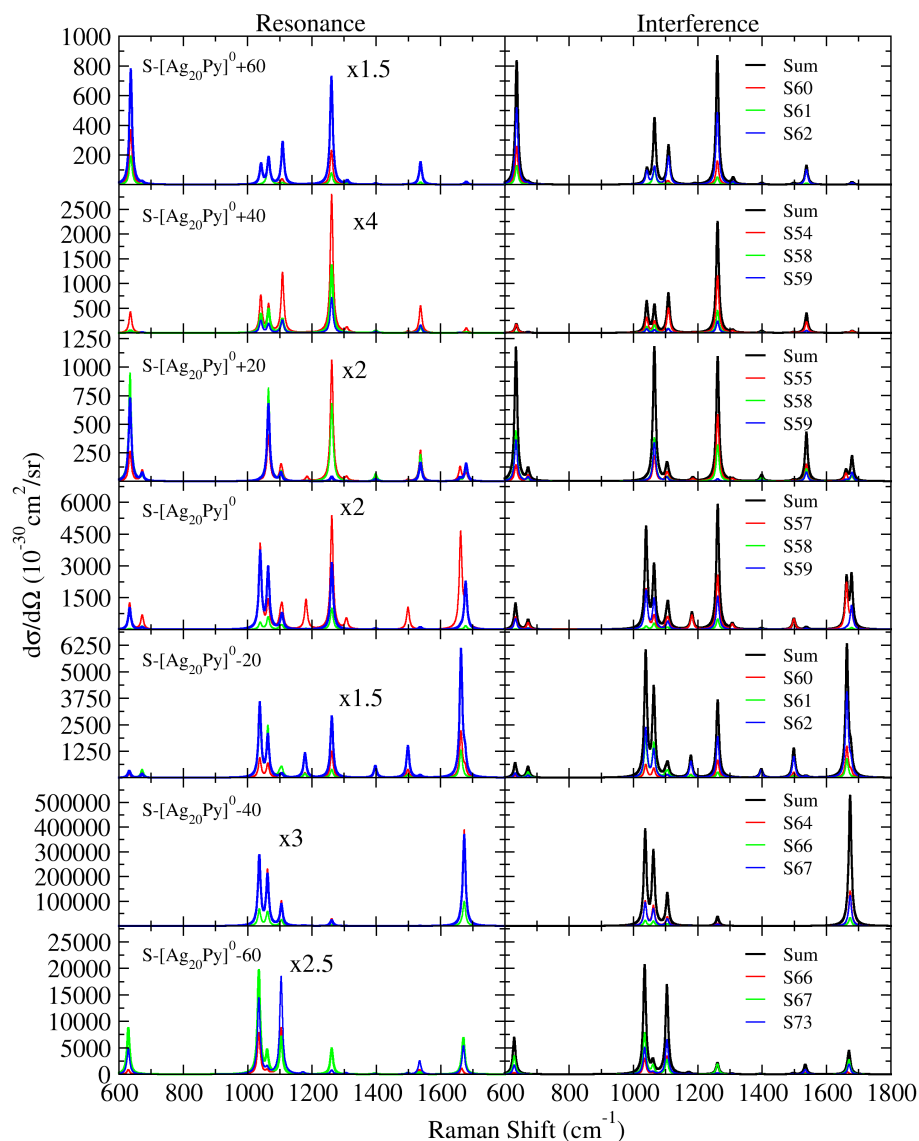


Figura IV.A.19: Espectros de Resonancia Raman para los estados brillantes de los sistemas $S\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0 \pm |E\rangle$ calculados a nivel FC|VG. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. En la columna de Resonancia (Resonance, izquierda), los espectros se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical, y representan la intensidad máxima para cada estado. En la columna de espectros de Interferencia (Interference, derecha), los espectros individuales se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical del estado con mayor fuerza de oscilador. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

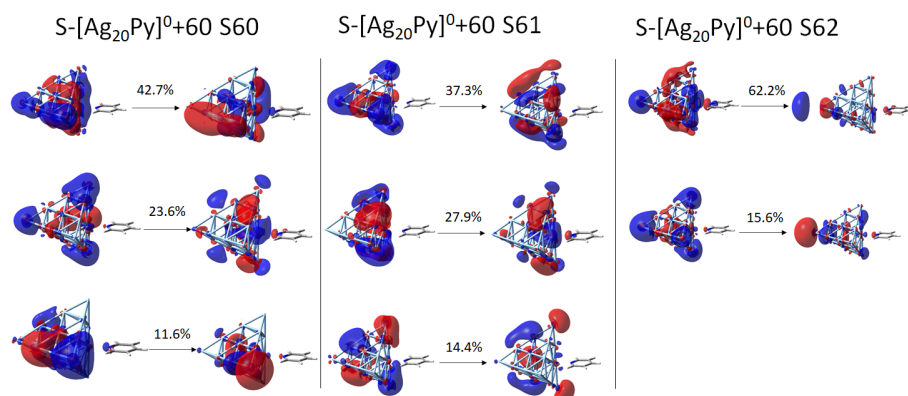


Figura IV.A.20: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S60, S61, S62) del complejo $S-[Ag_{20}Py]^0+60$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

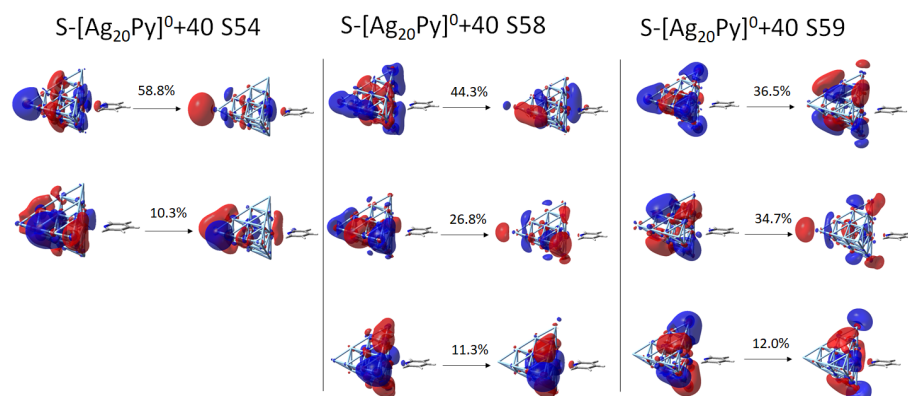


Figura IV.A.21: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S54, S58, S59) del complejo $S-[Ag_{20}Py]^0+40$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

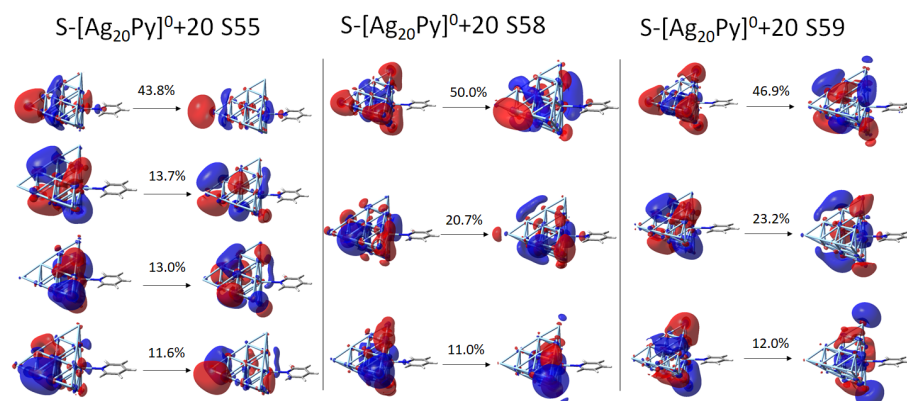


Figura IV.A.22: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S55, S58, S59) del complejo $S-[Ag_{20}Py]^{0+20}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

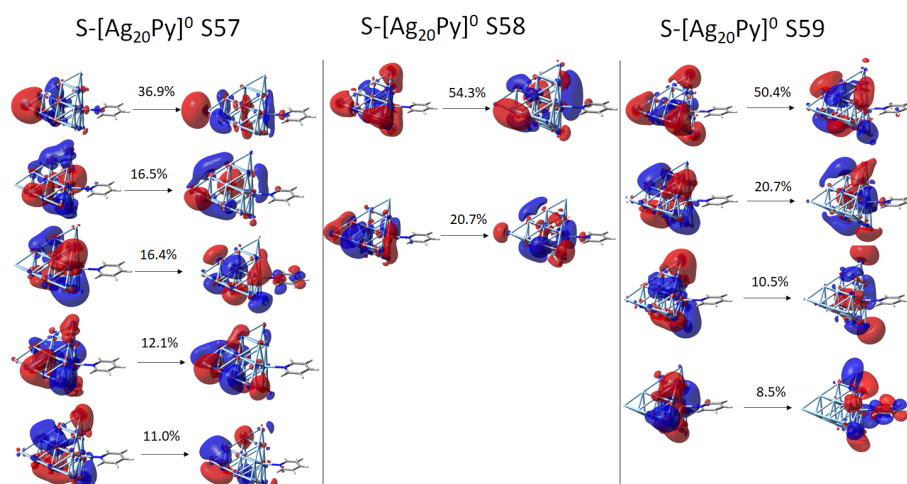


Figura IV.A.23: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S57, S58, S59) del complejo $S-[Ag_{20}Py]^0$. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

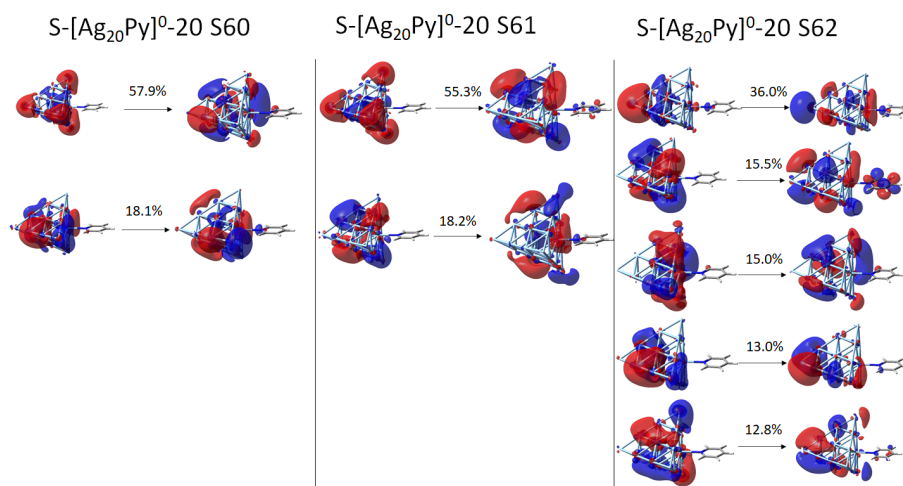


Figura IV.A.24: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S60,S61,S62) del complejo $S-[Ag_{20}Py]^0-20$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

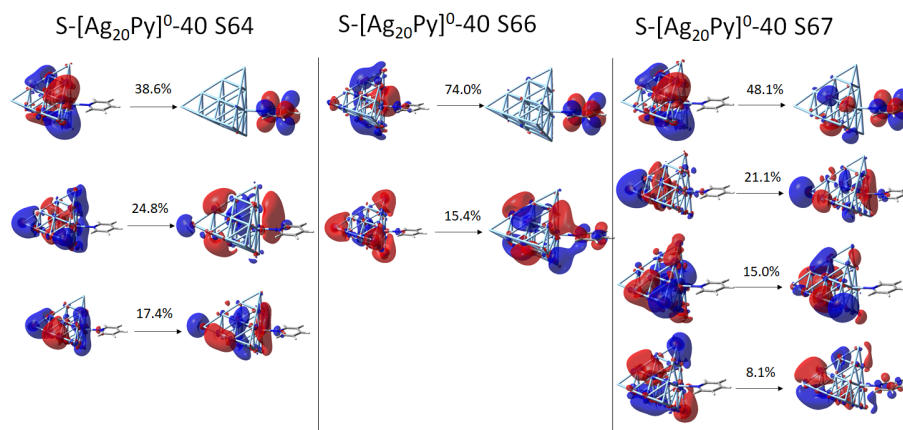


Figura IV.A.25: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S64, S66, S67) del complejo $S-[Ag_{20}Py]^0-40$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

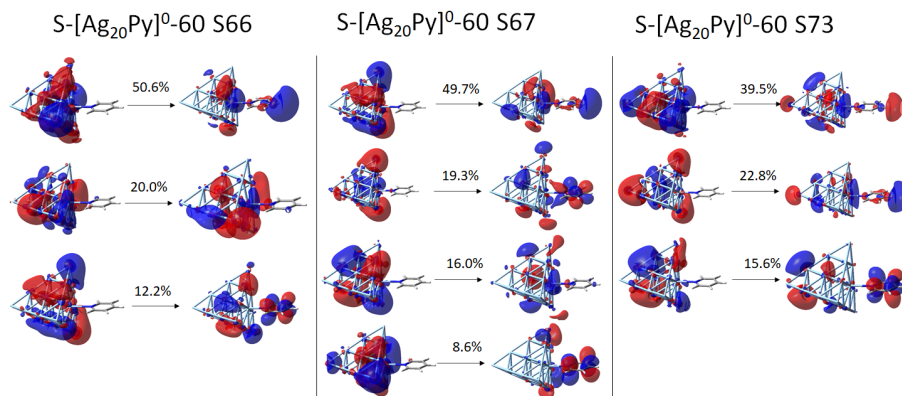


Figura IV.A.26: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S66, S67, S73) del complejo S-[Ag₂₀Py]⁰-60. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

Tabla IV.A.4: Energías de excitación vertical (VE), fuerzas de oscilador (OS) y carácter principal de los estados brillantes más relevantes para la serie S-[Ag₁₉Py]⁻ - $|E|$. PL(σ) representa una excitación plasmónica cuya componente principal del momento dipolar de transición está orientada a lo largo del eje σ . CT₀ (CT₁) es estado de transferencia de carga del metal al orbital LUMO (LUMO+1) de la Piridina, y CT(Ry) es estado de transferencia de carga del metal a un orbital de tipo Rydberg de la Piridina. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Sistema	Estado	VE (eV)	OS	Carácter
S-[Ag ₁₉ Py] ⁻	S64	3.50	0.86	PL(Y)/CT(0)
	S67	3.53	0.79	PL(Z)/CT(Ry)/CT ₀
	S68	3.55	1.11	PL(X)/CT ₀
	S69	3.55	0.92	PL(Z)/CT ₀
	S73	3.75	1.22	PL(Z)/CT(Ry)
S-[Ag ₁₉ Py] ⁻ -10	S66	3.52	1.57	PL(Y)
	S67	3.52	0.76	PL(X)/CT ₀
	S70	3.60	0.56	PL(X)/CT(Ry)
	S71	3.66	1.35	PL(Z)/CT(Ry)/CT ₀
S-[Ag ₁₉ Py] ⁻ -20	S67	3.52	1.36	PL(Y)/CT ₀
	S68	3.54	1.29	PL(X)/CT(Ry)/CT ₀
	S71	3.62	1.38	PL(Z)/CT(Ry)/CT ₀
S-[Ag ₁₉ Py] ⁻ -30	S67	3.49	0.91	PL(Y)/CT ₀ /CT(Ry)
	S68	3.50	0.64	PL(X)/CT ₀ /CT(Ry)
	S78	3.65	0.95	PL(Z)/CT(Ry)/CT ₀

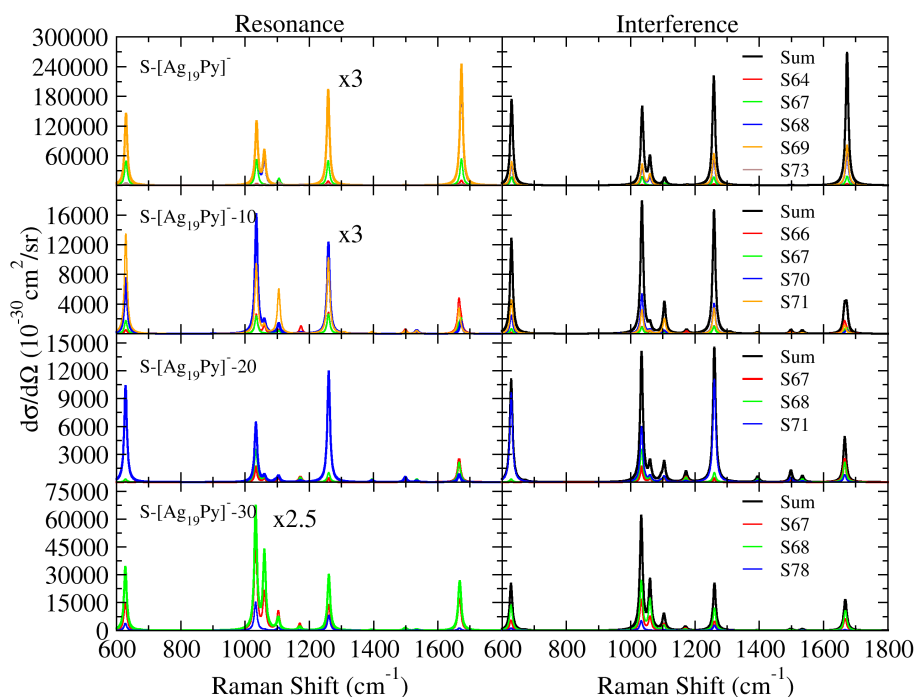


Figura IV.A.27: Espectros de Resonancia Raman para los estados brillantes de los sistemas $S\text{-[Ag}_{19}\text{Py}]^{-} - |E\rangle$ calculados a nivel FC|VG. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. En la columna de Resonancia (Resonance, izquierda), los espectros se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical, y representan la intensidad máxima para cada estado. En la columna de espectros de Interferencia (Interference, derecha), los espectros individuales se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical del estado con mayor fuerza de oscilador. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

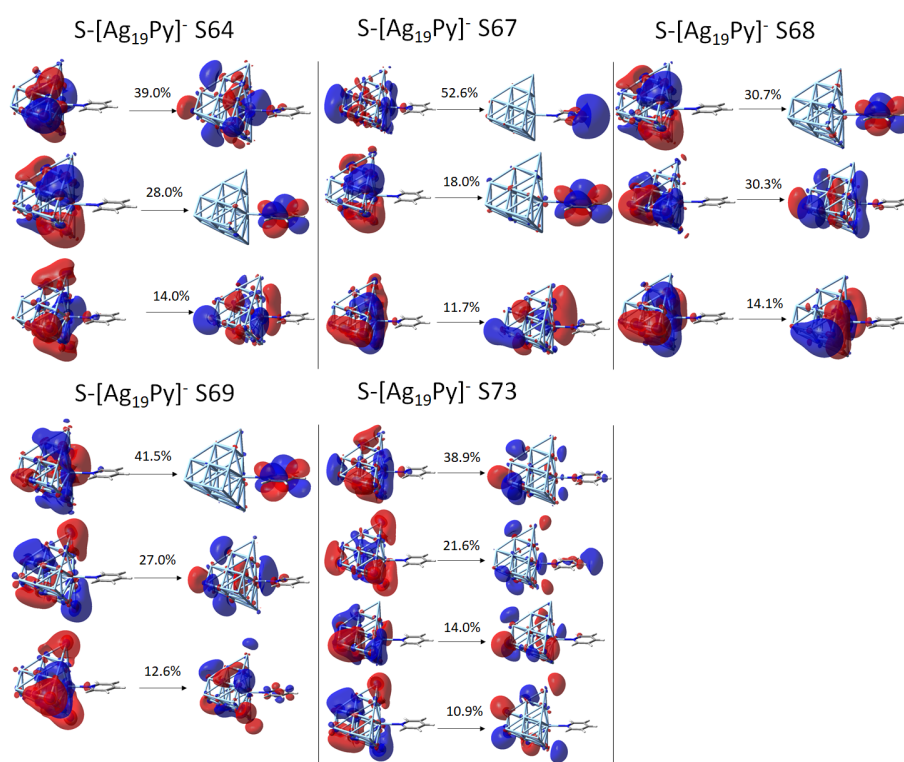


Figura IV.A.28: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S64, S67, S68, S69, S73) del complejo S-[Ag₁₉Py]⁻. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

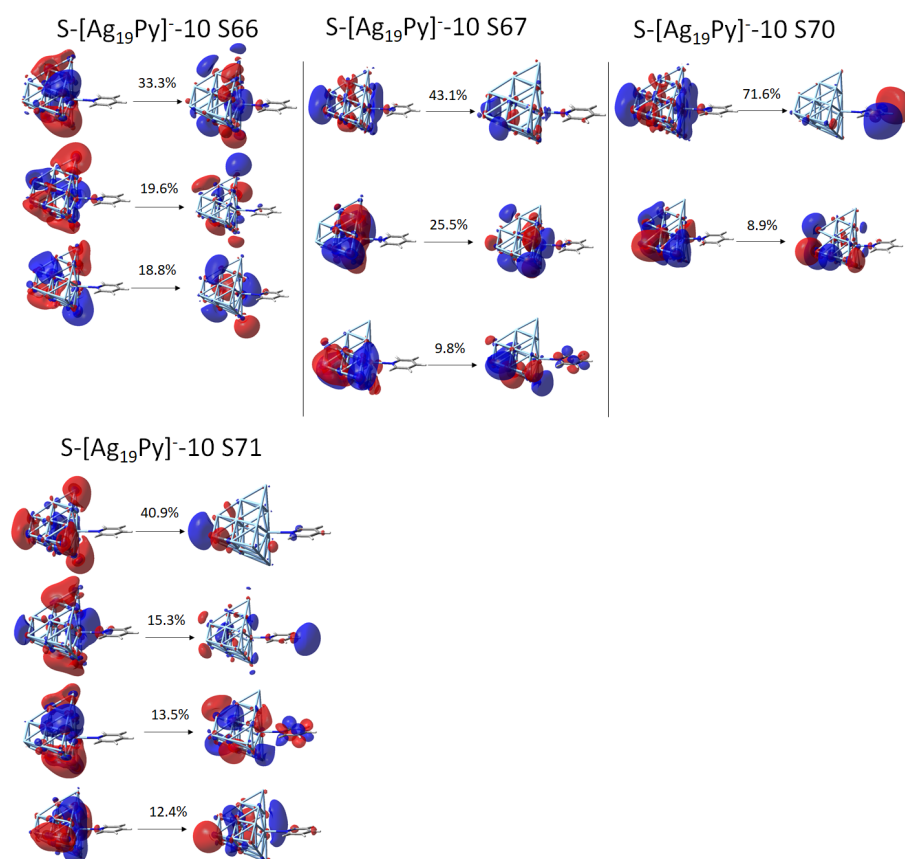


Figura IV.A.29: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S66, S67, S70, S71) del complejo $S-[Ag_{19}Py]^{-10}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

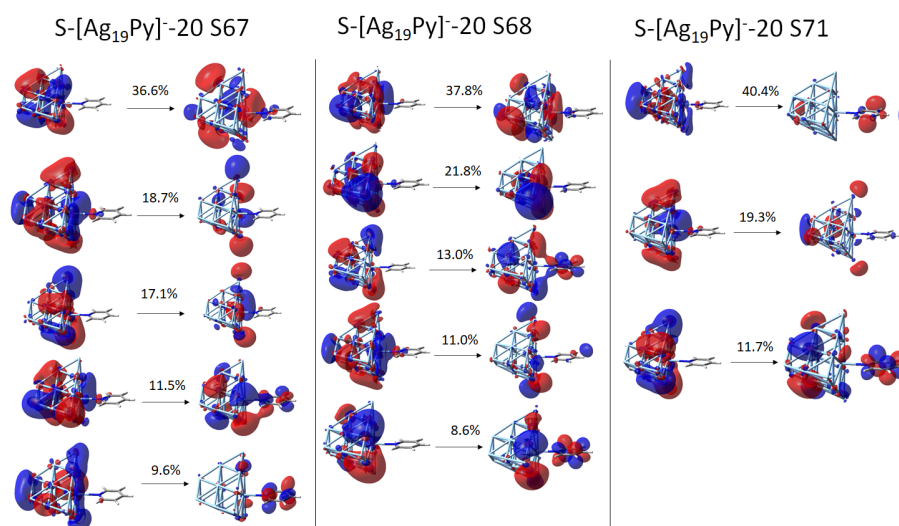


Figura IV.A.30: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S67, S68, S71) del complejo S-[Ag₁₉Py]⁻-20. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

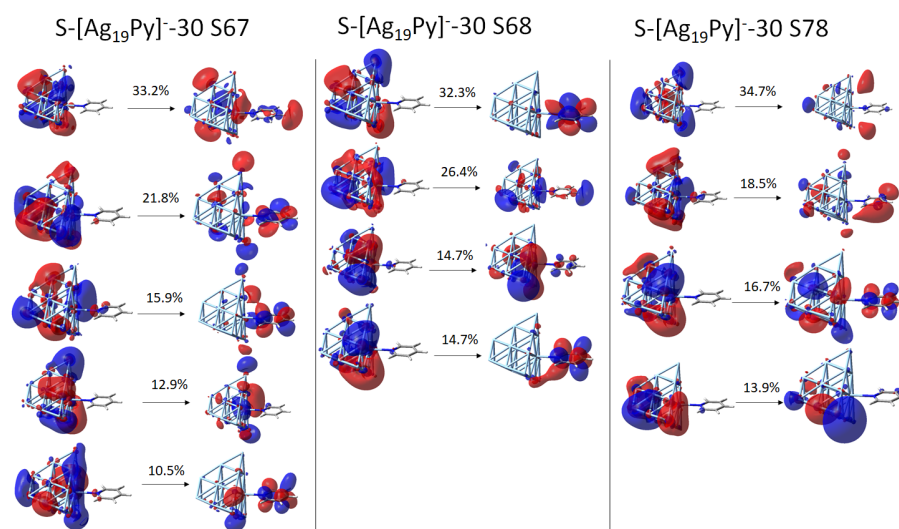


Figura IV.A.31: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S67, S68, S78) del complejo S-[Ag₁₉Py]⁻-30. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

Espectros de Resonancia Raman y Orbitales Naturales de Transición de estados brillantes para Complejos V

Tabla IV.A.5: Energías de excitación vertical (VE), fuerzas de oscilador (OS) y carácter principal de los estados brillantes más relevantes para la serie V-[Ag₁₉Py]⁺ + |E|. PL(σ) representa una excitación plasmónica cuya componente principal del momento dipolar de transición está orientada a lo largo del eje σ . E expresado en 10⁻⁴ u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Sistema	Estado	VE (eV)	OS	Carácter
V-[Ag ₁₉ Py] ⁺ +30	S53	3.91	2.58	PL(Z)
V-[Ag ₁₉ Py] ⁺ +20	S53	3.91	2.58	PL(Z)
V-[Ag ₁₉ Py] ⁺ +10	S47	3.70	0.43	PL(X)
	S53	3.92	2.53	PL(Z)
	S54	3.98	0.64	PL(XY)
	S55	3.98	0.64	PL(YX)
V-[Ag ₁₉ Py] ⁺	S53	3.91	2.50	PL(Z)

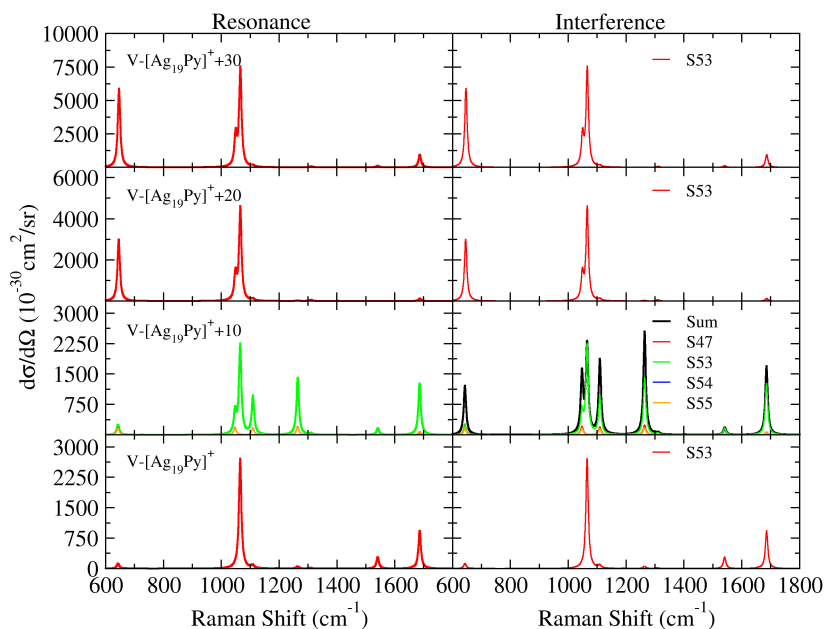


Figura IV.A.32: Espectros de Resonancia Raman para los estados brillantes de los sistemas $V\text{-}[\text{Ag}_{19}\text{Py}]^+ + |E\rangle$ calculados a nivel FC|VG. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. En la columna de Resonancia (Resonance, izquierda), los espectros se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical, y representan la intensidad máxima para cada estado. En la columna de espectros de Interferencia (Interference, derecha), los espectros individuales se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical del estado con mayor fuerza de oscilador. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

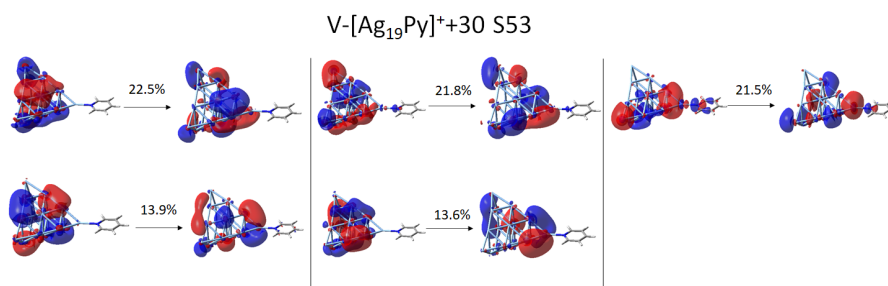


Figura IV.A.33: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S53) del complejo $V\text{-}[\text{Ag}_{19}\text{Py}]^+ + 30$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

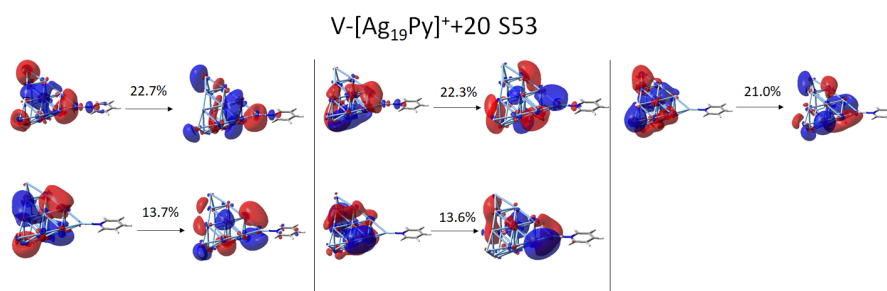


Figura IV.A.34: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S53) del complejo V-[Ag₁₉Py]⁺+20. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

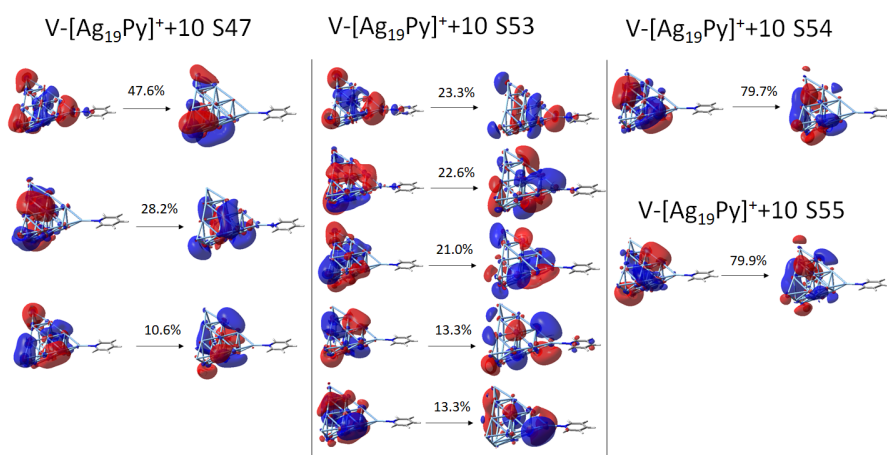


Figura IV.A.35: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S47, S53, S54, S55) del complejo V-[Ag₁₉Py]⁺+10. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

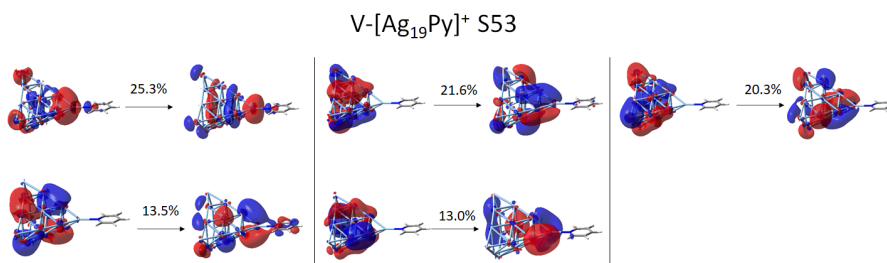


Figura IV.A.36: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S53) del complejo V-[Ag₁₉Py]⁺. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

Tabla IV.A.6: Energías de excitación vertical (VE), fuerzas de oscilador (OS) y carácter principal de los estados brillantes más relevantes para la serie $V-[Ag_{20}Py]^0 \pm |E|$. PL(σ) representa una excitación plasmónica cuya componente principal del momento dipolar de transición está orientada a lo largo del eje σ . CT₁ es estado de transferencia de carga del metal al orbital LUMO+1 de la Piridina, y CT(Ry) es estado de transferencia de carga del metal a un orbital de tipo Rydberg de la Piridina. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

System	State	VE (eV)	OS	Character
$V-[Ag_{20}Py]^0+60$	S58	3.62	1.01	PL(YX)
	S59	3.62	1.22	PL(XY)
	S60	3.78	2.56	PL(Z)
$V-[Ag_{20}Py]^0+40$	S58	3.66	2.04	PL(YX)
	S59	3.66	2.08	PL(XY)
	S60	3.82	2.77	PL(Z)
$V-[Ag_{20}Py]^0+20$	S58	3.70	2.31	PL(YX)
	S59	3.70	2.32	PL(XY)
	S60	3.82	2.73	PL(Z)
$V-[Ag_{20}Py]^0$	S61	3.72	1.34	PL(XY)/CT ₀
	S62	3.73	1.11	PL(XY)/CT ₀
	S63	3.81	2.26	PL(Z)/CT ₀
$V-[Ag_{20}Py]^0-20$	S66	3.73	2.36	PL(YZ)
	S67	3.74	2.49	PL(XY)/CT(Ry)
	S68	3.74	2.38	PL(XYZ)/CT(Ry)
$V-[Ag_{20}Py]^0-40$	S75	3.68	1.41	PL(ZY)/CT(Ry)
	S76	3.73	1.94	PL(YX)/CT(Ry)
	S77	3.74	2.29	PL(XY)/CT(Ry)
	S78	3.79	0.41	CT(Ry)
$V-[Ag_{20}Py]^0-60$	S88	3.71	1.52	PL(XY)/CT(Ry)
	S89	3.74	2.20	PL(YX)
	S92	3.81	0.89	PL(XY)/CT(Ry)

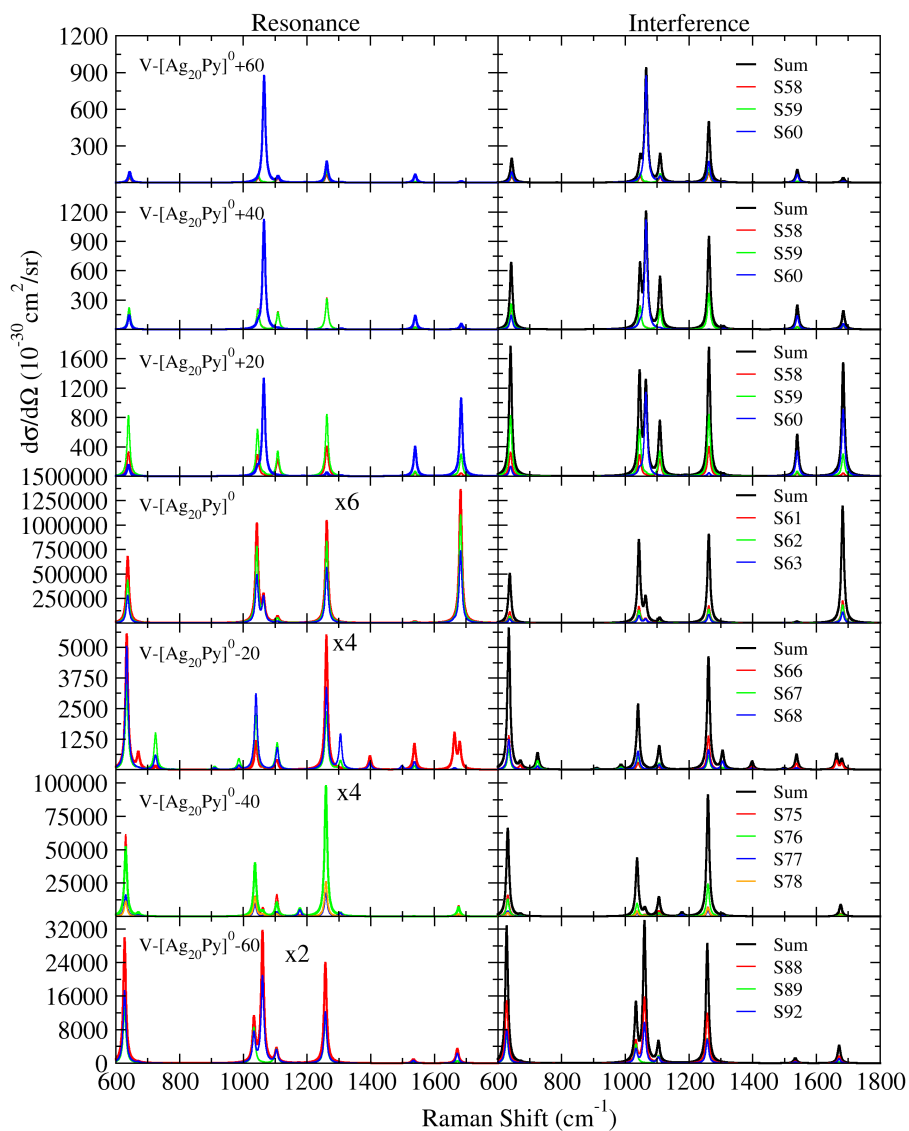


Figura IV.A.37: Espectros de Resonancia Raman para los estados brillantes de los sistemas $V\text{-}[\text{Ag}_{20}\text{Py}]^0 \pm |E|$ calculados a nivel FC|VG. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. En la columna de Resonancia (Resonance, izquierda), los espectros se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical, y representan la intensidad máxima para cada estado. En la columna de espectros de Interferencia (Interference, derecha), los espectros individuales se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical del estado con mayor fuerza de oscilador. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 5 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

