



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

UNIVERSIDAD DE MÁLAGA

FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA

***“Procesos de Resonancia Raman en
Espectroscopía SERS”***

**TESIS DOCTORAL
JÉSSICA ROMÁN PÉREZ
Málaga, 2015**



UNIVERSIDAD
DE MÁLAGA

AUTOR: Jéssica Román Pérez

 <http://orcid.org/0000-0002-7645-5023>

EDITA: Publicaciones y Divulgación Científica. Universidad de Málaga



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

<http://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



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA,
FACULTAD DE CIENCIAS,
CAMPUS DE TEATINOS, 29071 MÁLAGA, ESPAÑA
Telf: +34 952 13 1865- FAX: +34 952- 132000

DON JUAN CARLOS OTERO FERNÁNDEZ DE MOLINA, CATEDRÁTICO DE
UNIVERSIDAD Y DIRECTOR DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA DE
LA UNIVERSIDAD DE MÁLAGA,

CERTIFICA: que la Tesis Doctoral titulada “PROCESOS DE RESONANCIA
RAMAN EN ESPECTROSCOPIA SERS”, que presenta D^a. Jéssica Román
Pérez para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizada
en este Departamento bajo la dirección de los Drs. D. Juan Carlos Otero
Fernández de Molina, D. Juan Soto Martín y Dña. Isabel López Tocón,
profesores del área de Química Física.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firma el presente certificado
en Málaga a 30 de Junio de 2015.

Fdo. Juan C. Otero Fdez. de Molina



UNIVERSIDAD DE MÁLAGA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA,
FACULTAD DE CIENCIAS,
CAMPUS DE TEATINOS, 29071 MÁLAGA, ESPAÑA
Telf: +34 952 13 1865- FAX: +34 952- 132000

DON JUAN CARLOS OTERO FERNÁNDEZ DE MOLINA, CATEDRÁTICO DE UNIVERSIDAD, DON JUAN SOTO MARTÍN Y DOÑA ISABEL LÓPEZ TOCÓN, PROFESORES TITULARES DE UNIVERSIDAD, DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE MÁLAGA,

CERTIFICAN: que la Tesis Doctoral titulada “PROCESOS DE RESONANCIA RAMAN EN ESPECTROSCOPÍA SERS”, que presenta D^ª. Jéssica Román Pérez para optar al título de Doctor en Ciencias Químicas, ha sido realizada en el Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga bajo su dirección.

Y para que así conste a los efectos oportunos, firman el presente en Málaga a 30 de Junio de 2015.

Fdo. Juan C. Otero Fdez. de Molina

Fdo. Juan Soto Martín

Fdo. Isabel López Tocón

Agradecimientos

Después de tantas experiencias vividas durante el desarrollo de esta Tesis es difícil agradecer en tan sólo unas líneas a todas aquellas personas e instituciones que en mayor o menor medida han contribuido a la realización de este trabajo, pero quisiera dar las gracias muy especialmente:

A los directores de esta Tesis, el Prof. Dr. D. Juan Carlos Otero Fernández de Molina, el Prof. Dr. D. Juan Soto Martín y la Prof. Dra. Dña. Isabel López Tocón por todo su apoyo, dedicación y conocimientos que me han transmitido a lo largo de estos años, y por el afecto y ánimo que siempre me han brindado.

Al Prof. Dr. D. Juan F. Arenas Rosado, a quien agradezco, en primer lugar, la cordialidad y cortesía brindadas durante este tiempo y, en segundo lugar, la confianza depositada para llevar a cabo esta Tesis.

A los Profs. Dr. D. José Luis Castro Gómez y Dr. D. Juan Antonio Rodríguez Ruiz por su interés y amabilidad.

A mis compañeros, la Dra. María Rosa López Ramírez, la Dra. Silvia Patricia Centeno Benigno, el Dr. Francisco J. Ávila Ferrer, la Dra. Cristina Ruano Frias y D. José B. Beltrán Ramos por todo su apoyo, confianza, amistad y los tan buenos momentos que me han hecho pasar tanto dentro como fuera del trabajo.

Al resto de los profesores y compañeros del Departamento de Química Física, , en especial al Prof. D. Juan Teodomiro López Navarrete por su amabilidad y atención.

A mis amigos de la facultad, Julián, Perce, Pepelu, Yure, Mati, Laura y Noe; de Valdemoro, Samu, Gordi, Charli, Adri, Joaquín, Maru y Patri, y a Rober de Bilbao, que aún encontrándose lejos, siempre han demostrado estar ahí, dándome todo su cariño y haciendo que parezca que el tiempo no pasa. Muchas gracias por todos los momentos tan buenos que hemos pasado juntos.

A mis amigos Héctor, Juan, Dani Alba, Ono, Chupi, Javi Montoro, Leo, Alvarito, Mara, Cristi, Vero, Patri, Ani, Vane, Sara, Pepe, Pau, Víctor, Jose Clavero, Pablo, Marta, Elena,

Jose Melu, Carmina, Jose, Sara, Rafa y Dani, no sé si se me olvidará alguno, pero muchas gracias a todos ellos por los ratitos tan buenos que hemos compartido, casi siempre con una cervecita fresquita por delante.

Por supuesto a toda mi familia, muy especialmente a mis padres y a mi “manita” por todo su apoyo incondicional, su comprensión y su cariño. Sin duda, habéis hecho que estos años sean maravillosos y que siempre haya tenido una sonrisa en la cara.

A mis padres.

*“Si consigo ver más lejos es porque he conseguido
auparme a hombros de gigantes.”*

Isaac Newton (1642-1727)



Índice de capítulos

Capítulo I. Introducción	1
I.1. Descubrimiento y desarrollo inicial del SERS.....	5
I.2. Controversia sobre los mecanismos de intensificación y reglas de selección	7
I.3. Situación actual del SERS.....	11
I.4. Objetivos de la Tesis	13
I.5. Estructura de la Tesis	17
I.6. Publicaciones	19
I.7. Referencias	20
 Capítulo II. Espectroscopía SERS	 23
II.1. Características del fenómeno SERS.....	25
II.2. Factores que influyen en la intensificación SERS.....	27
II.2.1. Naturaleza del adsorbato	28
II.2.1. Naturaleza y morfología del metal	28
II.3. Mecanismos de intensificación	29
II.3.1. Mecanismo Electromagnético (EM)	32
II.3.1.1. Naturaleza del metal y la radiación excitatriz. Modelo teórico	33
II.3.1.2. Rugosidad superficial	37
II.3.1.3. Orientación superficial	38
II.3.1.4. Reglas de selección EM	39
II.3.2. Mecanismo Químico o de Transferencia de Carga (CT)	41
II.3.2.1. Naturaleza del adsorbato.....	46
II.3.2.2. Etapas del proceso CT. Modelos teóricos	46
II.3.2.3. Reglas de selección CT.....	48

II.4. Referencias	55
Capítulo III. Metodología	59
III.1. Parte experimental.....	61
III.1.1. Tipos de experiencias SERS.....	61
III.1.2. Reactivos	66
III.1.3. Técnicas instrumentales	66
III.2. Cálculos teóricos.....	68
III.2.1. Métodos de cálculo mecanocuánticos	68
III.2.2. Cálculo de las intensidades CT en SERS.....	69
III.2.3. Cálculo de las intensidades de Resonancia Raman	72
III.3. Referencias	74
Capítulo IV. Resultados	79
IV.1. Franck-Condon Dominates the Surface-Enhanced Raman Scattering of 3-methylpyridine: Propensity Rules of the Charge Transfer Mechanism under Reduced Symmetry.....	81
IV.2. Huge Energy Gain in Metal-to-Molecule Charge Transfer Processes: A Combined Effect of an Electrical Capacitive Enhancement in Nanometer-Size Hot Spots and the Electronic Structure of the Surface Complex.....	111
IV.3. On the dual character of charged metal-molecule hybrids and the opposite behaviour of the forward and reverse CT processes	153
IV.4. The electronic structure of metal-molecule hybrids in charged interfaces: Surface-enhanced Raman selection rules derived from plasmon-like resonances	183
IV.5. Plasmon-like resonances in linear silver clusters: Effect of the size, the charge and the adsorption of organic molecules	205

Capítulo V. Resumen general y Discusión.....	221
V.1. Resumen general y Discusión.	223
Detectando procesos CT en sistemas de baja simetría.....	223
Origen de la ganancia energética en SERS	231
Ganancia capacitiva.....	237
Ganancia y pérdida energética en el caso de adsorbatos cargados	239
Nuevas reglas de selección SERS derivadas de resonancia con plasmones del metal....	240
V.2. Referencias	247
 Capítulo VI. Conclusiones	 249

Capítulo I. Introducción

I. Introducción

El descubrimiento del efecto Raman tiene lugar a principios de 1928 [1]. Entre 1920 y 1930 el Prof. ChandrasekharaVenkata Raman (1888-1970) publicó una serie de investigaciones respecto a la difracción de la luz, y el 16 de Marzo de ese año, expuso ante una audiencia científica la primera explicación detallada del fenómeno bajo el título “Una Nueva Radiación”; posteriormente, P. Pringsheim [2] concluye que el efecto descubierto por C.V. Raman es un fenómeno enteramente nuevo y sugiere que se debería llamar “Efecto Raman”, y al espectro de nuevas líneas denominarse “Espectro Raman”. En 1930 recibió el Premio Nobel de Física por su trabajo.



Sir C.V. Raman durante un discurso en el “Raman ResearchInstitute” en Bangalore.

El efecto Raman se basa en el fenómeno de la dispersión inelástica de la luz por la materia. Cuando una radiación electromagnética, correspondiente generalmente a la región del visible ($h\nu_i$) incide sobre una molécula, ésta se excita hasta un estado virtual no estacionario para decaer, posteriormente, a un estado vibracionalmente excitado emitiendo un fotón Raman o fotón inelástico ($h\nu_D$). Este fotón puede presentar una energía menor o mayor que el fotón incidente, dependiendo del nivel vibracional en el que inicialmente se encuentre la molécula, dando lugar a la aparición de las líneas Stokes y Anti-Stokes, respectivamente.

Ambas series se disponen de manera simétrica respecto a la línea exitatriz o Rayleigh, que corresponde a la dispersión elástica de la luz donde el fotón incidente y emitido tienen la misma energía. En la **Figura I.1** se esquematizan las tres formas de dispersión en un diagrama de energía.

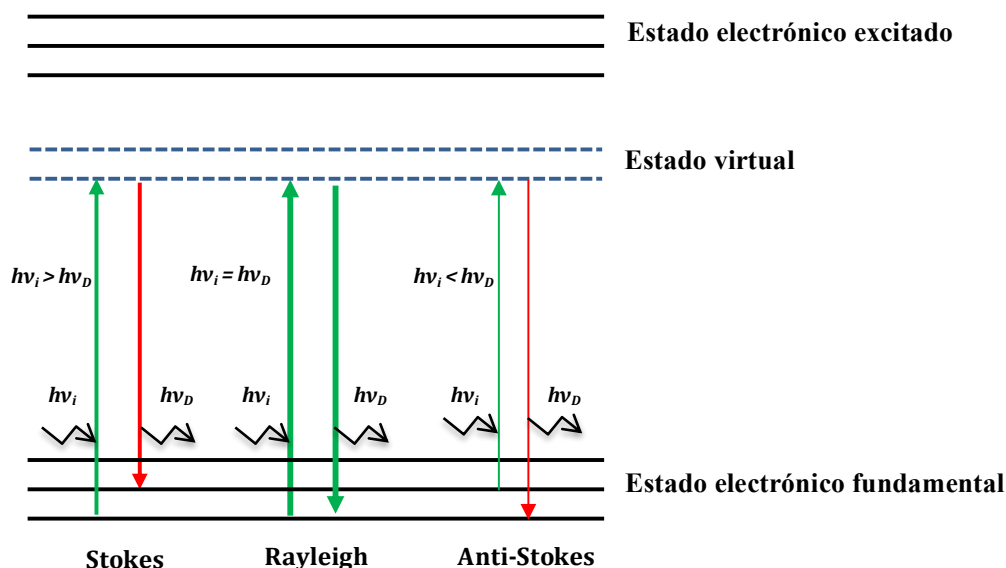


Figura I.1: Diagrama energético mostrando las tres formas de dispersión de la radiación electromagnética. La molécula alcanza un nivel de energía (estado virtual) que no llega a un estado electrónico estacionario excitado, pudiendo emitir un fotón secundario de alguno de los tres tipos representados.

A temperatura ambiente el nivel vibracional fundamental es el más poblado y por tanto, las líneas Stokes son mucho más intensas que las Anti-Stokes, aunque ambos procesos son muy poco probables. Por tanto, el Raman es un efecto muy débil y nos permite obtener información sobre los modos normales de vibración de la molécula de manera análoga a la espectroscopía infrarroja, siendo estas dos técnicas complementarias entre sí.

El fenómeno SERS (“Surface-Enhanced Raman Scattering” o “Surface-Enhanced Raman Spectroscopy”) [3-9] se caracteriza por la extraordinaria intensificación que experimentan los espectros Raman de determinadas moléculas cuando se encuentran situadas en las proximidades de ciertas superficies metálicas rugosas nanoestructuradas.

La espectroscopía Raman proporciona información molecular altamente específica y permite el análisis de mezclas integradas por varios componentes, sin embargo, presenta el inconveniente de la baja intensidad de la señal. En este sentido, el descubrimiento del fenómeno SERS ha constituido un gran avance, permitiendo aplicar

esta técnica a una gran variedad de sistemas que previamente eran inaccesibles por su baja sensibilidad.

I.1 Descubrimiento y desarrollo inicial del SERS

La primera observación SERS fue realizada casualmente por M. Fleischman y col. en el año 1974 al registrar el espectro Raman de una disolución acuosa de piridina adsorbida sobre un electrodo de plata sometido a varios ciclos de oxidación-reducción, ciclos que producían la rugosidad superficial necesaria sin la que no era posible detectar señal Raman alguna [7]. Inicialmente, la gran intensidad del espectro se achacó simplemente al incremento del número de moléculas presentes en la superficie, ya que este tratamiento produce un aumento del área del electrodo, pero, dos años después, dos grupos de investigación descubrieron, independientemente, que lo que realmente sucedía era que estaba actuando un nuevo y desconocido fenómeno que se denominó SERS [8,11]. Cuando una molécula se encontraba en presencia de un metal, especialmente plata, con irregularidades superficiales nanométricas de dimensiones comparables a la longitud de onda de la excitación láser, se conseguía registrar de manera rutinaria el espectro Raman en condiciones extremas, a bajísima concentración, posibilitando su uso como técnica analítica muy sensible. El descubrimiento del SERS despertó grandes expectativas, y un gran número de investigadores comenzaron a realizar experiencias clásicas sobre electrodos activados o sobre partículas coloidales de metales nobles.

En la década posterior a su descubrimiento se produjo una gran actividad en este campo, alcanzándose al final de este periodo unos 250 artículos publicados al año. En este tiempo se pudo comprobar que el SERS se caracteriza por factores de intensificación Raman muy variables, inicialmente estimados en seis órdenes de magnitud de promedio [4]. Esta intensificación se mostró extremadamente dependiente de la naturaleza de la molécula (moléculas aromáticas como piridina producen intensos espectros, mientras que el SERS del agua es muy débil), la naturaleza del metal (los SERS más intensos se obtenían con metales alcalinos y, sobre todo, metales nobles, especialmente plata) y la morfología de la superficie, ya que se requiere que tenga irregularidades, o se encuentre estructurada, a escala nanométrica; sobre superficies lisas o pulidas no se observa intensificación apreciable. Como resultado, el SERS de una molécula puede ser muy diferente dependiendo de las condiciones experimentales. Además, a menudo ocurre que la intensificación no es uniforme en todas las líneas del

espectro Raman, observándose cambios entre las intensidades relativas de los espectros Raman y SERS, lo que implica un cambio en las reglas de selección, reglas que se derivan del mecanismo que esté actuando en cada experiencia (Figura I.2). Esto, va a depender de los factores ya mencionados, en especial del potencial eléctrico de la interfase en experiencias SERS electroquímicas.

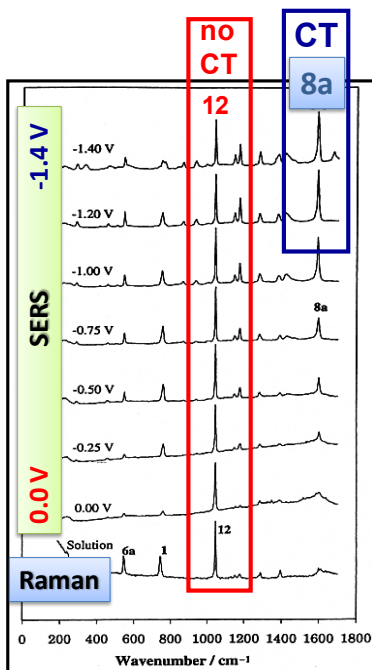


Figura I.2. Espectros Raman de la disolución acuosa y SERS de 3,5-dimetilpiridina adsorbida sobre electrodo de plata a potenciales comprendidos entre 0 y -1.4 V vs. Ag/AgCl/KCl_{sat} [29].

El hecho de que algunos tipos de experiencias SERS puedan realizarse con la configuración de un espectrómetro Raman estándar, y no requieran necesariamente una instrumentación adicional, indujo a que un gran número de investigadores comenzaran a trabajar en este campo, convirtiéndose rápidamente en un tema multidisciplinario, de interés tanto para físicos como para químicos de diversas especialidades.

Desde su descubrimiento, el campo de la espectroscopía SERS ha experimentado extraordinarios avances, a pesar de ello, sus aplicaciones en otros campos científicos son bastante recientes. En particular, se ha beneficiado en gran medida de los avances realizados a partir de la década de los 90, con la fabricación de materiales con propiedades plasmónicas. En este sentido, las nanopartículas metálicas suspendidas en

un medio o coloide se han convertido en los sustratos SERS más empleados debido a su alta eficacia. Esto se debe a que la agregación parcial de nanopartículas da lugar a intensas señales SERS, sobre todo en el espacio remanente entre ellas (los llamados “hot spots”), en donde tiene lugar la máxima amplificación del campo electromagnético, como se ha comprobado por estudios teóricos y experimentales [12-14].

La combinación de la alta sensibilidad con su selectividad superficial convierten al SERS en una técnica espectroscópica vibracional muy eficaz que permite la detección estructural de moléculas en muy baja concentración o en trazas, llegando incluso a la detección e identificación de moléculas aisladas (Single Molecule Experiences, SME), la mayor sensibilidad posible en detección molecular.

I.2. Controversia sobre los mecanismos de intensificación y reglas de selección

Para explicar este fenómeno, ya a principios de los años 80 se habían propuesto varios mecanismos de distinta naturaleza, y multitud de variantes, asunto éste que durante treinta años ha sido objeto de una fuerte controversia [4]. Estos mecanismos ofrecen visiones parciales, habiendo sido propuestos por grupos de investigación de químicos o físicos, desde perspectivas en muchos casos diferentes. Esta circunstancia, junto con los problemas de reproducibilidad en la fabricación de los sustratos metálicos, dificultó su desarrollo, pero no impidió la utilización del SERS en aplicaciones muy variadas. Como resultado de todo esto, durante la segunda década se aprecia una estabilización en el interés de la comunidad científica hacia el SERS. Desde el año 1985 hasta 1995 se mantuvo una media de 250 artículos publicados al año

Hoy en día se acepta que en SERS actúan dos mecanismos fundamentales (**Figura I.3**), los denominados mecanismos de intensificación electromagnético (EM) y de transferencia de carga (CT) [3,4], a partir de los cuales se han establecido una serie de reglas de selección destinadas a explicar las intensificaciones selectivas observadas [3-9]. Estos mecanismos se fundamentan en principios totalmente distintos, pero pueden actuar de forma conjunta o por separado dependiendo de las condiciones de cada experiencia. La contribución relativa de cada uno de ellos a la intensificación global de una molécula es una cuestión de suma importancia que aún no ha sido satisfactoriamente resuelta.