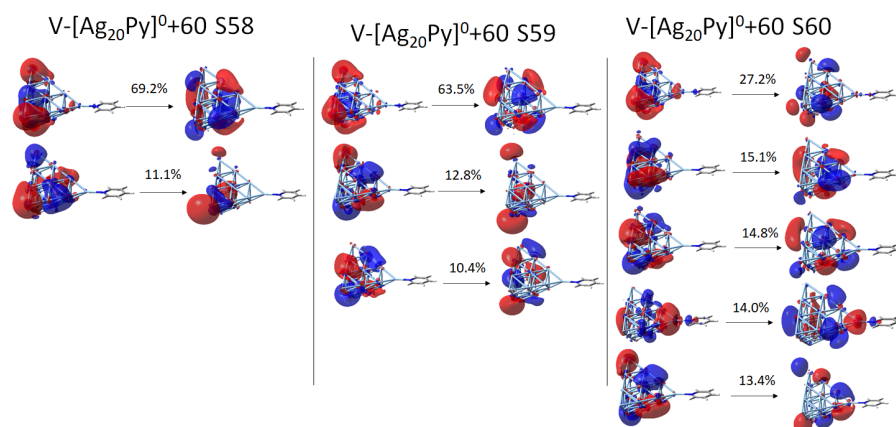


Figura IV.A.38: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S58, S59, S60) del complejo $V-[Ag_{20}Py]^0+60$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

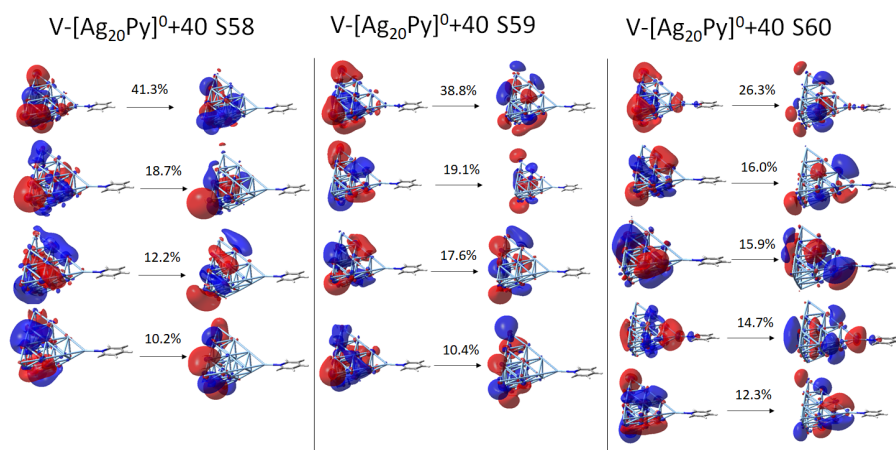


Figura IV.A.39: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S58, S59, S60) del complejo $V-[Ag_{20}Py]^0+40$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

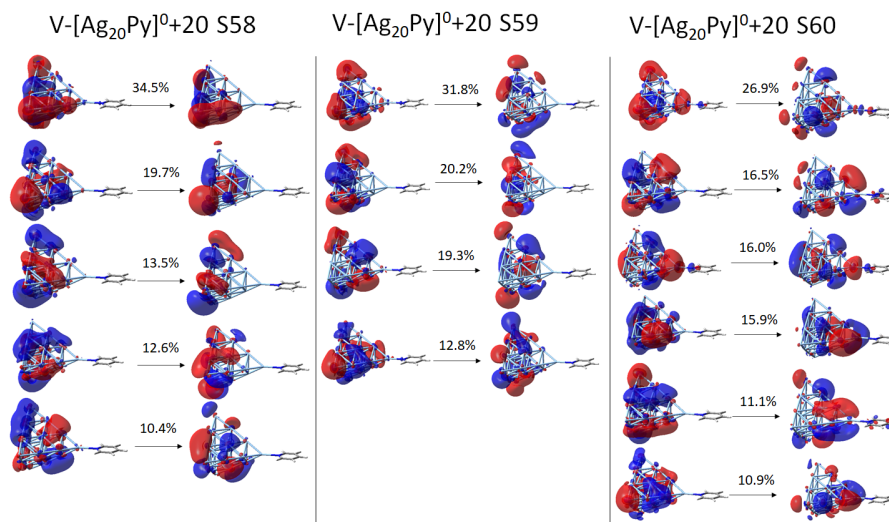


Figura IV.A.40: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S58, S59, S60) del complejo $V-[Ag_{20}Py]^{0+20}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

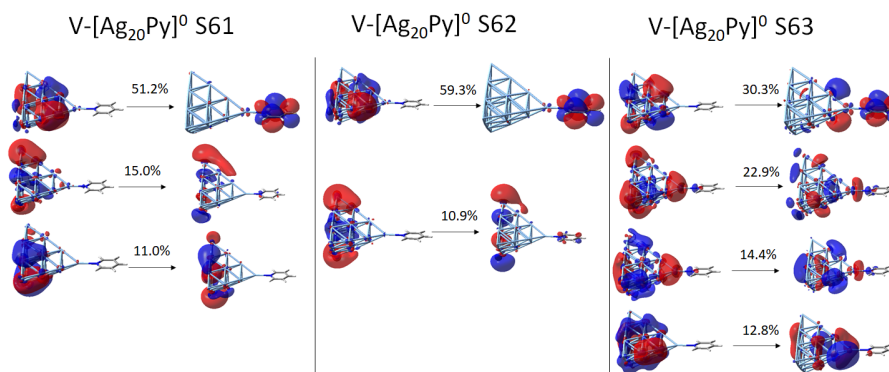


Figura IV.A.41: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S61, S62, S63) del complejo $V-[Ag_{20}Py]^0$. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

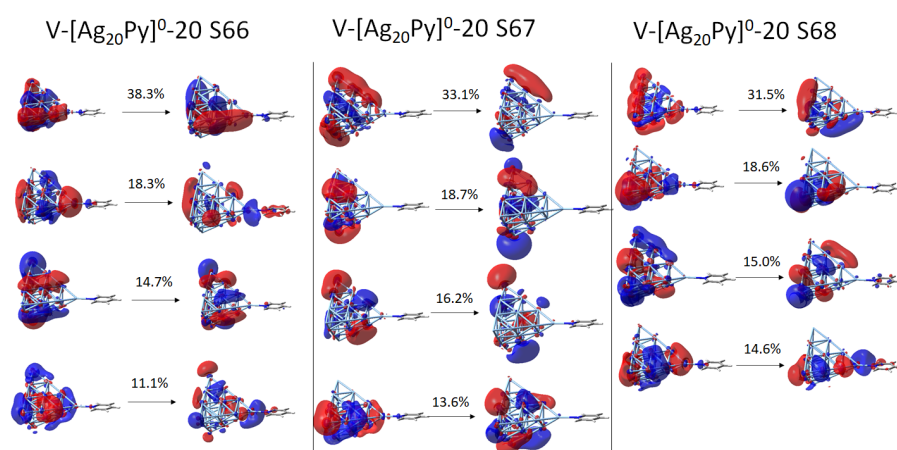


Figura IV.A.42: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S66, S67, S68) del complejo V-[Ag₂₀Py]⁰-20. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

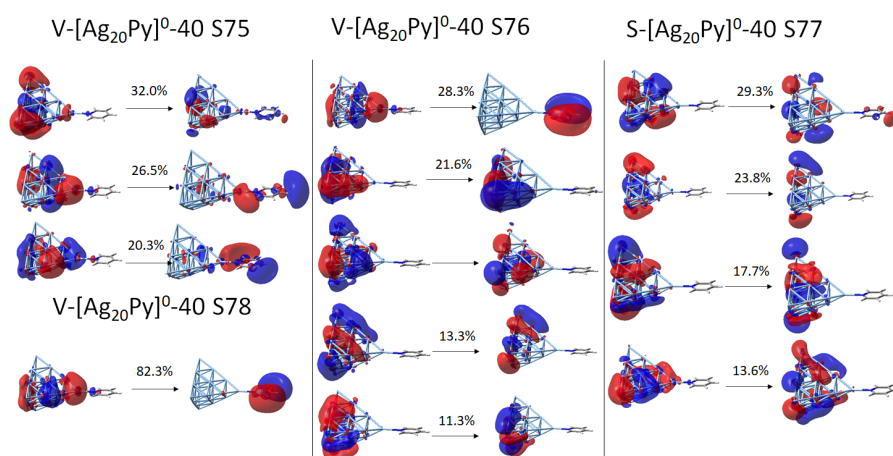


Figura IV.A.43: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S75, S76, S77, S78) del complejo V-[Ag₂₀Py]⁰-40. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

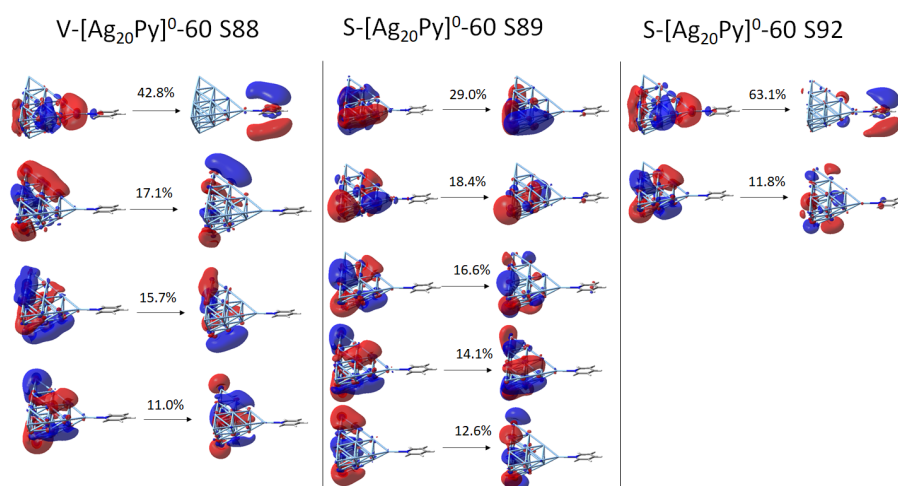


Figura IV.A.44: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S88, S89, S92) del complejo $V-[Ag_{20}Py]^0-60$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

Tabla IV.A.7: Energías de excitación vertical (VE), fuerzas de oscilador (OS) y carácter principal de los estados brillantes más relevantes para la serie V-[Ag₁₉Py]⁻-|E|. PL(σ) representa una excitación plasmónica cuya componente principal del momento dipolar de transición está orientada a lo largo del eje σ . CT₀ (CT₁) es estado de transferencia de carga del metal al orbital LUMO (LUMO+1) de la Piridina, y CT(Ry) es estado de transferencia de carga del metal a un orbital de tipo Rydberg de la Piridina. E expresado en 10⁻⁴ u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Sistema	Estado	VE (eV)	OS	Carácter
V-[Ag ₁₉ Py] ⁻	S73	3.64	1.14	PL(ZY)/CT ₁
V-[Ag ₁₉ Py] ⁻ -10	S73	3.55	0.97	PL(Z)/CT(Ry)
	S77	3.63	0.34	CT(Ry)
	S78	3.64	0.65	PL(YXZ)/CT(Ry)
	S86	3.80	0.47	PL(Z)/CT(Ry)
V-[Ag ₁₉ Py] ⁻ -20	S81	3.58	0.58	PL(Z)/CT(Ry)
	S82	3.66	0.59	PL(ZY)/CT(Ry)
	S83	3.66	0.78	PL(XY)/CT(Ry)
	S84	3.67	1.00	PL(YXZ)/CT(Ry)
V-[Ag ₁₉ Py] ⁻ -30	S84	3.52	0.48	CT(Ry)
	S92	3.66	0.37	PL(Y)/CT(Ry)
	S93	3.66	0.50	PL(XY)/CT(Ry)
	S94	3.70	0.72	PL(YX)

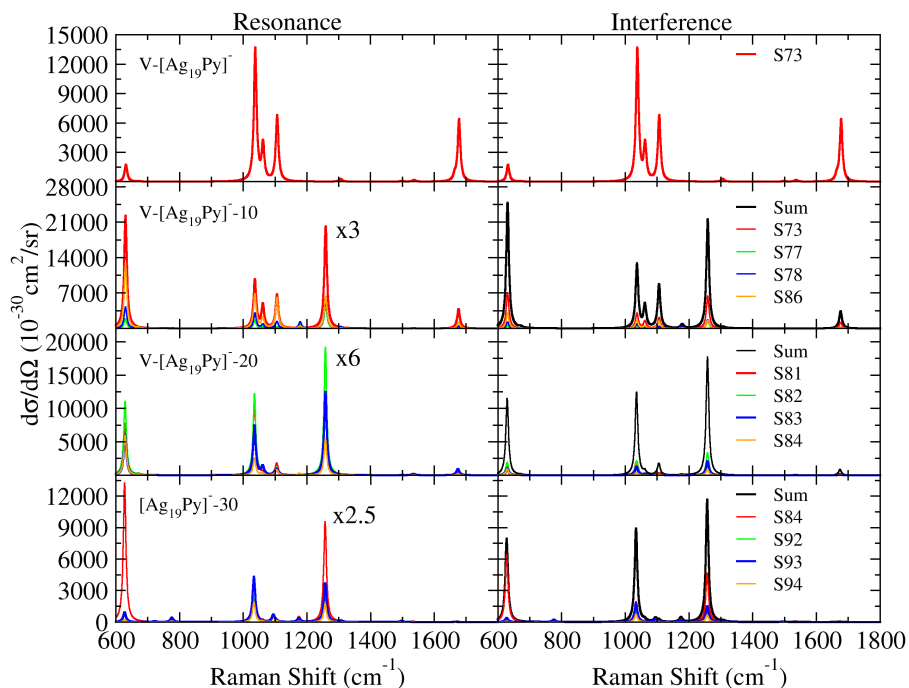


Figura IV.A.45: Espectros de Resonancia Raman para los estados brillantes de los sistemas $V-[Ag_{19}Py]^{-} - |E\rangle$ calculados a nivel FC|VG. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. En la columna de Resonancia (Resonance, izquierda), los espectros se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical, y representan la intensidad máxima para cada estado. En la columna de espectros de Interferencia (Interference, derecha), los espectros individuales se han calculado con la línea excitatriz establecida igual a la energía vertical del estado con mayor fuerza de oscilador. Transiciones convolucionadas con $HWHM = 5 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

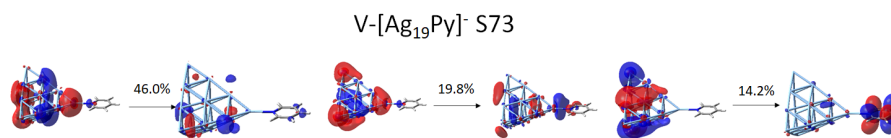


Figura IV.A.46: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S73) del complejo $V-[Ag_{19}Py]^{-}$. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

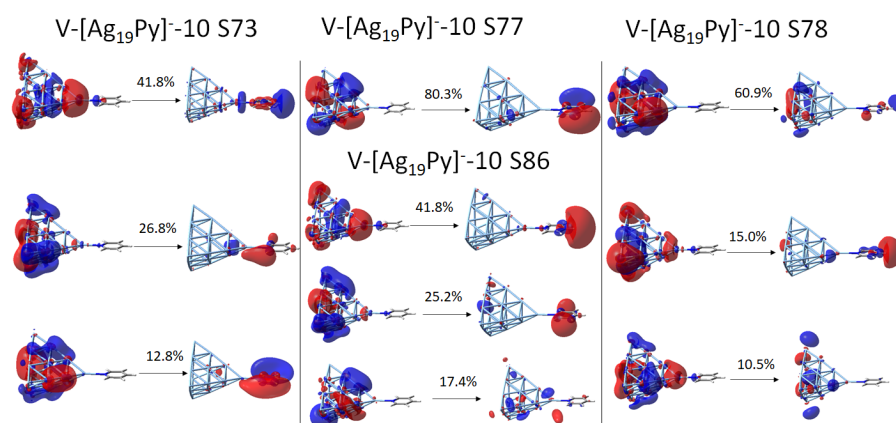


Figura IV.A.47: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S73, S77, S78, S86) del complejo $V-[Ag_{19}Py]^{-10}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

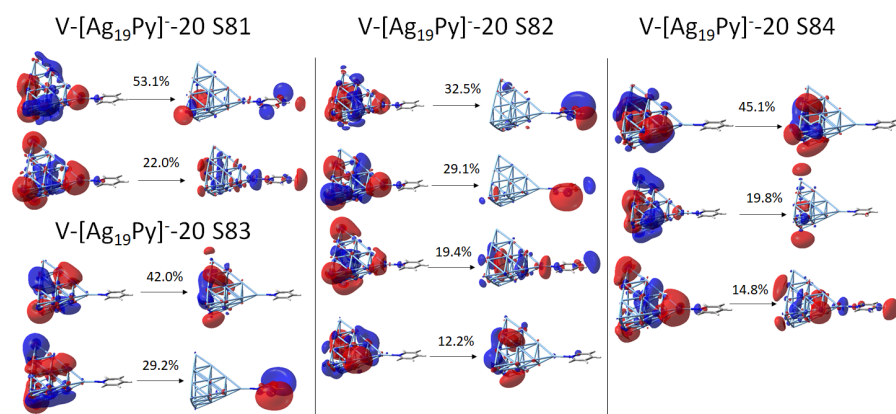


Figura IV.A.48: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S81, S82, S83, S84) del complejo $V-[Ag_{19}Py]^{-20}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

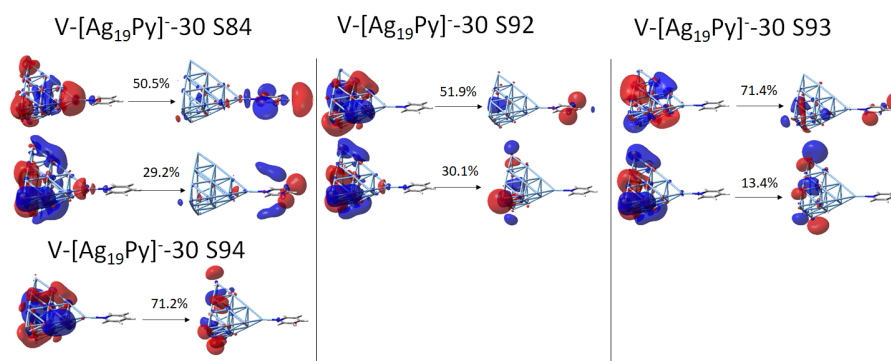


Figura IV.A.49: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S84, S92, S93, S94) del complejo V-[Ag₁₉Py]⁻-30. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

Espectros de Resonancia Raman y Orbitales Naturales de Transición de estados CT

Tabla IV.A.8: Energías de excitación vertical (VE), fuerzas de oscilador (OS) y carácter principal de los estados CT de la serie $S-[Ag_{19}Py]^- - |E|$. PL(Y) representa una excitación plasmónica cuya componente principal del momento dipolar de transición está orientada a lo largo del eje Y. CT_0 (CT_1) es estado de transferencia de carga del metal al orbital LUMO (LUMO+1) de la Piridina. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Sistema	Estado	VE (eV)	OS	Carácter
$S-[Ag_{19}Py]^-$	S23	2.62	0.0001	CT_0
	S43	3.04	0.009	CT_1
$S-[Ag_{19}Py]^- -10$	S19	2.44	0.009	CT_0
	S31	2.85	0.018	CT_1
$S-[Ag_{19}Py]^- -20$	S14	2.27	0.001	CT_0
	S27	2.70	0.026	PL(Y)/ CT_1
$S-[Ag_{19}Py]^- -30$	S14	2.11	0.001	CT_0
	S22	2.51	0.001	CT_1

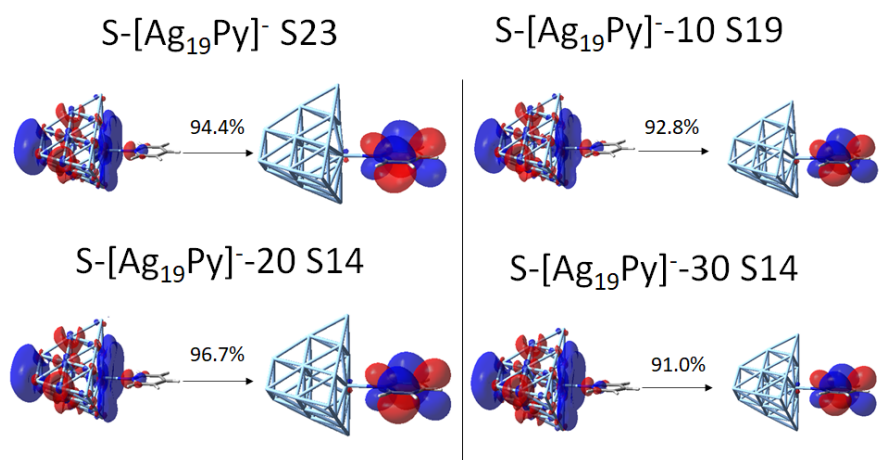


Figura IV.A.50: Orbitales Naturales de Transición para los estados CT del HOMO del metal al LUMO de la Piridina para la serie $S-[Ag_{19}Py]^- - |E|$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

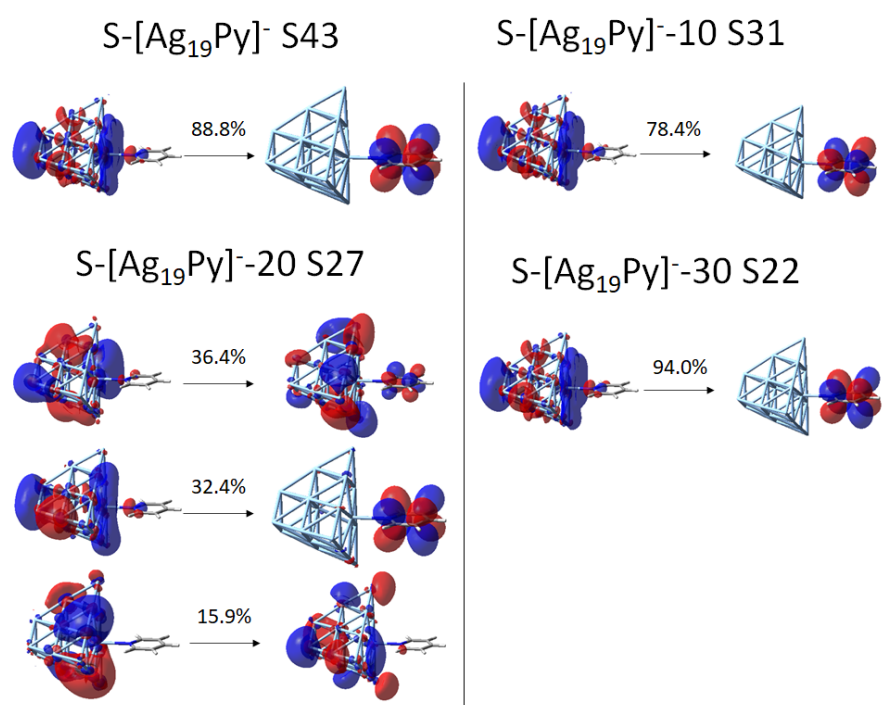


Figura IV.A.51: Orbitales Naturales de Transición para los estados CT del HOMO del metal al LUMO+1 de la Piridina para la serie S-[Ag₁₉Py]⁻ - |E|. E expresado en 10⁻⁴ u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

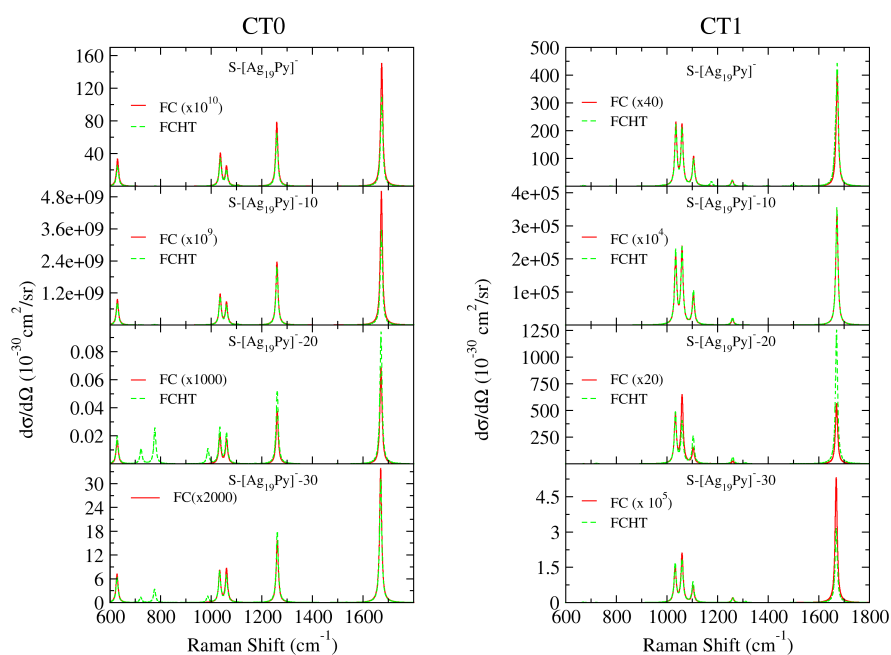


Figura IV.A.52: Espectros de Resonancia Raman para los estados de transferencia de carga CT_0 (izquierda) y CT_1 (derecha) para la serie $S-[Ag_{19}Py]^- - |E|$, calculados a nivel FC|VG y FCHT|VG. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. Transiciones convolucionadas con $HWHM = 5 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

IV.A.3. Resultados adicionales para BP4VA

Espectros de BP4VA

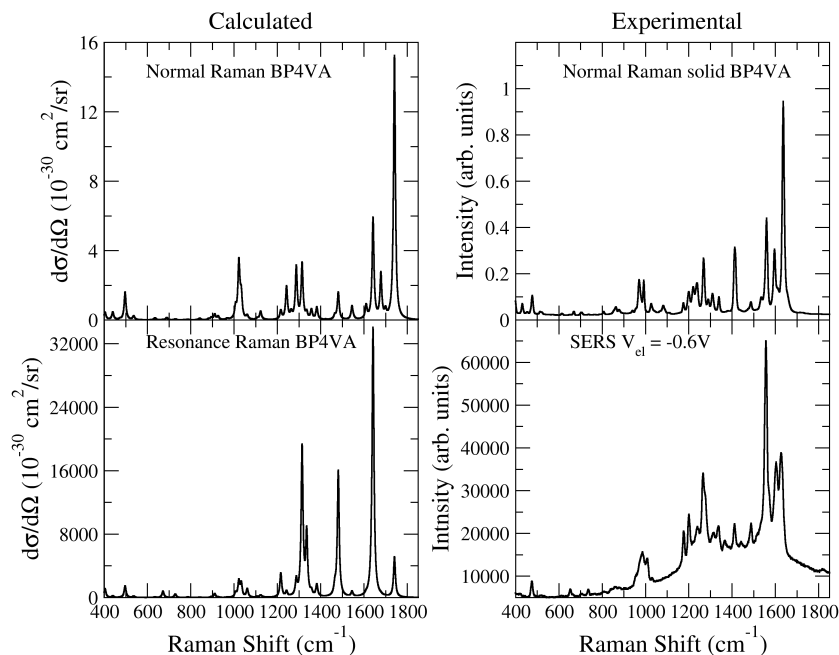


Figura IV.A.53: Espectros Raman Normal (izquierda, arriba) y Resonancia Raman (izquierda, debajo) calculados para BP4VA. La línea excitatriz para el espectro Raman Normal experimental del sólido es 1064 nm (derecha, arriba), $V_{el} = -0,6$ V para el espectro EC-SERS (derecha, abajo). La línea excitatriz para el espectro Raman Normal calculado y SERS experimental es 514.5 nm, mientras que para el espectro Resonancia Raman calculado se ha fijado a la energía vertical del estado excitado. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 10 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Carga total y VSE para complejos S de BP4VA

Tabla IV.A.9: Carga total en u.a. (modelo CM5) de BP4VA en el estado fundamental para complejos S bajo efecto de un campo eléctrico externo. Nivel de teoría CAM-B3LYP-D3/6-31+G(2d,2p)/LANL2DZ. E expresado en 10^{-4} u.a.

Sistema	q_{BP4VA} (S)
$[Ag_{19}BP4VA]^{++30}$	0.162
$[Ag_{19}BP4VA]^{++20}$	0.144
$[Ag_{19}BP4VA]^{++10}$	0.129
$[Ag_{19}BP4VA]^+$	0.113
$[Ag_{20}BP4VA]^{0+60}$	0.155
$[Ag_{20}BP4VA]^{0+40}$	0.116
$[Ag_{20}BP4VA]^{0+20}$	0.083
$[Ag_{20}BP4VA]^0$	0.054
$[Ag_{20}BP4VA]^{0-20}$	0.025
$[Ag_{20}BP4VA]^{0-40}$	-0.004
$[Ag_{20}BP4VA]^{0-60}$	-0.299
$[Ag_{19}BP4VA]^-$	-0.006
$[Ag_{19}BP4VA]^{-10}$	-0.037
$[Ag_{19}BP4VA]^{-20}$	-0.058
$[Ag_{19}BP4VA]^{-30}$	-0.820

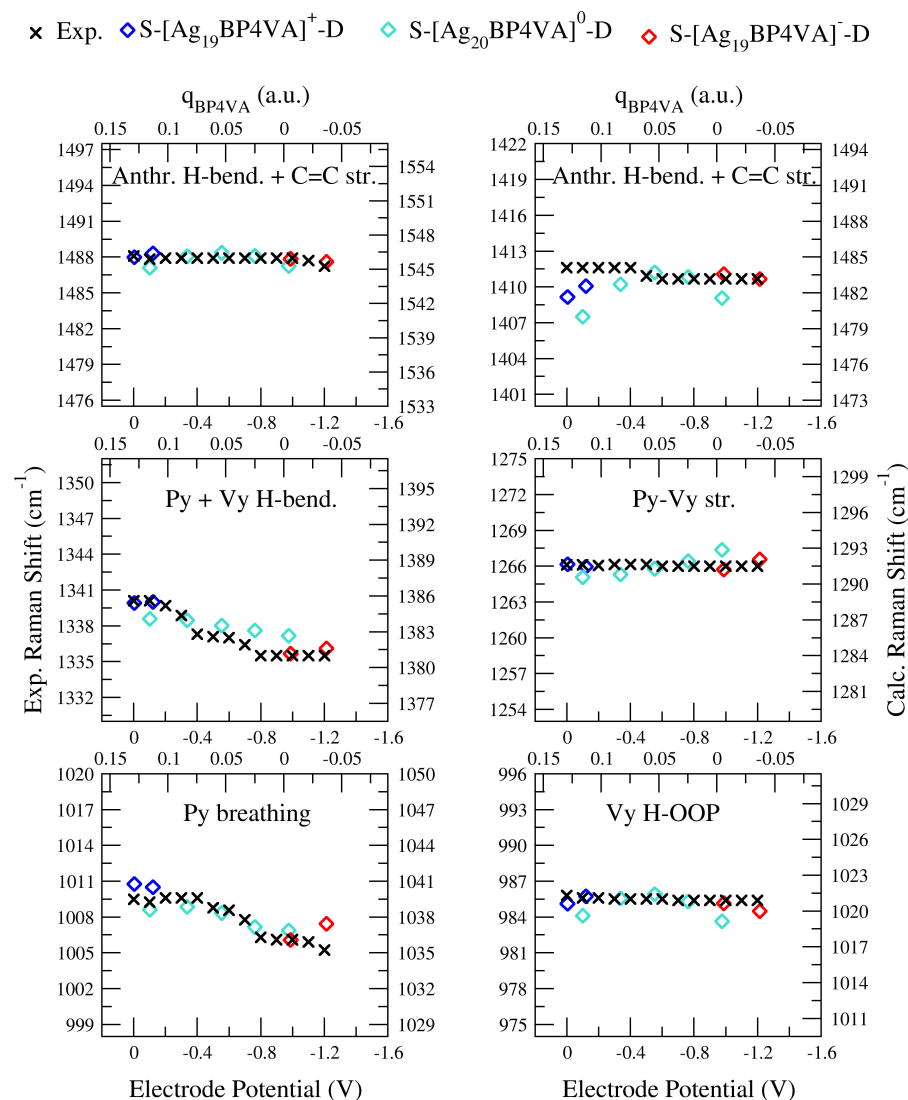


Figura IV.A.54: Dependencia del desplazamiento Raman (Raman Shift) para algunos modos de BP4VA no presentados en el texto principal. El eje Y representa el desplazamiento Raman experimental (eje izquierdo) y calculado (eje derecho), fijándose el rango en todos los casos en 22 cm⁻¹. El rango para desplazamientos Raman calculados se ha establecido de manera que se ajuste lo mejor posible a los resultados experimentales. El eje X muestra el potencial de electrodo (Electrode Potential) aplicado (eje inferior) y la carga calculada de Piridina (eje superior). Resultados para complejos S. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm para los datos experimentales.²

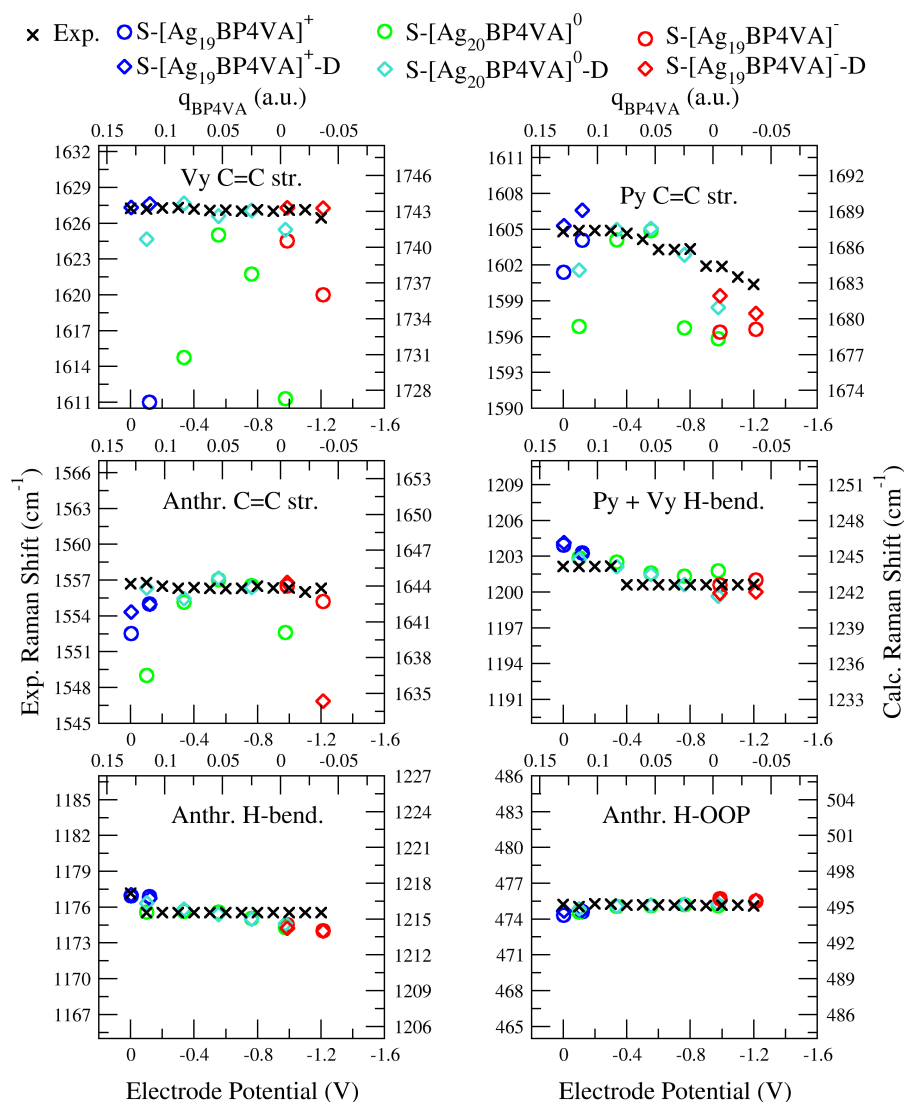


Figura IV.A.55: Dependencia del desplazamiento Raman (Raman Shift) para algunos modos de BP4VA. La serie -D muestra los números de onda de los modos del sistema $[\text{Ag}_{20}\text{BP4VA}]^0$ proyectados en los sistemas con campo eléctrico externo y/o carga. El eje Y representa el desplazamiento Raman experimental (eje izquierdo) y calculado (eje derecho), fijándose el rango en todos los casos en 22 cm^{-1} . El rango para desplazamientos Raman calculados se ha establecido de manera que se ajuste lo mejor posible a los resultados experimentales. El eje X muestra el potencial de electrodo (Electrode Potential) aplicado (eje inferior) y la carga calculada de Piridina (eje superior). Resultados para complejos *S*. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Número de onda de excitación de 514.5 nm para los datos experimentales.²

Espectros Raman Normal

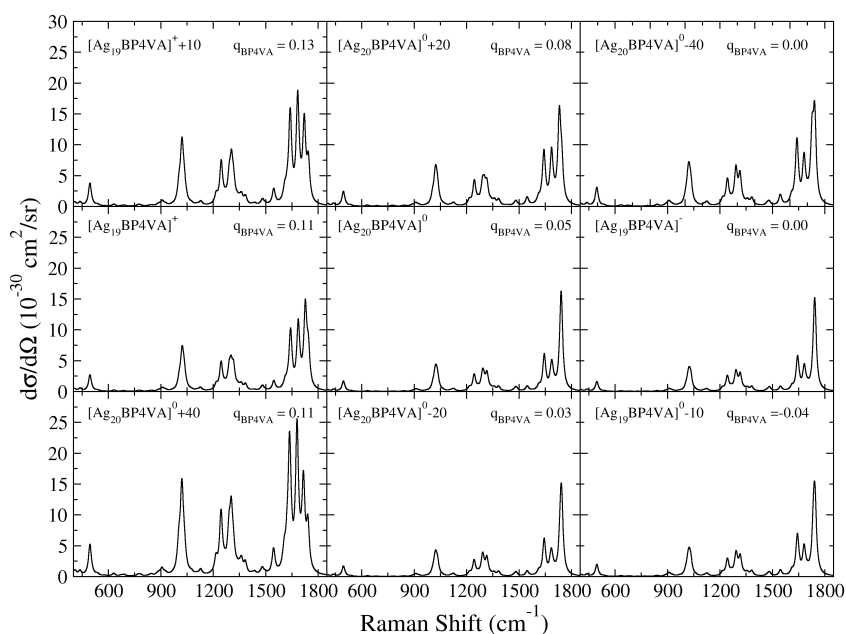


Figura IV.A.56: Espectros Raman Normal calculados para sistemas con BP4VA. Desplazamiento Raman expresado como Raman Shift. La carga $q_{P,y}$ de cada complejo se especifica en cada panel y decrece verticalmente en cada columna. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 10 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Resultados para complejos S . Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm.

Espectros de Resonancia Raman y orbitales naturales de transición para estados brillantes

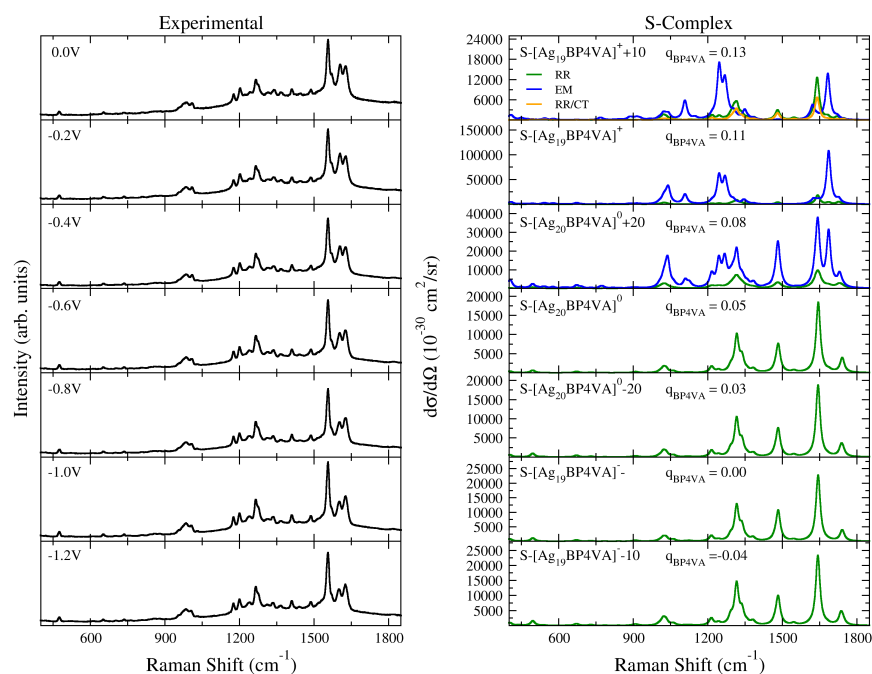


Figura IV.A.57: Espectros experimentales EC-SERS de BP4VA (izquierda, Intensidad en unidades arbitrarias) y espectros de Resonancia Raman calculados a nivel FC|VG para los estados brillantes (derecha). Espectros EM y RR calculados fijando la energía excitatriz a la energía vertical, ~ 3.0 eV para RR y ~ 3.6 eV para EM. Transiciones convolucionadas con $\text{HWHM} = 10 \text{ cm}^{-1}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Resultados para complejos S. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Longitud de onda de excitación de 514.5 nm para experimentos.