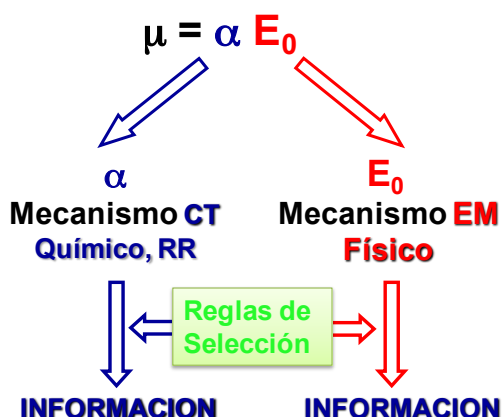


Figura I.3. Mecanismos SERS alternativos basados en la amplificación del campo electromagnético (E_0) o de la polarizabilidad molecular (α).

El mecanismo EM explica cómo el metal amplifica la radiación (E_0), concentrándola en su superficie, por lo que una molécula situada en sus proximidades está sometida a una radiación mucho más intensa que en ausencia del metal. Depende de la presencia de heterogeneidades en la superficie metálica y su intensificación proviene de la amplificación de la radiación por la excitación de plasmones superficiales localizados (LSP), los cuales se encuentran confinados en las alteraciones morfológicas del metal. Si cuando incide un fotón sobre esta nanoestructura metálica lo hace en condiciones de resonancia con las frecuencias de los LSP, entonces tiene lugar la excitación de éstos, originándose el fenómeno conocido como Resonancia de Plasmón Superficial Localizado (LSPR). La concentración de la luz se produce preferentemente en vértices o recodos de metales nobles (plata, oro y cobre) que poseen plasmones superficiales con resonancias en la región del visible [16,17]. Es generalmente aceptado que el mecanismo EM representa la mayor contribución (en torno a 10^6) de la intensificación SERS global [3,18-21], y se considera que éste es un mecanismo universal, actuando en todas las experiencias SERS, pero no puede por sí solo explicar algunas características observadas como la dependencia de los resultados con el potencial eléctrico de la interfase.

Las reglas de selección SERS derivadas del mecanismo EM son bastante aproximadas [3-5,22], por lo que suelen aplicarse después de haber realizado una serie de suposiciones para que sean más sencillas y fáciles de aplicar. Son prácticamente

independientes de la molécula adsorbida, al suponer que las bandas Raman más intensificadas deben corresponder a modos normales vibrando en dirección perpendicular a la superficie. Se denominan “*propensity rules*”. Con estas reglas sería posible determinar la especie química que interacciona con el metal, la orientación del adsorbato sobre el mismo y si existen cambios conformacionales y/o químicos por parte de la molécula adsorbida.

Por otro lado, El mecanismo de transferencia de carga (CT) implica cambios en los estados electrónicos del sistema metal-molécula debido a que supone la formación de un complejo superficial metal-adsorbato (M-A), de un enlace químico entre ambos, y la existencia de procesos resonantes similares al de Resonancia Raman (RR). En este mecanismo, el fotón incidente produciría la transferencia de un electrón desde el metal al adsorbato (M^+-A^-), o viceversa (M^-A^+), en el estado excitado CT, estableciéndose la resonancia entre el estado fundamental del complejo superficial y los nuevos estados electrónicos del complejo con carácter CT. La intensificación se logra en este caso a través de la polarizabilidad molecular α (Figura I.3). El problema es que estos nuevos estados excitados superficiales sólo han sido observados directamente en muy contados casos y no han podido ser caracterizados, pero hay evidencias incontestables que avalan la participación de este mecanismo. Este mecanismo no sería universal como el EM, ya que depende de la naturaleza del sistema metal-molécula estudiado y, de manera muy especial, del potencial eléctrico de la interfase, que sintoniza la posición del nivel de Fermi del metal y, por tanto, la energía de la transición CT. En consecuencia y para un determinado sistema M-A, la condición de resonancia estará determinada tanto por la diferencia de potencial de la interfase como por la energía de los fotones utilizados. Este mecanismo sí permite explicar la intensificación selectiva de ciertas bandas con el potencial del electrodo.

Las reglas de selección derivadas del mecanismo CT también son muy complejas y no pueden generalizarse. Son similares a las reglas de selección que operan en Resonancia Raman [9,23,24], a diferencia de que en este caso los singletes excitados implicados en los tránsitos electrónicos se conocen mucho mejor que los estados de transferencia de carga implicados en el mecanismo CT. Dependen de las propiedades de las superficies de energía potencial de los estados electrónicos implicados en el proceso resonante; pero estas propiedades de la molécula en el estado fundamental del complejo superficial (M-A), y especialmente en el estado CT excitado (M^-A^+ o M^+-A^-), son muy poco conocidas. A partir de estas reglas de selección puede obtenerse información sobre la estructura electrónica tanto en el estado fundamental como en los nuevos estados

resonantes de transferencia de carga de la molécula a estudiar. Por tanto, este mecanismo explica la intensificación SERS en función de las características electrónicas de la molécula en estudio, a diferencia del modelo EM que únicamente considera la naturaleza del metal.

Estos mecanismos se fundamentan en principios totalmente distintos, pero pueden actuar de forma conjunta, o por separado, dependiendo de las condiciones de cada experiencia.

En base a estos mecanismos, el Grupo de Espectroscopía y Estructura Molecular del Departamento de Química Física de la Universidad de Málaga enfoca la investigación del fenómeno SERS hacia dos puntos claves:

a) Identificar no sólo la especie química molecular que se adsorbe sobre la superficie metálica sino, además, conocer el átomo o grupo funcional del adsorbato que interacciona con la superficie metálica, como es el caso de moléculas con heteroátomos o con sustituyentes capaces de interaccionar con el metal. En esta línea, se han estudiado los espectros SERS en nanoestructuras coloidales de plata de ácidos carboxílicos, N-heterociclos, amidas aromáticas, aminoácidos, etc. [25].

b) Estudiar el origen de la intensificación SERS identificando qué mecanismos intervienen en una experiencia SERS y estimando sus contribuciones relativas. Para ello se han cuantificado sus posibles efectos mediante una sistemática de análisis de los espectros SERS basada en el mecanismo CT [26]. En este caso, se han realizado estudios SERS en electrodo de plata de moléculas aromáticas con algún heteroátomo en su estructura molecular comenzando por la piridina, que es la molécula emblemática en SERS al descubrirse dicho fenómeno con esta molécula [7], para continuar con sistemas relacionados como pirazina, pirimidina, piridazina, etc. y sus respectivos derivados metilados.

El problema a la hora de analizar adecuadamente un espectro SERS es conocer cuál o cuáles de estos mecanismos intervienen en una experiencia y estimar sus contribuciones relativas. Esta cuestión capital no está aún resuelta hoy en día debido a la complejidad intrínseca del fenómeno SERS y a la sensibilidad tan acusada que muestra la intensificación con diferentes variables, principalmente, la energía del fotón incidente y la caída de potencial eléctrico en la interfase.

Un ejemplo ilustrativo de la complejidad del SERS es el hecho de que puede darse el caso de que la magnitud de la intensificación de dos moléculas, en principio, parecidas, sea muy diferente, o bien, que la señal SERS de una misma molécula sobre un

determinado metal varíe en varios órdenes de magnitud dependiendo del método de preparación de la superficie. Estas características determinan que sea muy difícil disponer de modelos prácticos de ambos mecanismos de intensificación, que sean capaces de proporcionar estimaciones cuantitativas de sus efectos. Por este motivo no es sencillo decidir qué tipo de mecanismo está actuando en un espectro a partir de la intensificación selectiva de ciertas bandas. Como ejemplo, a pesar de que el SERS de la piridina ha sido el más estudiado durante los últimos veinte años, la intensificación selectiva de los fundamentales 6a, 9a y 8a ha sido analizada por Schatz y col. [27] suponiendo que es debida al mecanismo electromagnético, y por nuestro grupo [26a,26b] partiendo de la base de que la intensificación de estas vibraciones está originada por el mecanismo de transferencia de carga. Parece que los mismos hechos pueden ser explicados recurriendo a modelos basados en mecanismos totalmente diferentes.

Dada su compleja y desconocida naturaleza, el fenómeno SERS ha convivido desde sus orígenes entre diferentes opiniones. Incluso hoy día se continúa debatiendo sobre algunos de los aspectos fundamentales como el mecanismo responsable de la intensificación (EM vs. CT), la importancia de efectos de resonancia, o la cuantificación del factor de intensificación bajo condiciones SERS.

I.3. Situación actual del SERS

La principal carencia del mecanismo EM es que la parte molecular [30] está prácticamente ausente del modelo [31], y no se puede olvidar que lo que se observa son bandas vibracionales de las moléculas, y que es justamente esa detallada información molecular la que proporciona al SERS un interés especial y lo distingue frente a otras técnicas alternativas. Este mecanismo no es capaz de proporcionar unas reglas de selección operativas para explicar, por ejemplo, las diferencias entre los SERS de la **Figura I.2**. Las populares *propensity rules* del mecanismo EM basadas en orientaciones superficiales están siendo abandonadas al irse comprobando que no están suficientemente fundamentadas. Pero el detalle de los espectros contiene una información valiosísima sobre la sutil manera de cómo una molécula y un metal modifican sus propiedades al enlazarse, y cómo interaccionan de manera conjunta con la radiación electromagnética. A día de hoy no disponemos de herramientas capaces de extraer toda esa información contenida en cada espectro.

Una visión modificada del mecanismo SERS se ha esquematizado en la **Figura I.4**, en donde se eliminaría la controversia excluyente sobre la mayor o menor relevancia de las contribuciones EM y CT, o la necesidad de elegir arbitrariamente unas reglas de selección u otras (**Figura I.3**). Bajo esta perspectiva, ambos fenómenos EM y RR deberían considerarse como simultáneos, pero cada uno explicaría una parte del todo. El modelo EM es fundamentalmente de carácter físico [32] y se aproximaría a ese todo partiendo del metal, el sistema de mayor tamaño. Este mecanismo se centra en la respuesta resonante del agregado o clúster nanométrico bajo la excitación láser, pero proporcionando una información molecular más bien pobre. Por el contrario, el mecanismo RR se aproxima al SERS desde un punto de vista molecular, a partir de fundamentos quimicofísicos, pero debe cumplir la difícil tarea de considerar el complejo efecto del metal sobre la estructura del adsorbato y viceversa, tanto en sus estados electrónicos fundamental como excitados. Tiene el inconveniente de que las reglas de selección SERS-RR no pueden ser generales sino evaluadas para cada caso. Estas reglas son difíciles de estimar pero, incluso cualitativas, serían sumamente útiles para extraer valiosa información sobre las propiedades de sistemas híbridos metal-molécula y su interacción con la radiación electromagnética.

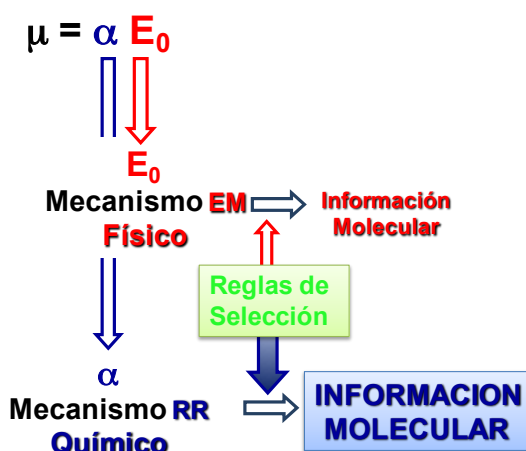


Figura I.4. Mecanismo SERS basado en la amplificación simultánea del campo electromagnético (E_0) y de la polarizabilidad molecular (α).

En el SERS se dan cita cuestiones básicas, como las inusuales propiedades ópticas de los plasmones superficiales, con otras de carácter aplicado, como el diseño y la construcción de sensores. Además se aúnan el mundo microscópico, asociado al metal, y el molecular, ambos conectados a través de estructuras nanométricas. La teoría del SERS debería ser capaz de explicar la función de cada uno de estos sistemas, integrando en un único modelo las diferentes escalas de tamaño. Nuestro propósito, tanto en los trabajos anteriores como en esta Tesis, es avanzar en su conocimiento y proponer herramientas útiles para entender mejor el fenómeno y así poder controlarlo y ampliar sus aplicaciones.

I.4. Objetivos de la Tesis

El renovado interés que está suscitando la espectroscopía SERS debido a nuevas aplicaciones, como la posibilidad de observar moléculas aisladas, su utilización como sensor ultrasensible o en diagnóstico biomédico, justifica el objetivo de esta Tesis de profundizar en el conocimiento de su naturaleza.

La controversia sobre el origen de la enorme intensificación de la señal Raman persiste debido a la complejidad del fenómeno. A medida que consigamos ir superando esa barrera podremos acceder a los fundamentos, y por tanto a mejorar el control, de toda una serie de sutiles interacciones metal-molécula-radiación de importancia capital en diferentes áreas de interés quimicofísico, desde la electrónica molecular hasta otras más tradicionales como la electroquímica, la adsorción y catálisis. Estos campos científicos son también intrínsecamente complejos, ya que comparten los mismos procesos básicos, fotoinducidos o no, localizados en interfases. Para este fin necesitamos metodologías apropiadas y nuestro grupo está actualmente desarrollando nuevas herramientas cuyas capacidades van a ser contrastadas en esta Tesis.

La experiencia previa en el estudio de procesos CT resonantes en SERS, junto con los resultados prometedores que estamos obteniendo, nos van a permitir comprobar el grado de cumplimiento de la hipótesis de partida de nuestra propuesta: el fenómeno de resonancia Raman entre estados electrónicos del complejo metal-adsorbato es una contribución presente en muchas experiencias SERS. Este mecanismo SERS-RR sería el responsable del complejo comportamiento observado y determinaría las reglas de selección, contribuyendo además de manera significativa, aunque minoritaria, a la intensificación global del SERS.

Durante el desarrollo de esta Tesis se han estudiado diversas cuestiones fundamentales relacionadas con el origen de la enorme intensificación que experimenta el espectro Raman de una molécula situada en las proximidades de ciertas superficies metálicas. La naturaleza del mecanismo de intensificación SERS no está todavía resuelta, lo que viene obstaculizando tanto la capacidad de análisis de los resultados como el desarrollo de sus aplicaciones en, por ejemplo, la detección ultrasensible de sustancias químicas. ¿Qué mecanismo o mecanismos actúan en una experiencia concreta y cómo pueden reconocerse? ¿Qué factores determinan su presencia o no, qué reglas de selección están operando y qué información se puede extraer de ellas? Son preguntas a las que se ha intentado dar respuesta en todo o en parte con la ayuda de herramientas quimicofísicas experimentales y teóricas. Para ello se han realizado experiencias SERS en electrodo de moléculas especialmente seleccionadas, prestando muy especial atención a la dependencia de los resultados con el potencial eléctrico de la interfase.

Con el objetivo de indagar sobre los mecanismos de intensificación, los resultados experimentales van a correlacionarse con predicciones teóricas de energías, frecuencias vibracionales y, muy especialmente, de intensidades Raman debidas a procesos resonantes entre estados electrónicos del complejo superficial metal-adsorbato (M-A). Estas intensidades van a ser estimadas utilizando la metodología que hemos propuesto basada en cálculos quimicocuánticos de las propiedades del sistema M-A en su estado electrónico fundamental y excitados, y simulando teóricamente el efecto del potencial de la interfase mediante una nueva sistemática desarrollada por nosotros recientemente [26h].

Los objetivos generales de esta Tesis pueden englobarse en los siguientes puntos:

- Discutir el efecto de los procesos de transferencia de carga en un espectro SERS registrado a diferentes potenciales de electrodo.
- Estudio de la eficiencia del potencial de electrodo a la hora de sintonizar estados de transferencia de carga en sistemas híbridos molécula-nanoestructura, así como del origen de la ganancia energética observada en experiencias SERS electroquímicas.
- Determinar los mecanismos que actúan en un experimento SERS en particular con el fin de desarrollar un conjunto de reglas de selección operativas que permitan, al menos, recocer la presencia de alguno de ellos.

- Correlacionar la intensificación de bandas específicas en SERS con los procesos resonantes que implican a los estados fundamental y excitado en complejos $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$.
- Desarrollo de metodologías teóricas para cuantificar distintos factores que afectan a la estructura de los complejos moléculas-nanoestructuras

Se trata de comprobar si el mecanismo de resonancia Raman SERS-RR es un mecanismo universal del SERS, actuando conjuntamente con el mecanismo EM en muchas de las experiencias, cualquiera que sean las condiciones de registro o, lo que es lo mismo, si los procesos de resonancia Raman del complejo superficial M-A son los responsables del detalle molecular en cada espectro SERS, cualquiera que sean las condiciones experimentales; es decir, que sea un mecanismo de actuación general en SERS (mecanismo químico=SERS-RR), y no esté restringida su participación a procesos de transferencia de carga fotoinducida (SERS-CT). Bajo esta perspectiva más general, el mecanismo SERS-RR englobaría estos procesos SERS-CT sobre los que nuestro grupo viene realizando creemos que valiosas aportaciones.

Si esto fuera así, se podría explicar la sensibilidad tan acusada de los espectros SERS con la naturaleza del metal, de la molécula y con las condiciones particulares de registro. La problemática radica en la incertidumbre con que actualmente se pueden predecir las propiedades más relevantes del complejo M-A: las energías de los estados y, muy especialmente, las intensidades relativas Raman que son, en definitiva, unas reglas de selección cuantitativas. Por tanto, esto constituye todo un reto.

Por otro lado, se intenta también de dar explicación de otra característica sorprendente del SERS: la inesperada eficiencia del potencial de electrodo a la hora de sintonizar los estados de transferencia de carga. Se trata de entender los, hasta el momento, inexplicados resultados experimentales que indican que el desplazamiento de las energías de los estados de transferencia de carga del complejo superficial M-A, aparte de ser de magnitud muy variada y muy dependiente del sistema M-A estudiado, es en muchos casos muy superior al potencial eléctrico aplicado a la interfase, del orden de tres o cuatro veces mayor. Esto implica un nuevo mecanismo de *ganancia* energética frente al más conocido de *intensificación* de la señal Raman que se ha venido describiendo hasta el momento.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de esta Tesis suponen una nueva aportación al estudio de la espectroscopía SERS, profundizando más concretamente en el comportamiento del mecanismo CT. Se ha obtenido nueva información que

contribuye a ampliar la perspectiva actual del conocimiento sobre este fenómeno tan controvertido y, que a la vez, se espera que suponga un estímulo para futuros estudios sobre procesos de transferencia de carga que implican metales y moléculas.

El análisis de este mecanismo CT permitirá una mejor comprensión de las propiedades de los estados superficiales de moléculas adsorbidas sobre metales nanométricos, los cuales resultan imprescindibles para entender procesos fisicoquímicos en interfases heterogéneas de un importante impacto tecnológico e industrial. Hoy en día, además de las áreas clásicas físico-químicas, los nuevos campos científicos emergentes relacionados con la electrónica molecular o la conversión de energía fotovoltaica mediante materiales híbridos, utilizan uniones tipo molécula-nanoclústeres, los cuales son, a su vez, controlados por las propiedades de estos estados superficiales.

Nuestro Grupo de investigación cuenta con una amplia experiencia en el estudio de la presencia de procesos resonantes de transferencia de carga en espectros SERS (SERS-CT), donde intervienen moléculas unidas a nanoestructuras metálicas, mediante una metodología que hemos desarrollado basada en cálculos mecanocuánticos [25,26].

En esta Tesis se han utilizado diferentes métodos computacionales con el propósito de conocer las propiedades de los estados electrónicos de los sistemas que se van a estudiar. Para calcular estados singletes excitados del complejo Metal-Molécula con carácter CT, se han realizado cálculos basados en la Teoría del Funcional de Densidad dependiente del tiempo (TD-DFT).

Para el cálculo de intensidades SERS-CT, se ha tenido en cuenta, por un lado, la molécula aislada en resonancia con su respectivo radical anión, y por otro, complejos híbridos (M_n-A)^q formados por una molécula (A) y nanoclústeres metálicos (M), con diferentes tamaños (n) y cargas (q). Para estimar estas intensidades relativas se han seguido dos aproximaciones. Una basada en la ecuación propuesta por Peticolas y col. [28], que permite calcular las intensidades de aquellos modos normales con actividad Franck-Condon. Esta expresión contiene las diferencias entre las estructuras de equilibrio de ambos estados electrónicos expresadas en coordenadas internas. Este método se ha utilizado en nuestros primeros trabajos de investigación sobre piridina, pirazina y derivados metilados [26a,26c,26d,29], y hemos demostrado que correlaciona satisfactoriamente las mayores intensidades CT calculadas con las experimentales. Sin embargo, este procedimiento presenta algunas dificultades a la hora de trabajar con sistemas más complejos con gran número de átomos, ya que necesita, por una parte, trabajar en coordenadas internas y por otro, calcular la geometría optimizada del estado

excitado implicado en el proceso resonante. Por este motivo, y para facilitar el trabajo, se emplea otra ecuación análoga a la de Peticolas definida ahora en coordenadas cartesianas que permite además, utilizar el gradiente de fuerzas para el estado electrónico excitado en el punto de Franck-Condon, sin necesidad de llegar a optimizar la geometría molecular en dicho estado. Aún así, este método cuenta con la limitación de estar restringido a la contribución de resonancia de un único estado, por esta razón implementamos un nuevo método que permite calcular las intensidades Raman relativas, en resonancia o no con uno o múltiples estados, como sumatorio de las contribuciones de todos los necesarios hasta alcanzar la convergencia. De esta forma conseguimos predecir el espectro SERS para cualquier posición de un diagrama E vs. q_{eff} .

Finalmente, hay que resaltar que, a parte del propio ámbito del SERS, los resultados de esta Tesis serán de interés tanto en áreas clásicas de la química física como la electroquímica, la adsorción o la catálisis heterogénea, y los correspondientes fotoprocesos derivados de cada una de ellas, como en campos emergentes relacionados con la conducción eléctrica a escala molecular o la captación de energía solar mediante procesos de transferencia de carga fotoinducida.

I.5. Estructura de la Tesis

Esta Tesis Doctoral se presenta como compendio de publicaciones y consta de seis Capítulos:

En este primer **Capítulo I**, dedicado a la Introducción, se ha tratado de dar una visión general del campo científico de la tesis y su problemática, del trabajo realizado, así como de describir los objetivos más importantes que se han planteado.

En el **Capítulo II** se realiza una descripción del fenómeno SERS, en la que se comentan sus principales características y los factores esenciales que influyen en la intensificación de los espectros. Se describen las dos contribuciones más importantes a la intensificación: el mecanismo electromagnético (EM) y el mecanismo químico o de transferencia de carga (CT).

El **Capítulo III**, referente a la Metodología, consta de dos partes: la parte experimental y la dedicada a los cálculos teóricos. En la sección experimental se describen la metodología empleada en la preparación de los sustratos, así como las técnicas instrumentales utilizadas en el registro de los espectros SERS. En el apartado de cálculos teóricos se hace una descripción de los métodos mecanocuánticos utilizados, y

la metodología teórica desarrollada para analizar los espectros atendiendo al mecanismo de transferencia de carga.

En el **Capítulo IV** se presentan los trabajos publicados y los que están pendientes de serlo. En cada publicación se realiza un análisis detallado de los resultados obtenidos.

En el **Capítulo V** se resumen sucintamente los resultados obtenidos así como la discusión de los puntos más destacados del trabajo de investigación.

Por último, en el **Capítulo VI** se recogen las conclusiones de mayor relevancia.

Al final de cada **Capítulo** se incluyen las referencias bibliográficas correspondientes a cada uno de ellos.

I.6. Publicaciones

La lista de publicaciones por orden cronológico que han dado lugar a esta Tesis es la siguiente:

1. **“Franck–Condon Dominates the Surface-Enhanced Raman Scattering of 3-Methylpyridine: Propensity Rules of the Charge-Transfer Mechanism under Reduced Symmetry”**

Silvia P. Centeno, Isabel López-Tocón, Jéssica Román-Pérez, Juan F. Arenas, Juan Soto, Juan C. Otero.

J. Phys. Chem. C , **116**, 23639 (2012).

2. **“Huge Energy Gain in Metal-to-Molecule Charge Transfer Processes: A Combined Effect of an Electrical Capacitive Enhancement in Nanometer-Size Hot Spots and the Electronic Structure of the Surface Complex”**

Jessica Roman-Perez, Cristina Ruano, Silvia P. Centeno, Isabel López-Tocón, Juan F. Arenas, Juan Soto, Juan C. Otero.

J. Phys. Chem. C , **118** , 2718 (2014).

3. **“On the dual character of charged metal molecule hybrids and the opposite behaviour of the forward and reverse CT processes”**

J. Roman-Perez, S. P. Centeno, M. R. López-Ramírez, J. F. Arenas, J. Soto, I. López-Tocón, J. C. Otero.

Phys. Chem. Chem. Phys., **16**, 22958 (2014).

4. **“The electronic structure of metal-molecule hybrids in charged interfaces: surface-enhanced Raman selection rules derived from plasmon-like resonances”**

J. Roman-Perez, I. López-Tocón, J. L. Castro, , J. F. Arenas, J. Soto, J. C. Otero.

Phys. Chem. Chem. Phys., **17**, 2326 (2015).

5. **“Plasmon-like resonances in linear silver clusters: Effect of the size, the charge and the adsorption of organic molecules”**

J. Román-Pérez, S. P. Centeno, J. F. Arenas, I. López-Tocón, J. Soto, J. C. Otero.

I.7. Referencias

- (1) C.V. Raman, K.S. Krishnan, *Nature* **121** (3048), 501 (1928).
- (2) P. Pringsheim, *Naturwiss* **16**, 557 (1928).
- (3) M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- (4) J.A. Creighton: *The selection rules for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, en “*Spectroscopy of Surfaces*”, Ed. R.J.H. Clark, R.E. Hester, Wiley, Chichester (1988).
- (5) M. Moskovits, D.P. DiLella, K.J. Maynard, *Langmuir* **4**, 67 (1988).
- (6) A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1143 (1992).
- (7) M. Fleischmann, P.H. Hendra, A.J. McQuillan, *Chem. Phys. Lett.* **26**, 163 (1974).
- (8) D. L. JeanMaire, R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 1 (1977).
- (9) R.J.H. Clark, T.J. Dines, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 131 (1936).
- (10) B. Pettinger, *J. Chem. Phys.* **85**, 7442 (1986).
- (11) M.G. Albrecht, J.A. Creighton, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 5215 (1977).
- (12) E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, and M. Meyer, *Journal of Chemical Physics*. **125**, 204701-204714 (2006).
- (13) N.J. Halas, S. Lal, W.S. Chang, S. Link, and P. Nordlander, *Chemical Reviews* (2011).
- (14) P. Nordlander, C. Oubre, E. Prodan, K. Li, and M.I. Stockman, *Nano Letters*. **4**, 899-903 (2004).
- (15) J. A. Creighton, *Surf. Sci.* **173**, 665 (1986).
- (16) J.A. Creighton; C.G. Blatchford; M.G. Albrecht, *J. Chem Soc., Faraday Trans. II.* **75**, 790 (1979).
- (17) P. Billaud, J.R. Huntzinger, E. Cottancin, J. Lerme, M. Pellarin, L. Arnaud, M. Broyer, N. Del Fatti, and F. Vallee, *Eur. Phys. J. D.* **43**, 271-274 (2007).
- (18) M. Kerker, D. S. Wang, H. Chew, *Appl. Opt.* **19**, 4159 (1980).
- (19) S. M. Afara, M. J. Dignam, *J. Chem. Phys.* **90**, 713 (1989).
- (20) M. Xu, M. J. Dignam, *J. Chem. Phys.* **96**, 7758 (1992).

- (21) M. Xu, M. J. Dignam, *J. Chem. Phys.* **99**, 2307 (1993).
- (22) A. Campion: *Raman Spectroscopy*, en “*Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*”, Ed. J.T. Yates y T.E. Madey, Plenum, Nueva York (1987).
- (23) A.Y. Hirakawa, M. Tsuboi, *Science*, **188**, 359 (1975).
- (24) D.P. Strommen, K. Nakamoto, *J. Chem. Educ.* **54**, 474 (1997).
- (25) a) J.F. Arenas; J.L. Castro, J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **23**, 249 (1992). b) J.F. Arenas; M.A. Montañez; J.C. Otero; J. I. Marcos, *Vib. Spectrosc.* **4**, 159 (1993). c) J.L. Castro, M.A. Montañez; J.C. Otero; J. I. Marcos, *Spectrosc. Lett.* **26**, 237 (1993). d) J.L. Castro; J.C. Otero; J. I. Marcos, *J. Mol Struct.* **293**, 337 (1993). e) J.L. Castro, M.A. Montañez; J.C. Otero; J. I. Marcos, *J. Mol Struct.* **349**, 113 (1995). f) J.F. Arenas; J.L. Castro; J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **26**, 637 (1995). g) J.L. Castro, Tesis Doctoral, Universidad de Málaga (1996). h) J.L. Castro; S. Sánchez-Cortés; J.V. García Ramos; J.C. Otero; J.I. Marcos, *Biospectroscopy* Vol. **3**, 449 (1997). i) J.L. Castro; J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **28**, 765 (1997). j) J.F. Arenas; J.L. Castro, J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 585 (1998). h) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Chem Phys Lett.* **467**, 101 (2008). i) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, J. Soto, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7437 (2009). j) M.R. López-Ramírez, C. Ruano, J.L. Castro, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 7666 (2010).
- (26) a) J.F. Arenas; I. López-Tocón; J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Phys. Chem.* **100**, 9254 (1996). b) J.C. Otero; J.I. Marcos, *Invited Lecture: Charge Transfer Process*, en *XVIth International Conference on Raman Spectroscopy*; Ed.: Heyns, A.M.; John Wiley and Sons: Chichester. (1998). c) J.F. Arenas; M.S. Wooley; J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Phys. Chem.* **100**, 3199 (1996). d) J.F. Arenas; I. López-Tocón; J.C. Otero; J.I. Marcos, *Vib. Spectrosc.* **19**, 213 (1999). e) S.P. Centeno, I. López-Tocón, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14916 (2006). f) J.F. Arenas, I. López-Tocón, J.L. Castro, S.P. Centeno, M.R. López Ramírez, J.C. Otero, *J. Raman Spectrosc.* **36**, 515 (2006). g) F. Ávila, C. Ruano, I. López-Tocón, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero, *Chem Commun.* **47**, 4213 (2011). h) F. Ávila, D.J. Fernandez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, *Chem Commun.* **47**, 4220 (2011).
- (27) W. Yang, G. C. Schatz, *J. Chem. Phys.* **97**, 3831 (1992).

- (28) W.L. Peticolas, D.P. Strommen, V.J. Lakshminarayanan, *J. Chem. Phys.* **73**, 4185 (1980).
- (29) J. F. Arenas, I. López Tocón, M. S. Woolley, J. C. Otero, J. I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 673 (1998).
- (30) R. Aroca, *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*, Wiley, Chichester, 2006.
- (31) E.C. Le Ru, P.G. Etchegoin, *Principles of surface enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects*, Elsevier, Amsterdam 2009.
- (32) L. Kador, D.E. Horne, W.E. Moerner, *J. Phys. Chem.* **94**, 1237 (1990).

Capítulo II. Espectroscopía SERS

II.1. Características del fenómeno SERS

El hecho de que algunos tipos de experiencias SERS puedan realizarse usando un espectrómetro Raman estándar sin necesidad de una instrumentación adicional, animó a diversos investigadores a realizar estudios en este campo de la Espectroscopía, convirtiéndose rápidamente en un tema multidisciplinario interesante para científicos de diversas especialidades.

Desde las primeras investigaciones en SERS se pudieron observar un conjunto de características específicas de este tipo de espectros. A. Campion [1] las resumió en los siguientes puntos:

Pueden obtenerse espectros SERS de una gran cantidad de moléculas adsorbidas en la superficie de relativamente pocos metales.

Aunque estas moléculas pueden ser de carácter tanto orgánico como inorgánico, se ha encontrado un mayor número de publicaciones sobre moléculas orgánicas. Y es lógico, ya que normalmente es necesario que la molécula tenga un centro capaz de interaccionar con la superficie del metal, como por ejemplo la nube electrónica de un sistema π conjugado, los pares de electrones libres de un heteroátomo o un grupo funcional con exceso de carga negativa, como puede ser el grupo carboxilato. Por otro lado, solo un reducido número de metales, generalmente metales nobles como la plata, el oro, el cobre y algunos metales alcalinos se pueden utilizar en experiencias SERS [2].

La superficie de dichos metales debe ser necesariamente rugosa, ya que la mayor contribución de este fenómeno es debida a la rugosidad a escala nanométrica (de dimensiones entre 10 y 100 nm) [2-5] o atómica (escalones, vértices, defectos, etc.) [6-8], dependiendo del sistema. Por ello, la mayoría de experiencias SERS se realizan sobre coloides y electrodos sometidos a varios ciclos de oxidación-reducción que permiten obtener morfologías rugosas nanoestructuradas.

Refiriéndonos a un medio coloidal, las partículas en suspensión ya presentan una cierta gama de imperfecciones que pueden ser observadas en las fotografías obtenidas por microscopía electrónica, **Figura II.1**. En ella, puede observarse cómo el sistema está formado por nanopartículas prácticamente esféricas, las cuales presentan zonas de superficie irregular u otras de naturaleza cristalina dispuestas al azar [9]. Estas irregularidades se incrementan por efecto de la unión entre partículas cuando se añade el adsorbato, formándose agregados de diferentes formas y cuya distribución de tamaños tiene una repercusión directa sobre el factor de amplificación de la señal y sobre las intensidades relativas de las bandas [10].

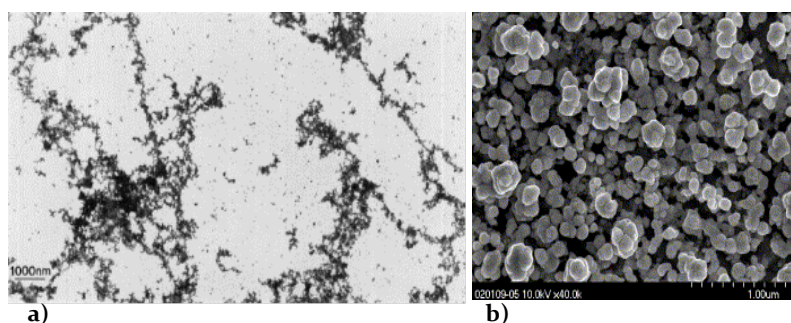


Figura II.1. Micrografía TEM (Transmission Electron Microscopy) de un coloide de plata obtenido mediante reducción con borohidruro sódico [10] y b) Micrografía SEM (Scanning Electron Microscopy) de la superficie rugosa de un electrodo de oro después de un tratamiento electroquímico [11].

En función de la topografía de la superficie metálica, el fenómeno de intensificación puede extenderse a largas distancias (decenas de nanómetros) de la superficie [8]. En algunos casos, se ha podido distinguir las moléculas adsorbidas directamente sobre el metal de las adsorbidas en capas adyacentes, ya que se caracterizan por los desplazamientos vibracionales, la aparición de nuevas bandas y una mayor intensificación de la señal Raman.

Los perfiles de excitación (dependencia de la intensidad de una banda respecto de la frecuencia excitatriz) se desvían marcadamente del comportamiento Raman normal, en donde son función de la cuarta potencia de la frecuencia excitatriz, ω^4 , lo que indica la existencia de un fenómeno de resonancia. En los registros sobre electrodo se ha comprobado que estos perfiles de excitación dependen del potencial aplicado y pueden ser distintos dependiendo del modo vibracional seleccionado.

De forma general, las intensidades de las bandas SERS decrecen al incrementarse su frecuencia vibracional, lo que explica la débil intensidad de los sobretonos.

Las bandas SERS son completamente despolarizadas a diferencia de las bandas Raman de la disolución o de las moléculas adsorbidas sobre superficies metálicas lisas. Esta circunstancia parece que se debe a la topología altamente irregular de la superficie [12,13] más que a distintas orientaciones de la molécula [14].

Las reglas de selección Raman están relajadas, dando como resultado, en algunos casos, la aparición de modos que son normalmente inactivos, tanto en Infrarrojo como en Raman, como es el caso de los fundamentales de especie “u” en el SERS de pirazina obtenido sobre electrodo de plata [15,16].

Normalmente, los espectros SERS muestran un continuo y débil fondo de dispersión inelástica, aún en ausencia de especies adsorbidas, posiblemente originado por fenómenos de emisión en el metal. También podría estar relacionado este fenómeno con la presencia de productos de alto contenido en carbono, ya sea por contaminación de la muestra como por fotodescomposición de ésta debido a la intensa radiación y a las propiedades catalíticas de la superficie.

Se han observado desplazamientos en las frecuencias SERS de algunas vibraciones fundamentales respecto a las observadas en Raman. Esta característica se debe al fenómeno de adsorción de la molécula sobre la superficie metálica. Las vibraciones que resultan más afectadas por la adsorción corresponden al grupo funcional que interacciona con el metal, además, los desplazamientos suelen ir acompañados de un ensanchamiento de las bandas. Estos desplazamientos en frecuencia nos permiten determinar la parte de la molécula implicada en la adsorción, así como su orientación superficial, independientemente del mecanismo de intensificación que se encuentre actuando.

II.2. Factores que influyen en la intensificación SERS

Cuando se registra un espectro en presencia de una superficie metálica, la señal Raman experimenta una intensificación estimada en un valor medio de 10^6 ; pero su magnitud depende de un gran número de variables experimentales, dentro de las cuales cabe destacar la naturaleza del adsorbato, del metal y la morfología de la superficie de éste.

II.2.1. Naturaleza del adsorbato

Como se ha dicho anteriormente, la espectroscopía SERS se aplica en mayor medida al estudio de moléculas orgánicas que inorgánicas, ya que las primeras poseen un centro capaz de interaccionar con la superficie del metal.

La intensidad SERS depende de la afinidad del adsorbato por la superficie, que puede traducirse en una interacción directa mediante un mecanismo de adsorción físico o químico, y de la respuesta que es capaz de producir cuando es excitado por el láser en las condiciones del experimento.

Cuando la experiencia se realiza en disolución, el número de moléculas en la interfase es función de la solubilidad del compuesto y, tanto si es muy elevada como muy baja, en general existirá una concentración superficial suficiente capaz de producir, en principio, una señal débil. Incluso si una molécula se encuentra en una concentración superficial apreciable, la señal SERS viene influenciada, además, por otros factores relacionados con la estructura electrónica de la molécula adsorbida, existiendo así un comportamiento diferente para cada adsorbato. En general, la señal SERS de una determinada molécula depende de su concentración, aunque si la emisión es producida por moléculas en contacto directo con el metal, cabe la posibilidad de que se produzca un fenómeno de saturación incluso a bajas concentraciones.

Como consecuencia de todo lo anteriormente expuesto, es preciso evitar en lo posible la presencia de impurezas en las muestras ya que, en caso desfavorable, el SERS de la especie química mayoritaria puede quedar totalmente enmascarado por la presencia de trazas de sustancias extrañas.

En resumen, una característica esencial del fenómeno SERS es el grado de sensibilidad tan diferente y específico que puede mostrar, resultando a veces difícil extrapolar un comportamiento determinado.

II.2.2. Naturaleza y morfología del metal

En función del método de preparación de una superficie metálica y de su naturaleza, un mismo adsorbato puede mostrar un grado de sensibilidad SERS muy diferente.

Las características electrónicas del metal van a determinar la capacidad para proporcionar espectros SERS más o menos intensos. Los metales alcalinos y metales

nobles resultan ser los más adecuados, especialmente la plata, que produce los espectros SERS más intensos y por ello es el más utilizado. Le siguen, en orden de importancia, el cobre, oro, litio, potasio, aluminio e indio.

En relación a la morfología del metal, ya se ha comentado en varias ocasiones, que para obtener una intensificación apreciable es necesaria la existencia de rugosidades superficiales a escala atómica (*Atomic Surface Roughness, ASR*) [17].

El tratamiento superficial del electrodo previo a la obtención del espectro, produce una gran cantidad de átomos solitarios sobre el metal, adatoms [8a], que se asemejan a microestructuras o clústeres, donde tiene lugar preferentemente la formación del complejo con el adsorbato.