Tabla IV.A.10: Energías de excitación vertical (VE), fuerzas de oscilador (OS) y carácter principal de los estados CT de los sistemas $S-[Ag_nBP4VA]^q \pm |E]$. RR representa el estado brillante de BP4VA, $PL(\sigma)$ representa una excitación plasmónica cuya componente principal del momento dipolar de transición está orientada a lo largo del eje σ . E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ.

Sistema	Estado	VE (eV)	OS	Carácter
$S-[Ag_{19}BP4VA]^+ + 10$	S18	2.70	0.51	RR
	S24	2.88	0.34	RR/CT
	S68	4.03	1.98	$PL(Z)/CT_0$
$S-[Ag_{19}BP4VA]^+$	S22	2.91	0.87	RR
	S63	4.06	1.48	$PL(Z)/CT_0$
$S-[Ag_{20}BP4VA]^0 + 20$	S32	2.99	0.63	RR/ $PL(X)/PL(Y)$
	S59	3.64	2.14	$PL(Z)/RR$
	S63	3.74	1.08	$PL(X)/CT_0$
	S64	3.74	1.06	$PL(Y)/CT_0$
$S-[Ag_{20}BP4VA]^0$	S39	3.12	0.68	RR
$S-[Ag_{20}BP4VA]^0 - 20$	S46	3.11	0.77	RR
$S-[Ag_{19}BP4VA]^-$	S63	3.13	0.66	RR/CT(R_y)
$S-[Ag_{19}BP4VA]^- - 10$	S72	3.08	0.78	RR

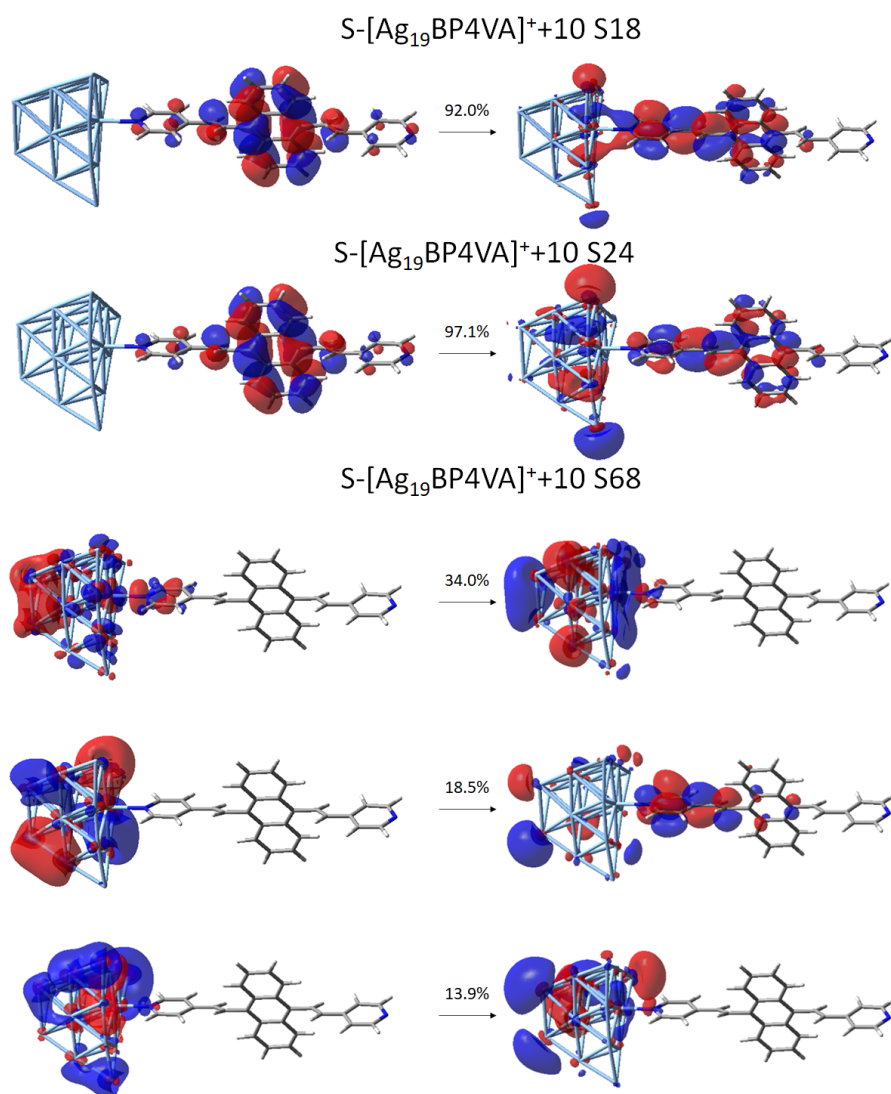


Figura IV.A.58: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S18, S24, S68) del complejo $S-[Ag_{19}BP4VA]^{++10}$. Hasta tres transiciones con peso mayor al 10% se muestran en cada caso. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

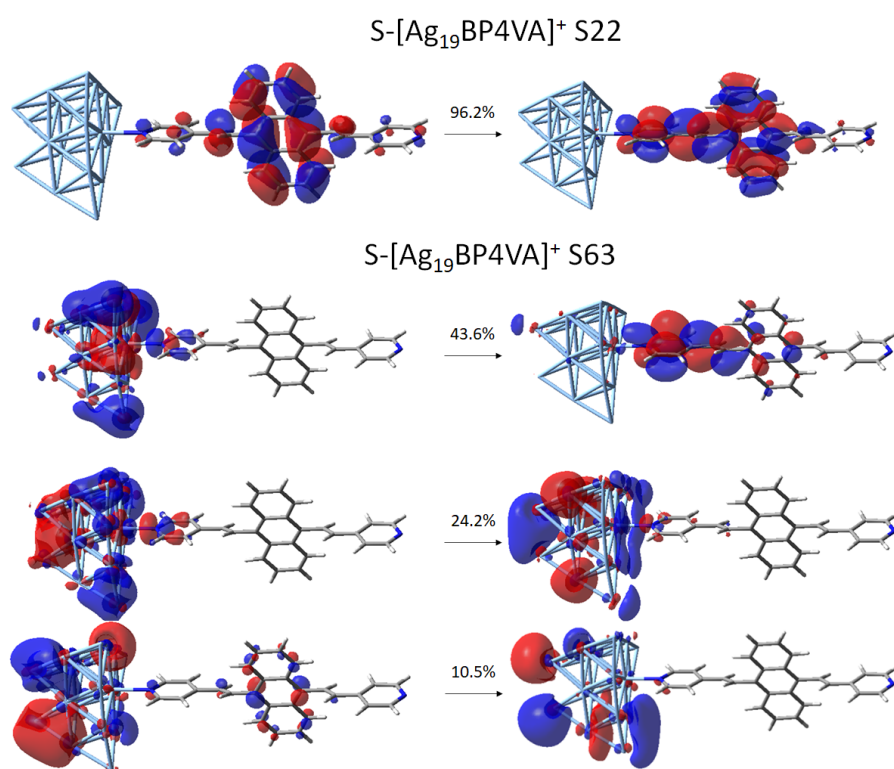


Figura IV.A.59: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S22, S63) del complejo $S-[Ag_{19}BP4VA]^+$. Hasta tres transiciones con peso mayor al 10% se muestran en cada caso. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

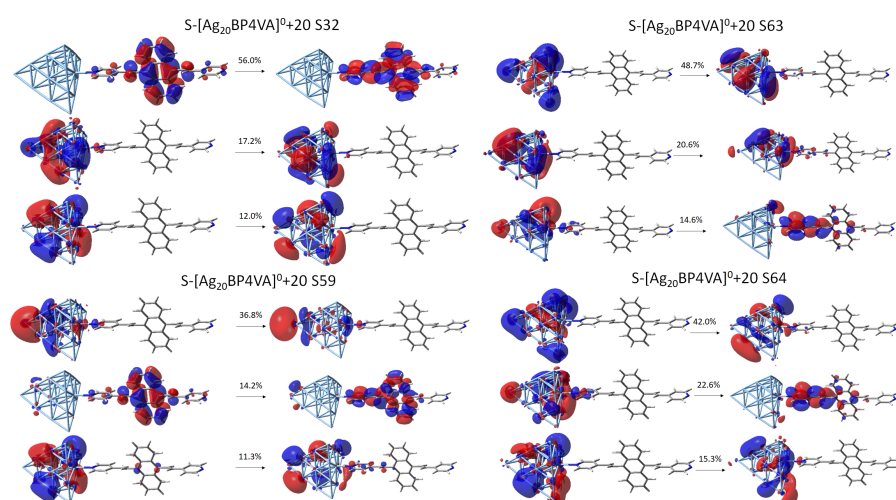


Figura IV.A.60: Orbitales Naturales de Transición para los estados brillantes (S32, S59, S63, S64) del complejo $S-[Ag_{20}BP4VA]^0+20$. Hasta tres transiciones con peso mayor al 10 % se muestran en cada caso. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

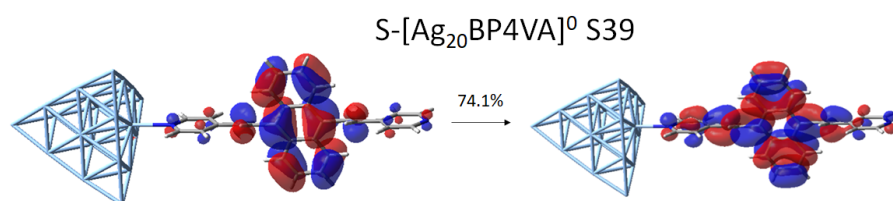


Figura IV.A.61: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S39) del complejo $S-[Ag_{20}BP4VA]^0$. Hasta tres transiciones con peso mayor al 10 % se muestran en cada caso. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

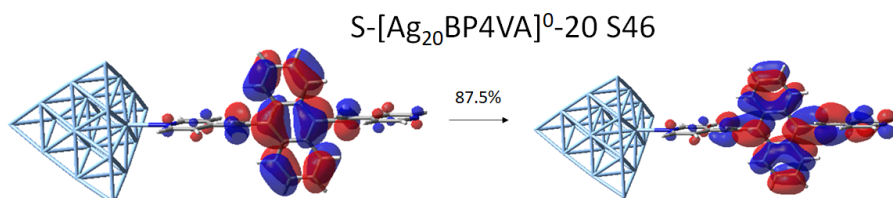


Figura IV.A.62: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S46) del complejo $S-[Ag_{20}BP4VA]^0-20$. Hasta tres transiciones con peso mayor al 10 % se muestran en cada caso. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

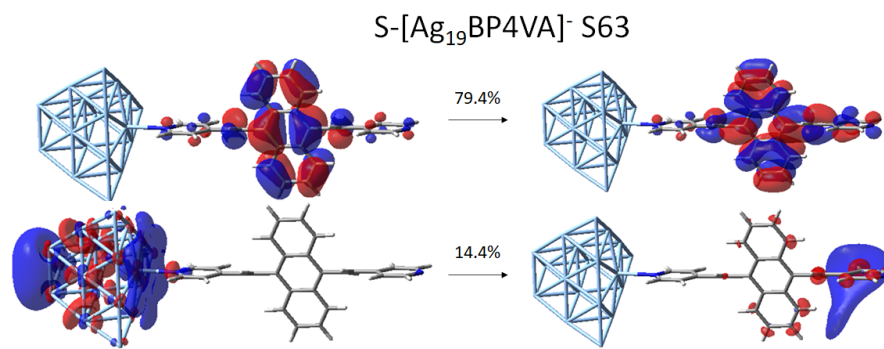


Figura IV.A.63: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S63) del complejo $S-[Ag_{19}BP4VA]^-$. Hasta tres transiciones con peso mayor al 10% se muestran en cada caso. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

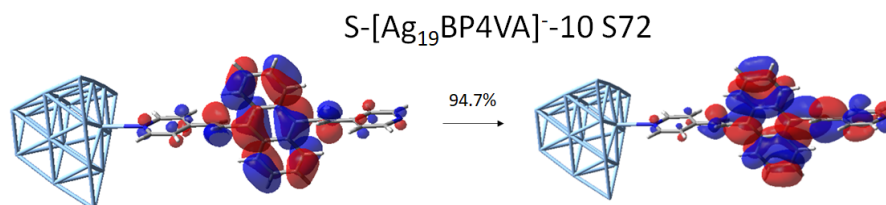


Figura IV.A.64: Orbitales Naturales de Transición para el estado brillante (S72) del complejo $S-[Ag_{19}BP4VA]^{-10}$. Hasta tres transiciones con peso mayor al 10% se muestran en cada caso. E expresado en 10^{-4} u.a. Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. Isosuperficie de 0.02 u.a.

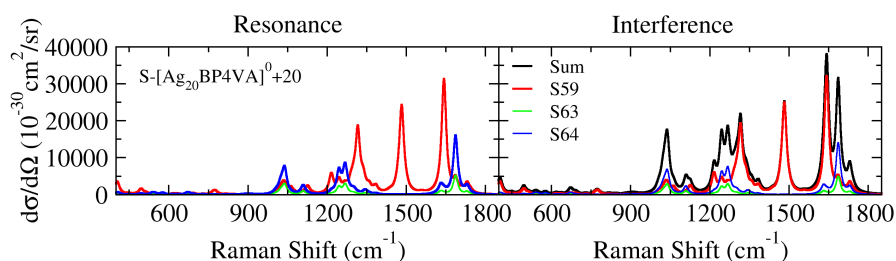


Figura IV.A.65: Espectros de Resonancia Raman para el sistema $S-[Ag_{20}BP4VA]^0+20$ calculados a nivel FC|VG. En los espectros de Resonancia (Resonance, izquierda) la línea excitatriz está fijada a la energía vertical de cada estado. En los espectros de Interferencia (Interference, derecha), los espectros individuales han sido computados usando como línea excitatriz la energía del estado con mayor fuerza de oscilador. Transiciones convolucionadas con $FWHM = 10 \text{ cm}^{-1}$. Resultados para complejos S . Nivel de teoría CAM-B3LYP/6-31+G(2d,2p)/LanL2DZ. E expresado en 10^{-4} u.a.

Bibliografía

- (1) Lambert, D. K. *Electrochim. Acta* **1996**, *41*, 623-630.
- (2) Soto, J.; Imbarack, E.; López-Tocón, I.; Sánchez-Cortés, S.; Otero, J. C. y Leyton, P. *RSC Adv.* **2019**, *9*, 14511-14519.
- (3) Jensen, L.; Zhao, L.; Autschbach, J. y Schatz, G. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 174110.
- (4) Aranda, D.; Valdivia, S.; Soto, J.; López-Tocón, I.; Avila, F. J. y Otero, J. C. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 423.
- (5) Cerezo, J. y Santoro, F. *J. Comput. Chem.* **2022**, *44*, 626-643.
- (6) Santoro, F.; Cappelli, C. y Barone, V. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1824-1839.
- (7) Xu, Q.; Aranda, D.; Martha, Y. J.; Liu, Y.; Wang, M.; Cerezo, J.; Improta, R. y Santoro, F. *J. Phys. Chem. A* **2022**, *126*, 7468-7479.
- (8) Baiardi, A.; Bloino, J. y Barone, V. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 4097-4115.
- (9) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. J. R. A. et al. Gaussian 16, revision C. 2016.
- (10) Yanai, T.; Tew, D. P. y Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- (11) Dichtel, W. R.; Hecht, S. y Fréchet, J. M. *Organic Letters* **2005**, *7*, 4451-4454.
- (12) Hariharan, P. C. y Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213-222.
- (13) Hay, P. J. y Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- (14) Hay, P. J. y Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- (15) Hay, P. J. y Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- (16) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S. y Krieg, H. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- (17) Marenich, A. V.; Jerome, S. V.; Cramer, C. J. y Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 527-541.
- (18) Cerezo, J.; Mazzeo, G.; Longhi, G.; Abbate, S. y Santoro, F. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 4891-4897.
- (19) Cerezo, J.; Aranda, D.; Avila Ferrer, F. J.; Prampolini, G. y Santoro, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2019**, *16*, 1215-1231.



- (20) Román-Pérez, J.; López-Tocón, I.; Castro, J.; Arenas, J.; Soto, J. y Otero, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2326-2329.
- (21) Zhao, L.; Jensen, L. y Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2911-2919.
- (22) Chen, Y.-X. y Otto, A. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 736-747.
- (23) Soto, J.; Fernández, D.; Centeno, S.; López Tocón, I. y Otero, J. *Langmuir* **2002**, *18*, 3100-3104.
- (24) Lopez-Ramirez, M. R.; Ruano, C.; Castro, J. L.; Arenas, J. F.; Soto, J. y Otero, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 7666-7672.
- (25) Innes, K.; Byrne, J. y Ross, I.-G. *J. Mol. Spectrosc.* **1967**, *22*, 125-147.
- (26) Martin, R. L. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 4775-4777.
- (27) Avila, F.; Ruano, C.; Lopez-Tocon, I.; Arenas, J. F.; Soto, J. y Otero, J. C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4213-4215.
- (28) Huang, Q.; Lin, X.; Yang, Z.; Hu, J. y Tian, Z. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *563*, 121-131.
- (29) Lombardi, J. R. y Birke, R. L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 5605-5617.
- (30) Jensen, L.; Aikens, C. M. y Schatz, G. C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 1061-1073.
- (31) Morton, S. M.; Silverstein, D. W. y Jensen, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3962-3994.
- (32) Aikens, C. M.; Li, S. y Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 11272-11279.
- (33) Jensen, L. L. y Jensen, L. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15182-15190.
- (34) Liu, L.; Chen, D.; Ma, H. y Liang, W. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 27609-27619.
- (35) Sun, Y.; Song, W.; Zhu, X.; Zhang, R.; Pang, Q.; Zhang, Z. y Yang, H. *J. Raman Spectrosc.* **2009**, *40*, 1306-1311.
- (36) Anto, P.; Panicker, C. Y.; Varghese, H. T. y Philip, D. *J. Raman Spectrosc.* **2006**, *37*, 1265-1271.
- (37) Green, J. A.; Yaghoubi Jouybari, M.; Asha, H.; Santoro, F. e Improtta, R. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4660-4674.
- (38) Wang, Y.-C.; Feng, S.; Liang, W. y Zhao, Y. *J. Phys. Chem. Lett.* **2021**, *12*, 1032-1039.
- (39) Zhao, X.; Liu, S.; Li, Y. y Chen, M. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **2010**, *75*, 794-798.
- (40) Jamshidi, Z.; Asadi-Aghbolaghi, N.; Morad, R.; Mahmoudi, E.; Sen, S.; Maaza, M. y Visscher, L. *J. Chem. Phys.* **2022**, *156*, 074102.
- (41) Dennington, R.; Keith, T. A. y Millam, J. M. GaussView Version 5, Semicem Inc. Shawnee Mission KS, 2008.

Capítulo V

Resultados III

*Fate quello che noi diciamo e non quello
che noi facciamo.*

Il Decamerone, Giovanni Boccaccio.

Los resultados presentados en el Capítulo anterior ponen de manifiesto la relevancia del acoplamiento entre estados plasmónicos del metal y de los estados CT para obtener los más elevados factores de amplificación en SERS, así como la necesidad de avances metodológicos para simular este tipo de situaciones. Este Capítulo introduce un enfoque no-adiabático para calcular espectros EC-SERS de Piridina, con el objetivo de reproducir procesos de resonancia y cesión de intensidad entre estados de transferencia de carga y plasmónicos (Figura V.0.1). A través de un modelo LVC,¹ es posible describir explícitamente estados brillantes del metal y estados de transferencia de carga, y cómo se modifican sus energías y acoplamientos bajo el efecto de campos eléctricos externos, los cuales simulan el potencial aplicado.

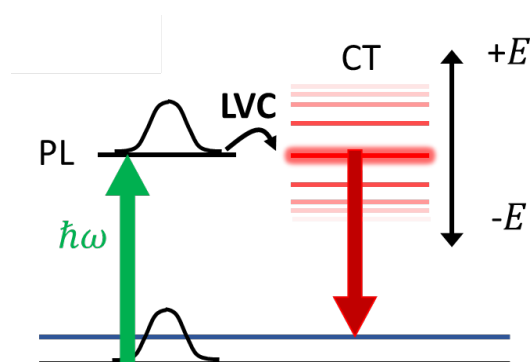


Figura V.0.1: Esquema del modelo propuesto en este Capítulo. La energía de los estados de transferencia de carga (CT) es modificada por el campo eléctrico aplicado, \vec{E} . Cuando el estado CT está degenerado con el estado brillante plasmónico del metal (PL), es posible observar el efecto del estado CT en el espectro SERS debido a los acoplamientos entre estados excitados incluidos en el Hamiltoniano LVC.

V.1. Procedimiento

Los resultados presentados en este Capítulo se han obtenido aplicando el modelo molecular presentado en la Sección II.3.2,² así como su análogo utilizando un cluster tetraédrico³⁻⁵ (Sección II.3.3) junto con campo eléctrico, \vec{E} , para simular el potencial de electrodo, V_{el} (Figura V.1.1). Se ha adoptado la nomenclatura $[Ag_N TPy] + \vec{E}$ para especificar el sistema en consideración, donde N denota el número de átomos y topología del cluster metálico, T la conformación del complejo metal-molécula, y \vec{E} el campo eléctrico externo a lo largo del eje Cartesiano Z con módulo E . Para los complejos trigonales se han considerado dos casos: que los planos de la Piridina y el cluster son perpendiculares (T=P), y coincidentes (T=C). Para los complejos tetraédricos se han estudiado sistemas con Piridina unida a un vértice (T=V) y al centro de una cara (T=S); en ambos casos se ha orientado la Piridina próxima al plano de simetría del tetraedro.

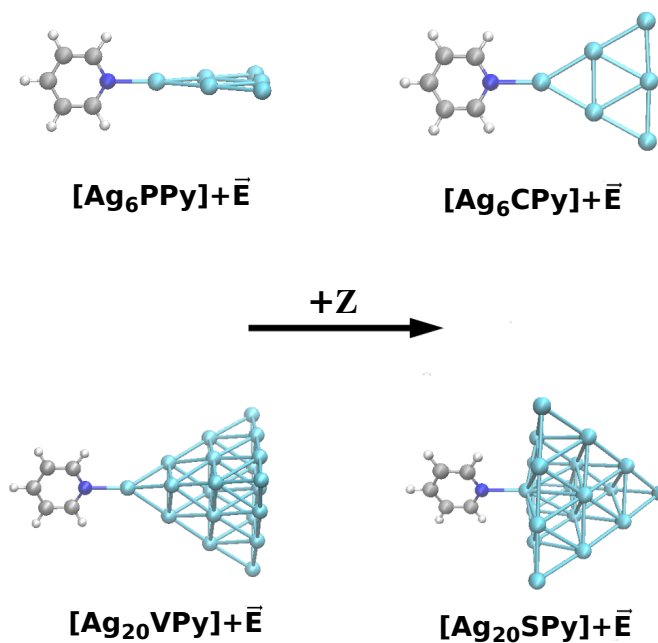


Figura V.1.1: Modelos moleculares para EC-SERS estudiados en este Capítulo y orientación del eje Cartesiano Z junto con el campo eléctrico aplicado \vec{E} .

Los cálculos de estructura electrónica se han llevado a cabo a nivel DFT y TD-DFT, con los funcionales CAM-B3LYP⁶ y base electrónica LanL2DZ,⁷⁻⁹ tal y como están implementados en Gaussian16.¹⁰ Se ha incluido el efecto del agua como disolvente con el método PCM¹¹ solo para los complejos con Ag_6 ,

ya que la solvatación del metal sobreestima el efecto de \vec{E} en el cluster para los complejos Ag_{20} .

Las geometrías para cada sistema han sido optimizadas, considerando un rango de \vec{E} lo suficientemente alto como para desplazar las energías de excitación CT de forma que haya valores que cubran el rango completo de fuera de resonancia, pre-resonancia, resonancia y post-resonancia con los estados brillantes. Para cada sistema $[\text{Ag}_6\text{TPy}]+\vec{E}$ se ha llevado a cabo una diabatización por Fragmentos (FrD),¹² descrita en la Sección II.1.2, mientras que para los sistemas con clústeres Ag_{20} , dado el alto coste computacional, se han recalculado para cada sistema los términos constantes del Hamiltoniano, utilizando los parámetros λ_{ii} y λ_{ij} obtenidos para los sistemas con máxima mezcla PL/CT, correspondientes a $\vec{E} = 0$ y $\vec{E} = 5 \cdot 10^{-4}$ u.a. para T=S, V respectivamente. Los modos normales del metal no se han considerado, reportándose en el Anexo V.A (Figuras V.A.29) pruebas donde se han incluido en el modelo.

Los espectros de Resonancia Raman (RR) han sido calculados a través de la metodología no-adiabática descrita en la Sección II.1.2. Se han realizado propagaciones de paquetes de onda nucleares de 150 fs con pasos de 0.5 fs, utilizando el método ML-MCTDH mencionado en la Sección II.4.4 tal como está implementado en el programa Quantics.¹³⁻¹⁷ En las propagaciones se ha empleado un campo medio variable con Runge-Kutta de quinto orden e integrador con precisión de 10^{-7} . En el Anexo V.A se presentan los árboles ML-MCTDH contruidos. Para los espectros RR, se ha usado un valor típico para γ de 0.0544 eV \sim 20 fs,¹⁸ utilizado en trabajos previos, cuyo efecto se evalúa en la Sección V.A.9. Utilizando la conexión entre estados diabáticos y adiabáticos descrita en la Sección II.1.4, los espectros adiabáticos se han calculado a nivel VG junto con los modelos FC y FCHT para el momento dipolar de transición.¹⁹ Las derivadas del momento dipolar se han computado tal y como se describe en la Sección V.A.1, utilizando diferenciación numérica en la proximidad del estado fundamental, conocido en bibliografía como HTi. Los cálculos vibrónicos de los espectros se han calculado con el formalismo dependiente del tiempo implementado en el código FCclasses3.²⁰⁻²²

V.1.1. Definición de estados diabáticos

En la Tabla V.1.1 se recoge la descripción específica de los estados excitados seleccionados: todas las excitaciones locales en el metal, tanto brillantes (PL) como débiles u oscuras (LE), se han tomado como idénticas a los estados TD-DFT del cluster aislado. Los parámetros de los Hamiltonianos LVC se han obtenido proyectándolos en un conjunto de 20, 30 y 80 estados excitados adiabáticos para $[\text{Ag}_6\text{PPy}]+\vec{E}$, $[\text{Ag}_6\text{CPy}]+\vec{E}$ y $[\text{Ag}_{20}\text{V,SPy}]+\vec{E}$, respectivamente. Los estados LE se han incluido en tanto que pueden jugar un papel en acoplar indirectamente estados PL y CT. Los estados de transferencia de carga del metal a la molécula se han definido como una transición de un orbital ocupado del metal a un orbital virtual de la Piridina (LUMO y LUMO+1). Los estados de transferencia de carga de la Piridina al metal no se han incluido al estar demasiado altos en energía. Por tanto, en total se han incluido 3 PL, 5 LE y 3 CT para $[\text{Ag}_6\text{PPy}]$, 1 PL y 1 CT para $[\text{Ag}_6\text{CPy}]$, y 3 PL y 5 CT para $[\text{Ag}_{20}\text{VPy}]$ y $[\text{Ag}_{20}\text{SPy}]$. En la Figura V.1.2 se muestran los NTOs de algunos estados PL para cada modelo.

Tabla V.1.1: Definición de los Estados Diabáticos (k) para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}]$, y componentes (en unidades atómicas) del momento dipolar de transición eléctrico con respecto al estado fundamental (g), μ_σ^{gk} .

$[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$					
Estado Diabático (k)	Definición	μ_x^{gk}	μ_y^{gk}	μ_z^{gk}	
PL-X	S1 Ag_6	5.51	0	0	
PL-Z	S2 Ag_6	0	0	5.66	
LE-X ₁	S3 Ag_6	0.90	0	0	
LE-X ₂	S4 Ag_6	2.19	0	0	
LE-Z ₁	S5 Ag_6	0	0	1.40	
LE-Z ₂	S6 Ag_6	0	0	0.73	
LE-Y	S8 Ag_6	0	0.07	0	
PL-Y	S9 Ag_6	0	-4.51	0	
CT0-Z	HOMO $\text{Ag}_6 \rightarrow$ LUMO Py	0	0	-0.08	
CT1-Y	HOMO $\text{Ag}_6 \rightarrow$ LUMO+1 Py	0	0.01	0	
CT0-X	HOMO-1 $\text{Ag}_6 \rightarrow$ LUMO Py	0.03	0	0	

V.1.2. Selección de modos normales

Los parámetros λ_{ii} y λ_{ij} se han calculado para todos los modos normales de los sistemas metal-molécula; sin embargo, solo los modos con $|\lambda_{ii}|$ o $|\lambda_{ij}| > 0.005$ eV se han tenido en cuenta en las propagaciones de paquetes de onda (en la Figura V.A.11 se muestran los modos más relevantes), dando lugar a un número total de modos normales de entre 23 y 27 (número total de modos para la Piridina). Los estados PL no muestran gradientes ni parámetros de acoplamiento lineal relevantes para los modos de la Piridina, excepto para el modo 6a. Sin embargo, esto probablemente se deba a una desviación del modelo fruto de la proximidad de la Piridina al cluster metálico, ya que en una nanopartícula real, donde la excitación PL está menos localizada entre los átomos cercanos al punto de adsorción, el efecto se mitigaría.

Dado que los desplazamientos de los modos normales de la Piridina en los estados PL y LE se han anulado en este modelo, la intensidad RR computada surge exclusivamente del acoplamiento entre estados PL y CT. Por tanto, estos resultados se enfocan solamente en el mecanismo de intensificación CT,²³ separando así la contribución a la intensidad del mecanismo CT de la contribución PL, no habiéndose considerado esta última en este modelo. Específicamente, todos los términos E_{ij}^0 distintos de cero se han incluido, mientras que los parámetros λ_{ii} y λ_{ij} solo se han considerado para estados CT (λ_{ii}) o entre pares de estados CT (λ_{ij}), ya que se ha estimado que los términos lineales PL/CT y LE/CT son demasiado bajos. Se han incluido los gradientes y acoplamientos a lo largo de los modos normales del metal en estados PL y LE en las pruebas mostradas en la Figura V.A.29.

V.2. Resultados

Aunque se han estudiado los cuatro tipos de cluster mencionados, la discusión principal se centra en el sistema $[\text{Ag}_6\text{PPy}]$, pudiendo encontrarse los

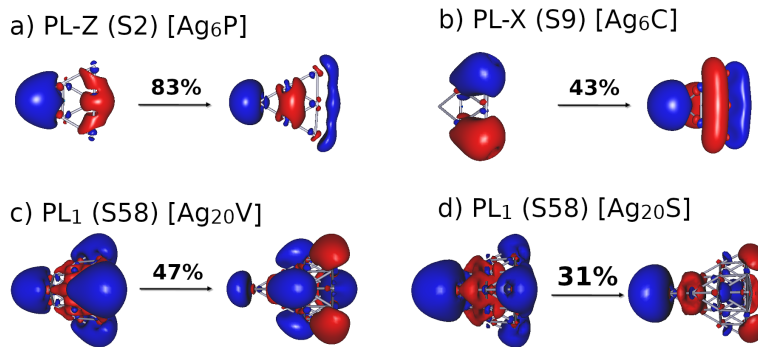


Figura V.1.2: Orbitales Naturales de Transición principales de estados PL relevantes para los clústeres $[\text{Ag}_6\text{P}]$ (a), $[\text{Ag}_6\text{C}]$ (b), $[\text{Ag}_{20}\text{V}]$ (c) y $[\text{Ag}_{20}\text{S}]$ (d). Isosuperficies de $0.018 \text{ e}/\text{bohr}^3$ para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{P,C}]$ y $0.016 \text{ e}/\text{bohr}^3$ para $[\text{Ag}_{20}\text{V,S}]$.

resultados para el resto de sistemas en el Anexo V.A, los cuales apoyan los resultados obtenidos para $[\text{Ag}_6\text{PPy}]$.

V.2.1. Parámetros LVC

Las interacciones entre estados excitados están restringidas por simetría para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{TPy}]$. En el caso de $[\text{Ag}_6\text{PPy}]$, los únicos acoplamientos distintos de cero entre estados diabáticos involucran conjuntos de estados que contienen un estado PL, varios estados LE y un estado CT, todos ellos clasificados por el eje a lo largo del cual está orientado el momento dipolar de transición del estado PL (X , Y y Z). Estados que pertenecen a conjuntos distintos no interactúan entre ellos, es decir, los acoplamientos E_{ij}^0 entre estados de cualquier naturaleza del conjunto X y estados del conjunto Y son nulos, del mismo modo para las combinaciones XZ e YZ . Por tanto, es posible analizar por separado los parámetros de cada conjunto y discutir las dinámicas de población en tres cálculos distintos, según la polarización del estado PL fotoexcitado inicialmente. En cualquier caso, todos contribuyen a las invariantes de polarizabilidad, por lo que deben ser tenidos en cuenta.

La Figura V.2.1 muestra la dependencia de las energías diabáticas E_{ii}^0 y de los acoplamientos de orden cero E_{ij}^0 con respecto a \vec{E} para el conjunto Z -polarizado. Como era de esperar, las energías de los estados PL y LE son casi insensibles a \vec{E} , mientras que los estados CT muestran una dependencia lineal. Comportamientos análogos se observan para otros estados excitados y sistemas (Figura V.A.21). Con respecto a los parámetros E_{ij}^0 , los acoplamientos PL/CT y LE/CT son prácticamente insensibles al campo eléctrico aplicado, variando $\pm 0.1 \text{ eV}$ en la mayoría de casos (Figuras V.2.1 y V.A.22). De acuerdo con estos resultados, los efectos no-adiabáticos más altos se estiman para $[\text{Ag}_6\text{PP}]-40$ y $[\text{Ag}_6\text{PP}]-45$, donde los estados PL, LE y CT son prácticamente degenerados.

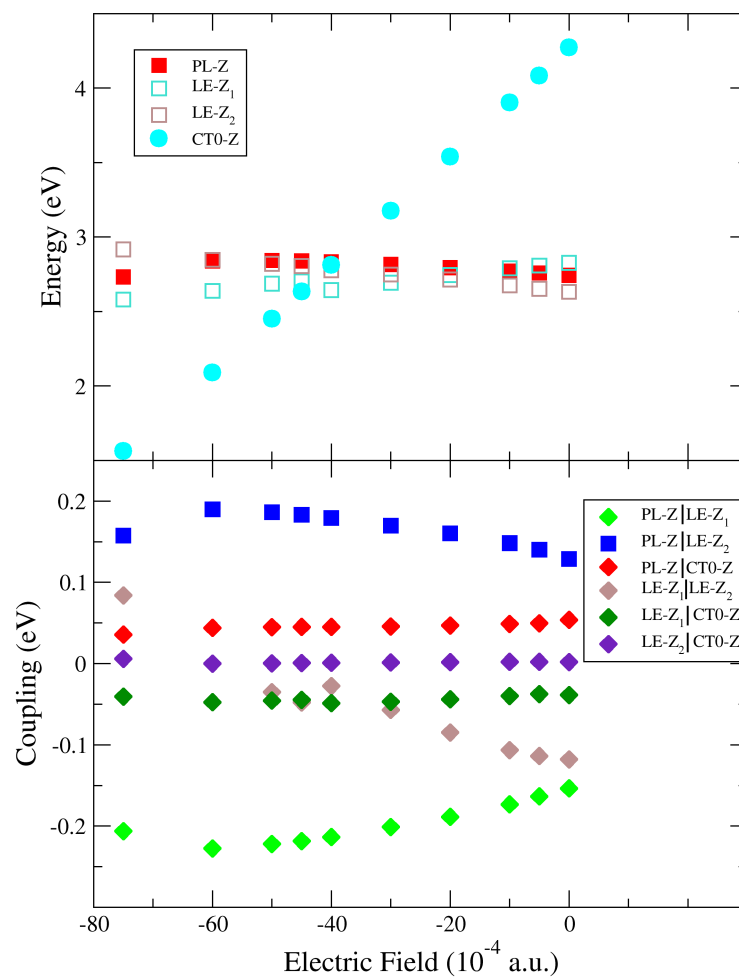


Figura V.2.1: Dependencia de las energías de excitación E_{ii}^0 (Energy) para los estados diabáticos (arriba) y de los acoplamientos (Coupling) entre estados E_{ij}^0 (abajo) con respecto a \vec{E} (Electric Field) para el conjunto de estados orientados a lo largo el eje Z para los sistemas [Ag₆PPy].

Por tanto, el complejo [Ag₆PP] con $\vec{E} = -30$ a -60 (10^{-4} u.a.) se considerará para el subsiguiente análisis de intensidades RR durante el proceso de resonancia entre estados PL y CT.

Para los sistemas [Ag₆CPy], [Ag₂₀VPy] y [Ag₂₀SPy], el comportamiento es muy similar, aunque la dependencia con respecto a \vec{E} cambia ligeramente, siendo el valor particular de \vec{E} correspondiente al punto de corte entre estados PL y CT específico para cada complejo y orientación. Los sistemas con menor simetría cuentan con varios estados CT interactuantes, y sus acoplamientos E_{ij}^0 también son prácticamente independientes con respecto a \vec{E} . El acoplamiento CT0-CT1 siempre está dominado por términos lineales λ_{ij} a través de modos de simetría b_2 . Dado que los estados PL y LE son cercanos en energía y cuentan con acoplamientos considerables, se esperan efectos no-adiabáticos relevantes entre ellos. Dado que el acoplamiento LE/CT también es alto, es viable una conexión entre estados PL y CT a través de estados LE, lo cual es discutido en la siguiente sección.

V.2.2. Dinámicas de población de estados diabáticos y perfiles de excitación Raman

La evolución temporal de las poblaciones de los estados diabáticos pueden proveer información sobre la efectividad del acoplamiento PL/CT. La Figura V.2.2 muestra las dinámicas de población de los estados diabáticos tras fotoexcitación vertical del paquete de onda al estado PL-Z para diversos sistemas [Ag₆PPy] $+\vec{E}$ (en las Figuras V.A.26 y V.A.27 se muestran las dinámicas correspondientes a la fotoexcitación a PL-X y PL-Y). Se observa, como se anticipaba, que la transferencia de población de los estados del metal al estado CT0 incrementa progresivamente (véase que se han sumado las poblaciones de distintos estados del metal; ver Figura V.A.25 para poblaciones individuales) y muestra una pendiente inicial más pronunciada cuando la diferencia de energía entre los estados CT0 y PL, $\Delta E_{CT0|PL} = E_{CT0} - E_{PL}$, se vuelve más pequeña y comparable a la energía del cuanto vibracional (cercano a 0.2 eV para tensión aromática CC). Dado el valor seleccionado de $\gamma \sim 20$ fs, solo el régimen ultrarrápido de las dinámicas de población contribuye al espectro. Las poblaciones del estado CT a 50 fs (sobre 2.5γ) para distintos sistemas varían entre $\sim 8\%$ para [Ag₆PPy]-30 ($\Delta E_{CT0|PL} = 0.36$ eV) a $\sim 8\%$, $\sim 38\%$ y $\sim 41\%$ para [Ag₆PPy]-40, [Ag₆PPy]-45 y [Ag₆PPy]-50 con $\Delta E_{CT0|PL} = -0.02$, -0.20 y -0.39 eV, respectivamente. Cuando el estado CT se encuentra notablemente por debajo en energía con respecto al estado PL, la transferencia de población decrece, tal y como se observa para [Ag₆PPy]-60 ($\Delta E_{CT0|PL} = -0.75$ eV y $\sim 24\%$ de población), evidenciando que ambos estados comienzan a dejar de estar en resonancia. Un comportamiento similar se observa para el conjunto X y otros complejos (Figuras V.A.26-V.A.28 y V.A.31-V.A.36), el cual también reproduce el proceso de resonancia conforme \vec{E} se vuelve más negativo y obtiene una máxima población para el estado CT0 en [Ag₆PPy]-45 (hasta un $\sim 43\%$).

Para estudiar el papel de los estados LE, tal y como se muestra en la Figura V.A.30, se simularon las dinámicas suprimiendo los acoplamientos directos PL/CT, de manera que el estado CT solo es accesible a través de los estados LE. Para fotoexcitación a PL-X, la transferencia de población al estado CT

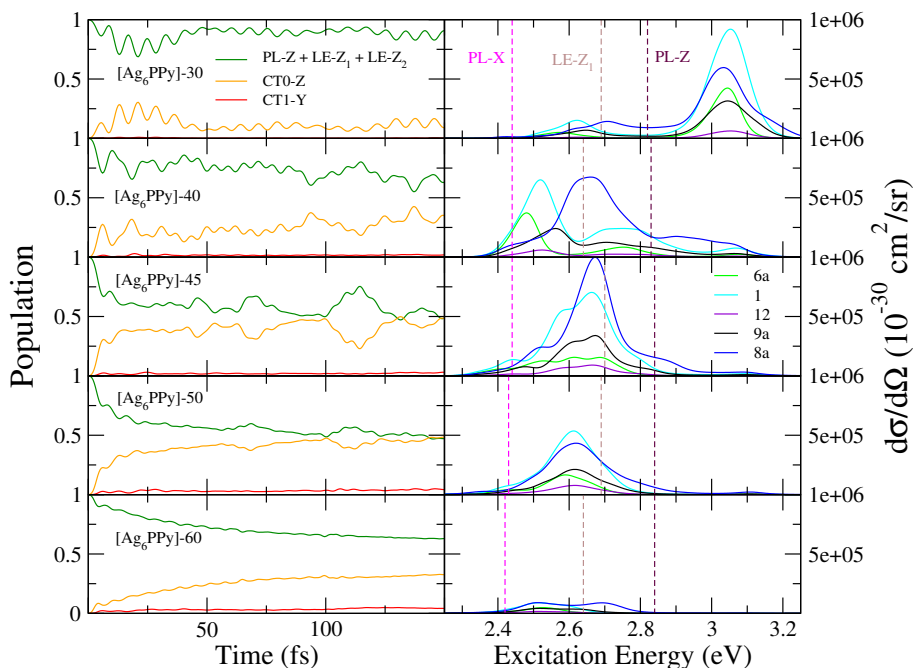


Figura V.2.2: Izquierda: dinámicas de población (Population, y tiempo indicado como Time) para los estados diabáticos del conjunto Z-polarizado del sistema $[Ag_6PPy] + \vec{E}$ (E en 10^{-4} u.a.) tras fotoexcitación al estado PL-Z. Las poblaciones de todos los estados localizados en el fragmento Ag_6 , tanto PL como LE, se han sumado por simplicidad de visualización. Derecha: perfiles de excitación RR (energía de excitación indicada como Excitation Energy) para los modos a_1 principales del sistema $[Ag_6PPy] + \vec{E}$. Las líneas verticales representan las energías de excitación (E_{ii}^0) para los estados excitados PL-X (magenta), LE-Z₁ (marrón) y PL-Z (granate).

se reduce a la mitad, sugiriendo que ambos mecanismos son igual de relevantes. Sin embargo, para fotoexcitación a PL-Z, la transferencia de población es mayor que cuando el canal PL/CT está activo, señalando que el canal PL-LE-CT puede ser más eficiente que la transferencia directa PL/CT, y que pueden existir interferencias destructivas entre ambos canales. Aun así, aunque estos resultados apuntan a que los estados LE pueden ser relevantes en la población de estados CT, cabe señalar que se estima que su efecto se atenúa en sistemas nanoestructurados reales, en los cuales los estados PL y LE forman bandas degeneradas, a diferencia de los estados discretos propios de los complejos estudiados, los cuales son comparativamente pequeños.

En todos los casos se observa una baja transferencia de población al estado CT1. El único mecanismo capaz de explicar este hecho en nuestro modelo es el acoplamiento vibrónico CT0/CT1 a través de modos no totalmente simétricos, principalmente el modo 8b; de hecho, los términos de acoplamiento E_{ij}^0 entre los estados PL-Z y CT1 son nulos. No obstante, tal y como se mostrará en adelante, la transferencia de población es demasiado baja como para influir en el espectro SERS. Por otro lado, el estado CT1 para el cluster Ag_{20} puede

poblarse de forma notable (hasta $\sim 10\text{-}15\%$ para los complejos $[\text{Ag}_{20}\text{SPy}]\text{-}10$ y $[\text{Ag}_{20}\text{SPy}]\text{-}20$) debido a la reducción de simetría y la mayor mezcla de estados CT con excitaciones PL, tal y como se muestra en las Figuras V.A.34-V.A.36.

El panel derecho de la Figura V.2.2 muestra los perfiles de excitación SERS para los principales modos totalmente simétricos observados experimentalmente. La intensidad Raman total (área del perfil de excitación) en el rango entre las energías de resonancia con los estados PL-X y PL-Z ($\sim 2.41\text{-}2.83$ eV) se correlaciona correctamente con la transferencia de población a los estados CT desde todos los estados PL posibles: la intensidad máxima en términos de sección eficaz diferencial para un solo modo se obtiene para $[\text{Ag}_6\text{PPy}]\text{-}45$ (10^{-24} cm^2/sr), cuyos estados CT reciben la mayoría de la población de las fotoexcitaciones a PL-Z y PL-X, mientras que la intensidad se reduce a la mitad para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}]\text{-}40$ y $[\text{Ag}_6\text{PPy}]\text{-}50$, en los cuales la transferencia de población es más baja, especialmente en el caso de PL-X, reduciéndose drásticamente para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}]\text{-}30$ y $[\text{Ag}_6\text{PPy}]\text{-}60$, los cuales están fuera de resonancia.

Es destacable que la intensidad máxima se halla principalmente en la región de energía correspondiente a los estados LE, en lugar de alrededor de los estados PL. Esto se debe a los altos acoplamiento y mezcla entre ambos tipos de estado, resultando en una alta transferencia de intensidad desde la región de energía de los estados PL ($\sim 2.42\text{-}2.83$ eV) a los estados LE ($\sim 2.6\text{-}3.0$ eV). Sin embargo, esto se debe a una limitación del modelo utilizado, en tanto que las nanoestructuras reales cuentan con un continuo de estados, tanto brillantes como oscuros, no teniendo la transferencia de intensidad entre estados tan cercanos en energía un impacto real en el espectro. En principio, la transferencia de intensidad entre estados debe tenerse en cuenta en el modelo a la hora de calcular espectros a valores específicos para $\hbar\omega_I$, ya que las energías para PL y LE no son totalmente insensibles a \vec{E} . Sin embargo, tal y como se muestra en la Figura V.A.49, cambios ligeros en la energía de excitación en sistemas dentro del rango de resonancia del estado CT, es decir, para \vec{E} entre -40 y -50 (10^{-4} u.a.), no modifican notablemente las intensidades relativas, estando las intensidades absolutas en el mismo orden de magnitud. Por tanto, se puede considerar que los resultados no tienen una dependencia drástica con respecto a la línea excitatriz.

Las Figuras V.A.41-V.A.45 muestran las componentes de la polarizabilidad para los cinco modos normales mostrados en la Figura V.2.2. Las componentes distintas a cero son α_{zz} y, en menor medida, α_{xx} , siendo la componente α_{zz} la principal contribuyente en el rango de energía (2.6-3.0 eV) de los espectros discutidos a continuación. Esta dirección es la perpendicular a la superficie, estando los resultados en línea con las reglas de selección de SERS.^{24,25}

V.2.3. Espectros EC-SERS

Espectros experimentales y mecanismos de intensificación

Tal y como se ha descrito en resultados previos en esta Tesis, el mecanismo EM da lugar a una intensificación general con respecto a Raman Normal, siendo el espectro Raman de Piridina aislada similar al espectro EC-SERS a potenciales positivos²⁶ ($V_{el} = -0.3$ V, Figura V.2.3a), en los cuales se considera que la contribución CT es muy baja debido a que estos estados están fuera de

resonancia. Por el contrario, el mecanismo de resonancia CT puede ser detectado en experimentos EC-SERS a través de la intensificación selectiva de ciertas bandas cuando la energía del láser o, en este caso el potencial de electrodo, es modificado. Así, el modo 8a, característico de derivados y análogos del benceno, exhibe su máximo de intensidad a -0.6 V, decayendo a potenciales más negativos. Este hecho experimental indica que el mecanismo CT es sintonizado por el potencial de electrodo, teniendo factores de amplificación comparables a los del mecanismo EM.²⁷⁻³⁰

Los espectros CT-SERS de un número considerable de moléculas similares al benceno están caracterizados por una forma particular,³¹ en la que los picos de las bandas están prácticamente alineados (Figura V.2.3a), asemejándose a un triángulo si se considera la banda más intensa como uno de los lados y el eje horizontal como la base. Esta forma se ha observado en experimentos en electrodo de níquel utilizando una línea de excitación alejada energéticamente de resonancias con plasmones.³² Los espectros utilizando este sustrato son mucho menos intensos que los obtenidos con superficies de oro o plata, y en esos experimentos particulares se ha utilizado una longitud de onda muy desplazada con respecto a la posición del plasmón, dando lugar a espectros dominados casi exclusivamente por la contribución CT. Como consecuencia, las bandas 1 y 12 son mucho menos intensas que en el caso para plata, indicando esta comparación que las bandas 1 y 12 se intensifican a través del mecanismo EM, tal y como se observa en la región entre -0.3 y 0.0 V, pudiendo obtener el modo 1 intensidad también a través del mecanismo CT. Las intensidades relativas de estos espectros en níquel son similares a las correspondientes al espectro del estado CT puro a nivel FC (Figura V.2.3b y Ref. [33]).

Comparación entre resultados calculados y experimentales

En la Figura V.2.3a, los espectros EC-SERS de Piridina entre -0.3 y -0.9 V se comparan con los espectros LVC-SERS calculados, con \vec{E} de -30 a -60 (10^{-4} u.a.), utilizando como energía de fotón para los espectros calculados la energía de excitación del estado LE- Z_1 para cada complejo, valor cercano al máximo de intensidad del perfil de excitación para cada caso. Los ejes de intensidad de todos los espectros son idénticos, seleccionando un rango que hace coincidir la altura de la banda 8a calculada para $[\text{Ag}_6\text{PPy}]-45$ y la experimental a $V_{el} = -0.6$ V.

Los espectros CT-SERS están caracterizados principalmente por la alta intensidad del modo 8a, con contribuciones de los modo 1 y 9a, aunque la intensidad de esta última banda está subestimada en el modelo utilizado. El proceso de desintonización a potenciales (campos en nuestro modelo) positivos se predice correctamente en los espectros calculados, estando de acuerdo el comportamiento de la banda 8a con la tendencia experimental. A potenciales y campos más negativos, la desintonización correspondiente también se observa en los cálculos, aunque de forma menos evidente que lo observado para potenciales positivos. Esto puede deberse a la contribución de estados CT de diferente naturaleza a los incluidos, como por ejemplo de tipo Rydberg, o a que existan resonancias con estados PL no considerados en el modelo, las cuales pueden surgir en sitios de adsorción muy negativos.³¹ Ambas posibilidades han sido exploradas previamente en bibliografía y en esta Tesis. La resonancia con estados PL o Rydberg en puntos de adsorción cargados también está asociada

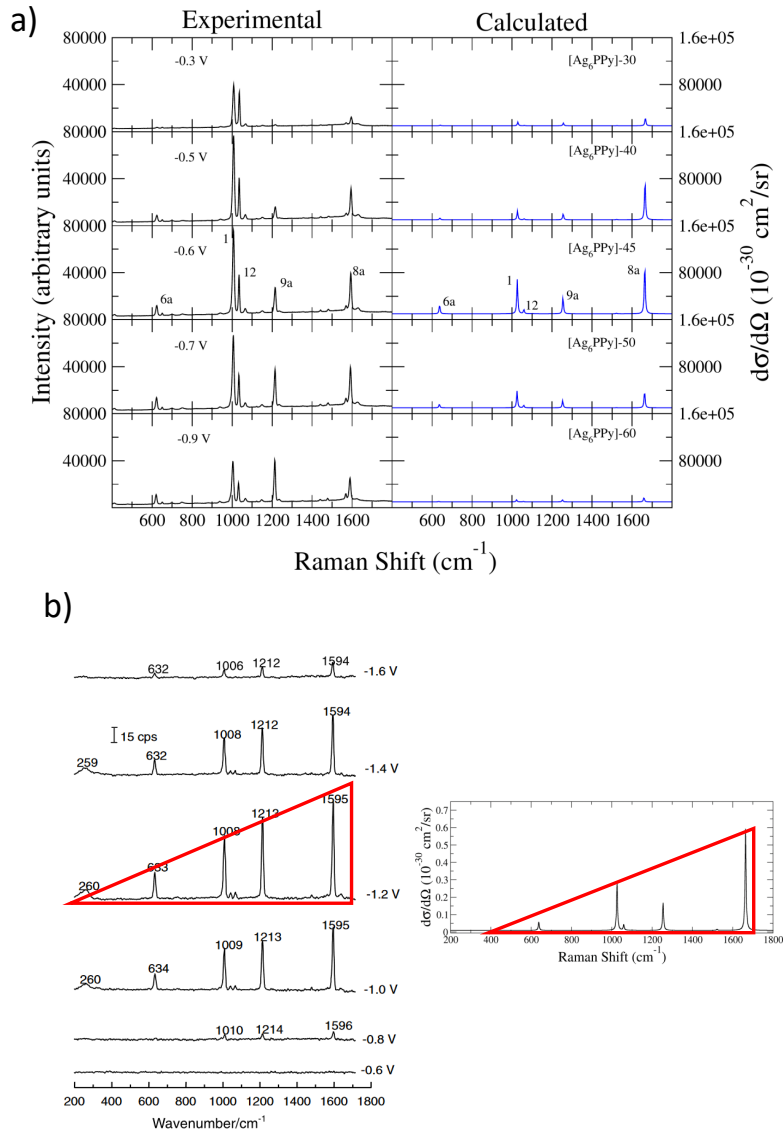


Figura V.2.3: (a) Comparación entre espectros EC-SERS experimentales de Piridina (Intensidad en u.a. expresado como Intensity) obtenidos usando una línea excitatriz de 514.5 nm^{26} y espectros calculados de los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$ a la energía de excitación del estado LE-Z_1 . (b) Izquierda: espectros EC-SERS de Piridina en níquel. Número de onda del modo Raman indicado como Wavenumber. Adaptado con permiso de Ref. [32]. Copyright 2004 Elsevier. Derecha: espectros SERS para fotoexcitación a estado CT puro obtenido usando los gradientes λ_{ii} del estado CT0-Z calculado para $[\text{Ag}_6\text{PPy}]-45$. Transiciones para espectros calculadas convolucionadas con función Lorentziana de 3 cm^{-1} de HWHM. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift.

a una ligera intensificación del modo 8a.^{5,31} Dado que estos sistemas cargados no están incluidos en el modelo presentado en este Capítulo, es de esperar posibles discrepancias en el comportamiento a potenciales más negativos a través de los cálculos.

Para las intensidades absolutas, tal y como se muestra en la Figura V.A.56, la intensidad Raman Normal calculada para Piridina aislada, expresada como sección eficaz diferencial, está en el orden de 10^{-31} cm²/sr, en línea con valores reportados previamente en bibliografía.^{4,5,34} Dado que las intensidades calculadas mostradas en la Figura V.2.3b están en un orden de entre 10^{-26} - 10^{-25} cm²/sr, el factor de intensificación es de 10^5 - 10^6 , ligeramente mayor a las estimaciones experimentales usuales para el mecanismo CT³⁵ (de 10^1 a 10^4 , aunque algunos estudios³⁶ lo extienden a 10^7). El factor de intensificación CT obtenido es similar al factor de 10^6 usualmente establecido para el mecanismo EM, por lo que los resultados señalan que la contribución CT puede competir con la contribución EM, tal y como se observa experimentalmente en el proceso de sintonización entre -0.3 y -0.9 V. Las Figuras V.A.57 y V.A.58 muestran perfiles de excitación y espectros calculados para $\gamma=0.1$ eV, dando lugar a intensidades relativas muy semejantes, aunque las intensidades son unas cinco veces más bajas, prediciendo factores de intensificación de entre 10^4 y 10^5 , comparables también al mecanismo EM para un rango considerable de valores de γ .

Los resultados obtenidos para los sistemas [Ag₆CPy] son análogos a los expuestos para [Ag₆PPy], tal y como se muestra en la Figura V.A.48. La intensidad máxima se corresponde con el valor de \vec{E} que da lugar a la transferencia de población más rápida y amplia, con factores de intensificación de hasta 10^6 . De forma similar, los complejos con cluster [Ag₂₀] muestran un comportamiento semejante. La mayor transferencia de población e intensidad se observan para el sistema [Ag₂₀VPy]+10 (Figuras V.A.31 y V.A.50), con factores de intensificación de hasta 10^5 . Estos resultados también predicen que el modo no totalmente simétrico 8b puede captar intensidades muy altas (en la Figura V.2.4 se muestran los resultados correspondientes a [Ag₂₀SPy]). De forma similar, el complejo con mayor transferencia de población a los estados CT ([Ag₂₀SPy]-20) muestra la intensidad más alta, con factor de intensificación de 10^6 .

Finalmente, se comparan estos resultados con aquellos basados en el enfoque adiabático FCHT, para el cual se definen los términos de Albrecht. Siguiendo el procedimiento descrito en la Sección II.1.4, se han obtenido las derivadas del momento dipolar de transición con respecto a las coordenadas normales. Estas derivadas están relacionadas con las constantes de acoplamiento vibrónico h_{es} (e y s son los estados acoplados) descritas en bibliografía, las cuales son las responsables de la intensidad debida a los términos B, C y D. A nivel adiabático (Tablas V.A.8-V.A.11), los estados del cluster metálico se mezclan fuertemente, distribuyendo la intensidad entre estados PL y LE. Además, dependiendo del valor del campo eléctrico \vec{E} , el estado CT también se mezcla con otros estados, dando lugar a un fuerte acoplamiento que afecta a las intensidades calculadas. De hecho, los estados adiabáticos con mayor carácter CT adquieren momentos dipolares de transición considerables debido a la mezcla con estados del metal. La Figura V.A.59 compara los perfiles de excitación LVC y FCHT|VG para los sistemas [Ag₆PPy]+ \vec{E} . Notablemente, cuando la mezcla entre estados del metal y CT es débil ($\vec{E} = -30 \cdot 10^{-4}$ u.a.), ambos métodos predicen formas

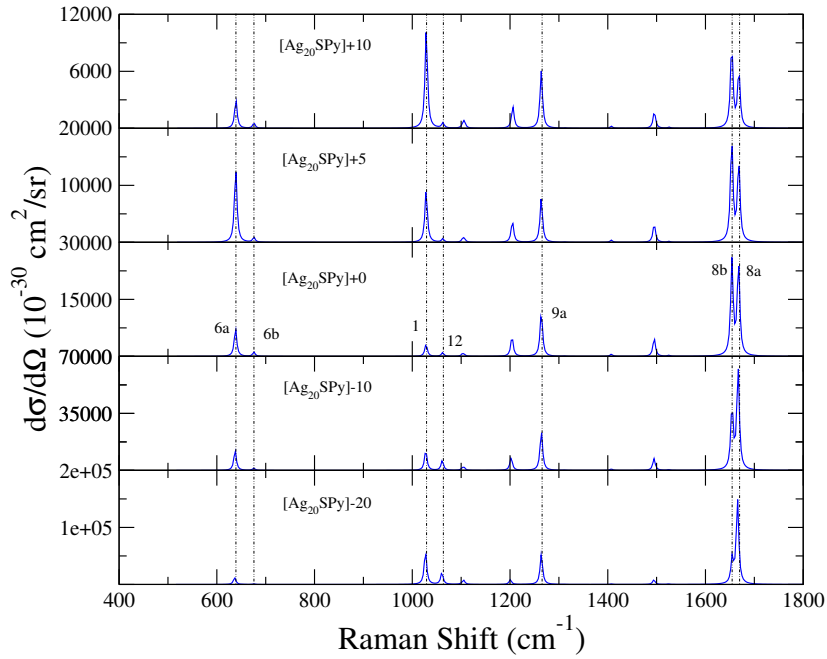


Figura V.2.4: Espectros de Resonancia Raman (Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift) para los sistemas $[\text{Ag}_{20}\text{SPy}] + \vec{E}$. El modelo incluye 3 estados PL y 5 estados CT. El valor de $\hbar\omega_I$ se ha tomado idéntico a la energía de excitación del estado PL_1 para cada sistema. Las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

similares. Sin embargo, cuando la mezcla es fuerte y la aproximación de Born-Oppenheimer no es válida, los resultados son drásticamente diferentes. Así, para $\vec{E} = -40$ y $-45 \cdot 10^{-4}$ u.a., los cuales tienen los acoplamientos más altos, dan lugar a perfiles entre 10 y 1000 veces mayores para FCHT|VG que para LVC . A valores más negativos para \vec{E} , en los que la mezcla de estados CT y del metal vuelve a ser baja, ambos resultados están en órdenes de magnitud similares. Los espectros calculados utilizando energías de excitación similares a las de sus análogos LVC (Figura V.A.61) dan lugar a formas muy semejantes; sin embargo, las intensidades son radicalmente más altas para $\vec{E} = -40$ a $-60 \cdot 10^{-4}$ u.a., demostrando que los enfoques basados en el modelo HT cumplen las reglas de selección SERS y reproducen cualitativamente las formas espectrales, aunque no pueden reproducir los resultados cuantitativamente.⁵ Por tanto, la intensidad adicional que muestran los espectros FCHT|VG con respecto a LVC son una desviación del modelo, de forma similar a lo reportado en bibliografía para espectroscopías de absorción y dicroísmo circular electrónico.^{37,38} Los resultados basados en el término A, o modelo FC|VG (Figuras V.A.60 y V.A.61), revelan que este término contribuye a factores de hasta 10^6 debido al incremento del momento dipolar de transición para los estados mixtos CT/estado del metal, pero decae rápidamente conforme el estado CT se desacopla de las transiciones del metal, señalando que los términos B, C y D son los relevantes en esta situación, en línea con lo descrito previamente por Lombardi y Birke.²⁴

V.3. Conclusiones

En este Capítulo, se ha desarrollado un modelo teórico para calcular intensidades SERS asociadas al mecanismo CT y reproducir las características correspondientes a los espectros EC-SERS. Este modelo considera clústeres metal-Piridina bajo la influencia de un campo eléctrico, y describe los acoplamientos de los estados excitados a través de un Hamiltoniano LVC parametrizado a través de diabatización por fragmentos. Este enfoque permite identificar y analizar el papel de los acoplamientos PL/CT y CT/CT a nivel electrónico y vibrónico. El primer tipo de acoplamiento es independiente de los movimientos nucleares, y es lo suficientemente relevante como para dar lugar a la mezcla de estados cuando PL y CT son prácticamente degenerados, mientras que el segundo tipo es de origen principalmente vibrónico, activándose a través de modos no totalmente simétricos. La automatización del protocolo computacional llevado a cabo es directa, y de hecho se ha aplicado para distintos valores de \vec{E} , dando lugar a dependencias de las intensidades en concordancia con resultados experimentales. Por tanto, el modelo permite analizar los procesos de sintonización y desintonización de un estado CT específico con respecto a una excitación PL brillante.

Los resultados muestran una clara correspondencia entre la intensidad Raman total estimada por el perfil de excitación con la transferencia de población de estados PL a CT en régimen ultrarrápido, lo cual afecta a los espectros, tal y como se determina por el valor seleccionado para γ . Específicamente, las intensidades más altas se obtienen para los sistemas con un flujo de población más rápido de estados PL a CT. Los espectros calculados reproducen correctamente los procesos de sintonización y desintonización, permitiendo predecir factores de intensificación fiables para el mecanismo CT, estimado en el orden entre 10^5 y 10^6 ; es decir, comparable con los factores de intensificación EM. Este hecho está de acuerdo con las observaciones experimentales, indicando que las bandas que surgen a razón del mecanismo CT compiten en intensidad con aquellas amplificadas a través del mecanismo EM. Por tanto, el mecanismo CT-SERS puede ser dominante en términos de intensidades absolutas y relativas de los espectros para algunos valores específicos de V_{el} . Los cuatro sistemas metal-Piridina estudiados dan lugar a estimaciones similares, reforzando los resultados.

Cabe destacar que, aunque el procedimiento llevado a cabo para los resultados de este Capítulo tiene en cuenta acoplamientos de estados excitados dentro de un enfoque no perturbativo basado en dinámicas cuánticas, con multitud de diferencias con respecto a los enfoques basados en la aproximación HT, el modelo presentado en este Capítulo predice que los modos más intensificados son de simetría a_1 y b_2 , en perfecta consonancia con las reglas de selección cualitativas descritas por Lombardi y Birke.^{24,25} Los resultados de este Capítulo indican que los modos totalmente simétricos se activan debido al flujo de población a estados CT, cuyos desplazamientos de geometría a lo largo de modos totalmente simétricos dan lugar a la activación de bandas fundamentales a_1 . Por otro lado, los modos b_2 están ligados a los acoplamientos entre diferentes estados CT, en los cuales el electrón del metal es transferido al orbital LUMO o LUMO+1 de la Piridina. Adicionalmente, el tratamiento no perturbativo de efectos no-adiabáticos ha permitido cuantificar apropiadamente los factores de intensificación del mecanismo CT.

La intensidad relativa calculada del modo 9a es más baja de lo observado en espectros CT-SERS puros registrados en electrodo de níquel. Este tipo de discrepancia en intensidad relativa es una limitación común a cualquier modelo que adopte clústeres con un número reducido de átomos para simular la superficie metálica. Hay que destacar que, aun compartiendo estas limitaciones con los modelos adiabáticos, el método diabático presentado en este Capítulo supera las limitaciones de estos modelos que impiden computar factores de intensificación CT. Además, el correcto acuerdo general entre los espectros calculados con los diferentes sistemas propuestos dotan de robustez a los resultados. Cabe destacar que, para reproducir el espectro total en electrodo de plata, habría que incluir la contribución EM. Esto requeriría simular nanopartículas de cientos o miles de átomos, por lo que enfoques semiclásicos o QM/MM son más apropiados para estimar estos factores de intensificación.^{34,39,40}

V.A. Anexo III

V.A.1. Observaciones computacionales adicionales

Detalles en el cómputo de gradientes y derivadas del dipolo de transición para estados adiabáticos

Los estados electrónicos adiabáticos pueden obtenerse diagonalizando el Hamiltoniano LVC a través de la transformación:

$$|\mathbf{a}^{(r,LVC)}(\mathbf{q})\rangle = |\mathbf{d}^{(r)}\rangle \mathbf{D}(\mathbf{q}) \quad (\text{V.A.1})$$

donde $\mathbf{D}(\mathbf{q})$ es la matriz de transformación, y $|\mathbf{a}^{(r,LVC)}(\mathbf{q})\rangle$ son los estados diabáticos, donde el superíndice r indica explícitamente que es un vector fila. La energía de los estados se obtienen de los elementos diagonales $\mathbf{E}^{ad,LVC}$:

$$\mathbf{E}^{ad,LVC}(\mathbf{q}) = \mathbf{D}^T(\mathbf{q}) \mathbf{V}^{dia}(\mathbf{q}) \mathbf{D}(\mathbf{q}) \quad (\text{V.A.2})$$

Para desplazamientos pequeños, los gradientes adiabáticos a $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ (punto de Franck-Condon, FC) pueden obtenerse a través de la transformación mencionada y diferenciación numérica:

$$\lambda_{ii}^{ad,LVC}(\eta) = \left(\frac{\partial V^{ad,LVC}(\mathbf{q})}{\partial q_\eta} \right)_{\mathbf{0}} \simeq \frac{V^{ad,LVC}(+\Delta_\eta) - V^{ad,LVC}(-\Delta_\eta)}{2\Delta_\eta} \quad (\text{V.A.3})$$

Debido a los términos constantes E_{ii}^0 los gradientes adiabáticos y diabáticos no son idénticos.

Los dipolos de transición de los estados adiabáticos se calculan de nuevo aplicando la matriz de transformación en la estructura de FC a los momentos dipolares de transición diabáticos, los cuales se consideran independientes de las coordenadas e iguales a los valores en la posición de FC. Así, para obtener los valores de los momentos dipolares de transición adiabáticos en las geometrías desplazadas, las matrices de rotación $\mathbf{D}(\pm\Delta_\eta)$ deben usarse en cada caso $\pm\Delta_\eta$ para cada q_η . Los estados adiabáticos en las geometrías desplazadas y sus derivadas se calculan como:

$$|\mathbf{a}^{(r,LVC)}(\pm\Delta_\eta)\rangle = |\mathbf{d}^{(r)}\rangle \mathbf{D}(\pm\Delta_\eta) \quad (\text{V.A.4})$$

$$\left(\frac{\partial \boldsymbol{\mu}_{gl}^{ad,LVC}(\mathbf{q})}{\partial q_\eta} \right)_{\mathbf{0}} \simeq \frac{\boldsymbol{\mu}_{gl}^{ad,LVC}(+\Delta_\eta) - \boldsymbol{\mu}_{gl}^{ad,LVC}(-\Delta_\eta)}{2\Delta_\eta} \quad (\text{V.A.5})$$

estos datos son todo lo que necesita para obtener los espectros FC|VG y FCHT|VG, ya que ambos modelos asumen que los modos normales y las frecuencias de todos los modos son idénticos a los del estado fundamental electrónico.

V.A.2. Árboles ML-MCTDH

$[Ag_6P, CPy] + \vec{E}$

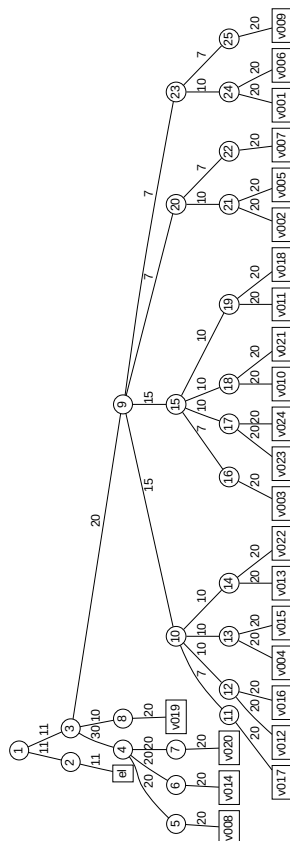


Figura V.A.1: Árbol ML-MCTDH para el sistema $[Ag_6PPy] + 0$.

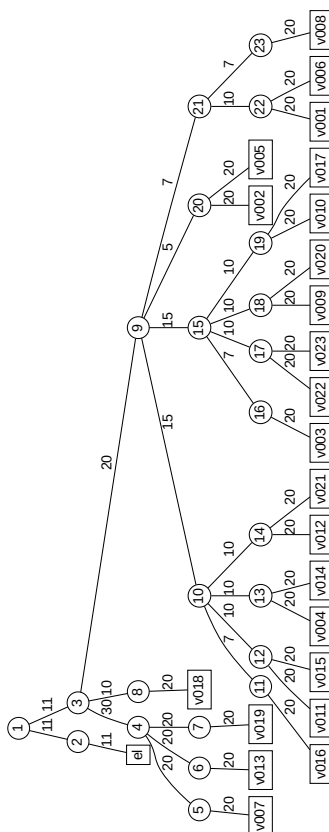


Figura V.A.2: Árbol ML-MCTDH para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}]\text{-5}$ y $[\text{Ag}_6\text{PPy}]\text{-10}$.

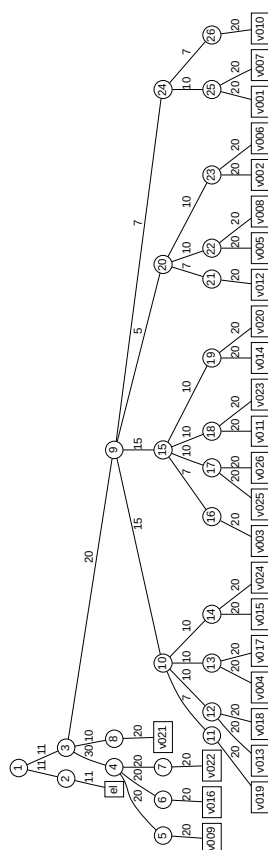


Figura V.A.5: Árbol ML-MCTDH para los sistemas $[Ag_6PPy]-40$, $[Ag_6PPy]-45$ y $[Ag_6PPy]-50$.

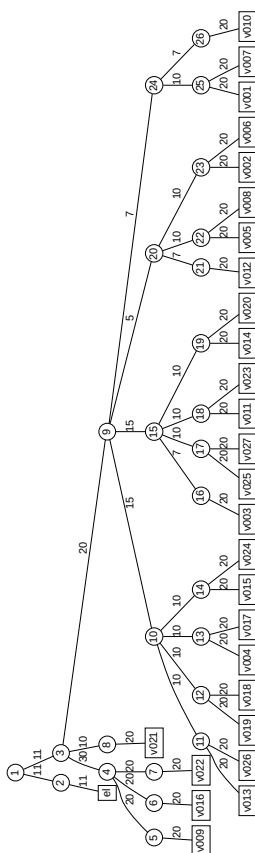


Figura V.A.7: Árbol ML-MCTDH para el sistema $[Ag_6PPy]$ -75.

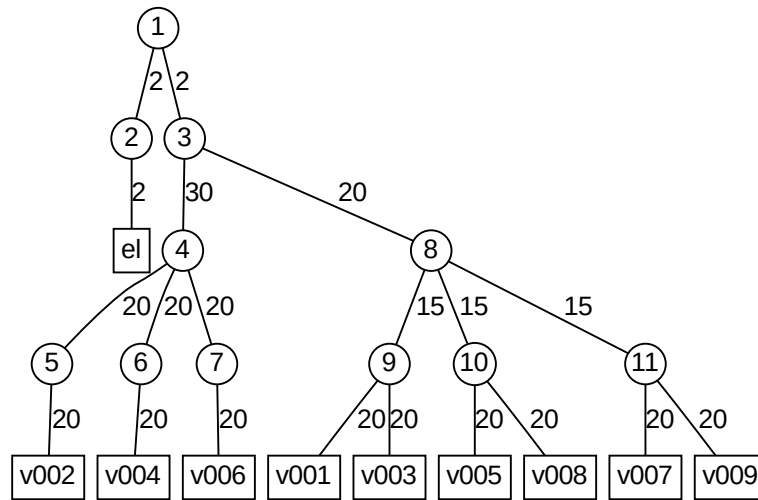


Figura V.A.8: Árbol ML-MCTDH para todos los sistemas $[Ag_6CPy]^+E^-$.

$[Ag_{20}V, SPy] + \vec{E}$

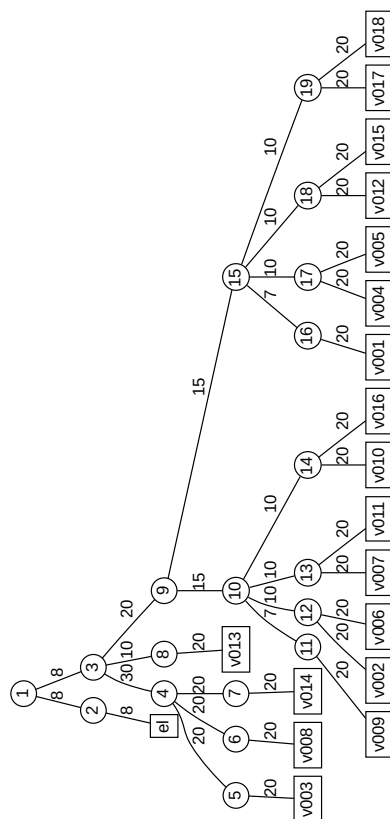


Figura V.A.9: Árbol ML-MCTDH para todos los sistemas $[Ag_{20}VPy] + \vec{E}$.

V.A.3. Modos normales de Piridina

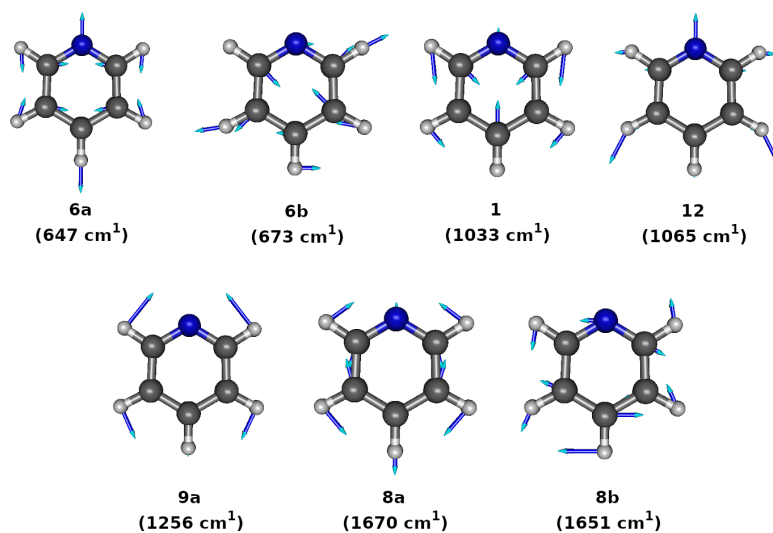


Figura V.A.11: Modos normales de Piridina relevantes para espectros EC-SERS. Frecuencias de cálculos de Piridina aislada a nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ/PCM(H_2O).

V.A.4. Estados excitados TD-DFT

Estados excitados para los fragmentos [Ag₆P,CPy]

Tabla V.A.1: Energías (VE) y fuerzas de oscilador (OS) de los 5 primeros estados excitados del fragmento de Piridina de los sistemas [Ag₆P,CPy]+0, nivel de teoría CAM-B3LYP/LanL2DZ/PCM(H₂O) Equilibrio.

Piridina [Ag ₆ PPy]+0			Piridina [Ag ₆ CPy]+0		
Estado	VE (eV)	OS	State	VE (eV)	OS
S1	4.92	0.01	S1	4.92	0.01
S2	5.39	0.00	S2	5.39	0.00
S3	5.61	0.08	S3	5.61	0.08
S4	6.52	0.05	S4	6.52	0.05
S5	7.12	0.77	S5	7.12	0.77

Tabla V.A.2: Energías (VE) y fuerzas de oscilador (OS) de los 10 primeros estados excitados del cluster de plata de los sistemas [Ag₆P,CPy]+0, nivel de teoría CAM-B3LYP/LanL2DZ/PCM(H₂O) Equilibrio.