Uno de los inconvenientes asociados a las experiencias SERS es el hecho de que todos los espectros conllevan un cierto grado de irreproducibilidad debido a la imposibilidad de obtener exactamente una superficie de las mismas características en experiencias diferentes.

Es interesante comentar la estrecha relación existente entre la morfología superficial y la capacidad catalítica del metal, ya que una superficie irregular posee, en general, una mayor capacidad para catalizar posibles reacciones químicas, con lo que en algunas experiencias SERS se pueden dar transformaciones químicas que originen nuevos productos y que éstos, a su vez, sean capaces de producir interferencias no deseadas.

II.3. Mecanismos de intensificación

Una teoría general del fenómeno SERS debería ser capaz de explicar adecuadamente el origen de la intensificación y las diferentes características que se han comentado. Sin embargo, desde su descubrimiento se han propuesto un gran número de modelos teóricos que han sido agrupados según el tipo de mecanismo en que se basan sin que exista hoy en día una teoría unitaria.

Actualmente, se considera que existen dos tipos de contribuciones fundamentales al fenómeno SERS [2,18]:

- Contribución clásica o electromagnética (EM)
- Contribución no clásica, química o de transferencia de carga (CT)

Ambas constituyen fenómenos resonantes que intensifican la señal Raman a través de mecanismos diferentes. El problema radica en detectar la presencia o ausencia de estos mecanismos y, sobre todo, en establecer la contribución relativa de cada uno de ellos a la intensificación total observada, que puede variar dependiendo de las condiciones experimentales, siendo ésta una de las cuestiones que quedan por resolver en este campo.

En la **Tabla II.1** se reflejan las principales características de cada uno de los mecanismos de intensificación [19] de forma comparativa.

Tabla II.1. Comparación de las características principales de los mecanismos de intensificación EM y CT.

	<i>Mecanismo CT</i>	<i>Mecanismo EM</i>
Origen	Proceso resonante donde participa la radiación incidente y transiciones CT del complejo metal-molécula (parecido al proceso de Resonancia Raman).	Intensificación del campo eléctrico local debido al acoplamiento del fotón incidente con los plasmones superficiales del metal.
Rugosidad	Rugosidad a escala atómica (sitios activos).	Rugosidad a gran escala (10-200 nm)
Dependencia con la distancia	Efecto de corto alcance. Importante solo para especies directamente adsorbidas sobre la superficie metálica.	Efecto de largo alcance. Importante incluso para especies alejadas de la superficie del metal.
Dependencia con la potencial	La energía de las transiciones CT pueden ser modulas por el potencial eléctrico aplicado. El factor de intensificación depende del potencial de electrodo.	El factor de intensificación no depende del potencial aplicado. Los cambios de intensidad en los perfiles de excitación se deben a reorientaciones superficiales o la variación de la morfología superficial con el potencial aplicado.
Dependencia con la radiación excitatriz	La condición de resonancia depende de la longitud de onda de la radiación incidente. El potencial al cual se obtiene una intensidad máxima en SERS depende de la energía del fotón incidente.	El factor de intensificación depende de la constante dieléctrica del metal, la cual es dependiente de la longitud de onda.

II.3.1. Mecanismo Electromagnético (EM)

Dicho mecanismo considera que el campo electromagnético efectivo E_0 que incide sobre una molécula es mucho mayor en las proximidades de una superficie activa en SERS que en ausencia de ella. Dicho mecanismo es capaz de explicar gran parte de la intensificación Raman y de justificar su dependencia con la naturaleza y morfología del metal así como con la longitud de onda de la radiación incidente, siendo, en principio, independiente del tipo de molécula [21,22].

La enorme intensificación que experimenta la radiación Raman en presencia de una superficie rugosa, puede explicarse según este mecanismo como consecuencia de dos procesos diferentes.

A la intensidad de la radiación que incide directamente sobre la molécula del adsorbato debe sumarse la radiación dispersada por el metal, que es de la misma frecuencia.

El campo eléctrico asociado con la radiación Raman total dispersada es una composición de la radiación emitida directamente por la molécula y la dispersada por las partículas metálicas de su entorno.

Además, el campo dispersado por las partículas metálicas resulta enormemente intensificado si la frecuencia de la radiación incidente se hace coincidir con la frecuencia de resonancia de los plasmones superficiales del metal, es decir, de las oscilaciones de los electrones de conducción del mismo [22,23]. Así, el metal actúa como una antena que amplifica tanto el campo de la radiación excitatriz incidente como la propia radiación Raman dispersada por la molécula, siendo mayor la intensificación en las zonas de mayor rugosidad [20]. Este efecto tiene la característica, evidenciada experimentalmente, de que su radio de acción se extiende a una distancia considerablemente alejada de la superficie metálica.

Aunque exista disparidad a la hora de cuantificar el factor de intensificación SERS producido por este mecanismo [24], hay conformidad en considerarlo como condición necesaria para obtener espectros intensos. Este mecanismo predice la dependencia del efecto SERS con la morfología de la superficie, la influencia que ejerce la distancia a la superficie metálica en el factor de intensificación y, además, es capaz, de explicar la despolarización de la dispersión elástica e inelástica generada por el sistema.

II.3.1.1. Naturaleza del metal y la radiación excitatriz. Modelo teórico

El modelo EM más sencillo, denominado modelo de la esfera metálica, supone que una radiación de frecuencia ω_0 y con una amplitud de campo eléctrico E_0 , incide sobre una molécula situada a una distancia “d” de la superficie de un electrodo metálico de forma esférica y de radio “a”, de valor mucho menor que la longitud de onda de la radiación.

En estas condiciones, la polarizabilidad de la molécula no se ve afectada por la presencia del metal, pero si se induce un momento dipolar que origina en las proximidades de la superficie un campo eléctrico que se representa en la **Figura II.2** en forma de líneas de fuerza. El momento dipolar inducido sobre el metal, μ_m , se relaciona con el valor del campo eléctrico incidente, E_0 , por la expresión:

$$\mu_m = \alpha_m E_0 \quad (II.1)$$

Donde α_m es la polarizabilidad del metal, que está relacionada con la naturaleza, el tamaño y la forma del electrodo, siendo aplicable para una esfera metálica la ecuación [1,2]:

$$\alpha_m = a^3 (\epsilon - 1)/(\epsilon + 2) \quad (II.2)$$

Donde ϵ es la constante dieléctrica relativa del metal respecto del medio que lo rodea, que, a su vez, depende de la frecuencia de la radiación incidente.

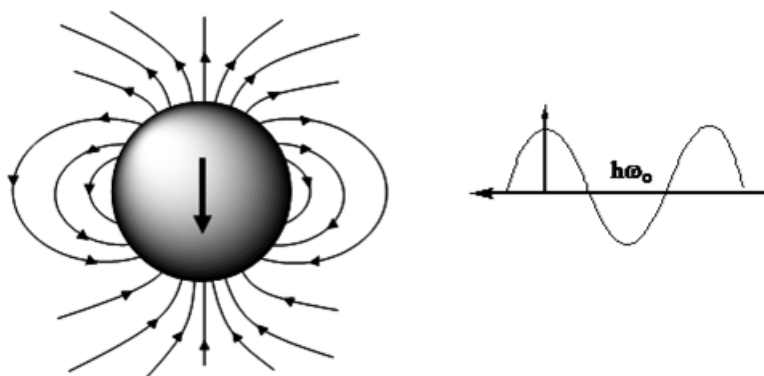


Figura II.2. Representación del campo eléctrico inducido próximo a la superficie de una pequeña esfera metálica iluminada a la frecuencia de oscilación resonante del dipolo de la esfera [1,2].

La extraordinaria intensificación del campo eléctrico en la superficie metálica se debe al incremento de la polarizabilidad, α_m , cuando el denominador $(\epsilon + 2)$ se hace aproximadamente cero en las condiciones del experimento, produciéndose una respuesta resonante que origina un campo eléctrico efectivo en las proximidades del metal mucho mayor que en el Raman normal [20].

Según se ha señalado anteriormente, la extraordinaria intensificación que experimenta la radiación Raman se debe a dos procesos fundamentales:

La intensidad del campo electromagnético incidente total que llega a la molécula, situada en la posición r' , aumenta enormemente. Esto se debe a que este campo está compuesto además de por la radiación que incide directamente sobre la molécula, $E_i(r', \omega_0)$, por el campo de Lorenz-Mie que, a la misma frecuencia, es dispersado por el propio metal, $E_{LM}(r', \omega_0)$, como se puede observar en la **Figura II.3**. Por lo tanto, el campo eléctrico total E_I de frecuencia ω_0 que incide sobre la molécula en r' será:

$$\mathbf{E}_I(r', \omega_0) = \mathbf{E}_i(r', \omega_0) + \mathbf{E}_{LM}(r', \omega_0) \quad (II.3)$$

Este campo incidente induce en la molécula un momento dipolar $\mu_m(r', \omega_0)$ que, modulado por las vibraciones moleculares, emitirá radiación Raman de frecuencia ω_R . El momento inducido puede ser expresado en función de la polarizabilidad, α , de la siguiente forma:

$$\mu_m(r', \omega_0) = \alpha \mathbf{E}_I(r', \omega_0) \quad (II.4)$$

Por otra parte, el campo eléctrico asociado con la radiación Raman de frecuencia ω_R , sufre también una amplificación parecida a la del campo incidente. En la posición r , el campo eléctrico total dispersado de frecuencia ω_R está compuesto por el dispersado directamente por la molécula, $\mathbf{E}_d(r, \omega_R)$, y por la partícula metálica cuando los plasmones superficiales son excitados con una frecuencia ω_R , $\mathbf{E}_{DM}(r, \omega_R)$. De esta forma, el campo eléctrico total dispersado, $E_R(r, \omega_R)$, como puede verse en la **Figura II.3** será:

$$\mathbf{E}_R(r, \omega_R) = \mathbf{E}_d(r, \omega_R) + \mathbf{E}_{DM}(r, \omega_R) \quad (II.5)$$

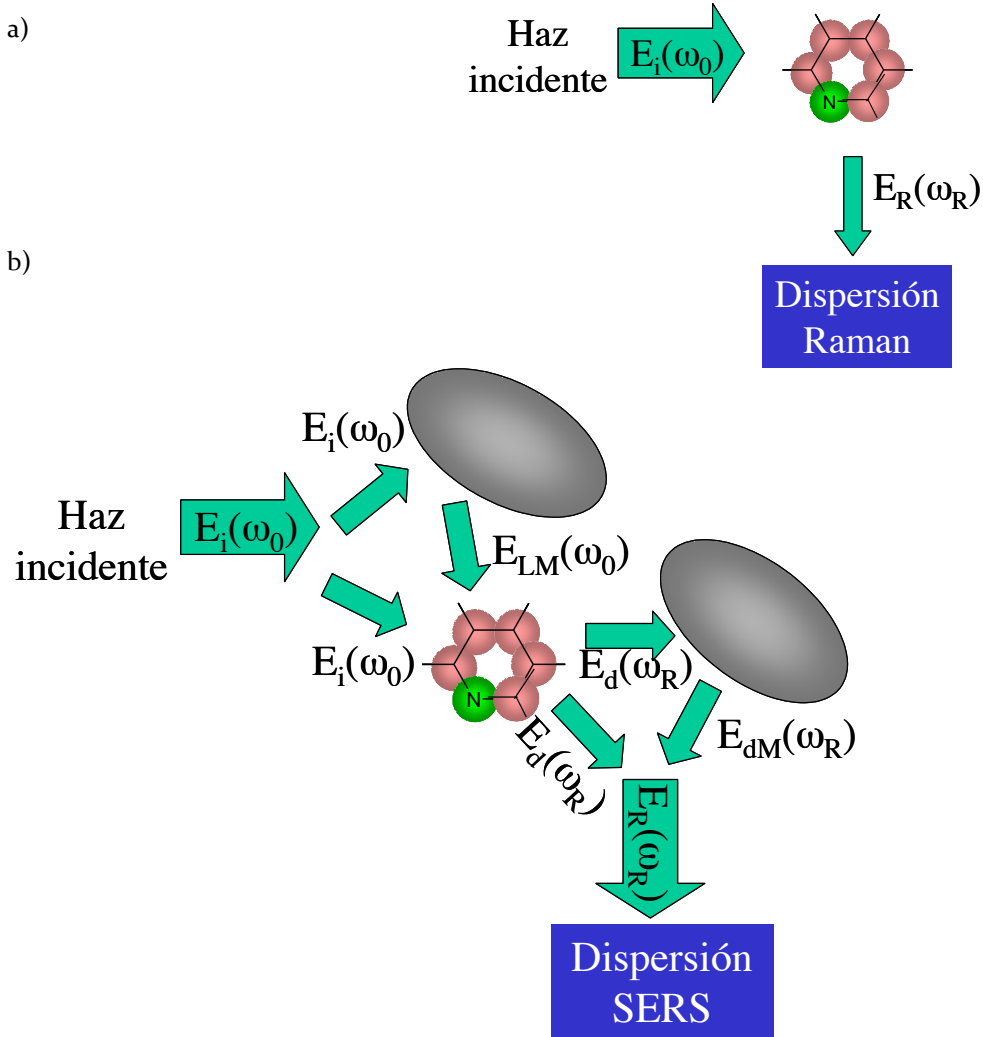


Figura II.3. Esquema del proceso de dispersión Raman: a) en ausencia y b) en presencia de partículas metálicas.

La intensidad de campo eléctrico dispersado inelásticamente, I_r , en el detector, puede calcularse a partir del campo eléctrico total dispersado, E_R , de frecuencia ω_R . Si I_r^0 es el valor de esta intensidad en ausencia de metal, puede entonces definirse un factor de intensificación G de la siguiente forma:

$$G = I_r / I_r^0 \quad (II.6)$$

Este factor de amplificación G puede expresarse mediante la ecuación que se expone a continuación [1,20]:

$$G = (1 + 2g_0)(1 + 2g_R)^2[a/(a + d)]^{12} \quad (II.7)$$

Siendo g_0 y g_R los valores de la función $(\varepsilon - 1)/(\varepsilon + 2)$ para las frecuencias ω_0 y ω_R , respectivamente, y ε es, según se ha indicado, la constante dieléctrica relativa del metal respecto al medio, es decir, $\varepsilon = \varepsilon(\omega)/\varepsilon_0$.

Los dos primeros factores dependen de la naturaleza del metal a través de los valores de sus constantes dieléctricas $\varepsilon(\omega_0)$ y $\varepsilon(\omega_R)$, mientras que en el último se incluyen las dependencias con respecto a la forma del electrodo, “a”, y a la proximidad de la molécula a la superficie, “d”. G es independiente de la naturaleza de la molécula a estudiar, pero moléculas relativamente alejadas de la superficie metálica pueden contribuir al SERS.

La constante dieléctrica de un metal, es una magnitud compleja que consta de una parte real y otra imaginaria, ambas son función de la longitud de onda de la radiación. Para obtener una amplificación resonante del campo eléctrico, la parte imaginaria debe tener un valor cercano a cero, y la parte real un valor cercano a -2 a la frecuencia excitatriz ω_0 . Esto es precisamente la condición de resonancia de los plasmones superficiales del metal. Este modelo predice un factor de intensificación de la señal Raman del orden de 10^6 que coincide bastante bien con las estimaciones de G obtenidas experimentalmente. En cualquier caso, el asumir un factor de intensificación electromagnético de este orden supondría, inevitablemente, eliminar cualquier otra contribución significativa al SERS.

Las experiencias Raman y SERS se realizan normalmente utilizando la luz visible proporcionada por láseres de Ar^+ y Kr^+ como fuente de excitación y esto hace que las condiciones de amplificación SERS que se han comentado sólo se cumplan adecuadamente para Ag, Cu, Au y metales alcalinos.

II.3.1.2. Rugosidad superficial

Los electrones de conducción de un metal presentan una serie de absorciones electrónicas denominadas plasmones que se encuentran localizados en la superficie, y para que se produzca el efecto SERS, la radiación láser debe poseer suficiente energía capaz de excitar estos modos electrónicos superficiales. La eficiencia del mecanismo electromagnético depende de la morfología de la superficie, tanto en electrodo como en coloide agregado, ya que la radiación dispersada se intensifica más en las regiones de mayor curvatura de una superficie rugosa al acumularse en dichas zonas el campo eléctrico de la radiación [25].

En el caso de un coloide de plata, el espectro de absorción en el visible muestra un máximo localizado a aproximadamente 400 nm [26], lo que en principio requeriría utilizar una radiación láser de una energía correspondiente a esta longitud de onda. Sin embargo, en Raman convencional las líneas más utilizadas son las de 488.0, 514.5 ó 647.5 nm, que carecen de la suficiente energía para poder producir la excitación de los plasmones.

Tal como se aprecia en la **Figura II.4**, el efecto de la agregación del coloide inducida por algún adsorbato origina la aparición de nuevos máximos secundarios a mayores longitudes de onda, situados justamente en una región del espectro electromagnético en donde se encuentran estas líneas excitatrices.

Hay dos métodos para inducir la agregación de un coloide: a) añadiendo el adsorbato, o b), incorporando un agente que la facilite, en el caso de que el adsorbato no sea capaz de agregar el coloide. En general, la adición del adsorbato produce la agregación del coloide, y la velocidad de este proceso depende de la naturaleza y la concentración del adsorbato.

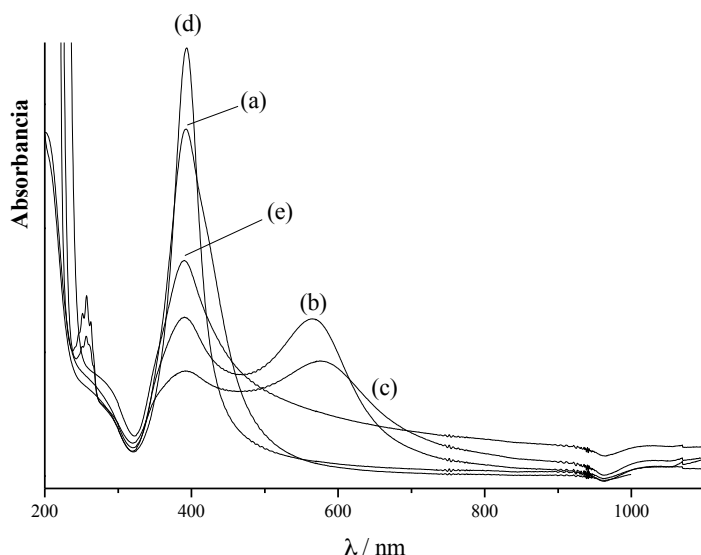


Figura II.4. Espectros de absorción UV-VIS de un coloide de plata: (a) recién preparado, (b) después de añadir α -fenilglicina hasta una concentración 10^{-3} M, (c) después de añadir fenilalanina hasta una concentración 10^{-3} M, (d) después de añadir KCl hasta una concentración 10^{-3} M y (e) después de añadir KNO_3 hasta una concentración 10^{-3} M.

Los perfiles de excitación Raman demuestran la importancia de las absorciones inducidas por la agregación en el SERS, que siguen una variación con respecto a la longitud de onda paralela a la del espectro de absorción del coloide, lo que prueba además el carácter resonante del mecanismo de intensificación electromagnético.

II.3.1.3. Orientación superficial

Una de las principales carencias del mecanismo EM es no poder explicar cómo influye la naturaleza de la molécula adsorbida en el SERS o la interrelación entre los perfiles de excitación y el potencial de electrodo. Además, tampoco es capaz de dar cuenta de las variaciones observadas en las intensidades relativas de las bandas cuando se modifica el potencial eléctrico de la interfase. Para poder explicar esto último hay que asumir la hipótesis de que las moléculas se disponen en orientaciones preferentes respecto a la superficie metálica, y es precisamente en esta idea en la que se basan las reglas de selección SERS derivadas de este mecanismo. La hipótesis antes mencionada

supone que cambios en el potencial eléctrico de una interfase pueden producir reorientaciones en el adsorbato, un hecho que es bien conocido en electródica.

La orientación privilegiada de una molécula respecto al metal puede ser debida a la acción del campo eléctrico permanente que existe en cualquier interfase, si la molécula posee momento dipolar permanente, o a la existencia de algún tipo de interacción física o de enlace químico metal-molécula.