Cluster de plata [Ag ₆ PPy]+0			Cluster de plata [Ag ₆ CPy]+0		
Estado	VE (eV)	OS	Estado	VE (eV)	OS
S1	2.39	1.80	S1	2.39	1.81
S2	2.40	1.99	S2	2.40	1.99
S3	2.43	0.06	S3	2.43	0.05
S4	2.76	0.29	S4	2.76	0.29
S5	2.79	0.13	S5	2.79	0.13
S6	2.84	0.05	S6	2.84	0.04
S7	2.91	0.00	S7	2.91	0.00
S8	2.96	0.00	S8	2.96	0.00
S9	4.04	2.09	S9	4.04	2.09
S10	4.27	0.00	S10	4.27	0.00

Estados excitados para los fragmentos [Ag₂₀V,SPy]

Tabla V.A.3: Energías (VE) y fuerzas de oscilador (OS) de los 5 primeros estados excitados del fragmento de Piridina de los sistemas [Ag₂₀V,SPy]+0, nivel de teoría CAM-B3LYP/LanL2DZ.

Piridina [Ag ₂₀ VPy]+0			Piridina [Ag ₂₀ SPy]+0		
Estado	VE (eV)	OS	Estado	VE (eV)	OS
S1	4.73	0.01	S1	4.76	0.01
S2	5.09	0.00	S2	5.10	0.00
S3	5.68	0.03	S3	5.68	0.03
S4	6.63	0.01	S4	6.63	0.02
S5	7.58	0.55	S5	7.58	0.55

Tabla V.A.4: Energías (VE) y fuerzas de oscilador (OS) de los estados excitados brillantes del cluster de plata de los sistemas [Ag₂₀V,SPy]+0, nivel de teoría CAM-B3LYP/LanL2DZ.

Cluster de plata [Ag ₂₀ VPy]+0			Cluster de plata [Ag ₂₀ SPy]+0		
Estado	VE (eV)	OS	Estado	VE (eV)	OS
S58	3.77	1.79	S58	3.76	2.38
S59	3.78	1.85	S59	3.78	2.15
S60	3.79	1.85	S60	3.78	2.13

V.A.5. Estados diabáticos LVC

Definición de estados diabáticos LVC

Tabla V.A.5: Definición de estados diabáticos para los sistemas $[\text{Ag}_N\text{TPy}]$ ($N=6,20$ y $T=P,C$ para $N=6$ y $T=V,S$ para $N=20$). Para los complejos $[\text{Ag}_6\text{TPy}]$ la simetría impone que el momento dipolar de transición esté orientado a lo largo de un solo eje, tal y como se especifica en la tabla, mientras que cada estado CT y LE solo puede interactuar con un estado de PL con una polarización particular, tal y como indica su etiqueta. Para los complejos $[\text{Ag}_{20}\text{TPy}]$ solo se incluyen estados PL, dado el alto número de estados LE. HOMO indicado como H, y LUMO como L.

$[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$		$[\text{Ag}_{20}\text{VPy}] + \vec{E}$	
Estado	Definición	Estado	Definición
PL-X	S1 Ag_6	PL ₁	S58 Ag_{20}
PL-Z	S2 Ag_6	PL ₂	S59 Ag_{20}
LE-X ₁	S3 Ag_6	PL ₃	S60 Ag_{20}
LE-X ₂	S4 Ag_6	CT0 ₁	H $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L Py}$
LE-Z ₁	S5 Ag_6	CT1 ₁	H $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L+1 Py}$
LE-Z ₂	S6 Ag_6	CT0 ₂	H-1 $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L Py}$
LE-Y	S8 Ag_6	CT0 ₃	H-2 $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L Py}$
PL-Y	S9 Ag_6	CT1 ₂	H-1 $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L+1 Py}$
CT0-Z	H $\text{Ag}_6 \rightarrow \text{L Py}$		
CT1-Y	H $\text{Ag}_6 \rightarrow \text{L+1 Py}$		
CT0-X	H-1 $\text{Ag}_6 \rightarrow \text{L Py}$		
$[\text{Ag}_6\text{CPy}] + \vec{E}$		$[\text{Ag}_{20}\text{SPy}] + \vec{E}$	
Estado	Definición	Estado	Definición
PL-X	S9 Ag_6	PL ₁	S58 Ag_{20}
CT0-X	H-1 $\text{Ag}_6 \rightarrow \text{L Py}$	PL ₂	S59 Ag_{20}
		PL ₃	S60 Ag_{20}
		CT0 ₁	H $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L Py}$
		CT1 ₁	H $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L+1 Py}$
		CT0 ₂	H-1 $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L Py}$
		CT0 ₃	H-2 $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L Py}$
		CT1 ₂	H-1 $\text{Ag}_{20} \rightarrow \text{L+1 Py}$

Momentos dipolares de transición para estados diabáticos LVCTabla V.A.6: Momentos dipolares de transición para los estados diabáticos de los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}]+0$ y $[\text{Ag}_6\text{CPy}]+0$.

$[\text{Ag}_6\text{PPy}]+0$			
Estado diabático	Componente X	Componente Y	Componente Z
PL-X	5.51	0.00	0.00
PL-Z	0.00	0.00	5.66
LE-X ₁	0.90	0.00	0.00
LE-X ₂	2.19	0.00	0.00
LE-Z ₁	0.00	0.00	1.45
LE-Z ₂	0.00	0.00	0.73
LE-Y	0.00	0.07	0.00
PL-Y	0.00	-4.51	0.00
CT0-Z	0.00	0.00	-0.08
CT1-Y	0.00	0.01	0.00
CT0-X	0.03	0.00	0.00
$[\text{Ag}_6\text{CPy}]+0$			
PL-X	-4.53	0.00	0.00
CT0-X	-0.05	0.00	0.00

Tabla V.A.7: Momentos dipolares de transición para los estados diabáticos de los sistemas $[Ag_{20}VPy]+0$ y $[Ag_{20}SPy]+0$.

$[Ag_{20}VPy]+0$			
Estado diabático	Componente X	Componente Y	Componente Z
PL ₁	0.00	-0.02	4.25
PL ₂	3.88	2.52	0.01
PL ₃	-2.51	3.86	0.01
CT0 ₃	-0.01	0.00	0.00
CT1 ₂	0.02	0.01	0.00
CT0 ₃	-0.01	0.02	0.12
CT0 ₁	0.03	0.02	0.01
CT0 ₂	0.01	-0.01	0.00
$[Ag_{20}SPy]+0$			
PL ₁	-0.17	0.00	-5.32
PL ₂	4.66	0.00	-0.17
PL ₃	0.00	-4.72	0.00
CT0 ₃	0.00	-0.08	0.00
CT1 ₂	0.00	-0.02	0.00
CT0 ₃	0.02	0.00	-0.22
CT0 ₁	0.00	0.00	-0.23
CT0 ₂	0.02	0.00	0.20

V.A.6. Orbitales naturales de transición

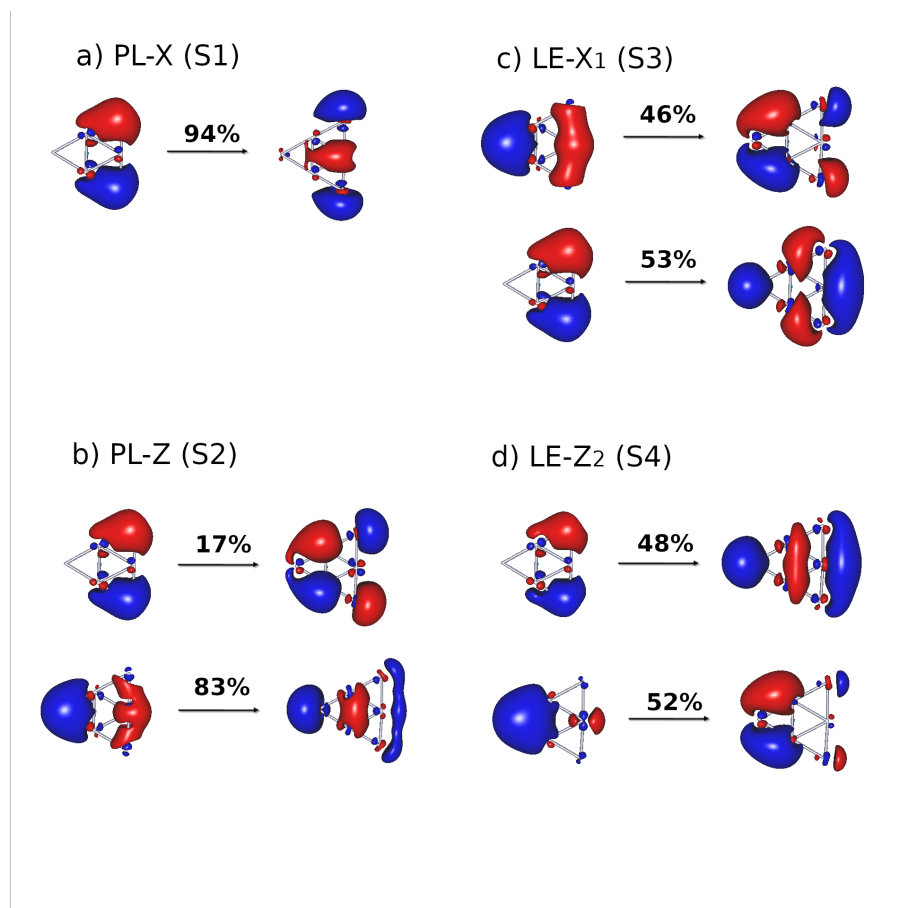
Orbitales naturales de transición para $[Ag_6P,C]$ 

Figura V.A.12: Orbitales naturales de transición relevantes para PL-X (S1) (a), PL-Z (S2) (b), LE-X₁ (S3) (c) y LE-Z₂ (S4) (d) para el fragmento $[Ag_6]$ en el mínimo del estado fundamental del complejo $[Ag_6PPy]$, nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ/PCM(H₂O) Equilibrio, isovalor de superficie de 0.0018 u.a.

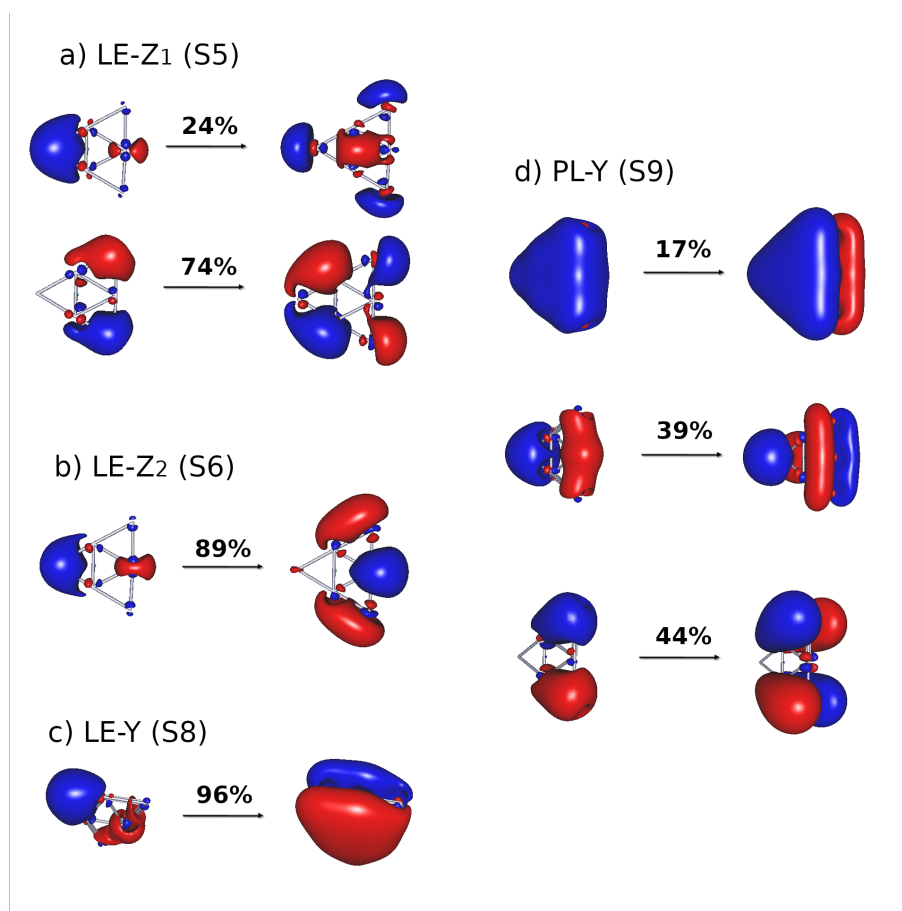


Figura V.A.13: Orbitales naturales de transición relevantes para LE-Z₁ (S5) (a), LE-Z₂ (S6) (b), LE-Y (S8) (c) y PL-Y (S9) (d) para el fragmento $[Ag_6]$ en el mínimo del estado fundamental del complejo $[Ag_6PPy]$, nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ/PCM(H_2O) Equilibrio, isovalor de superficie de 0.0018 u.a.

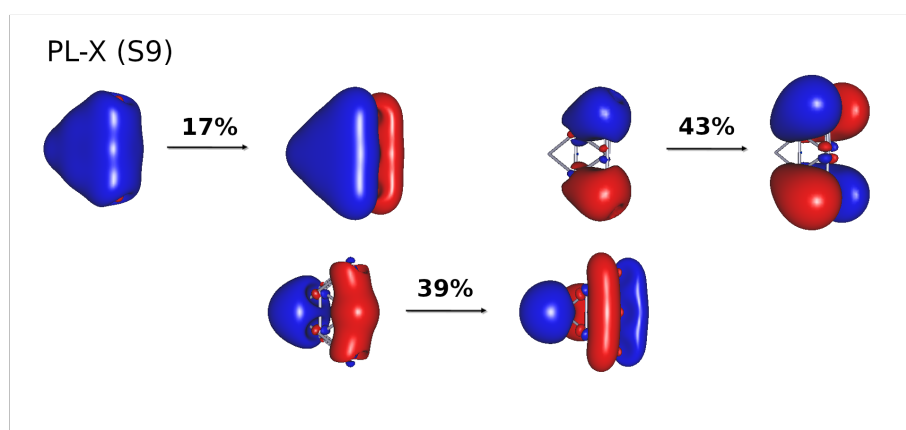


Figura V.A.14: Orbitales naturales de transición relevantes para PL-X (S9) para el fragmento $[Ag_6]$ en el mínimo del estado fundamental del complejo $[Ag_6CPy]$, nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ/PCM(H_2O) Equilibrio, isovalor de superficie de 0.0018 u.a.

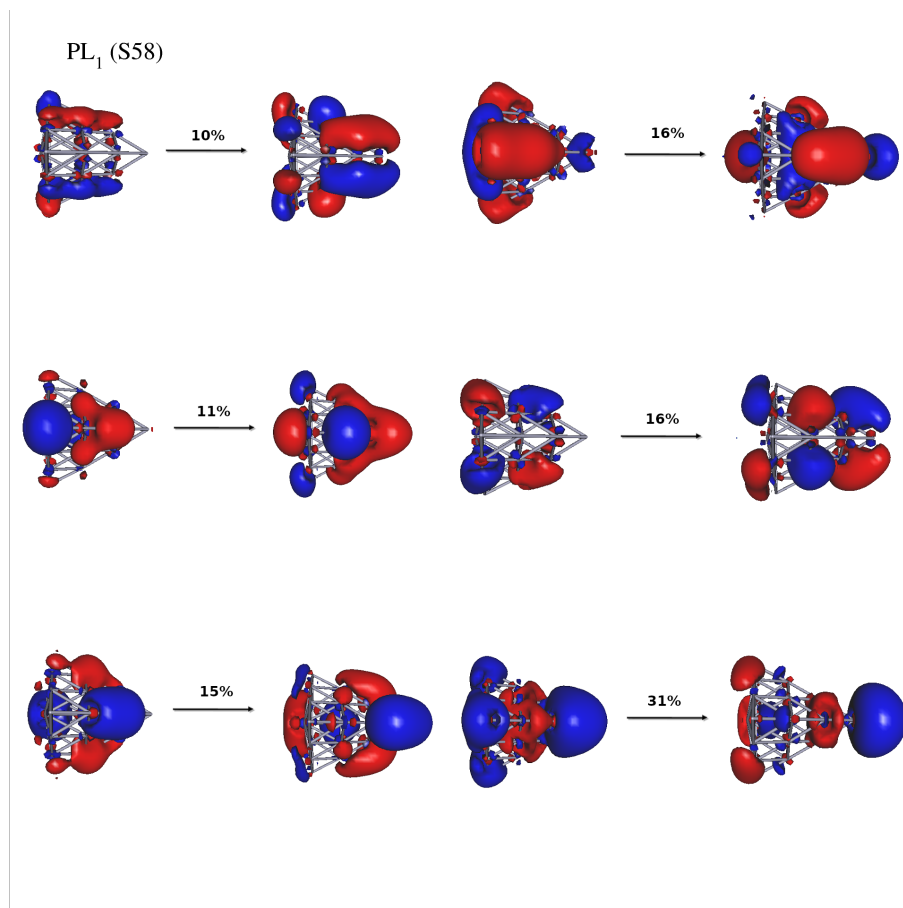
Orbitales naturales de transición para $[\text{Ag}_{20}\text{V,S}]$ 

Figura V.A.15: Orbitales naturales de transición relevantes para PL₁ (S58) para el fragmento $[\text{Ag}_{20}]$ en el mínimo del estado fundamental del complejo $[\text{Ag}_{20}\text{SPy}]$, nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ, isovalor de superficie de 0.0016 u.a.

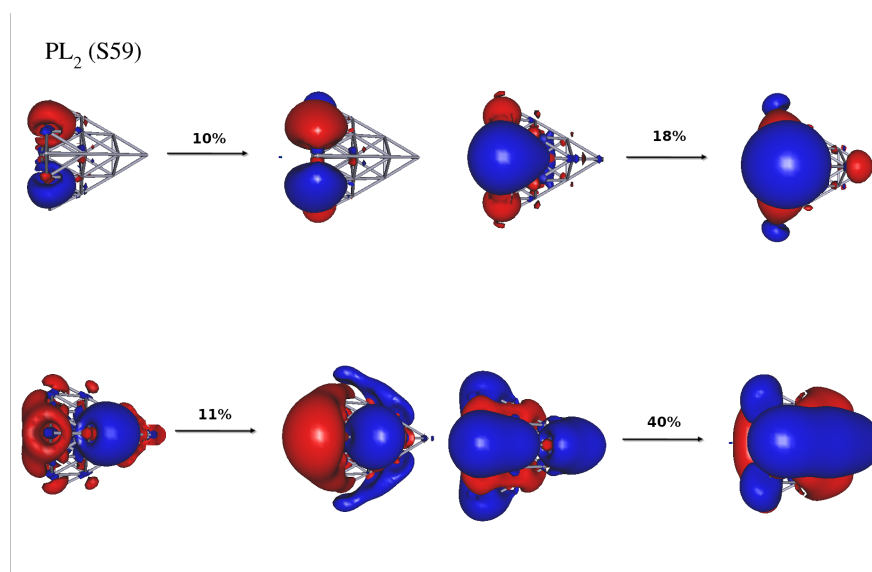


Figura V.A.16: Orbitales naturales de transición relevantes para PL₂ (S59) para el fragmento [Ag₂₀] en el mínimo del estado fundamental del complejo [Ag₂₀SPy], nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ, isovalor de superficie de 0.0016 u.a.

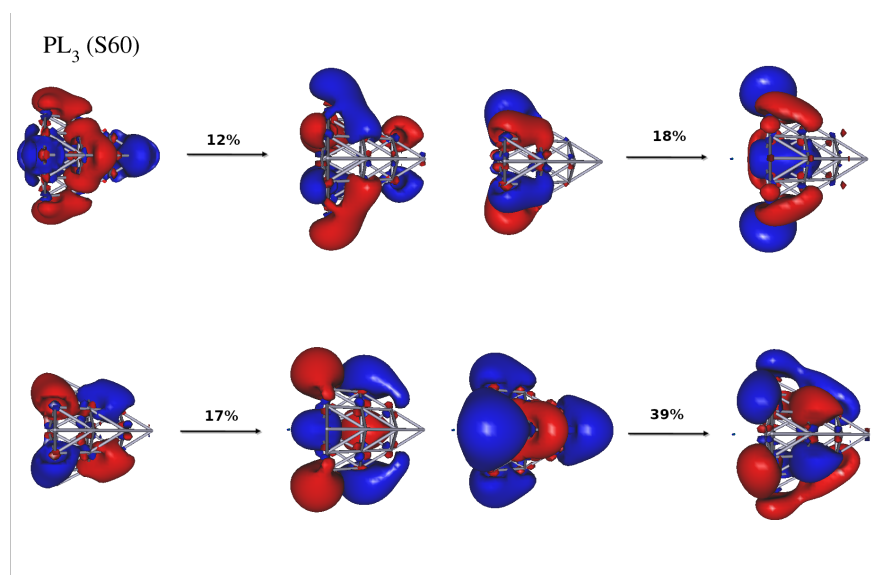


Figura V.A.17: Orbitales naturales de transición relevantes para PL₃ (S60) para el fragmento [Ag₂₀] en el mínimo del estado fundamental del complejo [Ag₂₀SPy], nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ, isovalor de superficie de 0.0016 u.a.

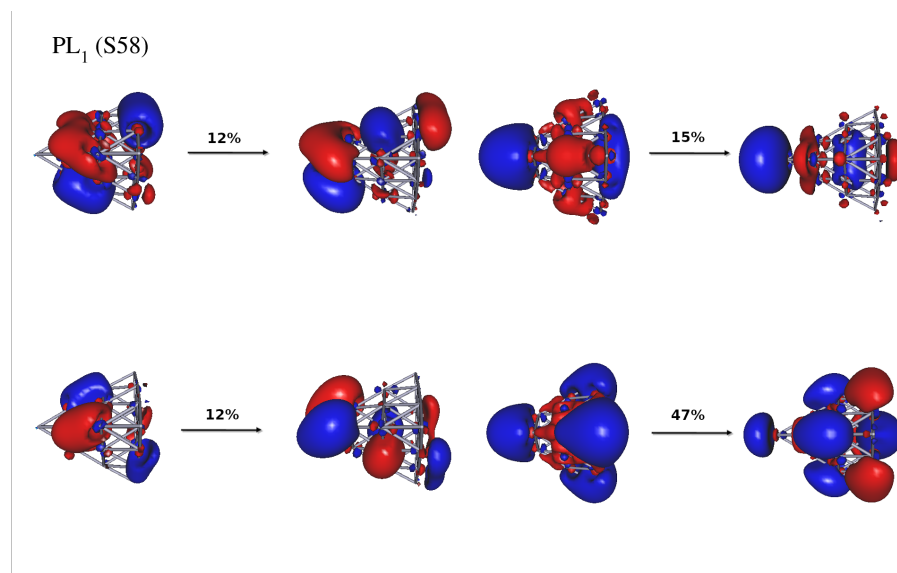


Figura V.A.18: Orbitales naturales de transición relevantes para PL₁ (S58) para el fragmento [Ag₂₀] en el mínimo del estado fundamental del complejo [Ag₂₀VPy], nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ, isovalor de superficie de 0.0016 u.a.

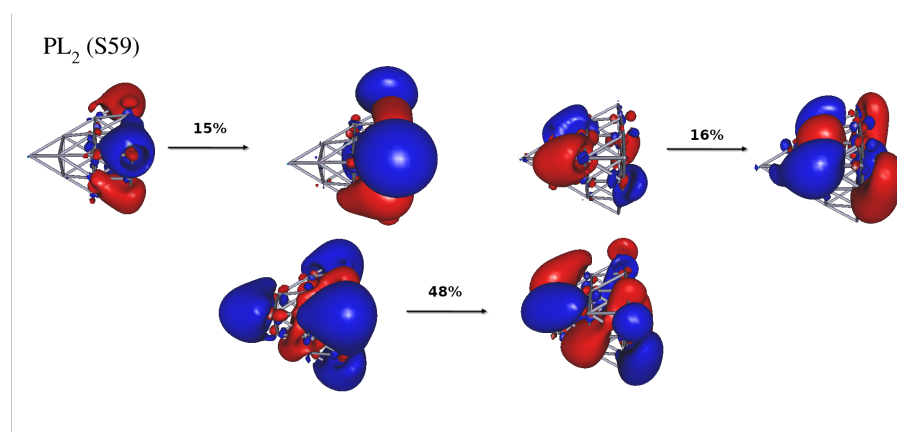


Figura V.A.19: Orbitales naturales de transición relevantes para PL₂ (S59) para el fragmento [Ag₂₀] en el mínimo del estado fundamental del complejo [Ag₂₀VPy], nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ, isovalor de superficie de 0.0016 u.a.

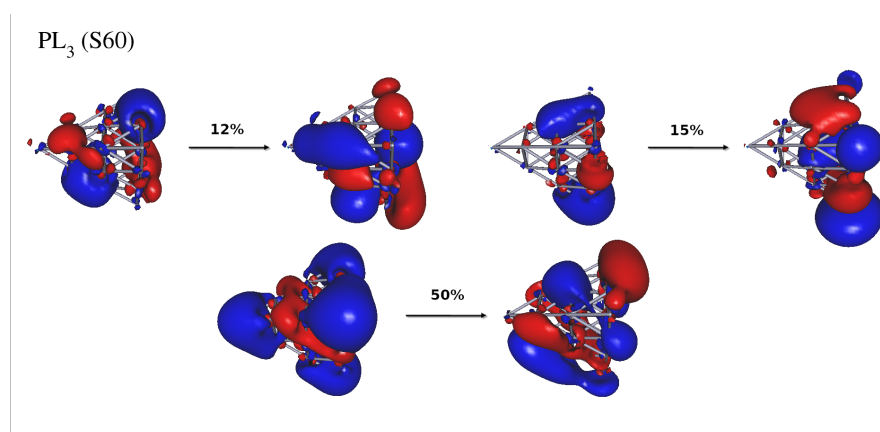


Figura V.A.20: Orbitales naturales de transición relevantes para PL₃ (S60) para el fragmento [Ag₂₀] en el mínimo del estado fundamental del complejo [Ag₂₀VPy], nivel de teoría CAM-B3LYP/LANL2DZ, isovalor de superficie de 0.0016 u.a.

V.A.7. Dependencia del Hamiltoniano LVC con respecto al campo eléctrico

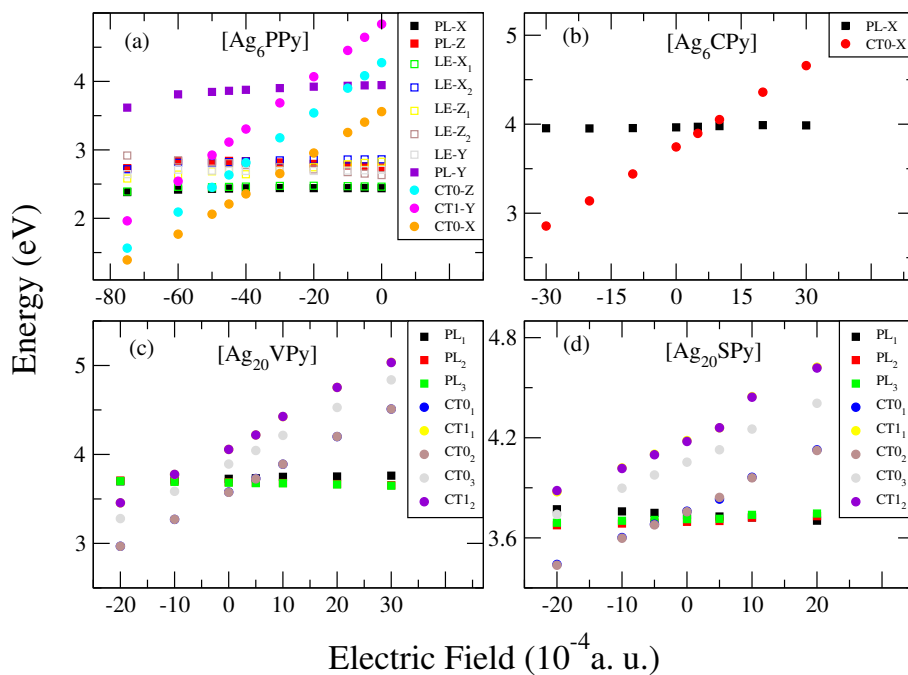


Figura V.A.21: Términos diagonales E_{ii}^0 para todos los estados PL, LE y CT para todos los sistemas. Energía indicada como Energy, y Campo Eléctrico como Electric Field.

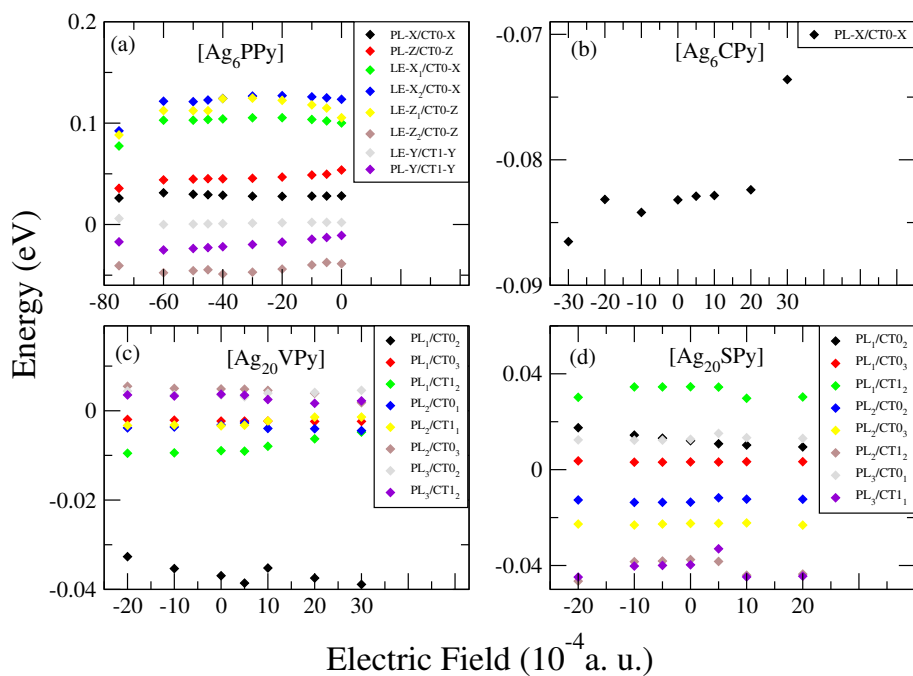


Figura V.A.22: Términos fuera de diagonal E_{ij}^0 entre estados CT y PL para todos los sistemas. Los acoplamientos no representados de $[Ag_6P,CPy]$ son nulos, y se ha establecido un umbral de 0.001 eV para los sistemas $[Ag_{20}V,SPy]$. Energía indicada como Energy, y Campo Eléctrico como Electric Field.

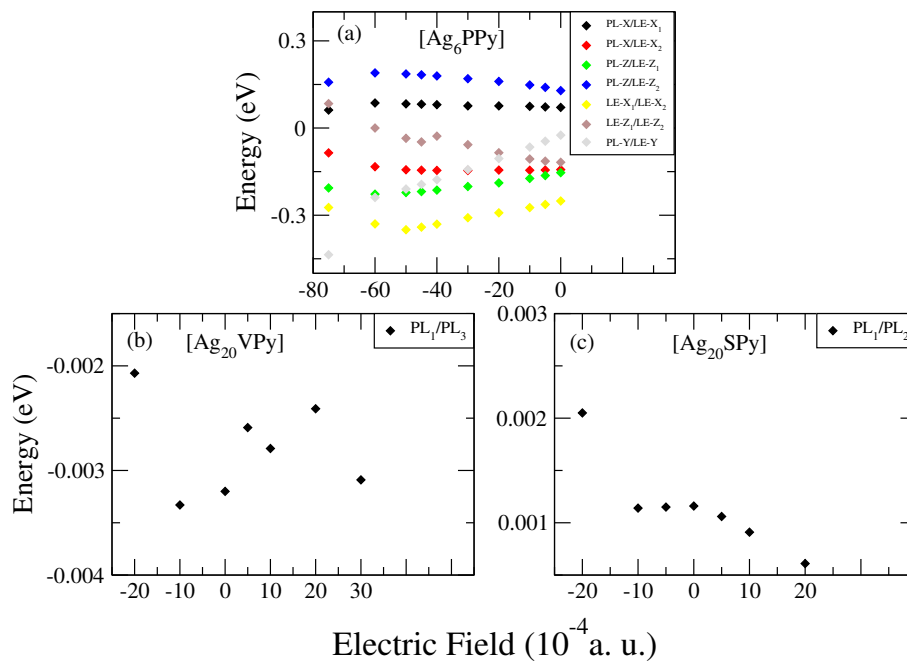


Figura V.A.23: Términos fuera de diagonal E_{ij}^0 entre estados LE y PL para todos los sistemas. Para los complejos $[Ag_6CPy]$ estos términos no existen, y se ha establecido un umbral de 0.001 eV para los sistemas $[Ag_{20}V,SPy]$. Energía indicada como Energy, y Campo Eléctrico como Electric Field.

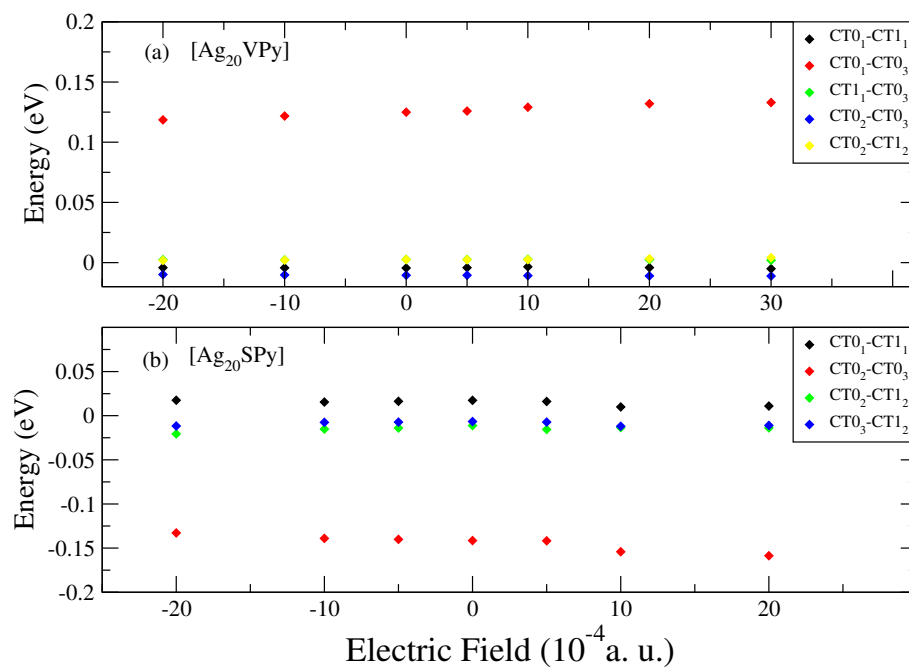


Figura V.A.24: Términos fuera de diagonal E_{ij}^0 entre estados CT diferentes para todos los sistemas. Para los sistemas $[Ag_6P,CPy]$, estos términos son nulos o no existen, y se ha establecido un umbral de 0.001 eV para los sistemas $[Ag_{20}V,SPy]$. Energía indicada como Energy, y Campo Eléctrico como Electric Field.

V.A.8. Dinámicas de población

Propagaciones de paquete de onda para $[\text{Ag}_6\text{P,CPy}]+\vec{E}$

Las Figuras V.A.25-V.A.27 muestran la evolución temporal de las poblaciones de estados diabáticos de $[\text{Ag}_6\text{PPy}]+\vec{E}$ al fotoexcitar a PL-Z, PL-X y PL-Y, respectivamente. Debido al fuerte acoplamiento electrónico entre los estados de un mismo conjunto, la población oscila rápidamente entre estados PL y LE. En lo relativo a la fotoexcitación a PL-X (Figura V.A.26), desde $\vec{E}=-10$ (10^{-4} u.a.), el estado CT0-X gana población conforme su energía empieza a acercarse a la de PL-X, creciendo gradualmente hasta $\vec{E}=-45 \cdot 10^{-4}$ u.a., donde la población llega a su máximo. El proceso de desintonización ocurre extremadamente rápido, ya que disminuyendo el campo a $\vec{E}=-50, -60$ (10^{-4} u.a.) la población cae rápidamente a alrededor del 18 % y 4 %, respectivamente, y prácticamente desaparece conforme el campo se vuelve más negativo debido a que la energía del estado CT es más baja, estando fuera de resonancia.

La evolución temporal de las poblaciones electrónicas tras fotoexcitación a PL-Y, reportada en la Figura V.A.27, muestra que otros estados pueden poblarse, especialmente durante el máximo solapamiento energético a $\vec{E}=-30$ (10^{-4} u.a.), donde la población de CT1-Y es estable y el paquete de onda se desplaza a estados CT y PL de simetrías diferentes. Esto se debe al acoplamiento vibrónico entre CT0 y CT1, el cual permite que haya transferencia de población desde CT1-Y a CT0-X y/o CT0-Z, y desde ellos, a los estados PL-X y PL-Z, respectivamente. Además, cabe destacar que las rápidas oscilaciones entre LE-Y y PL-Y se vuelven más drásticas conforme CT1-Y baja en energía, siendo $\vec{E} = -75 \cdot 10^{-4}$ u.a. el caso más extremo mostrado, mientras que para $\vec{E} = 0$ u.a. las oscilaciones son mucho más bajas, lo cual indica que, conforme los estados PL se vuelven comparativamente más altos en energía, los paquetes de onda fotoexcitados oscilan más rápido entre ellos, aun siendo su diferencia de energía la misma.

Para los complejos $[\text{Ag}_6\text{CPy}]+\vec{E}$ (Figura V.A.28), el análisis es más simple al haber solamente dos estados involucrados. De forma similar a $[\text{Ag}_6\text{PPy}]$, los procesos de sintonización y desintonización pueden apreciarse perfectamente en el rango de $E=30$ a -20 (10^{-4} u.a.). La transferencia de población es muy efectiva, llegando a valores del 80 %-90 % con pendientes muy pronunciadas en el rango de $E=10^{-4}$ a 0 u.a., siendo la desintonización igualmente rápida, en perfecta analogía con el caso previo.

La Figura V.A.29 muestra que la inclusión de modos de la plata suaviza las oscilaciones entre los estados PL y LE tras 25-50 fs sin afectar significativamente la población total transferida a los estados CT. También permiten la población de estados PL de diferente polarización, en tanto que están acoplados vibrónicamente.