Finalmente, se debe señalar que la reorientación superficial de un adsorbato también puede ser originada por efecto del grado de recubrimiento, ya que las moléculas pueden acomodarse para dar cabida a un mayor número de ellas en la superficie, de manera que los cambios observados en las intensidades relativas de las bandas al variar el potencial podrían ser reproducidos también modificando el número de moléculas en la superficie.

II.3.1.4. Reglas de selección EM

El mecanismo EM explica la intensificación selectiva de determinadas bandas SERS suponiendo que se establece una interacción física o química entre el metal y el adsorbato que provoca la adsorción de la molécula sobre la superficie metálica con una orientación preferente. Las reglas de selección derivadas de esta orientación privilegiada se basan en dos supuestos que son aproximados [1]:

El campo electromagnético al que está sometida la molécula está orientado fundamentalmente en dirección perpendicular a la superficie metálica.

La componente mayoritaria de la variación del tensor de polarizabilidad para una determinada coordenada normal coincide con la dirección en la que tiene lugar la vibración.

La aplicación de estas reglas de selección EM simplificadas conduce a que, en el caso de moléculas planas, se pueda deducir una orientación molecular perpendicular o paralela a la superficie del metal si en el espectro SERS se observa una mayor intensificación relativa de los modos en el plano o fuera del plano, respectivamente. Sin embargo si se tienen en cuenta las componentes de la polarizabilidad molecular para cada vibración en las diferentes direcciones espaciales, la situación no es tan sencilla. Y además, estas reglas no explican por qué dentro de un mismo tipo de fundamentales, en el plano o fuera de él, hay modos que se intensifican más que otros ni la variación de las

intensidades SERS con el potencial de la interfase observada en los espectros registrados sobre electrodo.

Basándonos en los dos supuestos mencionados anteriormente, las reglas de selección SERS del mecanismo EM, no deben cumplirse de una forma muy rigurosa en otros tipos de espectroscopias como IR o EELS en superficie, donde la magnitud relevante es el momento dipolar, y es por esta razón por la que han sido denominadas “*propensity rules*” [2,27].

En general, el grado de cumplimiento de estas reglas de selección depende de la naturaleza de las vibraciones; serán especialmente adecuadas aquellas en las que las variaciones de las componentes del tensor de polarizabilidad se anulen en todas las direcciones excepto en la coincidente con la del propio enlace que vibra. En este sentido, se ha propuesto que las vibraciones de tensión CH de moléculas planas cumplen especialmente esta condición [28,29].

Estas reglas de selección son fáciles y sencillas de aplicar, por lo que han sido las más utilizadas en la mayoría de los trabajos SERS.

Efectos de proximidad y del potencial eléctrico

El enorme gradiente del campo eléctrico en las proximidades de la superficie metálica hace que aquellos modos vibracionales de la molécula que se localicen más próximos a la misma experimenten una mayor intensificación SERS al estar sometidos a un campo eléctrico más intenso que las vibraciones más alejadas. Este efecto de proximidad puede ser utilizado en la determinación del grupo molecular que se encuentre más cercano a la superficie metálica, y también afecta a las intensidades de las vibraciones de tensión CH.

En moléculas asimétricas, en donde no se pueda definir siquiera un plano de simetría, el análisis del espectro SERS puede realizarse también considerando las intensidades de las bandas de tensión CH de los diferentes grupos que posean enlaces de este tipo y, además, si la molécula tiene un tamaño suficientemente grande, se verán especialmente intensificadas aquellas vibraciones que correspondan a la porción de molécula más próxima a la superficie.

El efecto del potencial eléctrico de la interfase puede consistir en una reorientación molecular debido a interacciones electrostáticas, y también podría modificar el grado de recubrimiento superficial. Así, al aumentar la concentración en la

superficie normalmente se obliga a las moléculas a disponerse de forma más vertical para ocupar una menor área.

II.3.2. Mecanismo Químico o de Transferencia de Carga (CT)

Este mecanismo, a diferencia del EM, es capaz de explicar la dependencia observada entre la intensificación selectiva de ciertas bandas SERS con la naturaleza de la especie química adsorbida y con el potencial eléctrico de la interfase. Además se centra exclusivamente sobre la primera monocapa de moléculas de adsorbato en contacto directo con la superficie metálica. En estas condiciones, pueden darse nuevas transiciones electrónicas del sistema metal-molécula (M-A) que sean capaces de ser excitadas con la energía de la radiación láser utilizada.

Estas nuevas bandas, no son estados estacionarios de la molécula aislada, sino que corresponden a transiciones electrónicas en las que se produce una transferencia de carga metal-adsorbato o adsorbato-metal.

En Raman, la molécula es excitada hasta un estado virtual caracterizado por un tiempo de vida muy corto, ya que no se corresponde con un estado estacionario (**Figura II.5 a**). Si la energía de una transición electrónica permitida por el mecanismo de radiación de dipolo eléctrico del sistema M-A coincide con la energía de la radiación excitatriz se está en unas condiciones similares a las de Resonancia Raman (RR) [30]. En estas condiciones, la molécula es excitada hasta un estado que generalmente coincide con el primer singlete excitado (S_1) (**Figura II.5 b**), produciéndose la intensificación de la señal Raman de ciertas bandas debido al incremento de polarizabilidad molecular del adsorbato, que corresponden a determinados modos normales de vibración de la molécula.

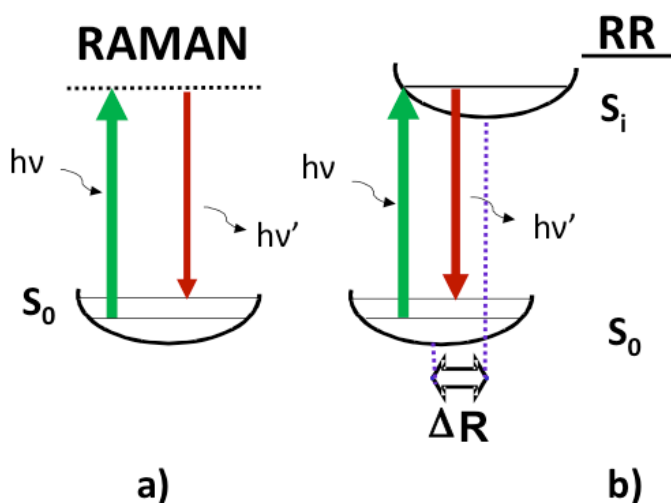


Figura II.5. Estados implicados en los mecanismos a) Raman, b) Resonancia Raman (RR).

Como consecuencia de la adsorción superficial puede originarse un nuevo estado de transferencia de carga (CT) situado más próximo al estado fundamental del adsorbato, S_0 , que el primer singlete excitado, S_1 . Esto conlleva ciertas ventajas, y es que a este nuevo estado puede accederse con las líneas láser más comunes (SERS-CT), pudiendo así registrar espectros en condiciones de resonancia que no podían obtenerse en ausencia del metal debido a que, como en el caso de la piridina, la transición entre el estado fundamental y el primer singlete excitado (S_0 - S_1) se encuentra en la región ultravioleta ya que la piridina no absorbe en el visible.

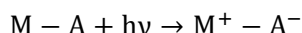
La principal diferencia entre una experiencia Raman (R) y otra en condiciones de resonancia (RR o SERS-CT) es el tiempo en el que la molécula permanece transitoriamente excitada. En una experiencia Raman normal el fotón incidente excita la molécula hasta un estado virtual que se caracteriza por tener un tiempo de vida medio muy corto, ya que no corresponde a un estado estacionario. Sin embargo, en condiciones de resonancia, el tiempo de vida del estado transitorio es mucho mayor y los procesos físicos que determinan la intensificación selectiva de ciertas bandas dependen de las superficies de energía potencial (SEP) de los estados electrónicos implicados.

En el registro de espectros SERS de moléculas que no presentan absorciones electrónicas en el visible como la piridina y análogos, se han detectado bandas en el visible que no se encuentran ni en el espectro electrónico del metal ni del adsorbato. Por

esta razón, lo lógico es pensar que esas nuevas transiciones se deben a la formación del complejo superficial metal- adsorbato [31].

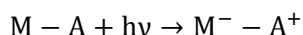
Existen dos posibles procesos CT descritos en SERS en función de que:

Caso a) La transferencia de carga tenga lugar desde el nivel de Fermi del metal (FL) al LUMO del adsorbato.



O viceversa,

Caso b) desde el HOMO del adsorbato al nivel de Fermi del metal. [32-35].



En la **Figura II.6** se representan estos dos posibles casos. Dependiendo del sistema se dará una situación u otra, y, así estudiando las intensidades de algunas bandas en función del potencial eléctrico y la energía de la línea excitatriz, se ha podido establecer en cuál de los dos casos anteriores es el que se da en una experiencia. Sin embargo, aunque ambos son posibles, generalmente se admite que la transferencia electrónica ocurre desde el metal al adsorbato (caso a).

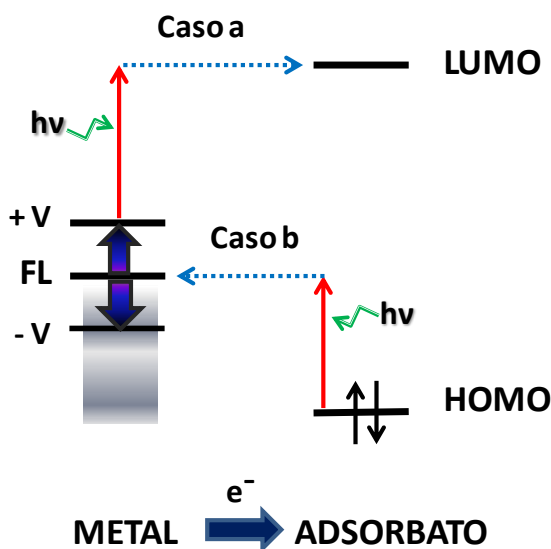


Figura II.6. Esquema del mecanismo CT del SERS para la transferencia fotoinducida de un electrón desde el nivel de Fermi del metal (FL) a orbitales vacantes del adsorbato caso **a)** o viceversa caso **b)**.

La condición de resonancia en SERS no sólo depende de la energía del fotón incidente ($\Delta E = h\nu$) como en Raman, sino que además también depende la posición del nivel de Fermi del metal. Éste puede controlarse mediante el potencial eléctrico de la interfase ($\Delta E = h\nu + eV$) (**Figura II.7**), de ahí la dependencia de las intensidades relativas del SERS con la energía del fotón incidente y con el potencial del electrodo.

El nivel de llenado de los orbitales del metal, que está relacionado con la posición del nivel de Fermi, sube o baja cuando el potencial se hace más negativo o positivo, respectivamente, como se puede observar en la **Figura II.6**. Si la energía de ese nivel más la del fotón excitatriz coincide con la posición de orbitales vacantes del adsorbato, un electrón situado inicialmente en el metal puede alojarse temporalmente en orbitales de la molécula, produciéndose de manera transitoria el correspondiente anión radical (M^+-A^-) si se trata de una molécula neutra como la piridina. Así que es posible determinar si la transferencia electrónica ocurre desde el metal al adsorbato (caso a) o viceversa (caso b), estudiando las intensidades de ciertas bandas en función del potencial del electrodo y de la energía de la línea excitatriz, como se puede observar en la **Figura II.7**.

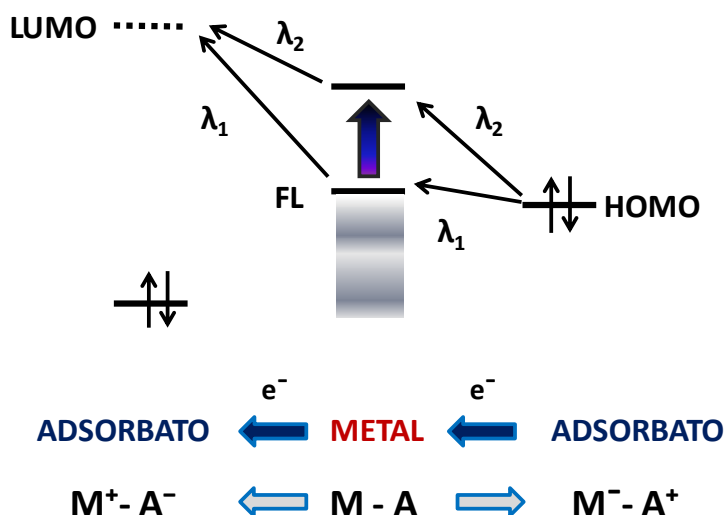


Figura II.7. Dependencia de la condición de resonancia en el mecanismo CT del SERS con la longitud de onda del fotón (λ) y la posición del nivel de Fermi del metal (FL).

Salvo en sistemas aromáticos donde es especialmente estable [36-40], el estado de transferencia de carga no se alcanza en las condiciones usuales de registro SERS. Así como una experiencia de resonancia Raman (RR) se realiza normalmente después de registrar el espectro de absorción en el visible, comprobando que una banda electrónica coincide en energía con algunas de las líneas láser disponibles, en SERS no se podría proceder de la misma manera, ya que surge el problema de que en experiencias realizadas en electrodo el sistema no transmite luz, mientras que al utilizar un coloide, las posibles bandas CT aparecen en la misma región donde se observan las nuevas bandas que surgen por efecto de la agregación, por lo que resulta prácticamente imposible detectarlas.

Sin embargo, aunque no se observe experimentalmente la transición CT, no debe descartarse la intervención de este mecanismo [41], ya que se han propuesto mecanismos alternativos en los que el estado excitado de transferencia de carga no es estable durante un largo tiempo, y simplemente se requiere que su tiempo de vida sea mayor que el tiempo de excitación de la vibración considerada.

II.3.2.1 Naturaleza del adsorbato

A diferencia del mecanismo EM, el mecanismo CT exhibe una fuerte dependencia con el adsorbato. Por ejemplo, el agua produce un espectro SERS muy débil, lo que permite el registro rutinario de adsorbatos solubles en ella sin que el disolvente interfiera de manera significativa, mientras que los SERS de piridina son muy intensos. Esta dependencia puede ser explicada en función de factores no generales[42], como la fortaleza de la adsorción molecular, cuanto más fuerte sea la unión metal-adsorbato habrá un mayor grado de mezcla entre los orbitales de uno y otro sistema y se favorecerá el proceso CT, la función de trabajo del metal que mide la energía necesaria para arrancar un electrón del nivel de Fermi del metal, es decir, la facilidad de ceder el electrón en el proceso CT, o la estabilidad de la especie molecular en el estado CT excitado. Estos dos últimos factores son muy sensibles a la naturaleza del metal y del adsorbato, lo que implica que moléculas diferentes presenten comportamientos que no pueden considerarse como generales, característica que sí se cumple en el mecanismo EM.

La accesibilidad del estado CT está relacionada, además, con otras propiedades del adsorbato tales como potenciales de ionización, afinidades electrónicas [39,40] e incluso constantes de ionización ácido-base [43], pues dichas propiedades dependen de la posición de los niveles de afinidad del adsorbato.

II.3.2.2 Etapas del proceso CT. Modelos teóricos

A la hora de analizar los espectros SERS en base a un mecanismo CT nuestro Grupo de Investigación ha propuesto dos modelos diferentes, uno no radiativo (CT-NR) y otro radiativo (CT-RR).

Mecanismo CT-NR

El modelo CT-NR considera al metal y al adsorbato como especies diferenciadas. Se trata de un proceso en 5 etapas [16] representadas en la **Figura II.8.** En la primera etapa (a) se genera una pareja hueco-electrón en el metal; el fotón incidente tiene energía suficiente como para transferir un electrón del nivel de Fermi del metal a orbitales vacantes del adsorbato, en un proceso no radiativo (etapa b), dando lugar a la formación del radical anión (etapa c), conservando la misma estructura molecular y que hemos denominado D_0 por tratarse de un doblete, situado en el punto de Franck-

Condon (FC) de la superficie de energía potencial del estado D_0 . En esta tercera etapa, la situación sería similar a un proceso RR entre el estado electrónico fundamental S_0 de la molécula neutra y el del anión D_0 . Por último, en otro proceso no radiativo (etapa d) el electrón revierte al metal, mientras que la molécula queda vibracionalmente excitada. La recombinación hueco-electrón produce la emisión del fotón Raman (etapa e).

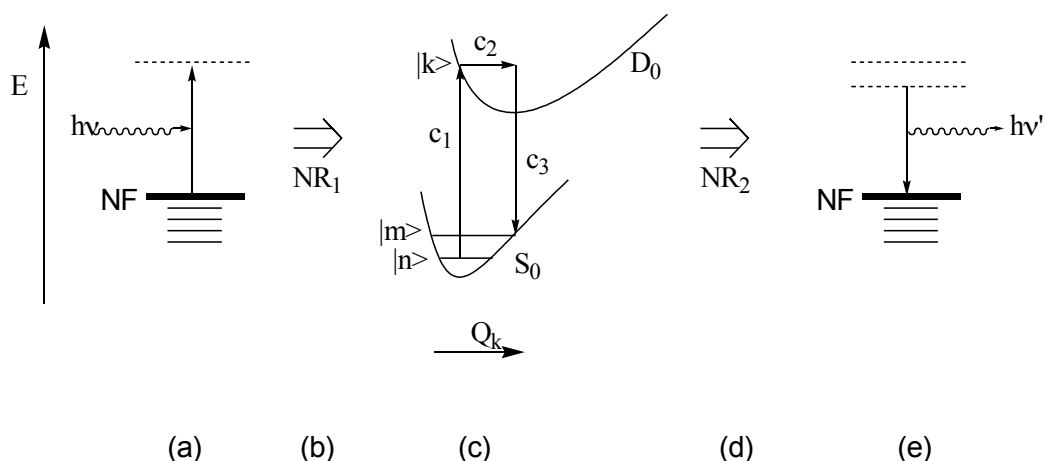


Figura II.8. Modelo propuesto para un proceso SERS-CT no radiativo, CT-NR.

La existencia de un estado CT accesible en las condiciones experimentales normales depende principalmente de la naturaleza del adsorbato y del metal, así como de las características morfológicas de éste.

Mecanismo CT-RR

En esta alternativa el complejo M-A es lo suficientemente fuerte como para considerar el metal y el adsorbato una especie única. El modelo CT-RR se representa en la **Figura II.9**. En este caso, el proceso CT es similar al de RR. En un proceso de resonancia, el fotón láser tiene la energía suficiente para excitar la molécula a un estado estacionario, normalmente el primer singlete excitado S_1 . En el modelo CT-RR el sistema metal-adsorbato es considerado como un todo de manera que se trataría de un proceso RR entre el estado S_0 del complejo metal-adsorbato y un estado excitado de transferencia de carga del complejo en el que se produce una redistribución de la carga: una determinada cantidad de carga que estaba situada preferentemente sobre el metal se

encuentra ubicada ahora sobre el adsorbato. Desde el punto de vista del adsorbato, este estado sería equivalente al D_0 del anión radical.

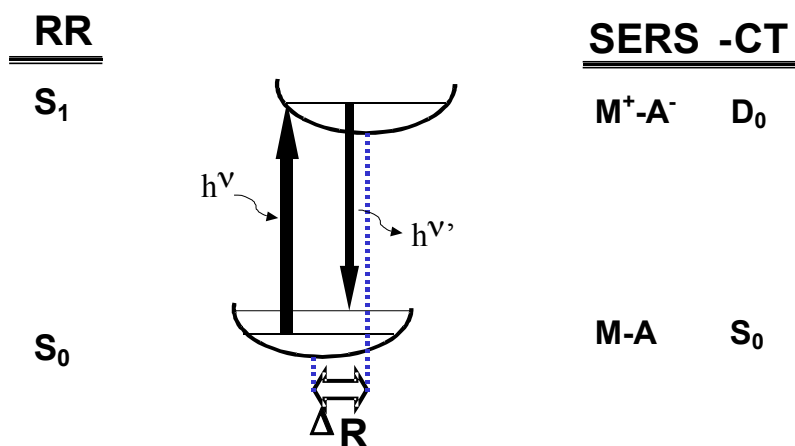


Figura II.9. Modelo propuesto para un proceso SERS-CT radiativo, CT-RR.