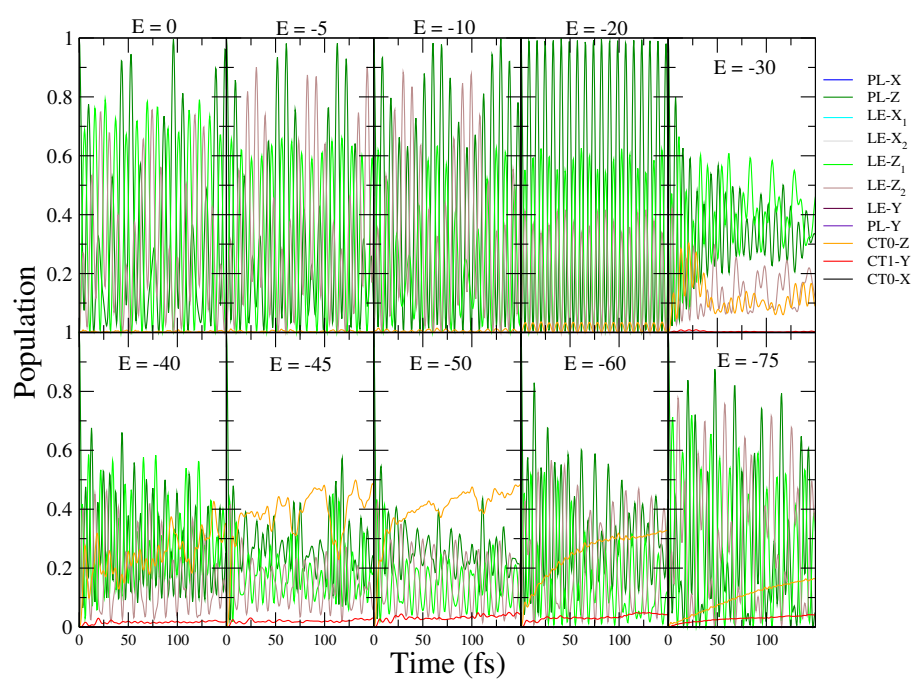


Figura V.A.25: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$ fotoexcitando el estado PL-Z. E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

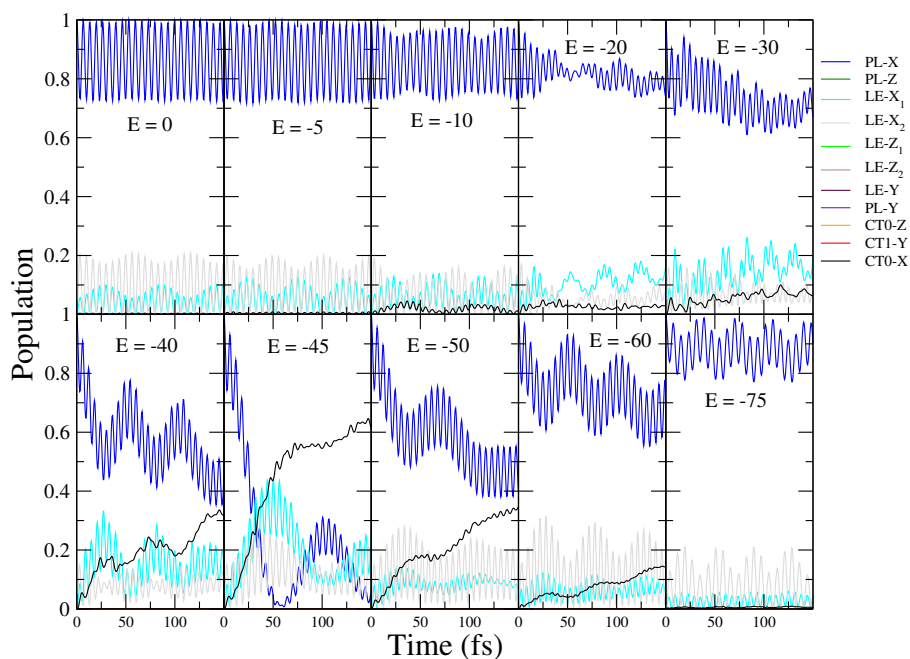


Figura V.A.26: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$ fotoexcitando el estado PL-X. E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

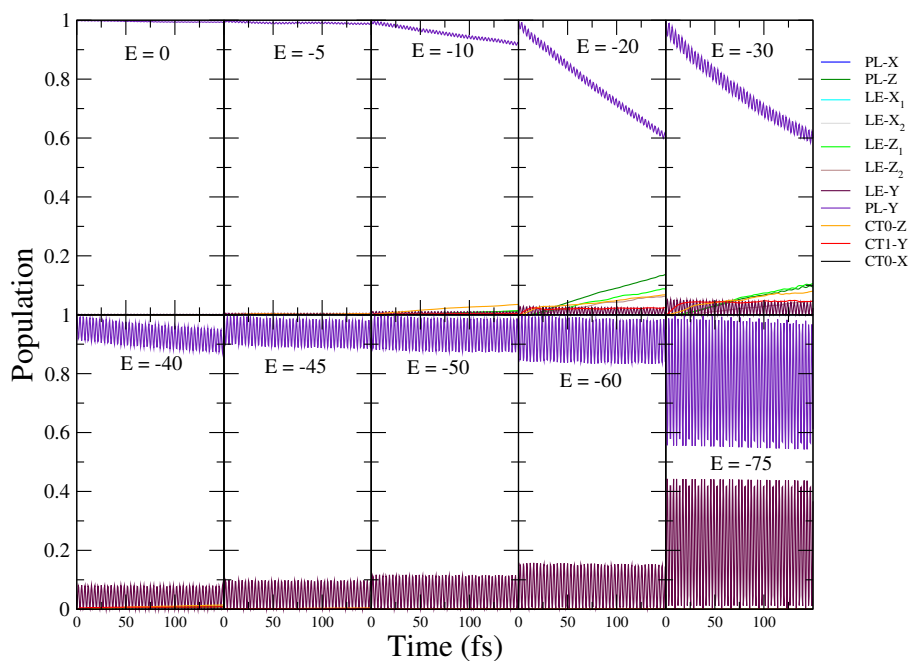


Figura V.A.27: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$ fotoexcitando el estado PL-Y. E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

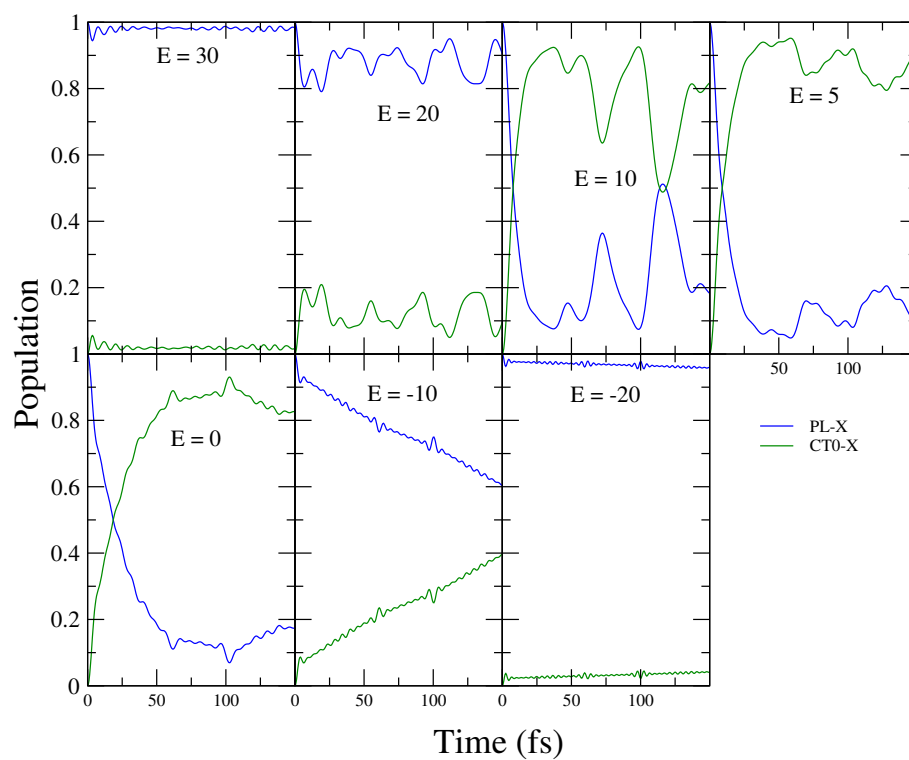


Figura V.A.28: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{CPy}] + \vec{E}$ fotoexcitando el estado PL-X. E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

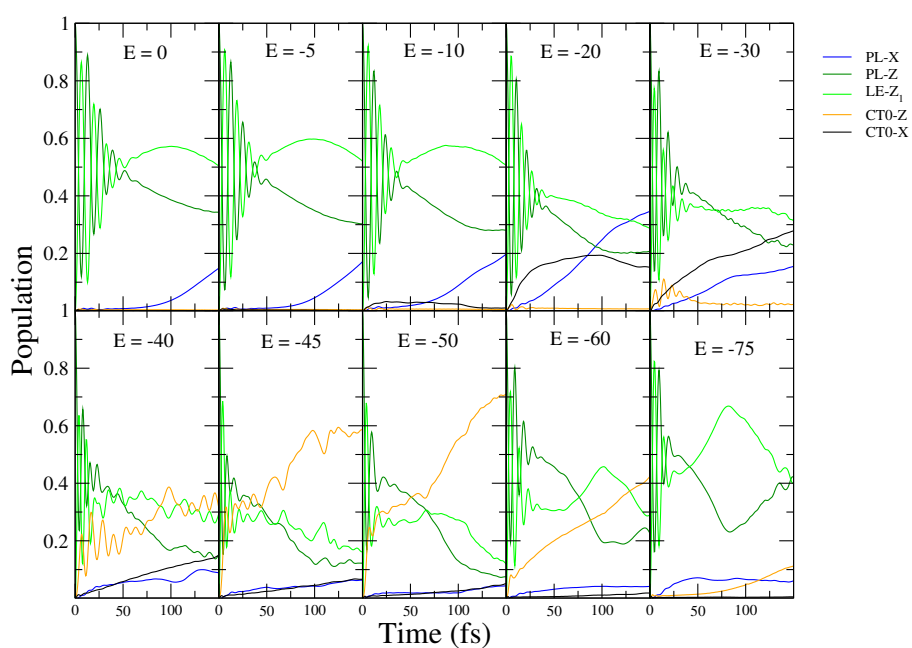


Figura V.A.29: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$ fotoexcitando el estado PL-Z e incluyendo modos normales del cluster de plata. E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

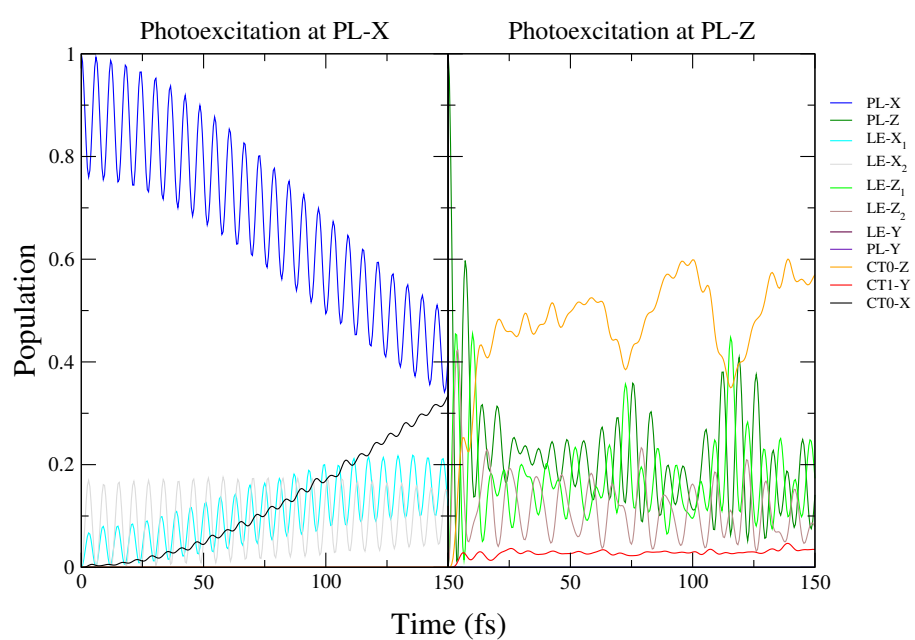


Figura V.A.30: Dinámicas de población de estados diabáticos para $[Ag_6PPy]-45$ desactivando los acoplamientos electrónicos PL-CT. El panel izquierdo muestra la dinámica fotoexcitando a PL-X, mientras que en el panel derecho se simula la fotoexcitación a PL-Z. Tiempo indicado como Time, y Población como Population. E expresado en 10^{-4} u.a.

Propagaciones de paquete de onda para $[\text{Ag}_{20}\text{V,SPy}] + \vec{E}$

En estos sistemas con menor simetría y restricciones, todos los estados PL y CT pueden interactuar. Sin embargo, tal y como se muestra en la Figura V.A.23, la interacción entre estados PL es despreciable. Por el contrario, la interacción PL-CT es considerable, tal y como se muestra en la Figura V.A.22, por lo que los estados PL y CT están fuertemente acoplados. Además, los estados PL pueden interactuar entre ellos a través del acoplamiento PL-CT. Finalmente, los acoplamientos constantes CT-CT son notables, estando reforzados por acoplamientos lineales de modos no totalmente simétricos para CT0-CT1.

Las dinámicas de población de los estados diabáticos de $[\text{Ag}_{20}\text{VPy}]$ (Figuras V.A.31-V.A.33) son similares para la fotoexcitación a cualquier estado PL: la máxima transferencia de población a estados CT se halla a $\vec{E}=10^{-4}$ u.a., mientras que es despreciable para valores de \vec{E} más positivos y decae lentamente conforme \vec{E} decrece. Sin embargo, la transferencia de población más efectiva a cualquier estado CT se da entre PL₁ y CT0₂, el cual llega a valores del 80-90 %, mientras que para los otros estados PL no supera el 15 %.

En el caso de $[\text{Ag}_{20}\text{SPy}]$, la mayor mezcla de estados permite la población de estados CT en un rango amplio de \vec{E} , tal y como se muestra en las Figuras V.A.34-V.A.36. El análisis no es sencillo, ya que la población puede migrar a otros estados PL o a varios estados CT, los cuales pueden poblarse secuencialmente. Así, en la Figura V.A.25, la mayoría de la población se transfiere a CT0₂ a \vec{E} más altos, pero conforme \vec{E} se vuelve más negativo, los estados CT0₃ y CT1₂ ganan población. Similarmente, la fotoexcitación a PL₃ a valores negativos de \vec{E} da lugar a la sintonización del estado CT1₁ antes de desintonizar CT0₁.

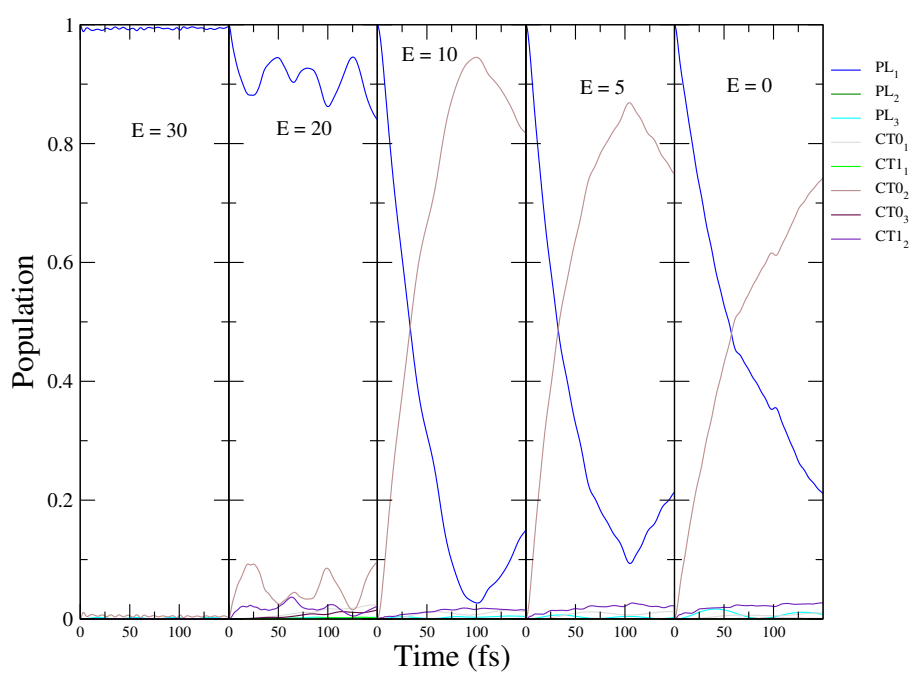


Figura V.A.31: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[\text{Ag}_{20}\text{VPy}] + \vec{E}$ fotoexcitando al estado PL_1 . E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

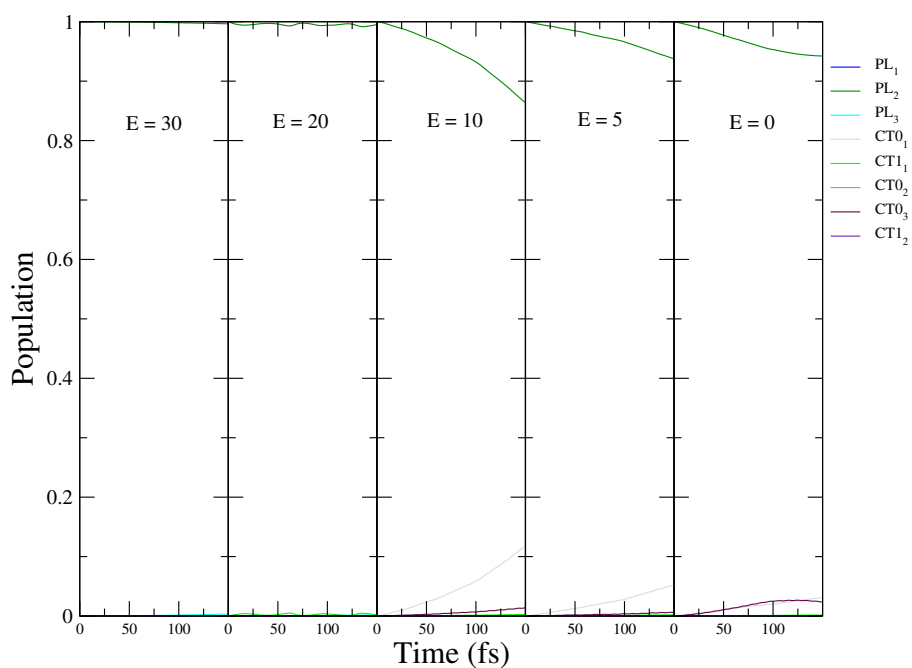


Figura V.A.32: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[Ag_{20}VPy] + \vec{E}$ fotoexcitando al estado PL_2 . E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

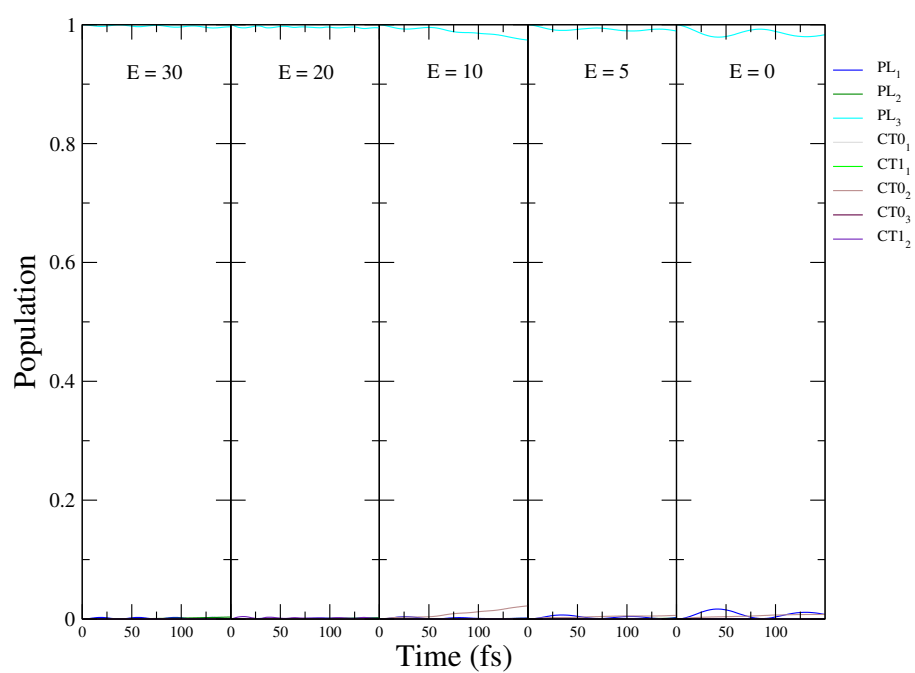


Figura V.A.33: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[Ag_{20}VPy] + \vec{E}$ fotoexcitando al estado PL_3 . E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

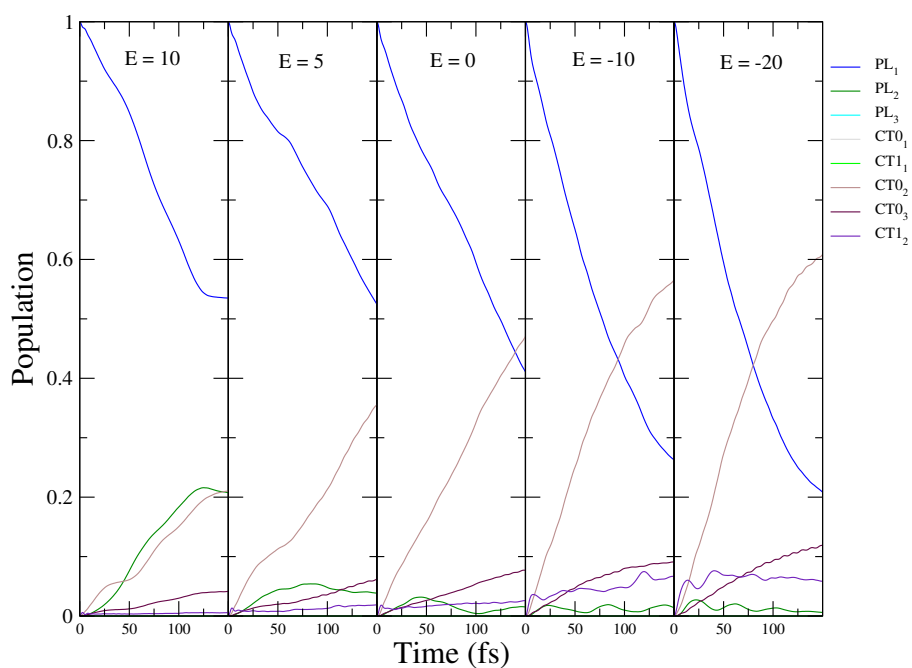


Figura V.A.34: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[Ag_{20}SPy] + \vec{E}$ fotoexcitando al estado PL_1 . E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

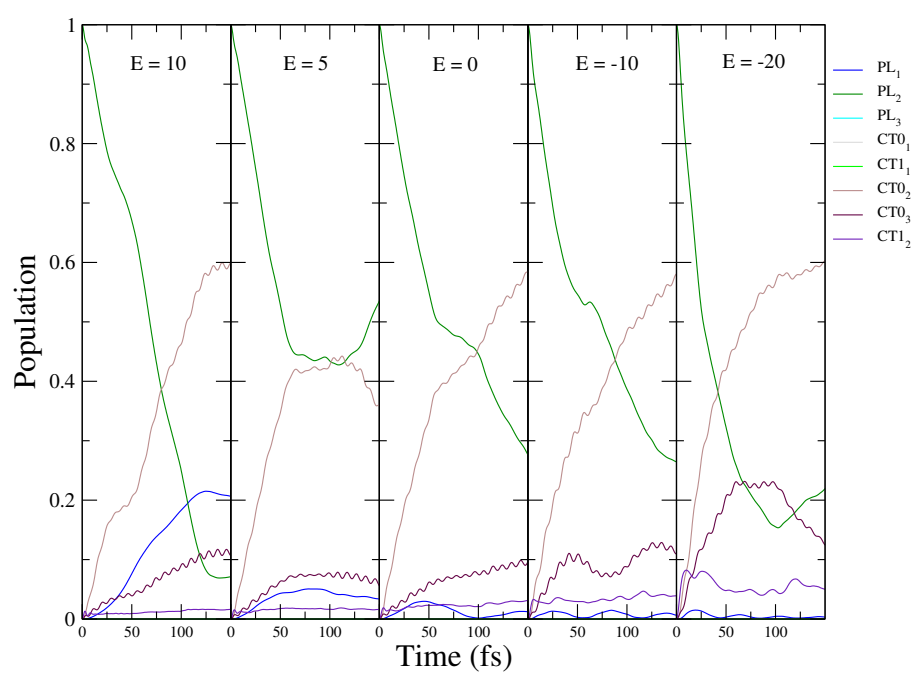


Figura V.A.35: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[Ag_{20}SPy] + \vec{E}$ fotoexcitando al estado PL_2 . E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

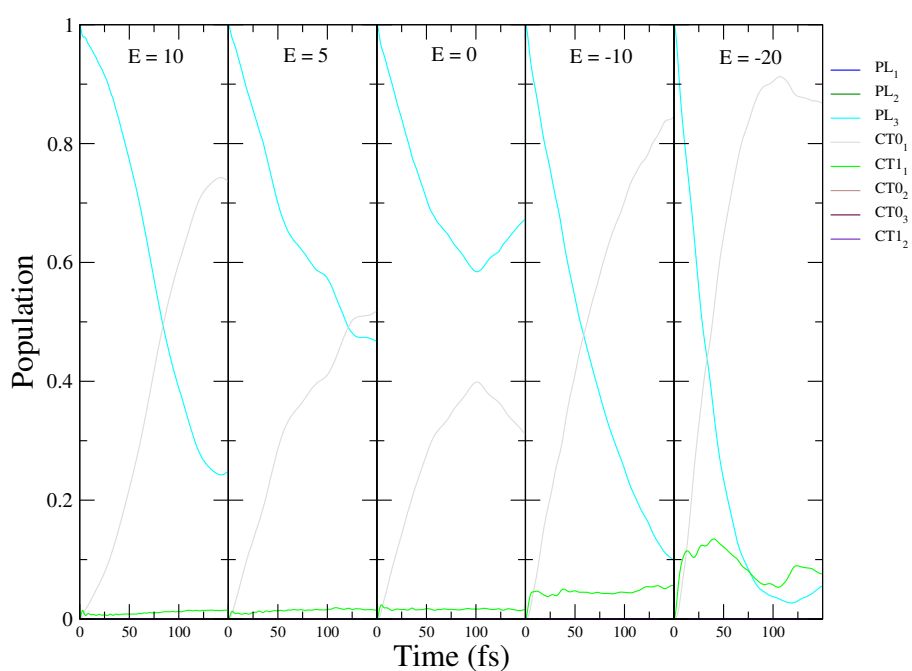


Figura V.A.36: Dinámicas de población de estados diabáticos para los sistemas $[Ag_{20}SPy] + \vec{E}$ fotoexcitando al estado PL_3 . E expresado en 10^{-4} u.a. Tiempo indicado como Time, y Población como Population.

V.A.9. Espectros y perfiles de excitación adicionales

Perfiles de excitación adicionales

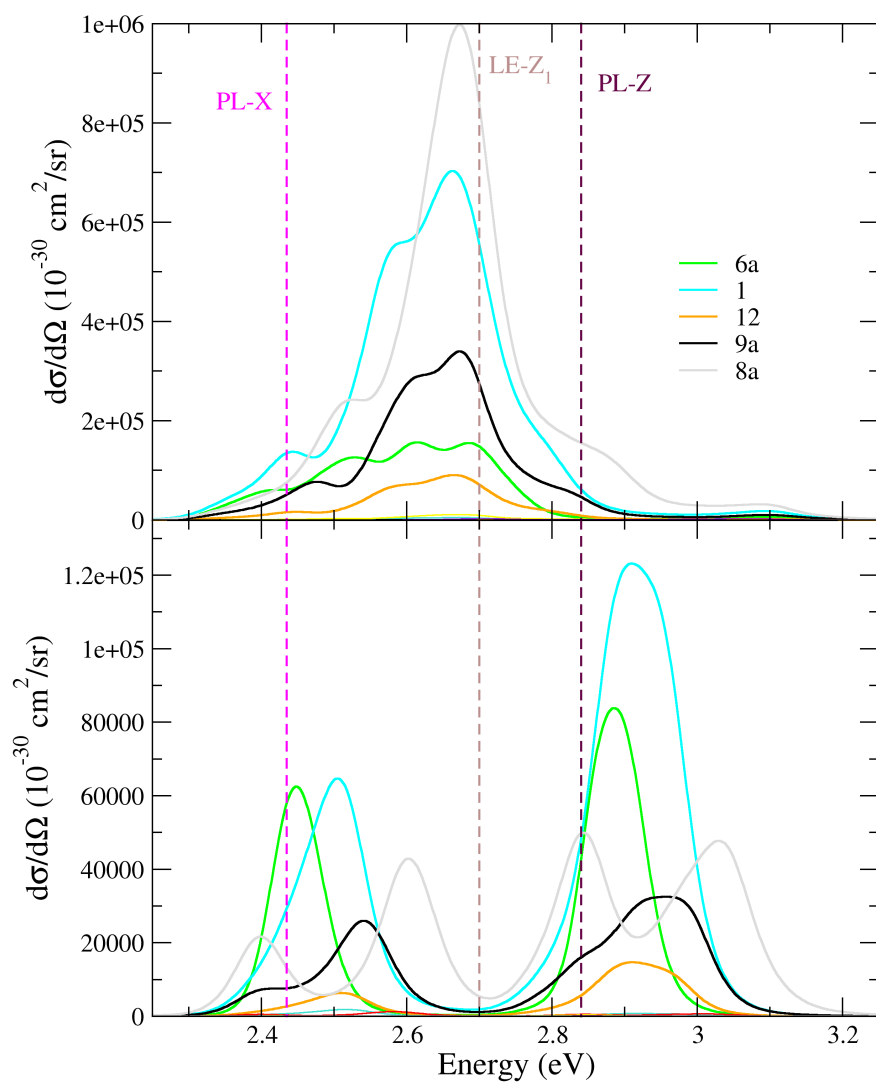


Figura V.A.37: Perfil de excitación para el sistema $[Ag_6PPy]-45$ incluyendo todos los parámetros LVC (arriba) y anulando los acoplamientos con los estados $LE-Z_1$ y $LE-Z_2$ (abajo). Energía indicada como Energy.

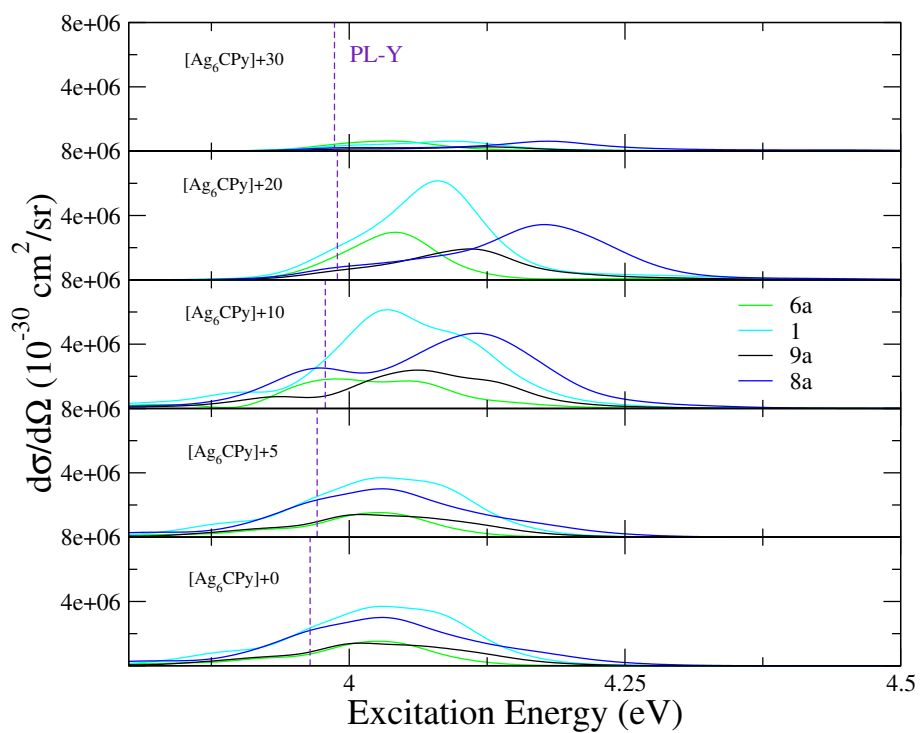


Figura V.A.38: Perfiles de excitación para los sistemas $[Ag_6CPy] + \vec{E}$ para los modos normales de Piridina más relevantes en SERS. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

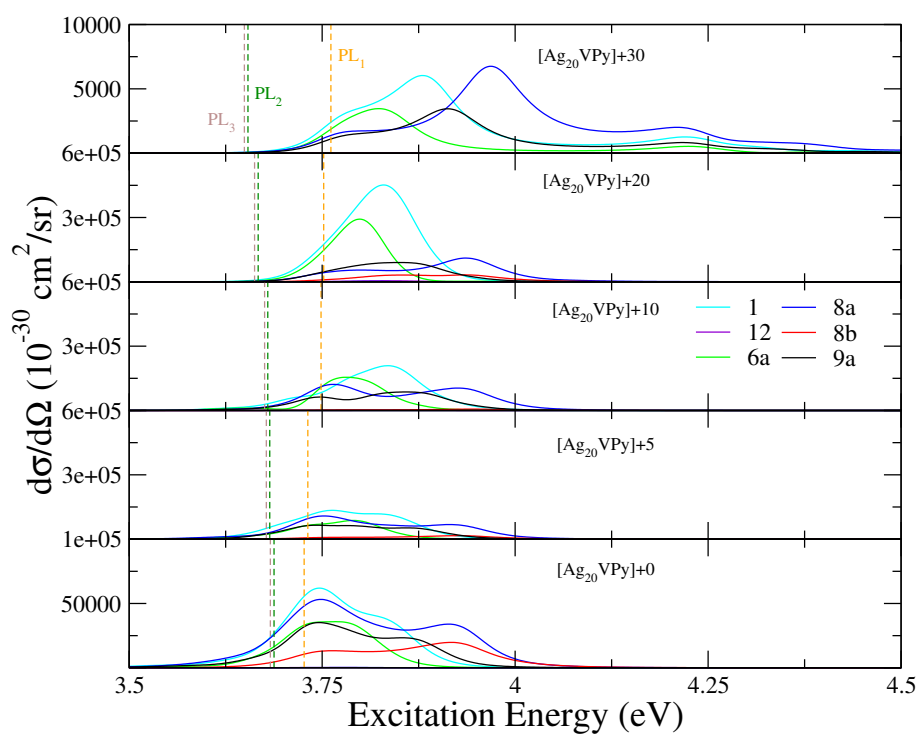


Figura V.A.39: Perfiles de excitación para los sistemas $[Ag_{20}VPy]+E$ para los modos normales de Piridina más relevantes en SERS. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

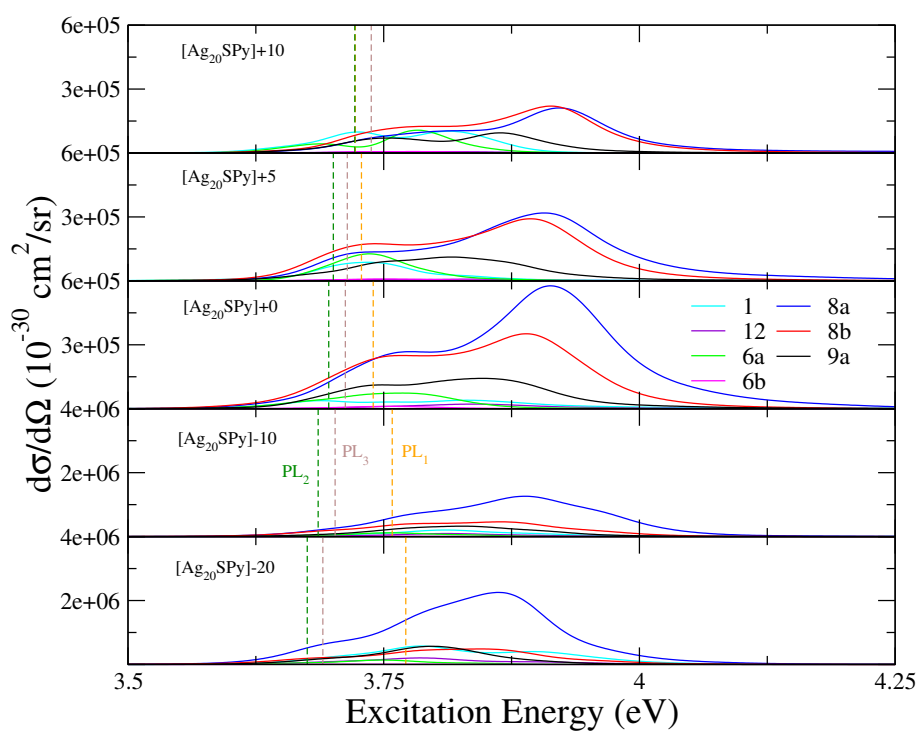


Figura V.A.40: Perfiles de excitación para los sistemas $[Ag_{20}SPy] + \vec{E}$ para los modos normales de Piridina más relevantes en SERS. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

Componentes de la polarizabilidad de transición

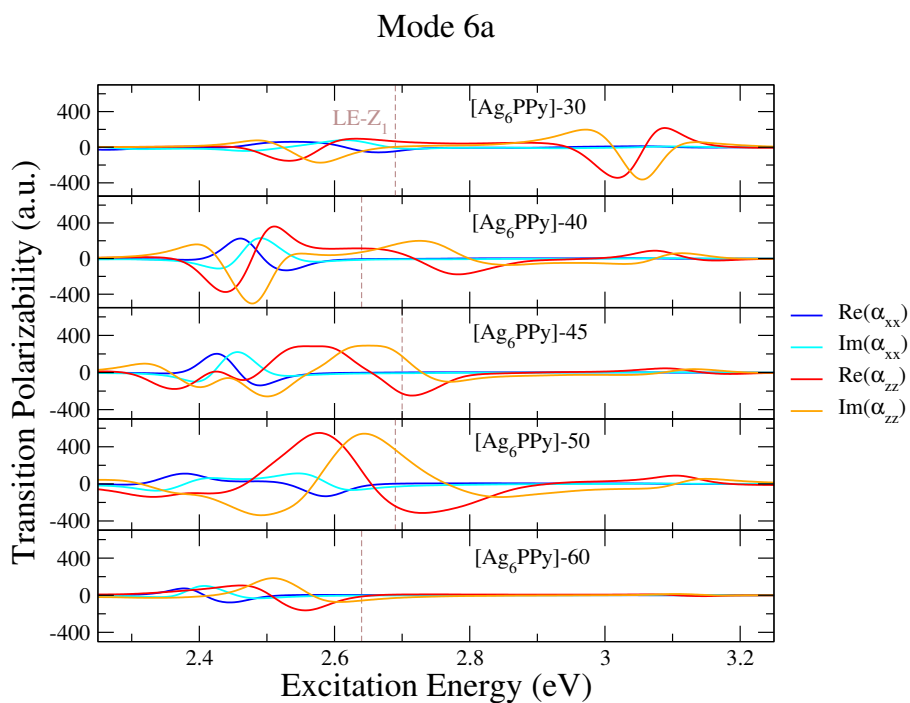


Figura V.A.41: Componentes del tensor de la polarizabilidad (Transition Polarizability) del modo 6a para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