En ambos modelos, por tanto, está involucrada la formación del anión radical y están sometidos a las reglas de selección vibracionales de RR, sin embargo, existe una diferencia importante entre ellos: en el CT-NR las reglas de selección electrónicas están relajadas debido a la presencia de los dos procesos no radiativos, lo que no ocurre en el modelo CT-RR.

En anteriores trabajos se ha comprobado que los estados CT presentan características electrónicas análogas a los del radical anión y que las diferencias experimentales observadas en los espectros SERS de las moléculas aromáticas estudiadas se pueden explicar siguiendo un modelo CT-RR.

II.3.2.3 Reglas de selección CT

Las reglas de selección SERS derivadas del mecanismo de transferencia de carga son similares a las que determinan la intensificación selectiva de las bandas en condiciones de resonancia (RR) [30]. El proceso de Resonancia Raman se da en el caso de que el fotón incidente posea una energía suficiente como para excitar a la molécula

desde su estado electrónico fundamental (S_0) hasta un estado excitado estacionario, primer singlete excitado (S_1).

Como en cualquier tipo de espectroscopía electrónica, las reglas de intensificación van a depender de las superficies de energía potencial (SEP) de los estados resonantes implicados, debido a que cada SEP es diferente, no puede hacerse una regla general. Sin embargo, de los resultados SERS obtenidos de piridina y benceno ha podido deducirse que el excitado en SERS-CT sería equivalente al radical anión de la molécula adsorbida para el caso de sistemas originariamente neutros [44].

Al igual que en RR, en un proceso SERS-CT la excitación a un estado estacionario produce la intensificación selectiva de algunas bandas del espectro Raman. Dicha intensificación es proporcional al momento dipolar (μ) inducido en la molécula por el campo eléctrico de la radiación incidente (E_0). Estas dos magnitudes están relacionadas por medio de la polarizabilidad (α):

$$\mu = \alpha \cdot E_0 \quad (\text{II.8})$$

La presencia de un estado resonante puede originar un incremento en la polarizabilidad molecular. De acuerdo con el formalismo de Albrecht para la dispersión de Resonancia Raman [45], la polarizabilidad es generalmente expresada como la suma de 4 términos:

$$\alpha = A + B + C + D \quad (\text{II.9})$$

En principio, cualquiera de ellos puede llegar a tener contribuciones significativas, aunque se ha podido comprobar que su importancia relativa disminuye, generalmente, en el mismo orden en que aparecen en la ecuación anterior, siendo, con diferencia, los más importantes los dos primeros términos cuyo origen se debe a las siguientes contribuciones:

Término A (Factores de Frank-Condon).

El término-A, que recoge la contribución de Franck-Condon, es generalmente considerado como el más importante en la intensificación selectiva de las bandas Raman en condiciones de resonancia, y se debe exclusivamente a las diferentes estructuras electrónicas del sistema en el estado fundamental y en el estado

resonante. El efecto de este término sobre la intensidad de una vibración viene dado por la siguiente expresión [2,46]:

$$\mathbf{A} = (1/hc)[\mu_\rho]_{ge} [\mu_\sigma]_{eg} \sum_K [\langle n | k \rangle \langle k | m \rangle / (v_{ek,gm} - v_0) + i\Gamma_{ek}] \quad (II.10)$$

Siendo:

$[\mu_\rho]_{ge} [\mu_\sigma]_{eg}$: Componente ρ o σ del momento de la transición electrónica para el proceso $|g\rangle \rightarrow |e\rangle$.

$(v_{ek,gm} - v_0)$: Frecuencias de la transición vibrónica y de la radiación incidente, respectivamente.

$i\Gamma_{ek}$: Factor de atenuación relacionado con el tiempo de vida media del estado excitado.

$|n\rangle$ y $|m\rangle$: Autofunciones vibracionales en el estado fundamental.

$|k\rangle$: Función de onda en el estado excitado.

Cuando las frecuencias $(v_{ek,gm} - v_0)$, son comparables, la diferencia es pequeña, y el término A se hace muy grande, lo que explica la intensificación del espectro Raman en condiciones resonantes.

Para que la contribución del término A no se anule se tienen que cumplir las dos condiciones siguientes:

Los momentos de la transición han de ser distintos de cero, por lo que ésta debe estar permitida por las reglas de selección del mecanismo de radiación de dipolo eléctrico, es decir, la excitación debe tener lugar dentro del perfil de una intensa banda de absorción debida a una transición electrónica o a un proceso de transferencia de carga.

Las integrales de solapamiento $\langle n | k \rangle$ y $\langle k | m \rangle$ (integrales de Franck-Condon) de los estados vibracionales implicados en el proceso no se deben anular. Esta segunda condición es el origen de la intensificación selectiva de ciertas bandas, y para ello debe cumplirse al menos uno de los siguientes requisitos:

Que haya un desplazamiento entre los mínimos de las SEP (superficie de energía potencial) de ambos estados respecto a la coordenada normal Q_i y, por tanto, que la estructura de equilibrio no sea la misma en los dos niveles implicados, **Figura II.10. Izqda.** El desplazamiento de una estructura respecto a la otra puede expresarse en

función de coordenadas cartesianas nucleares, coordenadas internas o en función de los modos normales de vibración; esta última forma es la más adecuada para conocer directamente y cuantificar qué vibración resulta intensificada ($\Delta Q \neq 0$). Tal desplazamiento únicamente puede ocurrir para modos totalmente simétricos a menos que la simetría de la molécula cambie en el estado excitado [30].

Que las frecuencias vibracionales del modo normal Q_i considerado sean diferentes en los dos estados electrónicos ($\Delta \nu \neq 0$), es decir, que debe haber un cambio en la forma, en la curvatura, de la SEP del estado excitado, **Figura II.10. Drcha.**

Estas diferencias pueden ocurrir sin variar el grupo puntual de simetría de la molécula en el proceso resonante y, en esta situación, sólo se intensifican los modos de vibración totalmente simétricos.

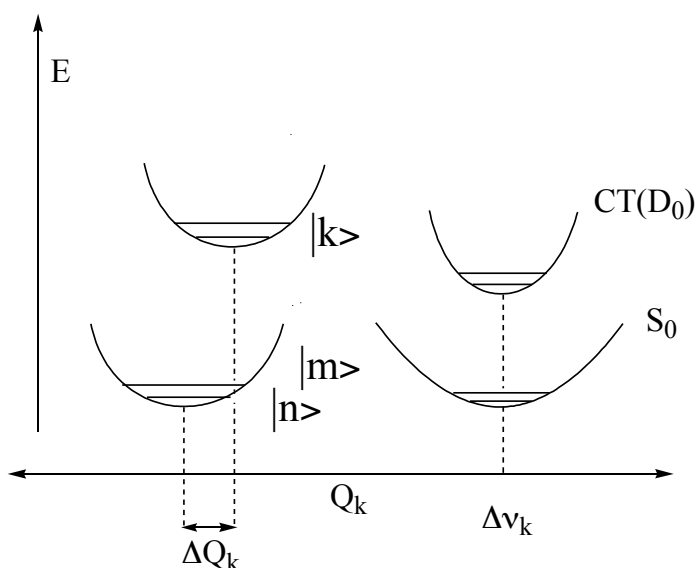


Figura II.10. Factores de Franck-Condon entre dos estados electrónicos desplazados (**Izqda**) y no desplazados (**Drcha**).

Término B (Factores Herzberg-Teller).

Una vibración es activa en RR a través del término B cuando acopla de forma efectiva el estado resonante $|e\rangle$ y otro estado electrónico excitado $|s\rangle$, y su intensidad viene dada por la expresión:

$$\begin{aligned} \mathbf{B} = & (1/h^2 c^2) \sum_{s \neq e} [\mu_p]_{gs} [\mu_\sigma]_{eg} (h_{se}^k / \Delta v_{es}) \sum_K [\langle n | Q_k | k \rangle \langle k | m \rangle / (v_{ek, gm} - v_0) + i \Gamma_{ek}] + \\ & + (1/h^2 c^2) \sum_{s \neq e} [\mu_p]_{ge} [\mu_\sigma]_{sg} (h_{es}^k / \Delta v_{es}) \sum_K [\langle n | k \rangle \langle k | Q_k | m \rangle / (v_{ek, gm} - v_0) + i \Gamma_{ek}] \end{aligned}$$

(II.11)

Siendo:

h_{se}^k : Integral de acoplamiento vibrónico = $\langle s | \delta H / \delta Q | e \rangle$, que determina la mezcla vibrónica entre los dos estados excitados $|e\rangle$ y $|s\rangle$.

$\sum_{s \neq e} [\mu_p]_{gs} [\mu_\sigma]_{eg}$: Componentes r o s del momento de la transición electrónica ($[\mu_r]_{ge}$ y $[\mu_s]_{sg} \neq 0$). Cumplen las reglas de selección del mecanismo de radiación dipolo eléctrico.

$\langle n | k \rangle$ y $\langle k | Q_k | m \rangle$: Productos de las integrales de acoplamiento y de la transición, siendo Q_k la coordenada normal.

Ya que la aproximación armónica $\langle n | Q_k | k \rangle$ y $\langle k | Q_k | m \rangle$ no son nulas exclusivamente cuando $n=k\pm 1$ y $k=m\pm 1$, se deduce que la actividad a través del término B sólo puede afectar a transiciones vibracionales fundamentales, $n=m\pm 1$, y no para sobretonos o bandas de combinación. A diferencia del término A, este término puede activar tanto a modos totalmente simétricos como a modos no totalmente simétricos dependiendo de si ambos estados tienen o no la misma simetría.

Uno de los factores que determinan la magnitud del acoplamiento es la diferencia en energía entre los dos estados, Δv_{es} , pues será más efectivo cuanto más cerca se encuentre uno del otro.

En la **Figura II.11** se pueden observar tres casos diferentes de acoplamiento vibrónico: débil (a), fuerte (b) y muy fuerte (c). Las líneas discontinuas corresponden a las curvas de energía potencial no perturbadas y las continuas corresponden a las situaciones finales de los estados perturbados. Cuando la diferencia

de energía entre los estados es grande, prácticamente no existe ninguna perturbación en las superficies de los estados, caso (a). Cuando esta diferencia de energía es menor, caso (b), la curvatura de las superficies de los estados acoplados cambia, aumentando la del estado superior y disminuyendo la del estado inferior, lo que se traduce en desplazamientos en las frecuencias vibracionales de algunos modos normales en los estados acoplados con respecto a su valor en ausencia de acoplamiento, $\Delta\nu \neq 0$. El acoplamiento en el caso (c) es tan fuerte que aparece un nuevo mínimo de la función potencial del estado inferior respecto a la coordenada normal Q . En este caso extremo se produce un descenso en el grupo puntual de simetría, ya que ΔQ es diferente de cero para una deformación no totalmente simétrica.

Por otro lado, debido a factores relacionados con la simetría de los estados excitados, la integral de acoplamiento vibrónico h_{se}^k no se anula para vibraciones que se transforman como las representaciones irreducibles contenidas en el producto simétrico de las correspondientes a los dos estados electrónicos implicados, $\Gamma_e \times \Gamma_s$; es decir, la especie de simetría de las vibraciones activas a través del término B se obtiene realizando el producto de las especies de simetría de los dos estados electrónicos.

Sin embargo, lo que no predice el efecto Jahn-Teller, semejante al caso de acoplamiento que hemos considerado, o cualquier otra regla basada en la simetría es qué vibración acoplará más efectivamente dos estados electrónicos cualesquiera (**Figura II.11**).

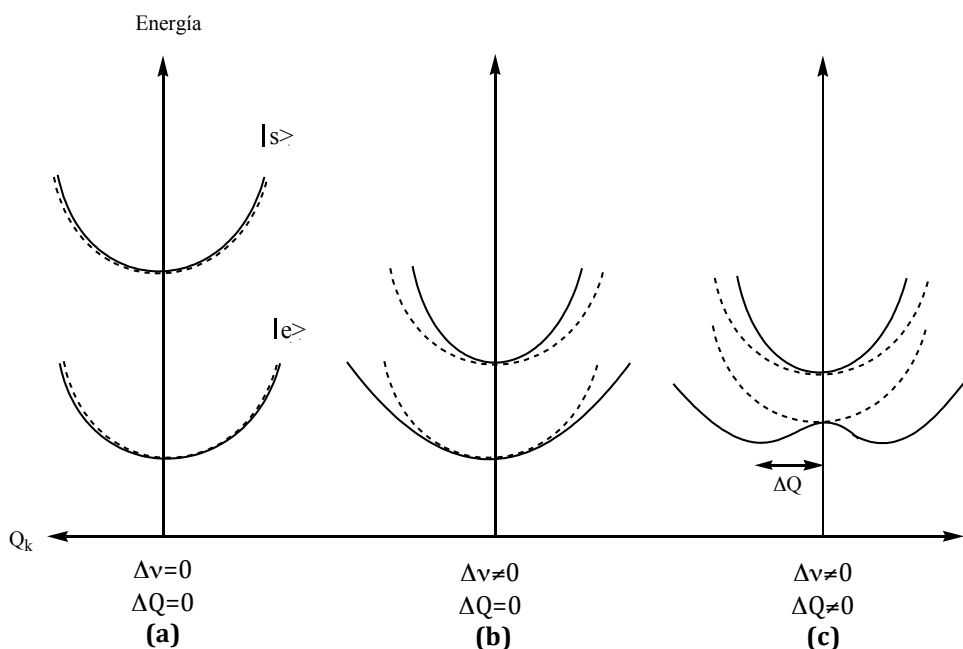


Figura II.11. Tres posibles situaciones de acoplamiento vibrónico dependiendo de la separación de energía entre los estados. Las SEP sin perturbar y perturbadas se han dibujado con líneas discontinuas y continuas respectivamente.

Términos C y D

El término C difiere del término B en que el estado fundamental, más que el estado excitado resonante, está vibrónicamente acoplado a otros estados excitados. Su valor es prácticamente despreciable debido a la elevada diferencia de energía entre el estado fundamental y los posibles estados excitados que pueden acoplarse.

Igualmente, el término D contribuye muy poco a la intensificación de una banda en un proceso RR. Tanto es así que se puede considerar casi despreciable. Presenta un valor mucho más pequeño que el término B y, en este caso, este término es responsable de la intensificación de los primeros sobretonos y bandas de combinaciones binarias de modos totalmente simétricos y no totalmente simétricos. En los espectros RR de metaloporfirinas se han observado bandas débiles correspondientes a sobretonos y bandas combinación que han sido atribuidas al término D [47].

II.4. Referencias

- (1) A. Campion: *Raman Spectroscopy*, en “*Vibrational Spectroscopy of Molecules on Surfaces*”, Ed. J.T. Yates y T.E. Madey, Plenum, Nueva York (1987).
- (2) J.A. Creighton: *The selection rules for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, en “*Spectroscopy of Surfaces*”, Ed. R.J.H. Clark, R.E. Hester, Wiley, Chichester (1988).
- (3) J.A. Creighton, *Springer Ser. Chem. Phys.* **33**, 55 (1983).
- (4) J.I. Gersten, *J. Chem. Phys.* **72**, 5779 (1980).
- (5) E.V. Albano, S. Daiser, G. Ertl, R. Miranda, K. Wandelt, N. García, *Phys. Rev. Lett.* **51**, 2314 (1983).
- (6) A. Otto, I. Morozek, H. Grabhorn, W. Akemann, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 1143 (1992).
- (7) S.Y. Dong, G. Wang, W. Wang, Z. Zhang, J. Zheng, *Appl. Phys.* **B49**, 553 (1989).
- (8) a) A. Otto, I. Pockrand, J. Billmann, C. Pettenkofer, *The Adatom Model: How Important Is Atomic Scale Roughness?* en “*Surface-Enhanced Raman Scattering*”. R.K. Chang, T.E. Furtak, Ed.; Plenum Press: New York, 1982; b) Ch.A. Murray: *Molecule-silver separation* en “*Surface-Enhanced Raman Scattering*”. R.K. Chang, T.E. Furtak, Ed.; Plenum Press: New York, 1982.
- (9) P.X. Zhang, Y. Fang, W.N. Wang; D.H. Ni, S.Y. Fu, *J. Raman Spectroscopy*, **21**, 127 (1990).
- (10) S. Sánchez-Cortés, J.V. García Ramos, G. Morcillo, *J. Colloid. Interf. Sci.* **167**, 428 (1994).
- (11) Y.C. Liu, K.H. Yanga, C.C. Wan, *J. Electroanal. Chem.* **549**, 151 (2003).
- (12) P. Jiang, Ch. Zhang, G. Zhang, *Surf. Sci.* **171**, L740 (1986).
- (13) J. A. Creighton, *Surf. Sci.* **124**, 209 (1983).
- (14) D. L. JeanMaire, R. P. Van Duyne, *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 1 (1977).
- (15) G.R. Erdheim, R.L. Birke, J.R. Lombardi, *Chem. Phys. Lett.* **69**, 495 (1980).
- (16) J.F. Arenas, M.S. Wolley, I. López-Tocón, J.C. Otero, *J. Chem. Phys.* **112**, 7669 (2000).

- (17) A. Otto, J. Timper, J. Billman, G. Kovacs, I. Pockrand, *Surf. Sci.* **92**, L55 (1980).
- (18) J. A. Creighton, *Surf. Sci.* **158**, 209 (1985).
- (19) A.G. Brolo, D.E. Irish, B.D. Smith, *J. Mol. Struct.* **405**, 29 (1997).
- (20) M. Moskovits, *Rev. Mod. Phys.* **57**, 783 (1985).
- (21) M. Xu, M.J. Dignam, *J. Chem. Phys.* **99**, 2307 (1993).
- (22) H. Metiu; P. Das, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **35**, 507 (1984).
- (23) M. Kerker, *J. Colloid Interf. Sci.* **105**, 297 (1985).
- (24) M. Kerker, *J. Opt. Soc. Am. B* **2**, 1327 (1985).
- (25) A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **97**, 5457 (1993).
- (26) A. Creighton, C.G. Blatchford, M.G. Albrecht, *J. Chem Soc, Faraday Trans, II* **75**, 790 (1979).
- (27) M. Moskovits, D.P. DiLella, K.J. Maynard, *Langmuir* **4**, 67 (1988).
- (28) M. Moskovits, J.S. Suh, *J. Phys. Chem.* **92**, 6327 (1988).
- (29) D.S. Kellogg, J.E. Pemperton, *J. Phys. Chem.* **91**, 1120 (1987).
- (30) R.J.H. Clark, T.J. Dines, *Angew, Chem. Int. Ed. Engl.* **25**, 131 (1936).
- (31) B.N.J. Persson, *Chem. Phys. Lett.* **82**, 561 (1981).
- (32) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Chem Phys Lett.* **467**, 101 (2008).
- (33) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, J. Soto, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7437 (2009).
- (34) F. Ávila, C. Ruano, I. López-Tocón, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero, *Chem Commun.* **47**, 4213 (2011).
- (35) F. Ávila, D.J. Fernandez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, *Chem Commun.* **47**, 4220 (2011).
- (36) D. Schmeisser, J.E. Demuth, Ph. Avouris, *Chem. Phys. Lett.* **87**, 324 (1982).
- (37) Ph. Avouris, J.E. Demuth, *J. Chem. Phys.* **75**, 4783 (1981).
- (38) H. Yamada, K. Toba, Y. Nakao, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **45**, 113 (1987).