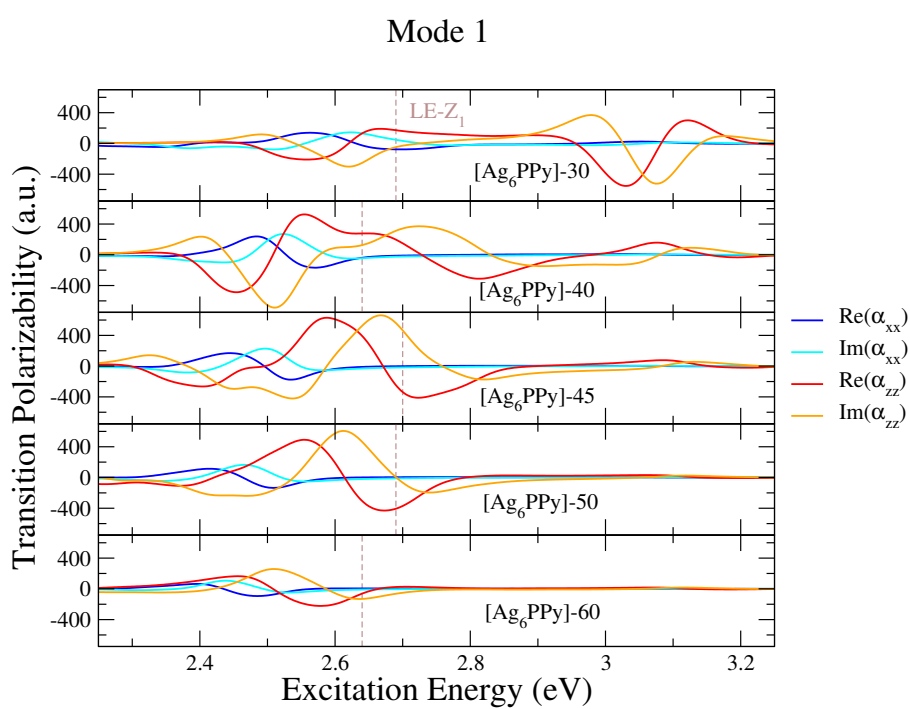


Figura V.A.42: Componentes del tensor de la polarizabilidad (Transition Polarizability) del modo 1 para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

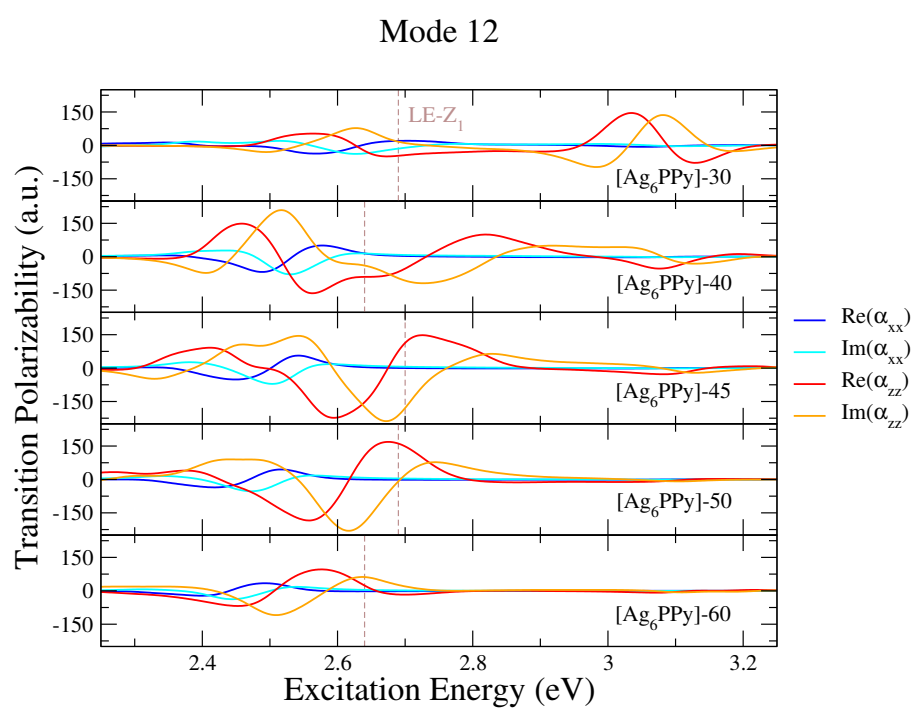


Figura V.A.43: Componentes del tensor de la polarizabilidad (Transition Polarizability) del modo 12 para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

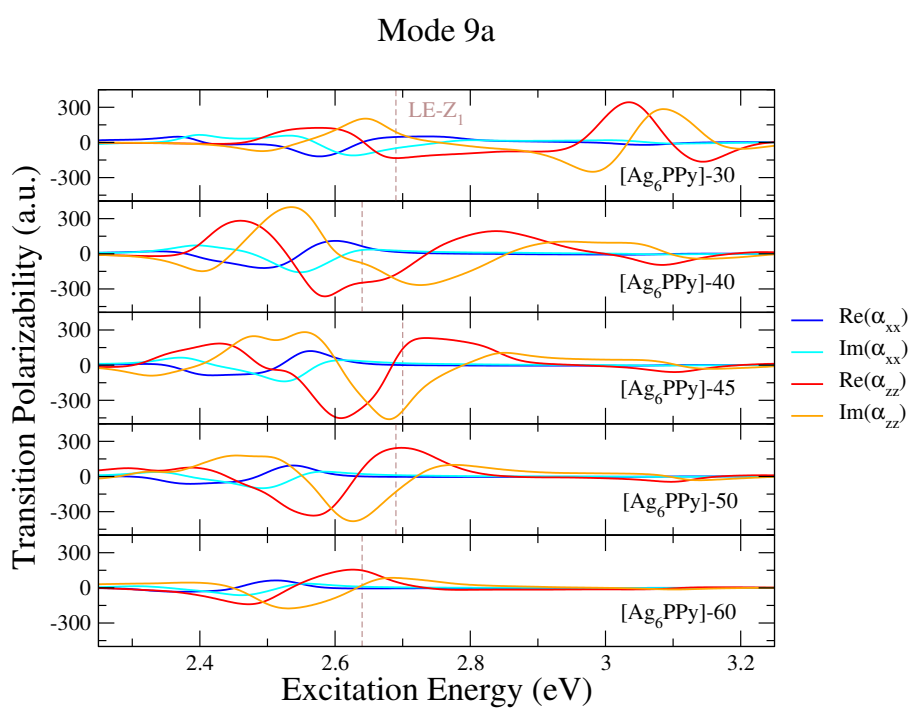


Figura V.A.44: Componentes del tensor de la polarizabilidad (Transition Polarizability) del modo 9a para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

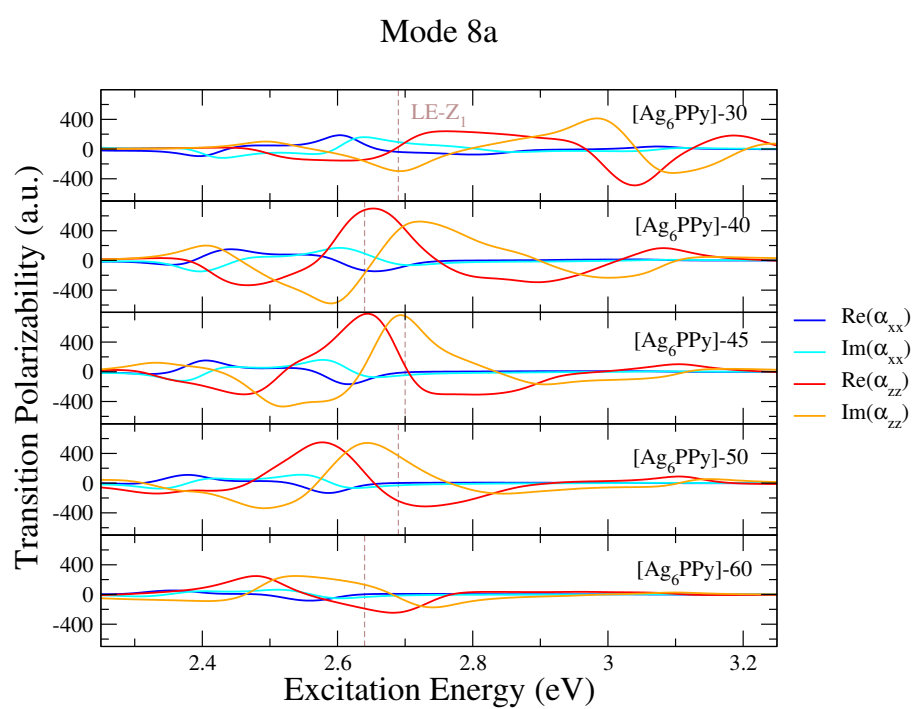


Figura V.A.45: Componentes del tensor de la polarizabilidad (Transition Polarizability) del modo 8a para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

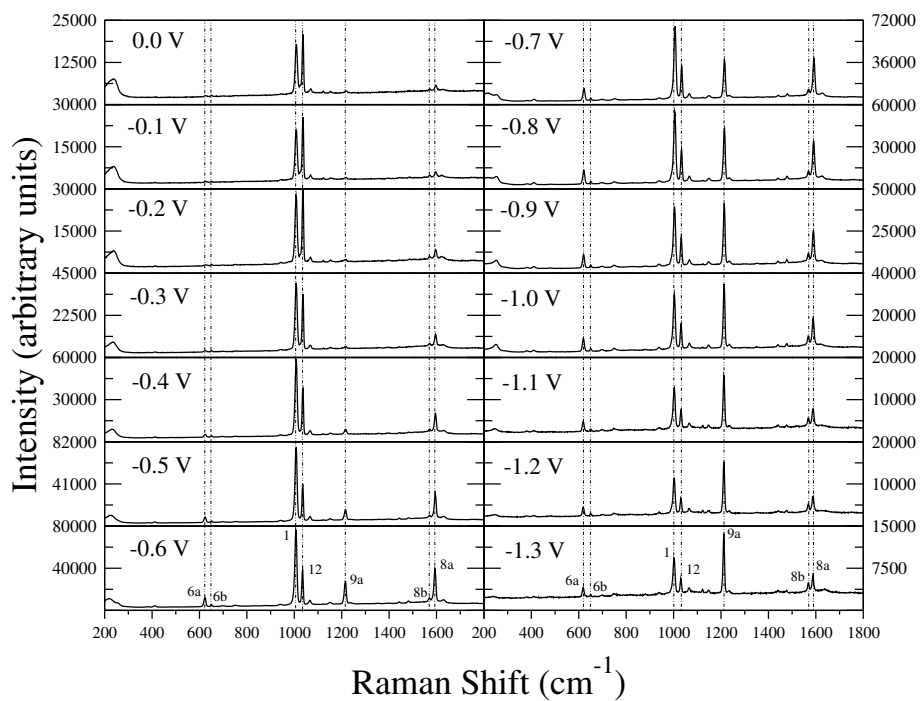


Figura V.A.46: Espectros EC-SERS experimentales de Piridina en agua sobre electrodo de plata rugoso con línea de excitación de 514.5 nm. Intensidad en unidades arbitrarias indicada como Intensity, y Desplazamiento Raman como Raman Shift. Datos tomados de Ref. [26].

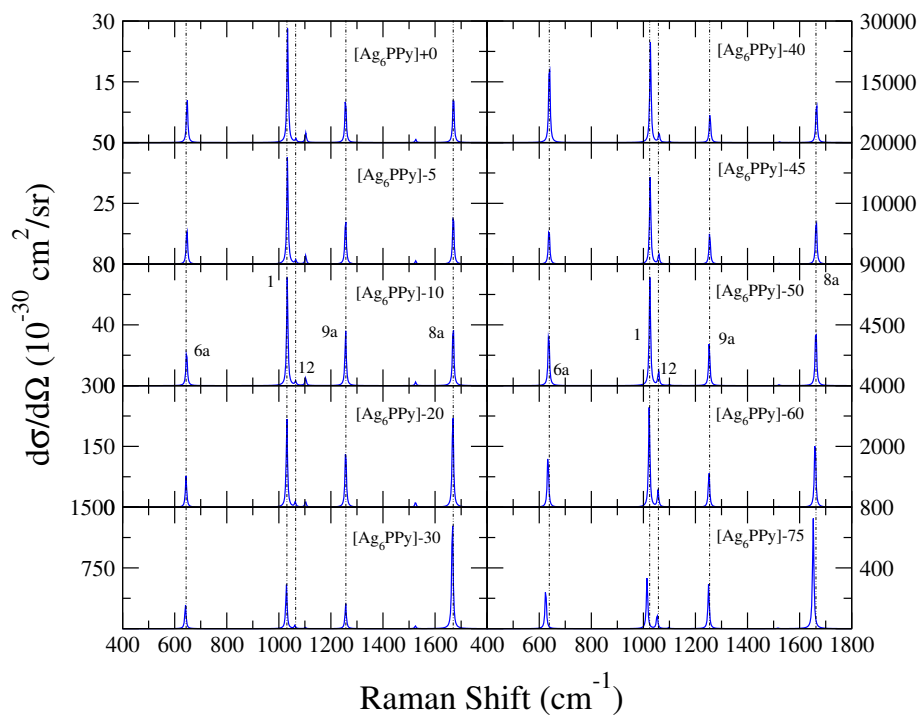
Espectros para $[\text{Ag}_6\text{P,CPy}] + \vec{E}$ 

Figura V.A.47: Espectros de Resonancia Rmana para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$. El valor para $\hbar\omega_I$ fue tomado idéntico a la energía de excitación del estado PL-X para cada sistema. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

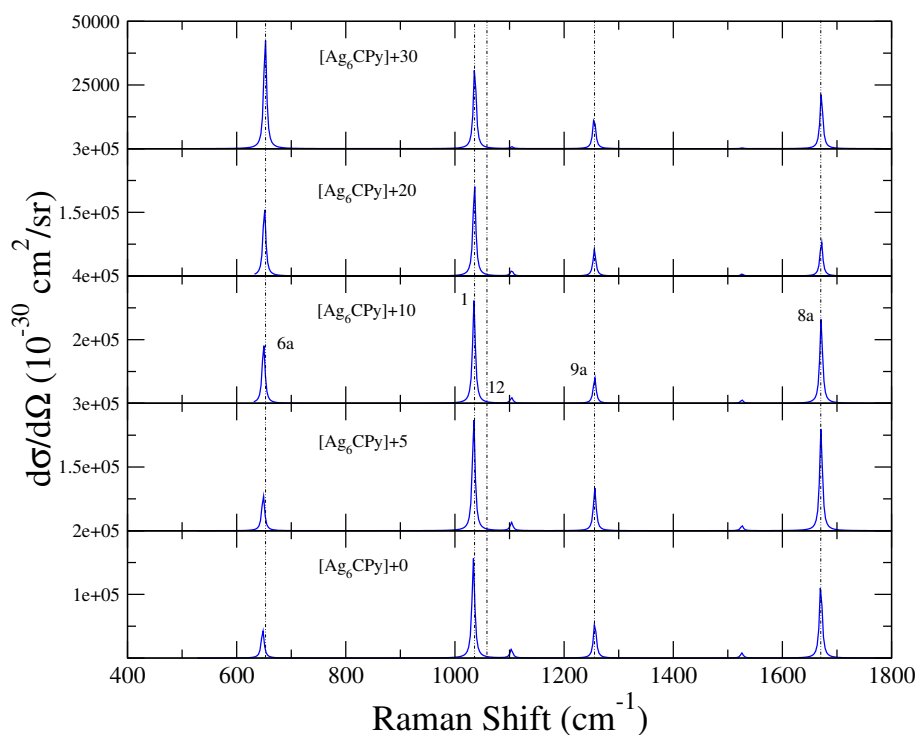


Figura V.A.48: Espectros de Resonancia Rmana para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{CPy}] + E$. El valor para $\hbar\omega_I$ fue tomado idéntico a la energía de excitación del estado PL-Y para cada sistema. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

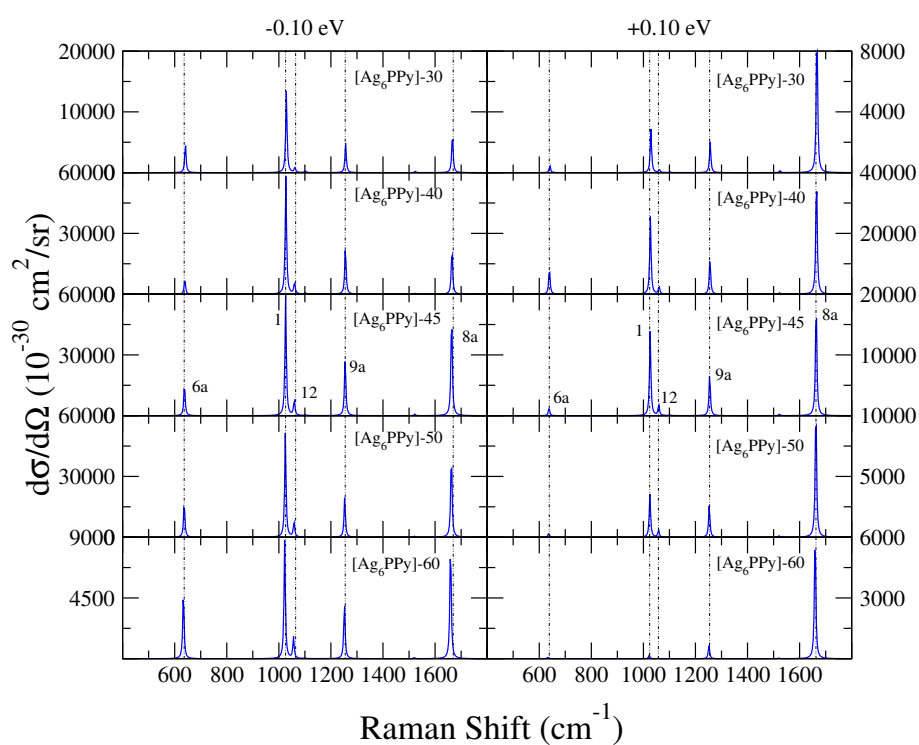


Figura V.A.49: Comparación de espectros de Resonancia Raman con energía de excitación fijada a $E(\text{LE-Z}_1) \pm 0.10 \text{ eV}$ para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

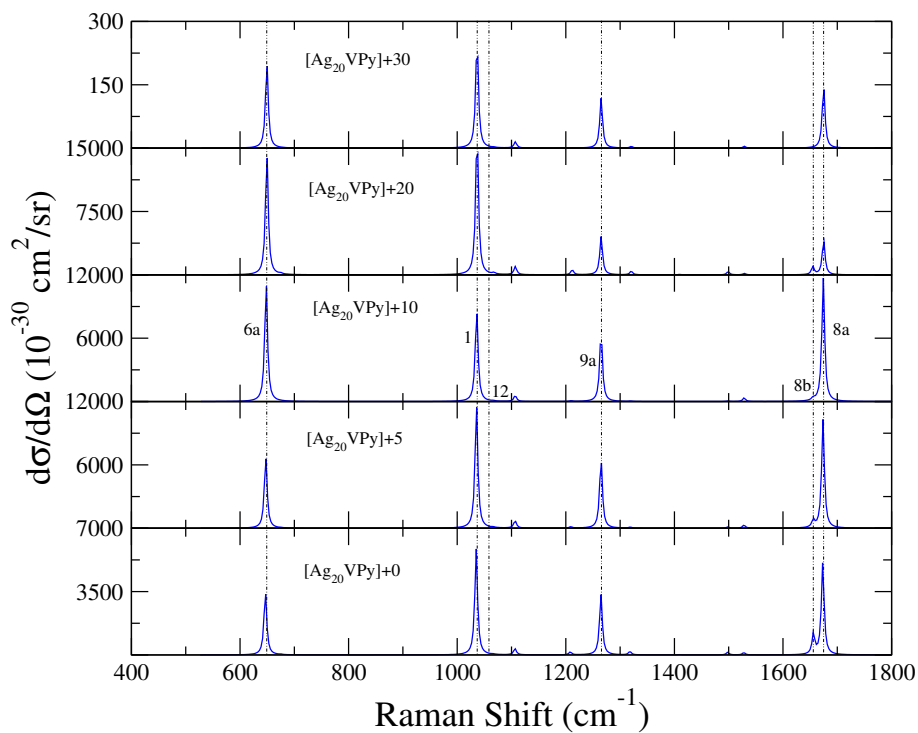
Espectros para $[\text{Ag}_{20}\text{V,SPy}] + \vec{E}$ 

Figura V.A.50: Espectros de Resonancia Rmana para los sistemas $[\text{Ag}_{20}\text{V,SPy}] + \vec{E}$. El valor para $\hbar\omega_I$ fue tomado idéntico a la energía de excitación del estado PL_1 para cada sistema. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

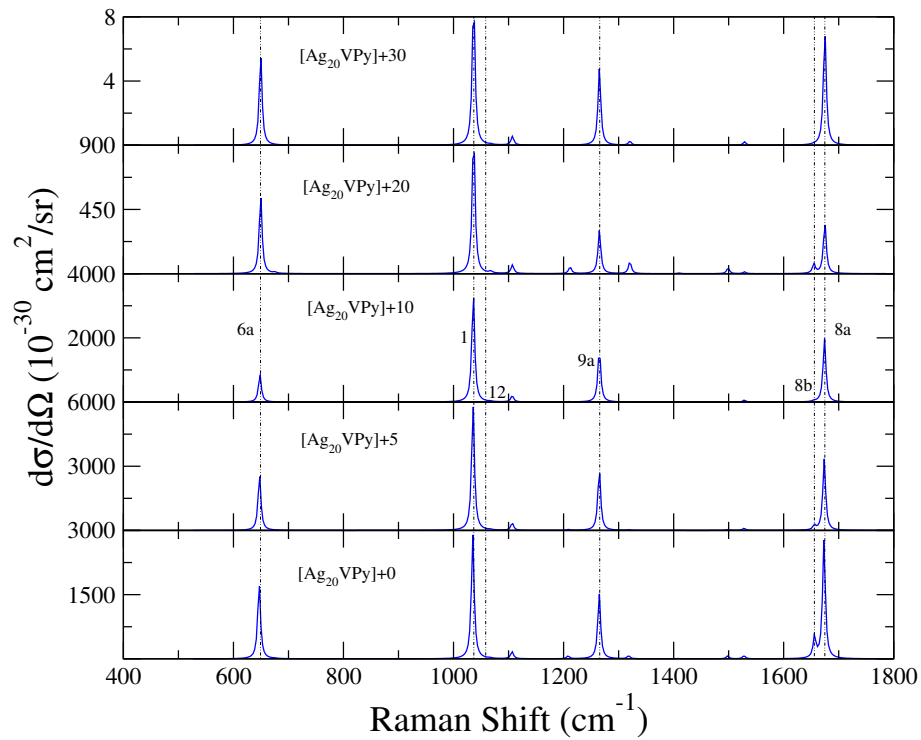


Figura V.A.51: Espectros de Resonancia Rmana para los sistemas $[\text{Ag}_{20}\text{VPy}] + \vec{E}$. El valor para $\hbar\omega_I$ fue tomado idéntico a la energía de excitación del estado PL_2 para cada sistema. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

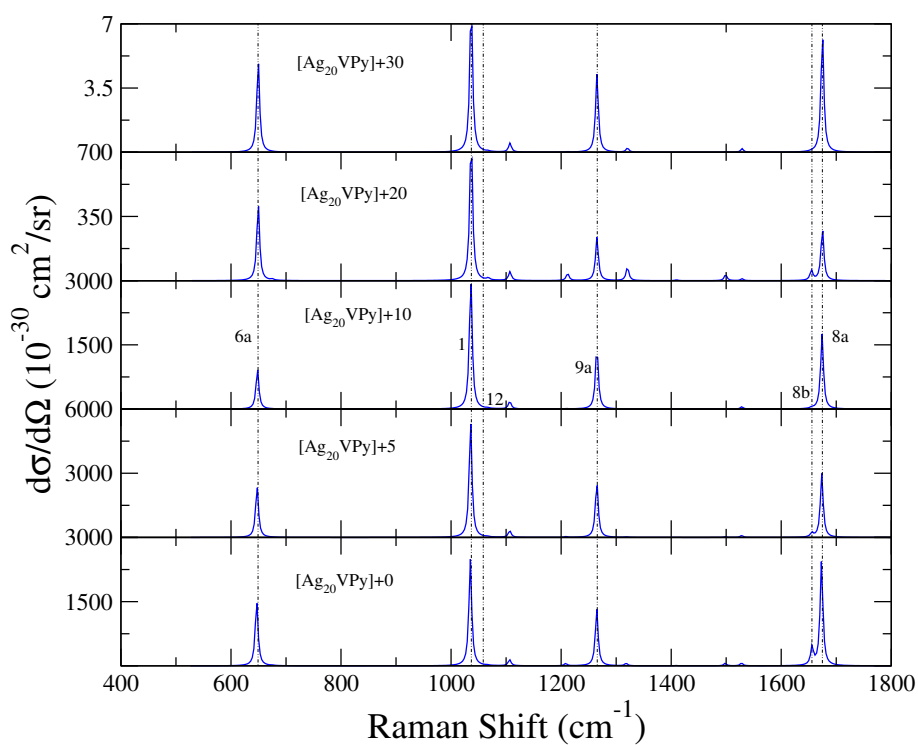


Figura V.A.52: Espectros de Resonancia Rmana para los sistemas $[\text{Ag}_{20}\text{VPy}] + E$. El valor para $\hbar\omega_I$ fue tomado idéntico a la energía de excitación del estado PL_3 para cada sistema. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

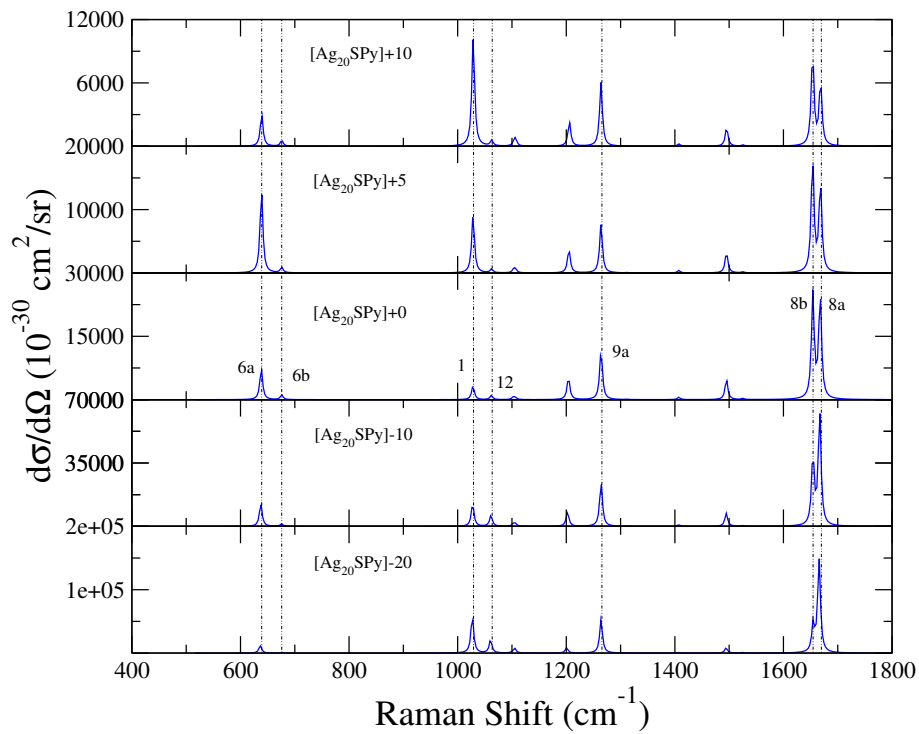


Figura V.A.53: Espectros de Resonancia Rmana para los sistemas $[Ag_{20}SPy] + \vec{E}$. El valor para $\hbar\omega_I$ fue tomado idéntico a la energía de excitación del estado PL_1 para cada sistema. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

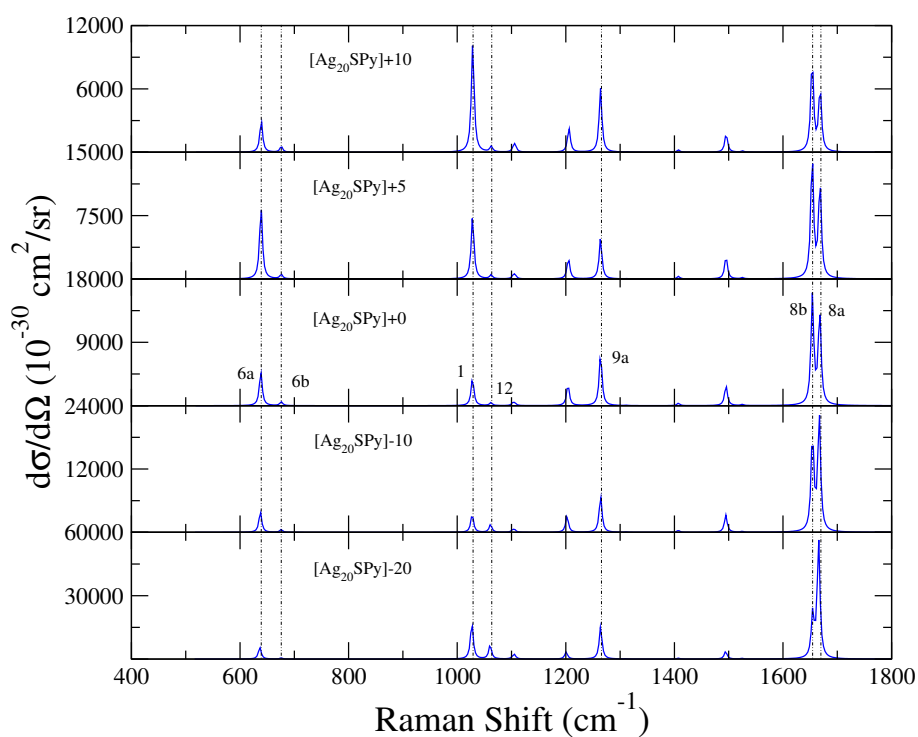


Figura V.A.54: Espectros de Resonancia Rmana para los sistemas $[\text{Ag}_{20}\text{SPy}] + \vec{E}$. El valor para $\hbar\omega_I$ fue tomado idéntico a la energía de excitación del estado PL_2 para cada sistema. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

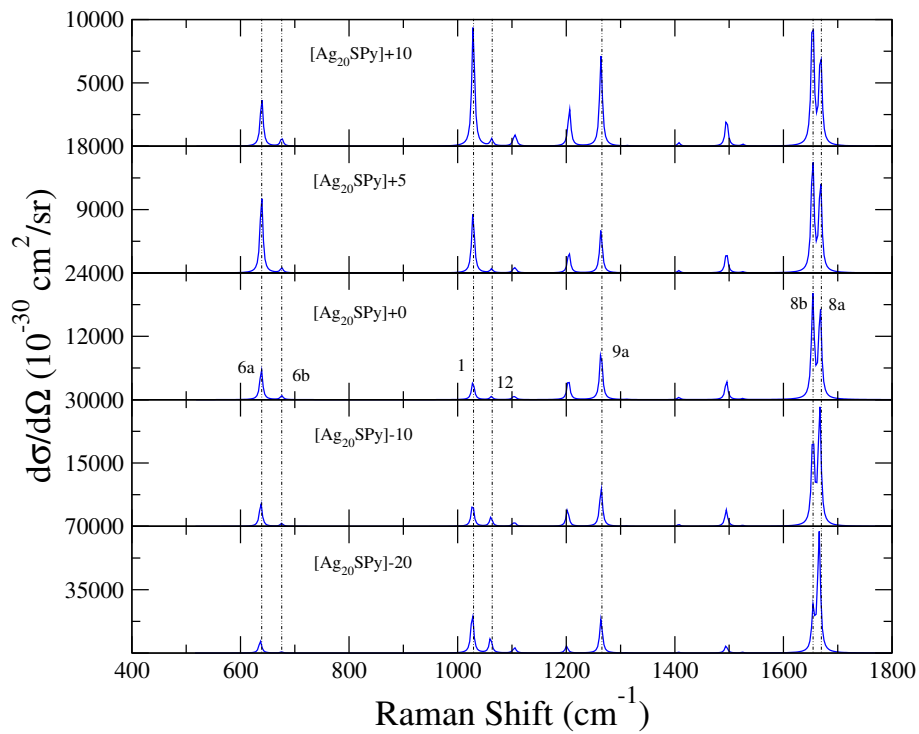


Figura V.A.55: Espectros de Resonancia Rmana para los sistemas $[Ag_{20}SPy] + \vec{E}$. El valor para $\hbar\omega_I$ fue tomado idéntico a la energía de excitación del estado PL_3 para cada sistema. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de $3 cm^{-1}$.

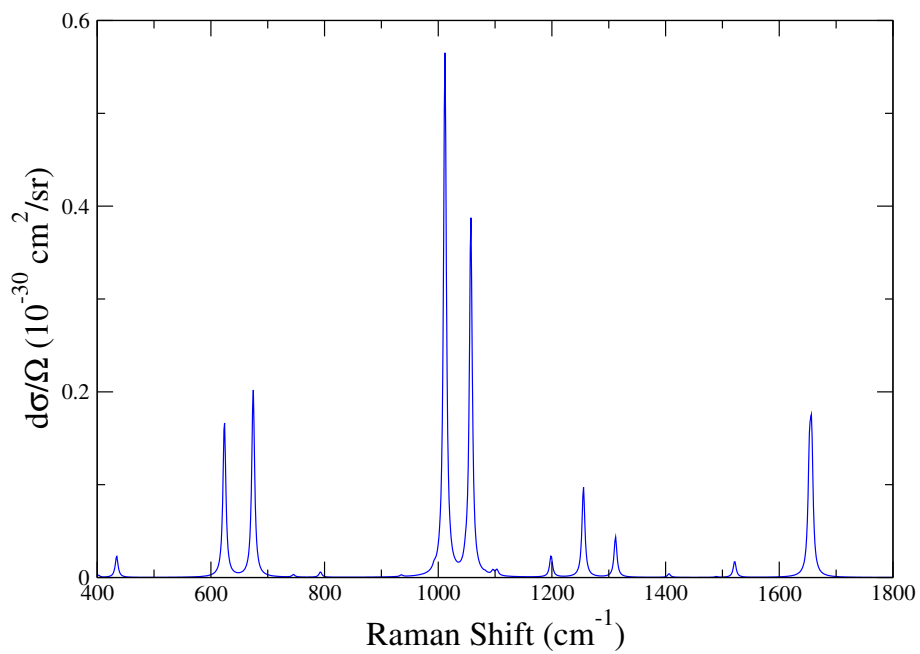


Figura V.A.56: Espectro Raman Normal de Piridina, nivel de teoría LanL2DZ/CAM-B3LYP. Energía de excitación de 514.5 nm. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm⁻¹.

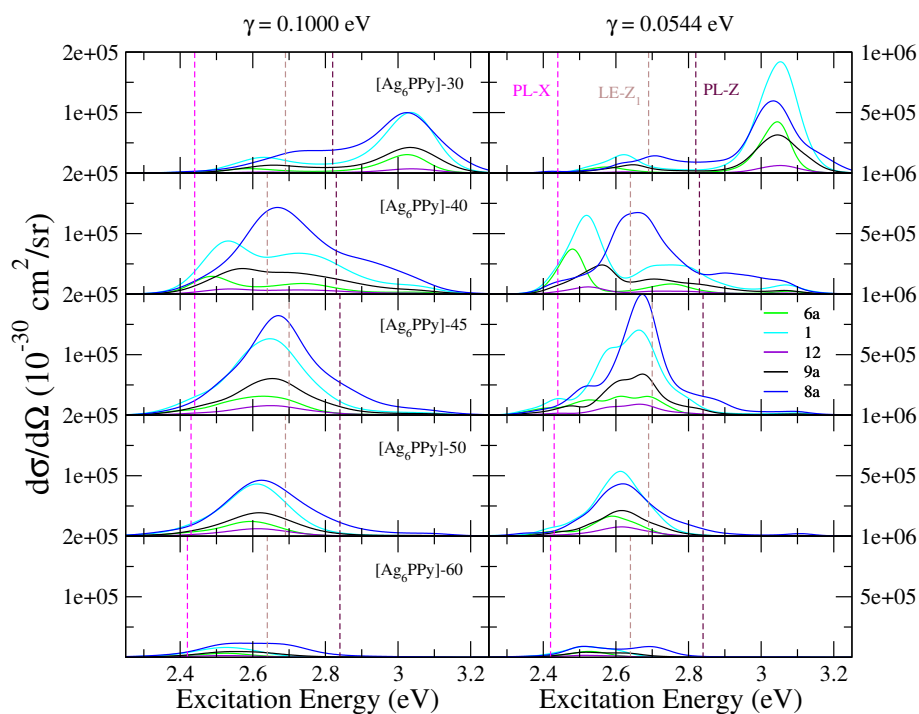
Resultados con $\gamma = 0.1$ eV

Figura V.A.57: Comparación de los perfiles de excitación de los modos de Piridina más relevantes en EC-SERS con $\gamma = 0.1$ eV y $\gamma = 0.0544$ eV para los sistemas $[\text{Ag}_6\text{PPy}] + \vec{E}$. E expresado en 10^{-4} u.a. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

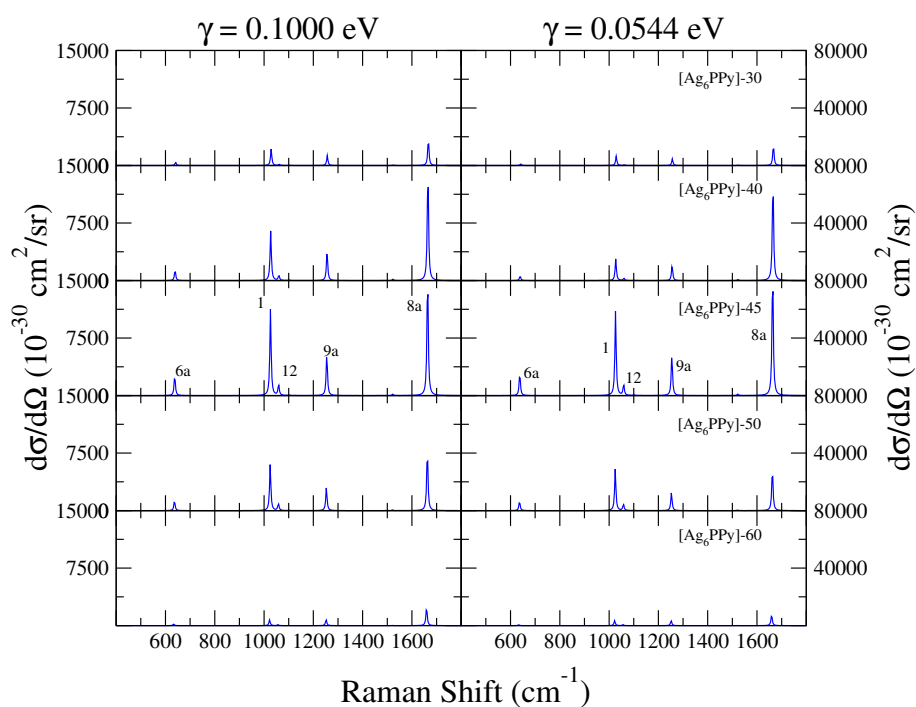


Figura V.A.58: Comparación de espectros de Resonancia Raman a la energía del estado $LE-Z_1$ con $\gamma = 0.1$ eV y $\gamma = 0.0544$ eV para los sistemas $[Ag_6PPy]+E$. E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} .

Comparación con métodos adiabáticos

Tabla V.A.8: Definición del estado adiabático A-CT0-Z como combinación de los estados diabáticos CT0-Z, PL-Z, LE-Z₁ y LE-Z₂ para los sistemas [Ag₆PPy], Energía (en eV) y componente *z* del momento dipolar de transición eléctrico adiabático con respecto al estado fundamental (*g*), μ_z^{gk} , en unidades atómicas; las componentes μ_x^{gk} y μ_y^{gk} son nulas en todos los casos. *E* expresado en 10⁻⁴ u.a.

Sistema	Energía	Contribución				μ_z^{gk}
		CT0-Z	PL-Z	LE-Z ₁	LE-Z ₂	
[Ag ₆ PPy]-30	3.22	0.88	0.01	0.08	0.03	-0.43
[Ag ₆ PPy]-40	2.85	0.85	0.10	0.05	0	1.93
[Ag ₆ PPy]-45	2.70	0.50	0.23	0	0.27	2.20
[Ag ₆ PPy]-50	2.35	0.61	0.13	0.23	0.03	-2.90
[Ag ₆ PPy]-60	2.05	0.91	0.02	0.06	0.01	-1.47

Tabla V.A.9: Definición del estado adiabático A-PL-Z como combinación de los estados diabáticos CT0-Z, PL-Z, LE-Z₁ y LE-Z₂ para los sistemas [Ag₆PPy], Energía (en eV) y componente *z* del momento dipolar de transición eléctrico adiabático con respecto al estado fundamental (*g*), μ_z^{gk} , en unidades atómicas; las componentes μ_x^{gk} y μ_y^{gk} son nulas en todos los casos. *E* expresado en 10⁻⁴ u.a.

Sistema	Energía	Contribución				μ_z^{gk}
		CT0-Z	PL-Z	LE-Z ₁	LE-Z ₂	
[Ag ₆ PPy]-30	3.05	0.08	0.55	0.16	0.21	3.81
[Ag ₆ PPy]-40	3.08	0.03	0.52	0.19	0.25	3.75
[Ag ₆ PPy]-45	3.11	0.01	0.51	0.22	0.26	3.56
[Ag ₆ PPy]-50	3.11	0	0.52	0.19	0.28	3.67
[Ag ₆ PPy]-60	3.10	0	0.54	0.14	0.32	3.89

Tabla V.A.10: Definición del estado adiabático A-LE- Z_1 como combinación de los estados diabáticos CT0-Z, PL-Z, LE- Z_1 y LE- Z_2 para los sistemas [Ag₆PPy], Energía (en eV) y componente z del momento dipolar de transición eléctrico adiabático con respecto al estado fundamental (g), μ_z^{gk} , en unidades atómicas; las componentes μ_x^{gk} y μ_y^{gk} son nulas en todos los casos. E expresado en 10^{-4} u.a.

Sistema	Energía	Contribución				μ_z^{gk}
		CT0-Z	PL-Z	LE- Z_1	LE- Z_2	
[Ag ₆ PPy]-30	2.50	0.04	0.40	0.47	0.10	3.82
[Ag ₆ PPy]-40	2.43	0.11	0.30	0.52	0.08	4.03
[Ag ₆ PPy]-45	2.44	0.29	0.26	0.38	0.06	3.88
[Ag ₆ PPy]-50	2.60	0.38	0.30	0.25	0.07	3.57
[Ag ₆ PPy]-60	2.50	0.08	0.34	0.50	0.08	4.17

Tabla V.A.11: Definición del estado adiabático A-LE- Z_2 como combinación de los estados diabáticos CT0-Z, PL-Z, LE- Z_1 y LE- Z_2 para los sistemas [Ag₆PPy], Energía (en eV) y componente z del momento dipolar de transición eléctrico adiabático con respecto al estado fundamental (g), μ_z^{gk} , en unidades atómicas; las componentes μ_x^{gk} y μ_y^{gk} son nulas en todos los casos. E expresado en 10^{-4} u.a.

Sistema	Energía	Contribución				μ_z^{gk}
		CT0-Z	PL-Z	LE- Z_1	LE- Z_2	
[Ag ₆ PPy]-30	2.67	0	0.04	0.29	0.67	0.26
[Ag ₆ PPy]-40	2.70	0.01	0.08	0.24	0.67	-0.29
[Ag ₆ PPy]-45	2.73	0.20	0	0.40	0.40	1.38
[Ag ₆ PPy]-50	2.74	0	0.05	0.32	0.62	0.13
[Ag ₆ PPy]-60	2.77	0	0.10	0.31	0.60	-0.38

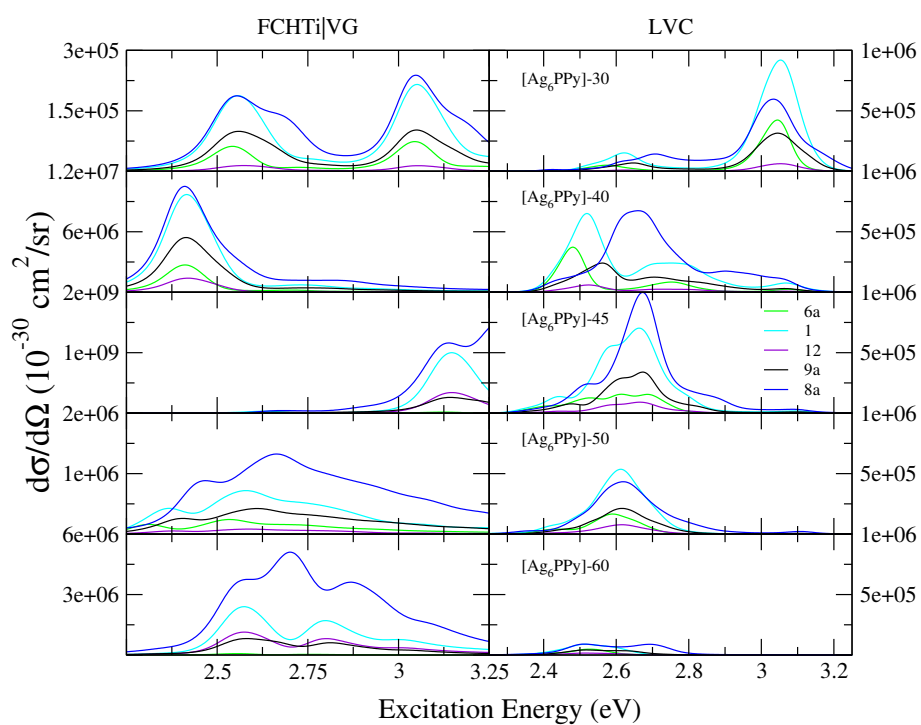


Figura V.A.59: Comparación de perfiles de excitación FCHTi|VG y LVC para el sistema [Ag₆PPy]. Se han incluido 3 estado adiabáticos CT para FCHTi|VG. E expresado en 10^{-4} u.a. Energía de excitación indicada como Excitation Energy.

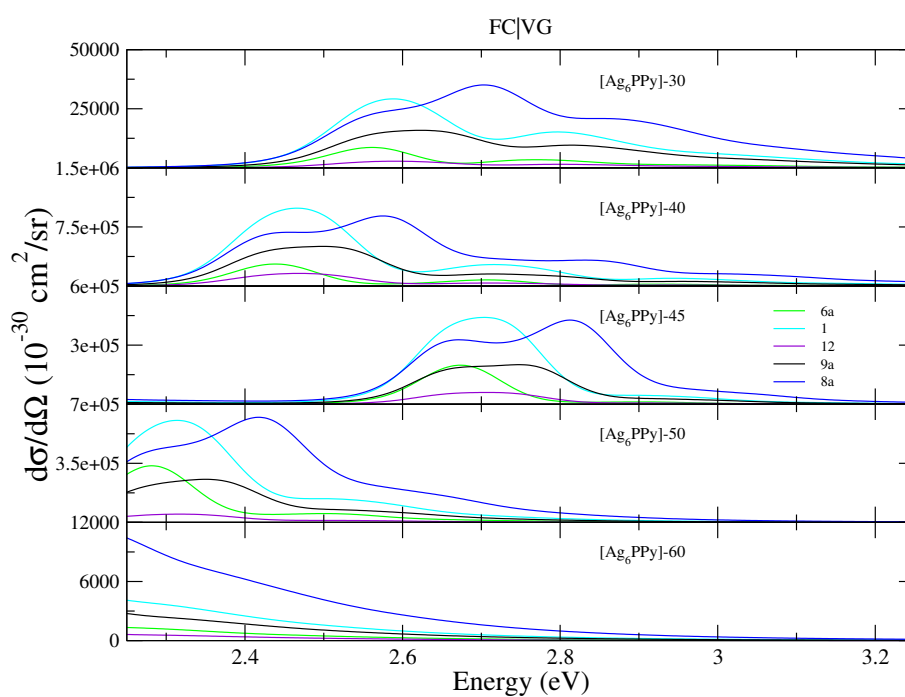


Figura V.A.60: Perfiles de excitación FC|VG para el sistema [Ag₆PPy]. Se han incluido 3 estado adiabáticos CT para FC|VG. E expresado en 10^{-4} u.a. Energía indicada como Energy.

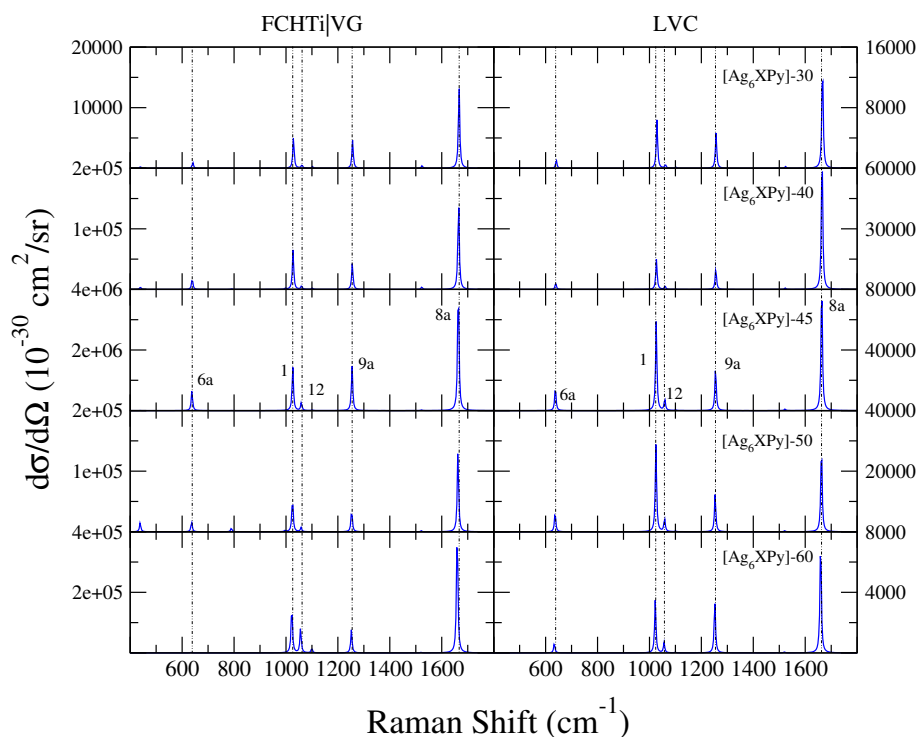


Figura V.A.61: Comparación de espectros FCHTi|VG y LVC para el sistema $[\text{Ag}_6\text{PPy}]$. Se han incluido 3 estado adiabáticos CT para FCHTi|VG. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} . E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift.

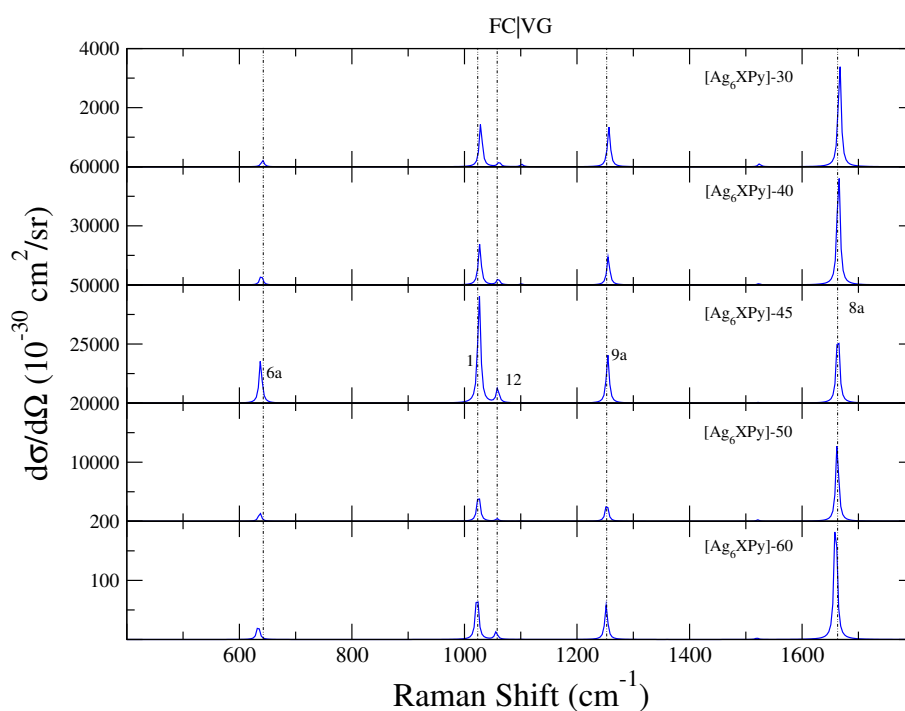


Figura V.A.62: Espectros FC|VG para el sistema $[\text{Ag}_6\text{PPy}]$. Se han incluido 3 estado adiabáticos CT para FC|VG. Todas las transiciones se han convolucionado con una función Lorentziana con HWHM de 3 cm^{-1} . E expresado en 10^{-4} u.a. Desplazamiento Raman indicado como Raman Shift.

Bibliografía

- (1) Köppel, H.; Domcke, W. y Cederbaum, L. S., *Multimode Molecular Dynamics Beyond the Born-Oppenheimer Approximation*; John Wiley & Sons, Ltd: 1984, págs. 59-246.
- (2) Mohammadpour, M.; Khodabandeh, M. H.; Visscher, L. y Jamshidi, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 7833-7843.
- (3) Zhao, L.; Jensen, L. y Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2911-2919.
- (4) Jensen, L.; Zhao, L. L. y Schatz, G. C. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4756-4764.
- (5) Aranda, D.; García-González, F.; Avila Ferrer, F. J.; López-Tocón, I.; Soto, J. y Otero, J. C. *J. Chem. Theory Comput.* **2022**, *18*, 6802-6815.
- (6) Yanai, T.; Tew, D. P. y Handy, N. C. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *393*, 51-57.
- (7) Hay, P. J. y Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- (8) Wadt, W. R. y Hay, P. J. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- (9) Hay, P. J. y Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- (10) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H. J. R. A. et al. Gaussian 16, revision C. 2016.
- (11) Tomasi, J.; Mennucci, B. y Cammi, R. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 2999-3094.
- (12) Green, J. A.; Yaghoubi Jouybari, M.; Asha, H.; Santoro, F. e Improta, R. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 4660-4674.
- (13) Meyer, H.-D.; Manthe, U. y Cederbaum, L. S. *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *165*, 73-78.
- (14) Manthe, U. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*.
- (15) Wang, H.; Liu, X. y Liu, J. *Chin. J. Chem. Phys.* **2018**, *31*, 446-456.
- (16) Wang, H. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 7951-7965.
- (17) Worth, G. *Comput. Phys. Commun.* **2020**, *248*, 107040.
- (18) Avila Ferrer, F. J.; Barone, V.; Cappelli, C. y Santoro, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3597-3611.
- (19) Ferrer, F. J. A. y Santoro, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 13549-13563.
- (20) Cerezo, J. y Santoro, F. *J. Comput. Chem.* **2022**, *44*, 626-643.



- (21) Lami, A. y Santoro, F. *Computational Strategies for Spectroscopy, from Small Molecules to Nano Systems* **2012**, 475-516.
- (22) Santoro, F.; Cappelli, C. y Barone, V. *J. Chem. Theory Comput.* **2011**, *7*, 1824-1839.
- (23) Park, W.-H. y Kim, Z. H. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4040-4048.
- (24) Lombardi, J. R. y Birke, R. L. *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 734-742.
- (25) Lombardi, J. R. y Birke, R. L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 144704.
- (26) Aranda, D.; Valdivia, S.; Soto, J.; López-Tocón, I.; Avila, F. J. y Otero, J. C. *Front. Chem.* **2019**, *7*, 423.
- (27) Arenas, J. F.; López Tocón, I.; Otero, J. C. y Marcos, J. I. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9254-9261.
- (28) Aranda, D.; Valdivia, S.; Avila, F. J.; Soto, J.; Otero, J. C. y López-Tocón, I. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 29430-29439.
- (29) Centeno, S. P.; López-Tocón, I.; Arenas, J. F.; Soto, J. y Otero, J. C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14916-14922.
- (30) Ashtari-Jafari, S.; Khodabandeh, M. H. y Jamshidi, Z. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 23996-24006.
- (31) Román-Pérez, J.; López-Tocón, I.; Castro, J.; Arenas, J.; Soto, J. y Otero, J. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 2326-2329.
- (32) Huang, Q.; Lin, X.; Yang, Z.; Hu, J. y Tian, Z. *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *563*, 121-131.
- (33) Avila, F.; Fernandez, D. J.; Arenas, J. F.; Otero, J. C. y Soto, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4210-4212.
- (34) Becca, J. C.; Chen, X. y Jensen, L. *J. Chem. Phys.* **2021**, *154*, 224705.
- (35) Morton, S. M.; Silverstein, D. W. y Jensen, L. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3962-3994.
- (36) Fromm, D. P.; Sundaramurthy, A.; Kinkhabwala, A.; Schuck, P. J.; Kino, G. S. y Moerner, W. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*.
- (37) Aranda, D. y Santoro, F. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17*, 1691-1700.
- (38) Liu, Y.; Aranda, D. y Santoro, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**.
- (39) Payton, J. L.; Morton, S. M.; Moore, J. E. y Jensen, L. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 214103.
- (40) Lafiosca, P.; Nicoli, L.; Bonatti, L.; Giovannini, T.; Corni, S. y Cappelli, C. *J. Chem. Theory Comput.* **2023**.

Chapter VI

Conclusions

*Πάντων γὰρ ὅσα πλείω μέρη ἔχει καὶ μὴ
ἔστιν οἷον σωρὸς τὸ πᾶν.*

Τὰ μετὰ τὰ φυσικά, Ἀριστοτέλης.

VI.1. Conclusions

This Chapter collects the main conclusions obtained from the results presented in Chapters III, IV and V, which compose the core of the work carried out in this Thesis. These results include theoretical approaches to reproduce EC-SERS spectra, and SERS enhancement mechanisms have been studied and analyzed on the basis of several methodologies to compute Resonance Raman spectra. The conclusions for the results of this Thesis are summarized as follows:

1. Experimental EC-SERS spectra of Pyridine show different bands for negative and positive electrode potentials at the $\nu(\text{CH})$ region. DFT and TD-DFT calculations have been performed for charged metal-molecule systems with different geometries, and their adsorption energies, wavenumbers and Normal and Resonance Raman spectra have been compared. Attending to the theoretical results, and by contrasting experimental EC-SERS spectra of Pyridine with those of Pirazine, a reorientation of the molecule at negative electrode potentials (V_{el}) is proposed, resulting in a more favourable alignment of Pyridine dipole moment with the negatively charged clusters. Consequently, the *para*-CH bond becomes in contact with the silver surface, as opposed to the prevalent N-bonded Pyridine prevalent at positive potentials, reflecting the existence of two different electronic structures as supported by the changes in the $\nu(\text{CH})$ region.
2. A new computational model to reproduce the effect of V_{el} in SERS enhancement mechanisms, Vibrational Stark Effect and relative intensities have been developed. The model accounts for surface changes in two different ways. First, the charges on the adsorption site are explicitly included in the model by adding a charge to the system. Secondly, the electrostatic long-range effect of surface charges nearby the adsorption site are included implicitly as an external electric field, whose direction



represents the sign of the charges and the magnitude is connected to their number, being both parameters controlled by V_{el} . The new model has been applied to the EC-SERS spectra of Pyridine and 9,10-Bis((*E*)-2-(pyridin-4-yl)vinyl)anthracene (BP4VA), given their different behaviors with respect to V_{el} : the former show a high sensitivity to changes in V_{el} , while for the latter most of the properties are insensitive or very weakly affected by V_{el} . The model succeeded in reproducing all properties, and even allowed to estimate some electrochemical parameters. For instance, from the Vibrational Stark Effect, a value for the potential at the point of zero charge was estimated at ≈ -0.6 V. In addition, according to the calculations, the adsorption site becomes negatively charged at $V_{el} \approx -1.0$ V.

3. For Pyridine, calculated relative intensities and enhancement factors for different mechanisms are in agreement with what is reported in the literature, being the spectra dominated by states arising from the coupling between charge-transfer states and bright states from the metal moiety. EC-SERS spectra of BP4VA are dominated by a bright state of the molecule, with charge-transfer states and plasmonic states from the cluster providing additional intensity for specific bands. The calculated estimations from both molecules suggest that enhancement factors as large as 10^8 can be achieved when several mechanisms operate simultaneously, suggesting that excited state coupling is of critical relevance to describe the SERS and EC-SERS signal amplification.
4. Motivated by the previous conclusion, a nonadiabatic approach has been proposed to analyze the charge-transfer (CT) mechanism in EC-SERS. By simulating the effect of electrode potential on CT state energy with an external electric field, DFT and TD-DFT data for Pyridine on silver complexes have been used to construct a fragment-diabatization linear-vibronic coupling Hamiltonian. By performing nonadiabatic wavepacket propagations on the coupled potential energy surfaces, the Resonance Raman spectra can be calculated from the cross correlation functions for the time evolution of the nuclear wavepacket after bright states of the metal are photoexcited. The results show that the total scattered intensity can be correlated to the total population transferred to CT states and how fast this transfer occurs, which is higher the closer CT are with respect to states of the metal. Relative intensities nicely reproduce what is expected for CT mechanism in EC-SERS spectra, mainly predicting enhancements for a_1 and b_2 modes.

As a general conclusion, this Thesis exhibits the importance of computational approaches to deepen the understanding of EC-SERS, since they can yield crucial information regarding the enhancement mechanisms that determine both spectral shapes and absolute intensities. The comparison of methodologies, such as the adiabatic and nonadiabatic procedures presented, has enhanced the comprehension of EC-SERS, and provided valuable information about the details on the origin of the CT mechanism and the quantification of its enhancement factors, a task that has been elusive for nearly 50 years. In addition, the proposed nonadiabatic approach is not limited to the computation

of Raman intensities and can be used to study other relevant processes involving charge or energy transfer between discrete molecules and charged surfaces, like Surface-Enhanced Fluorescence (SAF), fluorescence quenching, or, with appropriated parametrization of the Hamiltonian, electrochemical reactivity, i.e. electrocatalysis, an area of high technological impact.

VI.2. Conclusiones

Este Capítulo resume las conclusiones más importantes de los resultados presentados en los capítulos III, IV y V, los cuales contienen la parte más esencial del trabajo realizado en esta Tesis. Los resultados incluyen las técnicas teóricas presentadas para reproducir espectros EC-SERS, habiéndose estudiado y analizado los mecanismos de intensificación SERS en base a diferentes metodologías para calcular espectros de Resonancia Raman. Las conclusiones de los resultados de esta Tesis son las siguientes:

1. Los espectros experimentales EC-SERS de Piridina muestran bandas diferentes a potenciales de electrodos negativos o positivos en la región $\nu(\text{CH})$. Se han llevado a cabo cálculos DFT y TD-DFT en sistemas metal-molécula cargados con distintas geometrías, y se han comparado sus energías de adsorción, frecuencias vibracionales y espectros Raman Normal y de Resonancia Raman. De cara a los resultados teóricos, y comparando con los espectros experimentales EC-SERS de Piracina, se ha propuesto que ocurre una reorientación de la molécula a potenciales de electrodo (V_{el}) negativos, dando lugar a una disposición más favorable del momento dipolar de la molécula de Piridina con respecto a metales cargados negativamente. Por tanto, el enlace *para*-CH entra en contacto con la superficie de plata, a diferencia del caso para Piridina unida por el átomo de nitrógeno que domina a potenciales positivos, sugiriendo la existencia de dos estructuras electrónicas diferentes, tal y como indican los cambios de la región $\nu(\text{CH})$.
2. Se ha presentado un nuevo modelo computacional para reproducir el efecto de V_{el} en mecanismos de intensificación SERS, efecto Stark Vibracional (Vibrational Stark Effect) e intensidades relativas. El modelo introduce las cargas superficiales del metal de dos formas diferentes. En primer lugar, la carga del lugar de adsorción se ha incluido explícitamente dotando de carga al sistema. En segundo lugar, los efectos electrostáticos de largo alcance de las cargas superficiales próximas al lugar de adsorción se han tenido en cuenta implícitamente a través de un campo eléctrico externo, cuyo sentido representa el signo de las cargas, y su módulo al número de ellas, siendo ambos parámetros función de V_{el} . El nuevo modelo se ha aplicado a los espectros de EC-SERS de Piridina y 9,10-Bis(*E*)-2-(piridin-4-il)vinil)antraceno (BP4VA), dados sus diferentes comportamientos con respecto a V_{el} : la primera molécula muestra una alta sensibilidad conforme se modifica V_{el} , mientras que para la segunda molécula la mayoría de las propiedades son insensibles o se ven muy débilmente afectadas por V_{el} . El modelo ha reproducido exitosamente todas las propiedades, e incluso ha permitido estimar algunos parámetros electroquímicos. Así, a través del efecto Stark Vibracional, se ha estimado el potencial de carga cero en $V_{el} \approx -0.6$ V. Además, de acuerdo con los cálculos, el sitio de adsorción se carga negativamente a $V_{el} \approx -1.0$ V.
3. Para Piridina, las intensidades relativas calculadas para los distintos mecanismos están de acuerdo con lo reportado previamente en bibliografía, dominando en los espectros estados resultantes del acoplamiento

entre estados de transferencia de carga y estados brillantes del metal. Los espectros EC-SERS de BP4VA están dominados por un estado brillante de la molécula, mientras que los estados de transferencia de carga y plasmónicos del metal aportan intensidad adicional para ciertas bandas. Las estimaciones calculadas para ambas moléculas sugieren que pueden darse factores de amplificación de hasta 10^8 cuando se dan simultáneamente diversos mecanismos, indicando que los acoplamientos entre estados excitados son clave para describir amplificación de señales en SERS y EC-SERS.

4. Motivado por la conclusión previa, se propone un enfoque no-adiabático para analizar el mecanismo de transferencia de carga (CT) en EC-SERS. El efecto del potencial de electrodo en la energía de los estados CT se ha simulado con un campo eléctrico externo, y se han utilizado datos DFT y TD-DFT de Piridina en complejos de plata para construir un Hamiltoniano de acoplamiento vibrónico lineal a través de diabatización por fragmentos. En conjunto con propagaciones de paquetes de onda no-adiabáticas en las superficies de energía potencial acopladas, los espectros de Resonancia Raman pueden calcularse de las funciones de correlación cruzada para la evolución temporal del paquete de onda nuclear luego de fotoexcitación a los estados brillantes del metal. Los resultados muestran que la intensidad total dispersada puede correlacionarse con la población transferida a estados CT y la velocidad a la que ocurre, aumentando cuanto más cercanos en energía sean los estados CT con respecto a los estados del metal. Las intensidades relativas reproducen satisfactoriamente lo observado para el mecanismo CT en espectros CT-SERS, reproduciendo principalmente intensificación para modos a_1 y b_2 .

Como conclusión general, esta Tesis exhibe la importancia de los enfoques computacionales en la profundización en EC-SERS, ya que pueden aportar información crucial sobre los mecanismos de intensificación que determinan tanto intensidades relativas como absolutas. La comparación de metodologías, como los procedimientos adiabáticos y no-adiabáticos presentados, ha contribuido a la comprensión de la fenomenología en EC-SERS, y han aportado información valiosa sobre el origen del mecanismo CT y la cuantificación de sus mecanismos de intensificación, una tarea que ha sido esquivada durante 50 años. Además, el enfoque no-adiabático propuesto no se limita al cálculo de intensidades Raman, y puede usarse para estudiar otros procesos relevantes que involucran transferencia de carga o energía entre moléculas y superficies cargadas, como es la fluorescencia amplificada en superficie (SAF), *quenching* de fluorescencia o, con la parametrización apropiada del Hamiltoniano, reactividad electroquímica; es decir, electrocatálisis, área de alto impacto tecnológico.



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

Apéndice: Publicaciones



Computational Model for Electrochemical Surface-Enhanced Raman Scattering: Key Role of the Surface Charges and Synergy between Electromagnetic and Charge-Transfer Enhancement Mechanisms

Daniel Aranda,* Francisco García-González, Francisco José Avila Ferrer, Isabel López-Tocón, Juan Soto, and Juan Carlos Otero*



Cite This: *J. Chem. Theory Comput.* 2022, 18, 6802–6815



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

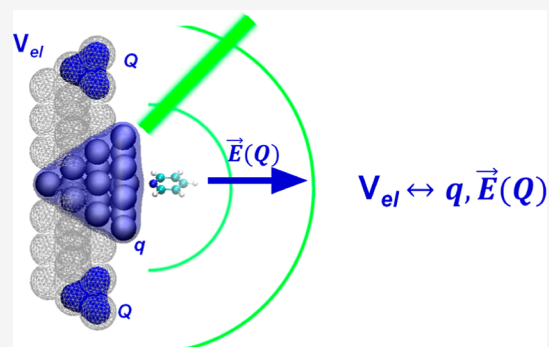


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: We present a computational model for electrochemical surface-enhanced Raman scattering (EC-SERS). The surface excess of charge induced by the electrode potential (V_{el}) was introduced by applying an external electric field to a set of clusters $[Ag_n]^q$ with (n, q) of $(19, \pm 1)$ or $(20, 0)$ on which a molecule adsorbs. Using DFT/TD-DFT calculations, these metal–molecule complexes were classified by the adsorbate partial charge, and the main V_{el} -dependent properties were simultaneously studied with the aid of vibronic resonance Raman computations, namely, changes on the vibrational wavenumbers, relative intensities, and enhancement factors (EFs) for all SERS mechanisms: chemical or nonresonant, and resonance Raman with bright states of the adsorbate, charge-transfer (CT) states, and plasmon-like excitations on the metal cluster. We selected two molecules to test our model, pyridine, for which V_{el} has a remarkable effect, and 9,10-bis((*E*)-2-(pyridin-4-yl)vinyl)anthracene, which is almost insensitive to the applied bias. The results nicely reproduced most of the experimental observations, while the limitations of our approach were critically evaluated. We detected that accounting explicitly for the surface charges is key for EC-SERS models and that the highest calculated EFs, up to 10^7 to 10^8 , are obtained by interstate coupling of bright local excitations of the metal cluster and CT states. These results highlight the importance of nonadiabatic effects in SERS and the capabilities of EC-SERS as a technique with potential to study excited-state coupling by tuning the CT and plasmon-like states by manipulating V_{el} .



1. INTRODUCTION

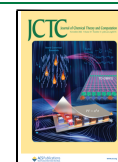
Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is nowadays a well-established technique with great potential to characterize the physicochemical properties of molecules adsorbed on surfaces.¹ However, the high complexity of the surface–adsorbate system has hindered the interpretation of experimental results with quantum chemistry models. Semiclassical models have been able to uncover the origin of the electromagnetic/plasmonic (EM) enhancement mechanism,² but they could not provide a complete picture of other enhancement mechanisms without a proper description of the electronic structure of the surface complex.³

Notwithstanding the challenging nature of the SERS phenomenon, impressive theoretical advances have been carried out in just few decades after its discovery by Fleischmann, Hendra, and McQuillan.⁴ Among many achievements, it is worth to highlight the SERS selection rules derived by Lombardi and Birke by incorporating Herzberg–Teller vibronic coupling into Albrecht expression of the transition polarizability^{5,6} and methodological advances led by the Jensen group.^{7–12}

Nowadays, there is a general consensus about the sources of amplification of the Raman scattering differential cross sections and the enhancement factor (EF) order of magnitude associated with each contribution. The weakest of them typically is the static or nonresonant chemical (CHEM) contribution due to the molecular adsorption on the metal surface, with $EF_{CHEM} \sim 10^1$ to 10^2 . Next, the enhancement is due to the photoinduced charge transfer (CT), with $EF_{CT} \sim 10^1$ to 10^4 , then resonances with adsorbate bright states (RR), $EF_{RR} \sim 10^3$ to 10^6 , and finally, resonances with plasmonic excitations, $EF_{EM} \sim 10^4$ to 10^8 .¹³ By combining them, experimental EFs up to 10^{14} have been reported, allowing for single-molecule detection¹⁴ and soundly establishing SERS as an ultrasensitive analytical technique. However, special care

Received: June 15, 2022

Published: October 12, 2022



Linear Vibronic Coupling Approach for Surface-Enhanced Raman Scattering: Quantifying the Charge-Transfer Enhancement Mechanism

Francisco García-González, Juan Carlos Otero, Francisco J. Ávila Ferrer, Fabrizio Santoro,* and Daniel Aranda*

Cite This: *J. Chem. Theory Comput.* 2024, 20, 3850–3863

Read Online

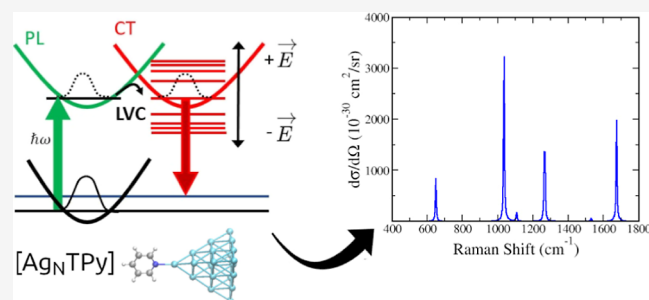
ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information

ABSTRACT: The outstanding amplification observed in surface-enhanced Raman scattering (SERS) is due to several enhancement mechanisms, and standing out among them are the plasmonic (PL) and charge-transfer (CT) mechanisms. The theoretical estimation of the enhancement factors of the CT mechanism is challenging because the excited-state coupling between bright plasmons and dark CT states must be properly introduced into the model to obtain reliable intensities. In this work, we aim at simulating electrochemical SERS spectra, considering models of pyridine on silver clusters subjected to an external electric field \vec{E} that represents the effect of an electrode potential V_{el} . The method adopts quantum dynamical propagations of nuclear wavepackets on the coupled PL and CT states described with linear vibronic coupling models parametrized for each \vec{E} through a fragment-based maximum-overlap diabaticization. By presenting results at different values of \vec{E} , we show that indeed there is a relation between the population transferred to the CT states and the total scattered intensity. The tuning and detuning processes of the CT states with the bright PLs as a function of the electric field are in good agreement with those observed in experiments. Finally, our estimations for the CT enhancement factors predict values in the order of 10^5 to 10^6 , meaning that when the CT and PL states are both in resonance with the excitation wavelength, the CT and PL enhancements are comparable, and vibrational bands whose intensity is amplified by different mechanisms can be observed together, in agreement with what was measured by typical experiments on silver electrodes.



1. INTRODUCTION

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) has been solidly established as a powerful technique for ultrasensitive analysis, thanks to the huge amplification of the Raman signal of molecules in the proximities of nanostructured surfaces of metal, inorganic, and even organic substrates.^{1–3} Several mechanisms contribute to this amplification, and standing out among them are the plasmonic (PL) and charge-transfer (CT) mechanisms.⁴ These two contributions refer to resonance Raman (RR) processes involving either the excitation of the strongly absorbing localized surface-plasmons of the metal nanostructure or excited states of the surface complex with metal/molecule charge-transfer characteristics.

The PL mechanism is nowadays recognized as the main contribution to the SERS enhancement, and numerous theoretical models have greatly improved the understanding of this fundamental phenomenon responsible for the Raman amplification and other related surface events, like surface-enhanced infrared absorption, surface-enhanced fluorescence, surface-enhanced Raman optical activity, or plasmon-enhanced two-photon absorption.^{5,6} Recent advances based on multi-model approaches and a combination of discrete interaction

model/quantum mechanics have brought the simulations to nanoparticle sizes very close to realistic experimental conditions,^{7–11} overcoming a limitation that has hampered the understanding of SERS phenomenon for many years.

On the other hand, rationalization of the CT amplification remains more obscure because metal-to-molecule CT states are dark and therefore cannot be directly excited. As a matter of fact, it is very difficult to quantify the degree of contribution of the CT mechanism to the SERS amplification by experiments, since any change in the experimental conditions, nature of the substrate, solvent, etc., can greatly affect the CT excitation energies and, ultimately, its relative contribution to the overall enhancement.^{12–14}

Received: January 17, 2024

Revised: April 12, 2024

Accepted: April 15, 2024

Published: April 30, 2024



Remembering the Old Propensity Rules of the Electromagnetic Enhancement Mechanism of SERS: Reorientation of Pyridine on a Silver Electrode Induced by the Applied Potential

Published as part of *The Journal of Physical Chemistry C virtual special issue* “Celebrating 50 Years of Surface Enhanced Spectroscopy”.

Samuel Valdivia,[†] Francisco García-González,[†] Daniel Aranda, Francisco J. Ávila Ferrer, Isabel López-Tocón, Juan Soto, and Juan Carlos Otero*



Cite This: *J. Phys. Chem. C* 2024, 128, 12566–12574



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

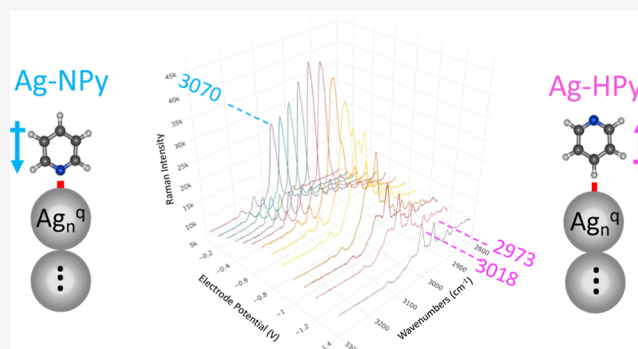


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: Electrochemical SERS of pyridine adsorbed on a silver electrode has been analyzed by comparing the spectra to the calculated normal Raman and resonance Raman intensities of model systems of pyridine bonded to linear silver clusters with different densities of charge through the nitrogen (Ag-NPy) or flipped through the hydrogen in the para-position (Ag-HPy). The changes observed in the $\nu(\text{CH})$ region of the SERS have been investigated for the first time and related to a molecular reorientation at negative surface excess of charge of the metal in such a way that the $\nu(\text{CH})$ bands with the highest (mode 2) and lowest (mode 13) wavenumber dominate this spectral region at positive or negative electrode potentials, respectively. The calculations support that the $\nu(\text{CH})$ region is dominated by a specific vibration depending on pyridine orientation and suggest that both species coexist in the SERS recorded at negative potentials. This conclusion is supported by the SERS of centrosymmetric pyrazine which do not show this behavior and remembers the predictions from the old propensity rules of the so-called electromagnetic mechanism of SERS.



INTRODUCTION

Electrified metal–molecule interfaces are key components in many technological devices, such as those involved in energy conversion and storage, the electrical transport through molecular junctions, or in classical electrochemistry. All these physical and chemical processes are very important but very difficult to control due to the lack of knowledge of the structure and properties of the components involved at the molecular level, namely, metals, molecules, ions, solvents, etc.

In the last 50 years, SERS^{1,2} has demonstrated to be a very powerful technique for observing fine details of these interfaces since the signal comes almost exclusively from molecules in direct contact with the metal. Therefore, it is possible to obtain very detailed information about metal–molecule hybrid systems by analyzing their spectra, but this becomes a formidable task in many cases, given that the SERS response of these complex systems is very often very difficult to unravel.

SERS is mainly characterized by the overall and the selective enhancement of the Raman scattering.^{1,2} However, the observed intensification is very dependent on the nature and morphology of the nanoplasmonic substrate, the nature of the molecule, the solvent and electrolyte, as well as many other

experimental variables like the concentration of the involved chemical species, temperature, pH, laser excitation, and, mostly, the electric charges and fields present in any interface.³ These last two variables complicate even more the analysis of the results, although they can be controlled in electrochemical SERS experiments (EC-SERS) through the applied potential which allows us to tune and monitor the electrode processes.^{3,4} Applied bias modifies the entire electronic structure of the metal–molecule surface complex in the ground and excited electronic states, which affects the recorded spectra. As a result, the SERS of a molecule can show very different absolute and relative intensities depending on the particular conditions under which it has been recorded.

Received: May 10, 2024

Revised: July 9, 2024

Accepted: July 10, 2024

Published: July 19, 2024