- (39) H. Yamada, K. Toba, Y. Nakao, H. Nagaka, *Surf. Sci.* **182**, 269 (1987).
- (40) H. Yamada: *Chemical effect and charge transfer interaction in Surface Enhanced Raman Scattering*, en “*Vibrational Spectra and Structure*” Vol. 17A, Ed. J.R. Durig, Elsevier, Amsterdam (1989).
- (41) A. Otto, I. Mrozek, H. Grabhorn, W. Akemann, *J. Phys.: Condens. Matter* **4**, 1143 (1992).
- (42) J.F. Arenas, D.J. Fernández, J. Soto, I. López Tocón, J.C. Otero, *J. Phys. Chem B.* **107**, 13143 (2003).
- (43) J.R. Lombardi, R.L. Birke, L.A. Sánchez, I. Bernard, S.Ch. Sun, *Chem. Phys. Lett.* **104**, 240 (1984).
- (44) J.F. Arenas, I. López Tocón, J.C. Otero, J.I. Marcos, *J. Phys. Chem.* **100**, 9254 (1996).
- (45) A. C. Albretch, *J. Chem. Phys.* **34**, 1476 (1971).
- (46) a) H.A. Jahn and E. Teller, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, **161**, 220, (1937),
b) H.A. Jahn, *ibid*, **64**, 117, (1938).
- (47) J.A. Shelnutt, *J. Chem. Phys.* **72**, 1981, 6644 y M. Gouterman in D. Dolphin (ed): *The Porphyrins*, Vol 3, academia Press, New York 1978, p.1

Capítulo III. Metodología

III.1. Parte experimental

III.1.1. Tipos de experiencias SERS

Las experiencias SERS pueden realizarse en diferentes tipos de interfases como son: interfase metal-gas, o bien, interfase metal-electrolito [1]. En el primer caso, interfase metal-gas, los espectros SERS se obtienen a partir de una película metálica depositada sobre un sustrato inerte a ultra alto vacío y a temperatura baja para evitar la difusión de las partículas y tener una mayor rugosidad. Este tipo de experiencia requiere una instrumentación costosa, siendo las más usuales, las experiencias SERS realizadas en condiciones de interfase metal-electrolito. Dentro de este último tipo de experiencias pueden distinguirse las realizadas en electrodo, utilizando como superficies de adsorción electrodos de oro, cobre y especialmente plata, y las que utilizan suspensiones coloidales de estos mismos metales. Unas de las principales ventajas que presentan estas dos modalidades es el hecho de poder utilizar un espectrómetro Raman convencional con sistemas de iluminación y detección en el visible.

Por otra parte, mientras que el instrumental mínimo para trabajar en electrodo requiere disponer de al menos un sistema electroquímico básico (célula de diseño adecuado, potenciostato-galvanostato, programador y registro), en el caso de los estudios en coloide únicamente se necesita una célula, generalmente de cuarzo, como las utilizadas en espectrofotometría de fluorescencia.

Nuestro grupo de investigación trabaja en estas dos últimas modalidades empleando como metal la plata [2]. Mediante el estudio de los espectros SERS en coloide de ácidos aromáticos, aminoácidos, etc. se ha identificado la especie química activa responsable de la intensificación SERS y el tipo de interacción que se produce con la superficie metálica, mientras que con el estudio de los espectros SERS obtenidos en electrodo de moléculas aromáticas como piridina, pirazina, derivados metilados, etc. se profundiza en el origen de la intensificación del efecto SERS, en concreto, en identificar la presencia del mecanismo de transferencia de carga en una experiencia SERS.

A continuación, se detalla la preparación de los sustratos SERS en estas dos modalidades.

a) Preparación de sustratos SERS en suspensión coloidal

Básicamente consiste en utilizar una sal del metal que va a actuar como sustrato SERS, normalmente es AgNO_3 , y un agente reductor. Dependiendo del poder de reducción, se pueden utilizar distintos tipos de agentes reductores como son, hidroxilamina, citrato amónico o borohidruro sódico, siendo estos últimos un reductor débil y fuerte, respectivamente. De esta forma, dependiendo del tipo de reductor utilizado, la preparación experimental del coloide es diferente. Así por ejemplo, utilizando el citrato amónico es necesario poner la mezcla a reflujo durante una hora a temperatura controlada, mientras que con hidroxilamina se puede trabajar a temperatura ambiente. En ambos casos las suspensiones coloidales tienen un color gris verdoso donde un cambio de color por adición del analito es difícil de detectar. Es por esto que se ha elegido como agente reductor el borohidruro sódico ya que no sólo tiene una fácil preparación sino que además la suspensión coloidal presenta un color amarillo intenso transparente muy diferente al que se obtiene con los anteriores. En la **Figura III.1** se puede apreciar el diferente color que presentan los coloides obtenidos con hidroxilamina y con borohidruro sódico y en la **Figura III.2** se representa una micrografía SEM de coloides de plata obtenidos mediante reducción con hidroxilamina y borohidruro.



Figura III.1. Disoluciones coloidales de plata obtenidas con hidroxilamina (izquierda) y borohidruro sódico (derecha).

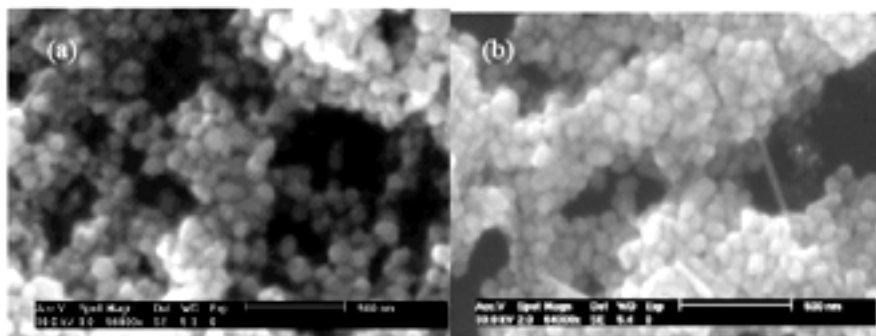


Figura III.2. Micrografías SEM de coloides de plata por reducción con hidroxilamina (a) y borohidruro sódico (b) [3].

El método que se ha utilizado para preparar las suspensiones coloidales ha sido el propuesto por Creighton y col. [4]: a tres volúmenes de una disolución de $\text{NaBH}_4 \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ M, previamente enfriados en un congelador, se adiciona lentamente y agitando de forma continua y uniforme un volumen de $\text{AgNO}_3 \cdot 10^{-3}$ M. La mezcla se deja en reposo hasta que alcance el equilibrio térmico. Se produce un cambio de coloración de transparente a amarillo que es homogéneo aproximadamente a los 90 minutos en función del volumen del sistema y de la temperatura del ambiente. El espectro de absorción de esta disolución tiene un máximo a unos 390 nm. La estabilidad de los coloides preparados mediante este método se estima en varios meses.

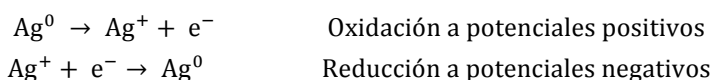
b) Preparación de sustratos SERS en electrodo

Para realizar este tipo de experiencia es necesario disponer de una célula electroquímica donde uno de los electrodos sea del metal que queremos emplear en los espectros SERS. En nuestro caso corresponde a un disco de plata con una pureza superior al 99.999%, el cual previamente ha sido pulido con una pasta de agua desionizada y alúmina de $0.3 \mu\text{m}$ y posteriormente con otra pasta de alúmina más fina de $0.05 \mu\text{m}$ (Buehler). Este procedimiento se realiza con objeto de conseguir las mismas condiciones iniciales para cada experiencia y una mayor reproducibilidad de los datos obtenidos.

Para que haya una mayor contribución a la intensificación SERS, la superficie del electrodo debe tener una rugosidad a escala submicroscópica (de dimensiones entre 10 y

100 nm) o atómica (escalones, vértices, defectos, clústeres o átomos solitarios sobre caras cristalinas) dependiendo del sistema [5]. Estos defectos van a formar los “sitios activos” del SERS.

La preparación de la superficie activa se lleva a cabo sometiendo el electrodo de plata a varios ciclos de oxidación-reducción previamente sumergido en una disolución acuosa de KCl 0.1 M. Consiste en aplicar una serie de pulsos durante un cierto periodo de tiempo a un potencial determinado. El potencial inicialmente se mantiene a un potencial más negativo que el potencial de equilibrio del sistema para, posteriormente, generar sobretensiones positivas para que comience la oxidación de la plata. El ciclo finaliza cuando el electrodo retorna al potencial negativo inicial, produciéndose la reacción de reducción, en la que los átomos de plata se depositan de manera desordenada en la superficie metálica, tomando así ésta un aspecto rugoso e irregular. Las semireacciones que se producen son:



El resultado final va a depender de los valores extremos del potencial, de la velocidad de barrido o duración del pulso y del número de ciclos redox realizados. La señal SERS óptima se ha obtenido con una superficie preparada mediante la siguiente secuencia: el potencial eléctrico se mantiene inicialmente a -0.50 V antes de empezar los ciclos de oxidación-reducción y después se aplican 8 pulsos de 2 segundos a +0.60 V. Al finalizar cada pulso, el potencial eléctrico se mantiene a -0.50 V durante otros 2 segundos. En la **Figura III.3.** se representa esquemáticamente el proceso o ciclo electroquímico empleado en la preparación de la superficie de plata, que corresponde a un perfil de onda cuadrada.

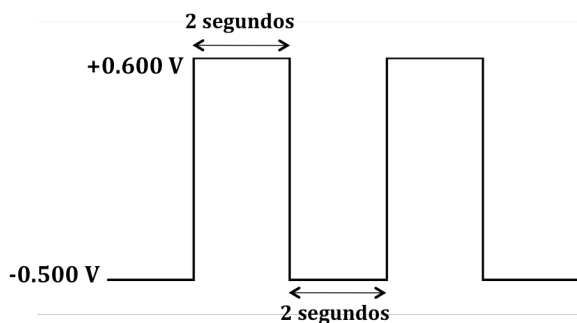


Figura III.3. Secuencia de pulsos empleada para preparar la superficie rugosa.

Por otra parte, los tratamientos de activación se han realizado siempre “ex-situ”, es decir, en ausencia de moléculas de adsorbato.

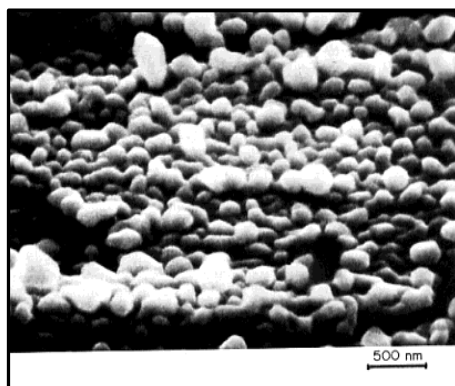


Figura III.4. Micrografía SEM (Scanning Electron Microscopy) de un electrodo de plata después de aplicar un tratamiento electroquímico [5].

Las intensidades relativas de las bandas en los espectros SERS obtenidos de este modo son totalmente reproducibles. No sucede lo mismo con las intensidades absolutas, ya que la calidad del espectro es función de la cantidad de carga que atraviesa la interfase, parámetro difícilmente controlable en nuestra célula electroquímica ya que es muy sensible a la distancia entre el electrodo de trabajo y el electrodo indicador. No obstante, los espectros SERS de una misma molécula se han repetido varias veces en distintas experiencias con las mismas condiciones experimentales y se ha comprobado

que las diferencias en intensidades absolutas entre dichos espectros son poco significativas.

Además, los espectros SERS son también muy sensibles a los cambios de la diferencia de potencial en la interfase metal-electrolito. Estos cambios pueden manifestarse tanto en la intensidad global como en las intensidades relativas de las bandas, lo que conlleva una diferencia fundamental entre las experiencias realizadas en electrodo y con coloides. Mientras que en el primer caso puede modificarse la diferencia de potencial manipulando simplemente el potenciómetro, en un coloide no sólo el potencial de la interfase no es homogéneo en la muestra, sino que además varía con el envejecimiento del sistema [6].

III.1.2. Reactivos

La técnica SERS se caracteriza por su alta selectividad y sensibilidad del analito. Tanto es así, que hoy en día se pueden utilizar las experiencias SERS como técnica analítica en la detección de analitos hidrofóbicos con concentraciones del orden de picomol [7]. Por esta razón es imprescindible trabajar en condiciones de extrema limpieza, ya que hay que evitar contaminaciones no deseadas en el proceso de preparación de la muestra a estudiar, incluso a muy baja concentración, ya que pueden originar interferencias significativas. En consecuencia, las muestras y los reactivos empleados en los registros SERS deben ser de la mayor pureza posible. Todos los reactivos utilizados en este trabajo, han sido suministrados por la casa Sigma-Aldrich con una pureza del 99.9%.

Las disoluciones se han preparado usando agua desionizada y tridestilada, ya que si se emplea agua de menor pureza para la obtención de las disoluciones coloidales se originan sistemas inestables que dan lugar a espectros SERS de baja calidad. El material de vidrio empleado ha sido lavado con mezcla crómica y enjuagado reiteradamente con agua desionizada y tridestilada.

III.1.3. Técnicas instrumentales

Los espectros Raman y SERS tanto en coloide como en electrodo de plata se han registrado en un espectrofotómetro Jobin-Yvon U-100 doble monocromador, equipado con un sistema de detección consistente en un tubo fotomultiplicador refrigerado Hamamatsu R934-02, y utilizando una línea excitatriz de 514.5 nm, suministrada por un

láser de gas Ar^+ Spectra Physics 2020. Se ha trabajado con una anchura de rendija constante que ha permitido obtener una resolución espectral de 2 cm^{-1} , y la potencia del láser para el registro de los espectros ha sido de entre 30 y 50 mW. La medida de las frecuencias de las bandas se ha realizado después de efectuar un calibrado previo con ayuda de las propias líneas de plasma del láser, obteniéndose una precisión de $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ en las condiciones operativas utilizadas.

Los espectros Raman de la muestra en estado sólido y de las disoluciones a diferente pH, se han realizado en un capilar de vidrio, y en una célula de cuarzo de 1 cm de paso de luz, respectivamente. En el caso de los espectros SERS obtenidos en electrodo se ha utilizado una célula electroquímica tal como la representada en la **Figura III.5**.

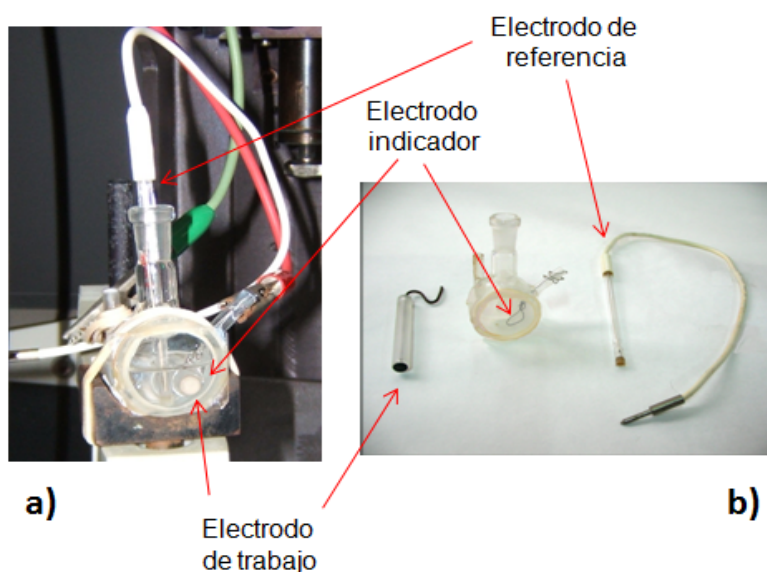


Figura III.5. a) Frontal de la célula electroquímica empleada; b) célula electroquímica desmontada.

La célula está compuesta por tres electrodos:

Electrodo de trabajo: consistente en un disco de plata (Metales Preciosos S.A.) que va montado en un pistón de vidrio hueco, a través del cual se conecta eléctricamente al potenciostato por medio de un conductor de cobre. Este pistón de vidrio es insertado en la célula hasta que el electrodo de trabajo llegue a tocar la ventana de vidrio transparente en el visible, quedando así en posición óptima para efectuar los

registros de los espectros SERS, puesto que la contribución a la señal Raman de la fina película de disolución es despreciable.

Electrodo indicador: es un electrodo de platino que se dispone de forma que rodee al electrodo de trabajo.

Electrodo de referencia. Se ha utilizado un electrodo de Ag/AgCl/KCl saturado (Princeton Applied, PAR), y es al que se han referido todos los potenciales.

Los potenciales de electrodo se han controlado mediante un potencióstato PAR modelo 173 y un programador PAR 175.

III.2. Cálculos teóricos

III.2.1 Métodos de cálculo mecanocuánticos

Tanto para la obtención de las geometrías optimizadas de todos los sistemas estudiados, como para el cálculo de los campos de fuerzas, se han realizado cálculos mecanocuánticos usando el paquete de programas GAUSSIAN 03 y 09 [8-9] que, además, nos permiten conocer las propiedades de los estados electrónicos de los sistemas en estudio así como predecir las características de sus espectros Raman, intensidades y frecuencias vibracionales, para poder compararlas con los resultados obtenidos experimentalmente.

Los métodos de cálculos teórico empleados están basados en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT). Para obtener las energías de los sistemas $[M_n-A]^q$ (con $n=2$ y $q=0$ ó $n=3, 5$ ó 7 y $q=\pm 1$) la única restricción en la optimización de las geometrías han sido mantener los clústeres $[M_n]^q$ lineales.

Se han utilizado los funcionales B3LYP, con diferencia el más ampliamente utilizado, Mo6-HF y wB97X-D. Estos dos últimos han sido especialmente desarrollados para intentar mejorar las deficiencias de los métodos DFT a la hora de calcular las energías de los estados de transferencia de carga, que son sistemáticamente subestimadas por estas metodologías.

El funcional híbrido B3LYP incluye una combinación de los tres parámetros de intercambio de Becke [10-11] con los funcionales de correlación de Lee-Yang-Parr [12-13].

Los funcionales Mo6 y sus derivados posteriormente, como el Mo6HF o Mo62X, son funcionales híbridos desarrollados por el grupo de Truhlar [32,33]. El wB97 y los posteriores wB97X o wB97XD han sido propuestos por el grupo de Head-Gordon [34].

Las funciones de base electrónicas empleadas han sido la 6-31G* (base de Pople y col. [35].) en el caso de los átomos de H, C y N y el pseudopotencial LanL2DZ para los átomos metálicos, que coincide con la D95V cuando se trata de un átomo ligero como los anteriores. [36] Ambas funciones son de tipo Gaussiano de valencia desdoblada.

El procedimiento seguido es similar en todos los casos. Se selecciona el sistema a estudiar y se optimiza la geometría. Para esta estructura de equilibrio se calculan las frecuencias de vibración en su estado fundamental y se calculan, a su vez, las energías de los estados singletes excitados mediante la aproximación time-dependent. De toda la serie de estados excitados, se seleccionan aquellos de interés, generalmente los de transferencia de carga o, a veces, estados con una fuerza del oscilador muy grande, y se calcula en el punto de Franck-Condon el gradiente de fuerzas que señala la dirección del nuevo mínimo del estado excitado. Estos resultados nos permitirán calcular los espectros Raman en resonancia con el estado electrónico seleccionado utilizando para ello toda una serie de programas que hemos venido desarrollando.

III.2.2. Cálculo de las intensidades CT en SERS

Nuestro Grupo de Investigación ha propuesto un método sistemático de análisis de los espectros SERS basado en el cálculo de las intensidades SERS para un mecanismo de transferencia de carga metal-molécula o viceversa (CT) análogo a un proceso de RR, en donde la transición electrónica se produce entre el estado fundamental del complejo superficial y estados electrónicos excitados con marcado carácter de transferencia de carga [14-19]. Estos estados son fácilmente reconocibles a través de la inspección de las cargas de Mulliken.

Esta metodología se basa inicialmente en la ecuación propuesta por Peticolas y col. [20] que permite calcular las intensidades relativas Raman de aquellos modos normales con actividad Franck-Condon (Término A en un proceso de Resonancia Raman (RR)):

$$I_i = K \Delta Q_i^2 \nu_i^3 \quad (\text{III.1})$$

Donde K es una constante arbitrariamente ajustable en el caso de intensidades relativas, ΔQ_i es el desplazamiento de las geometrías de equilibrio de los estados electrónicos involucrados en el proceso resonante a lo largo del modo i expresado en coordenadas normales y ν_i es la frecuencia de dicho modo i en el estado electrónico fundamental.

A su vez, estos desplazamientos ΔQ se pueden obtener a partir de la expresión [21-22]:

$$\Delta Q = L^{-1} \Delta R \quad (III.2)$$

Donde L^{-1} es la inversa de la matriz de modos normales del estado electrónico fundamental y ΔR es el vector que contiene las diferencias entre las estructuras de equilibrio de los estados electrónicos excitado y fundamental expresadas en coordenadas internas.

En los primeros trabajos de investigación sobre piridina, pirazina y derivados metilados [23-27], se ha demostrado que este método de trabajo es capaz de correlacionar satisfactoriamente las mayores intensidades CT calculadas, que son a su vez las que presentan mayores valores de ΔQ , con las experimentales. Sin embargo, este procedimiento teórico presenta algunas dificultades a la hora de trabajar con sistemas más complejos con gran número de átomos, ya que necesita, por una parte, expresar el vector ΔR en coordenadas internas y por otro, calcular la geometría optimizada del estado excitado en el proceso resonante. Esta optimización, en determinados sistemas, es difícil de realizar porque, o bien no converge, o bien converge a otro estado distinto al inicial debido al cruce de superficies de energía potencial de otros estados electrónicos.

Por este motivo, y para poder trabajar con las estructuras correspondientes a nanoclústeres metálicos, se emplea otra ecuación análoga a la de Peticolas definida en coordenadas cartesianas, que permite utilizar el gradiente de energía para el estado electrónico excitado en el punto de Franck-Condon sin necesidad de llegar a optimizar la geometría molecular en dicho estado. La nueva expresión para calcular las intensidades SERS-CT se basa también en el método del oscilador armónico, asume que los desplazamientos entre las geometrías de los estados electrónicos excitado y fundamental son proporcionales al gradiente de la superficie de energía potencial del estado excitado calculado en el punto de Franck-Condon. Las integrales de Franck-Condon que dan

cuenta de las intensidades Raman en condiciones de pre-resonancia se calculan de acuerdo con las formulas de recursión de Manneback [28].

Por tanto, la intensidad Raman de un modo normal i viene dada por la ecuación [29]:

$$I_i = k\gamma_i\omega_i^2 \quad (\text{III.3})$$

Donde k es una constante que puede ser arbitrariamente ajustada para normalizar las intensidades relativas y γ_i es el parámetro de desplazamiento del modo normal con frecuencia o número de onda ω_i , expresado en función del parámetro adimensional B_i [21]:

$$\gamma_i = B_i^2 \quad (\text{III.4})$$

$$B_i = 0.172 \omega_i^{1/2} (\chi_e - \chi_g) M^{1/2} L_i \quad (\text{III.5})$$

En la ecuación III.5, M es la matriz diagonal de masas atómicas en unidades atómicas de dimensiones $3N \times 3N$, L_i es el autovector de la matriz Hessiana en el estado electrónico g asociado al modo normal i -ésimo, y $(\chi_e - \chi_g)$ es la diferencia en Å de los vectores de coordenadas cartesianas de las estructuras de equilibrio entre los estados electrónicos g y e , el estado fundamental y excitado, respectivamente, que participan en el proceso resonante.

En ausencia de rotación de modos normales (Efecto Duschinsky [30]) las expresiones anteriores son exactas dentro de la aproximación armónica.

B_i es un parámetro adimensional relacionado con la diferencia entre las geometrías de equilibrio de los dos estados involucrados en el proceso de resonancia raman. Este parámetro se obtiene a partir de las fuerzas que actúan sobre la molécula (f) en el punto de Franck-Condon de la superficie de energía en el estado electrónico excitado mediante la expresión:

$$B_i = (2.41 \times 10^6) f M^{-1/2} L_i \omega_i^{-3/2} \quad (\text{III.6})$$

Todo este proceso de cálculo se lleva a cabo mediante la utilización de tres programas informáticos no comerciales, que llevan por nombre NRotao91, ZJAR3 y

Spectrum6B, y que han sido elaborados por nuestro Grupo. El programa NRotaog1 permite calcular la matriz L de modos normales a partir de las masas atómicas de la molécula, del campo de fuerzas y la geometría optimizada en el estado electrónico fundamental. Posteriormente, haciendo uso de la salida del anterior programa, con el gradiente calculado en el estado electrónico excitado y el programa ZJAR3 se obtienen los valores numéricos de las intensidades Raman calculadas en condiciones de pre-resonancia. Por último, el programa Spectrum6B permite aplicar funciones de tipo lorentziana a estos valores numéricos de las intensidades obteniéndose un espectro Raman convencional, es decir, permite representar gráficamente las intensidades calculadas en todo el rango de frecuencias vibracionales de manera similar a un espectro experimental.

III.2.3. Cálculo de las intensidades de Resonancia Raman

Las intensidades de RR han sido calculadas siguiendo la metodología propuesta por A. Jarzecki [31] de dos formas diferentes:

Aproximación para un estado:

En este caso se tiene en cuenta la única transición S_g-S_e en la que están involucrados el estado fundamental (S_g) y el estado excitado seleccionado (S_e). Las intensidades de RR se calculan asumiendo propagaciones en tiempos cortos de la función de onda del estado fundamental en el estado excitado seleccionado y, además, se hace uso de la aproximación del gradiente. De esta manera, los desplazamientos del estado excitado con respecto a la geometría del estado fundamental son proporcionales al gradiente de la superficie de energía potencial del estado excitado en el punto de Franck-Condon. Las intensidades para el modo k-ésimo puede ser estimadas mediante la ecuación:

$$I_{k,FC}^{g \rightarrow e} \propto (v_0 - v_k^g)^3 v_0 \left(\frac{v_k^g}{\mu_k} \right) \frac{\partial E_e}{\partial Q_k} \quad (III.7)$$

Donde v_0 corresponde a la energía de excitación láser, v_k^g es el número de onda vibracional del modo k-ésimo en el estado electrónico fundamental S_g , μ_k es la masa efectiva y $\left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_k} \right)$ es el gradiente con respecto al modo normal Q_k :

$$\left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_k}\right) = \mathbf{fM}^{-1/2}\mathbf{L}_k \quad (\text{III.8})$$

el cual se obtiene de las fuerzas moleculares en coordenadas cartesianas $\mathbf{f}$ en el estado excitado evaluadas en la geometría correspondiente de Franck-Condon, $\mathbf{M}$ es la matriz diagonal de las masas atómicas y $\mathbf{L}_k$ es el autovector de la matriz Hessiana asociada al modo normal k -ésimo.

Aproximación para múltiples estados:

La limitación del método descrito anteriormente de restringir las contribuciones de resonancia a un único estado, puede eliminarse extendiendo el modelo a la suma de las contribuciones de múltiples estados, introduciendo la aproximación del gradiente ponderado [31], donde cada gradiente de cada estado excitado se pondera por medio del factor $W_{\Gamma,e}$ al correspondiente nivel de amplitud que se muestra en la siguiente ecuación:

$$\mathbf{I}_{k,FC}^{g \rightarrow e} \propto (\mathbf{v}_0 - \mathbf{v}_k^g)^3 \mathbf{v}_0 \left(\frac{\mathbf{v}_k^g}{\mu_k}\right) \Sigma_e \left| \left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_k}\right) \mathbf{W}_{\Gamma,e} \right|^2 \quad (\text{III.9})$$

con el factor de ponderación

$$\mathbf{W}_{\Gamma,e} = \frac{|\mu_e^g|^2}{N} \left[\frac{\Gamma_e^2}{\Gamma_e^2 + (\mathbf{v}_0 - (\mathbf{v}^{e,k} - \mathbf{v}^{g,i}))^2} \right] \quad (\text{III.10})$$

donde $|\mu_e^g|^2$ es la integral del momento dipolar de la transición, Γ_e es el parámetro de amortiguamiento que se fija empíricamente (parámetro de damping) y $(\mathbf{v}^{e,k} - \mathbf{v}^{g,i})$ es la energía de la transición electrónica.

Finalmente, la normalización de la constante N se realiza considerando todo el conjunto de factores de ponderación, de manera que sumen la unidad:

$$N = \left[\Sigma_e \left\{ |\mu_e^g|^2 \left[\frac{\Gamma_e^2}{\Gamma_e^2 + (\mathbf{v}_0 - (\mathbf{v}^{e,k} - \mathbf{v}^{g,i}))^2} \right] \right\} \right]^2 \quad (\text{III.11})$$

III.3. Referencias

- (1) J.A. Creighton: *The selection rules for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*, en “*Spectroscopy of Surface*”, Ed. R.J.H. Clark, R.E. Hester, Wiley, Chichester (1988).
- (2) a) S.P. Centeno, I. López-Tocón, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14916 (2006). b) J.F. Arenas, I. López-Tocón, J.L. Castro, S.P. Centeno, M.R. López-Ramírez, J.C. Otero, *J. Raman Spectrosc.* **36**, 515 (2006). c) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Chem Phys Lett.* **467**, 101 (2008). d) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, J. Soto, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7437 (2009). e) M.R. López-Ramírez, C. Ruano, J.L. Castro, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 7666 (2010). f) F. Ávila, C. Ruano, I. López-Tocón, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero, *Chem Commun.* **47**, 4213 (2011). g) F. Ávila, D.J. Fernandez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, *Chem Commun.* **47**, 4220 (2011).
- (3) S. Sánchez-Cortés, *Opt. Pur. y Apl.* **37**, Núm. 2 (2004).
- (4) A. Creighton; C.G. Blatchford; M.G. Albrecht, *J. Chem Soc., Faraday Trans. II* **75**, 790 (1970).
- (5) C.C. Busby, J.A. Creighton, *J. Electroanal. Chem.* **140**, 379 (1982).
- (6) P.X. Zhang, Y.Fang, W.N. Wang, D.H. Ni, S.Y. Fu, *J. Raman Spectrosc.* **21**, 127 (1990).
- (7) I. López-Tocón, J. C. Otero, J. F. Arenas, J. V. Garcia-Ramos, S. Sánchez-Cortes, *Anal. Chem.* **83**, 2518 (2011).
- (8) R. B. Gaussian 03, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, G.E. Scuseria, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, J.A. Montgomery Jr, T. Vreven, K.N. Kudin, J.C. Burant, J.M. Millam, S.S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G.A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J.E. Knox, H.P. Hratchian, J.B. Cross, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R.E. Stratmann, O. Yazyev, A.J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J.W. Ochterski, P.Y. Ayala, K. Morokuma, G.A. Voth, P. Salvador, J.J. Dannenberg, V.G. Zakrzewski, S. Dapprich, A.D. Daniels, M.C. Strain, O. Farkas, D.K. Malick, A.D. Rabuck, K. Raghavachari, J.B. Foresman, J.V. Ortiz, Q. Cui, A.G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R.L. Martin, D.J. Fox, T. Keith, M.A. Al-Laham, C.Y. Peng, A.

- Nanayakkara, M. Challacombe, P.M.W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M.W. Wong, C. Gonzalez, J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, (2003).
- (9) Gaussian 09, Revision A.02, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (10) A. D Becke, *J. Chem. Phys.*; **104**, 1040 (1966).
- (11) A. D. Becke, *Phys. Rev. A*, **38**, 3098-100 (1988).
- (12) C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, **37**, 785-89 (1988).
- (13) B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, and H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.*, **157**, 200-06 (1989).
- (14) F. Ávila, C. Ruano, I. López-Tocón, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero, *Chem Commun.* **47**, 4213 (2011).
- (15) F. Ávila, D.J. Fernandez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, *Chem Commun.* **47**, 4220 (2011).
- (16) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Chem Phys Lett.* **467**, 101 (2008).
- (17) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, J. Soto, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7437 (2009).
- (18) a) J.F. Arenas; J.L. Castro, J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **23**, 249 (1992). b) J.F. Arenas; M.A. Montañez; J.C. Otero; J. I. Marcos, *Vib. Spectrosc.* **4**, 159 (1993). c) J.L. Castro, M.A. Montañez; J.C. Otero; J. I. Marcos, *Spectrosc. Lett.* **26**, 237 (1993). d) J.L. Castro; J.C. Otero; J. I. Marcos, *J. Mol Struct.* **293**, 337 (1993).

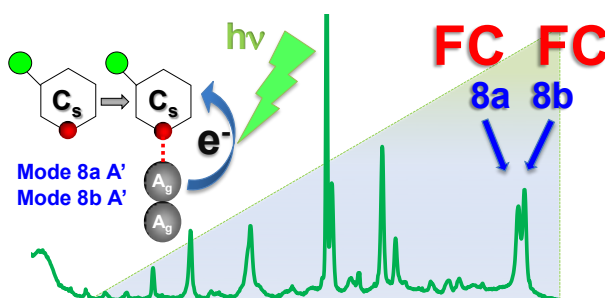
- e) J.L. Castro, M.A. Montañez; J.C. Otero; J. I. Marcos, *J. Mol Struct*, **349**, 113 (1995). f) .F. Arenas; J.L. Castro; J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **26**, 637 (1995). g) J.L. Castro, Tesis Doctoral, Universidad de Málaga (1996). h) J.L. Castro; S. Sánchez-Cortés; J.V. García Ramos; J.C. Otero; J.I. Marcos, *Biospectroscopy Vol. 3*, 449 (1997). i) J.L. Castro; J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **28**, 765 (1997). j) J.F. Arenas; J.L. Castro, J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 585 (1998). h) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Chem Phys Lett.* **467**, 101 (2008). i) M. Sardo, C. Ruano, J.L. Castro, I. López-Tocón, J. Soto, P.J.A. Ribeiro-Claro, J.C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 7437 (2009). j) M.R. López-Ramirez, C. Ruano, J.L. Castro, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, **114**, 7666 (2010).
- (19) J.F. Arenas; I. López-Tocón; J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Phys. Chem.* **100**, 9254 (1996). b) J.C. Otero; J.I. Marcos, Invited Lecture: Charge Transfer Process, en XVth International Conference on Raman Spectroscopy; Ed.: Heyns, A.M.; John Wiley and Sons: Chichester. (1998). c) J.F. Arenas; M.S. Wooley; J.C. Otero; J.I. Marcos, *J. Phys. Chem.* **100**, 3199 (1996). d) J.F. Arenas; I. López-Tocón; J.C. Otero; J.I. Marcos, *Vib. Spectrosc.* **19**, 213 (1999). e) S.P. Centeno, I. López-Tocón, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero. *J. Phys. Chem. B*, **110**, 14916 (2006). f) J.F. Arenas, I. López-Tocón, J.L. Castro, S.P. Centeno, M.R. López-Ramirez, J.C. Otero, *J. Raman Spectrosc.* **36**, 515 (2006). g) F. Ávila, C. Ruano, I. López-Tocón, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero, *Chem Commun.* **47**, 4213 (2011). h) F. Ávila, D.J. Fernandez, J.F. Arenas, J.C. Otero, J. Soto, *Chem Commun.* **47**, 4220 (2011)
- (20) W.L. Peticolas, D.P. Strommen, V.J. Lakshminarayanan, *J. Chem. Phys.* **73**, 4185 (1980).
- (21) G. Orlandi, F. Zerbetto, M.Z. Zgierski, *Chem. Rev.* **91**, 867 (1991).¹³
- (22) C. Woywod, W. Domcke, A.L. Sobolewski, H.J. Werner, *Chem. Phys.* **100**, 1400 (1994).
- (23) J.F. Arenas, I. López-Tocón, J.C. Otero, J.I. Marcos, *J. Phys. Chem.* **100**, 9254 (1996).
- (24) J.F. Arenas, M. S. Woolley, J.C. Otero, J.I. Marcos, *J. Phys. Chem.* **100**, 3199 (1996).
- (25) J. F. Arenas, I. López Tocón, M. S. Woolley, J. C. Otero, J. I. Marcos, *J. Raman Spectrosc.* **29**, 673 (1998).

- (26) J. F. Arenas, I. López Tocón, J. C. Otero, J. I. Marcos, *J. Vibr. Spectrosc.* **19**, 213 (1999).
- (27) J.F. Arenas, M.S. Wolley, I. López-Tocón, J.C. Otero, *J. Chem. Phys.* **112**, 7669 (2000).
- (28) C. Manneback, *Physica*, **17**, 1001 (1951).
- (29) (a) W. Siebrand, M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.*, 1979, **71**, 3561. (b) F. Negri, G. Orlandi, F. W. Langkilde, R. Wildbrandt, *J. Chem. Phys.*, **92**, 4907 (1990).
- (30) F. Duschinski, *Acta Physicochim.* **7**, 551 (1937).
- (31) A. A. Jarzecki, *J. Phys. Chem. A*, **113**, 2926 (2009).
- (32) Zhao Y, Truhlar D.G. *J Phys Chem A* **110**, 13126 (2006).
- (33) Zhao, Y. and Truhlar, D. G. *Theor. Chem. Acc.* **120**, 215 (2008).
- (34) J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6615-20 (2008).
- (35) V.A. Rassolov, M.A. Ratner, J.A. Pople, P.C. Redfern, L.A. Curtiss, *J. Comp. Chem.*, **22** (2001), pp. 976–984
- (36) T. H. Dunning Jr. and P. J. Hay, in *Modern Theoretical Chemistry*, Ed. H. F. Schaefer III, Vol. 3 (Plenum, New York, 1977) 1-28.

Capítulo IV. Resultados

IV.1. Franck-Condon Dominates the Surface-Enhanced Raman Scattering of 3-methylpyridine: Propensity Rules of the Charge Transfer Mechanism under Reduced Symmetry.

Adaptado de: Silvia P. Centeno, Isabel López-Tocón, Jessica Roman-Perez, Juan F. Arenas, Juan Soto, Juan C. Otero. *J. Phys. Chem. C* , 2012 , 116 (44), pp 23639-23645.



El análisis de los procesos de transferencia de carga fotoinducida en un espectro SERS no es una tarea trivial, ya que cada sistema presenta unas características particulares y no existen reglas de selección universales que puedan proponerse para este mecanismo de amplificación. A pesar de esto, hemos podido comprobar en estudios anteriores que el espectro SERS-CT de moléculas derivadas del benceno se caracteriza principalmente por la gran intensificación de la banda correspondiente a la vibración de tensión de anillo denominada 8a, por lo que hemos propuesto utilizarla como una “regla de tendencia” para reconocer la presencia de procesos CT resonantes en el espectro SERS de estos adsorbatos. Aún así, es necesario considerar cautelosamente la simetría del sistema de estudio antes de aplicar estas reglas cualitativas.

Cuando la molécula muestra una simetría baja (o su simetría se reduce debido a la adsorción del adsorbato en el metal tal y como se ha demostrado en el caso de la pirimidina), la intensificación selectiva del modo 8a puede ser enmascarada por la redistribución de la intensificación CT con otra vibración próxima en frecuencia, concretamente el modo 8b, normalmente no simétrico. La 3-metilpiridina (3-MP) es un buen ejemplo de ello, ya que la amplificación SERS de los modos 8a y 8b puede explicarse cuantitativamente por medio de los factores Franck-Condon (término A) sin tener que recurrir contribuciones Herzberg-Teller (término B).

Introduction

Since more than ten years the recording of surface-enhanced Raman scattering (SERS) at the single molecule level has been proven to be a possible task even in the case of non-resonant molecules.^{1,2} This very high sensitivity of SERS added to its simplicity and versatility has led this technique to become very popular, being applied in many different fields. Moreover, the important advances in nanotechnology are pushing SERS spectroscopy closer to its ultimate capabilities since metal substrates with a higher control in optical properties and structures are being designed.

However this spectacular progress in SERS has not been followed by an equivalent development in the understanding of the origin of the phenomenon.³ This is mainly due to the complexity of the participating mechanisms of enhancement, involving the excitation of different optical resonances, namely those arising from the nanostructured metal, the molecule and the metal-adsorbate system. Because of this a particular SERS spectrum strongly depends on the specific features of the system under study and no general rules can be derived to analyze the results. Briefly, when a surface plasmon resonance of the metal substrate is excited, the incident electromagnetic field and that scattered by the molecule are strongly amplified resulting in an overall enhancement of the Raman intensities. This is the so-called Electromagnetic Mechanism (EM) and is responsible for the major contribution to the SERS enhancement. Additionally, the excitation energy can be in resonance with an excited electronic state of the molecule. This originates a Resonance Raman process (RR) that selectively increase the intensities of some vibrational bands of the corresponding SERS spectrum. This is a typical effect in the SERS of some dyes.

Nevertheless, a similar RR process has been observed in the SERS of some molecules that do not absorb in the visible range and it has been related to the excitation of new electronic states of the metal-adsorbate system with charge transfer features. This is generally known as the Charge Transfer (CT) enhancement mechanism and is very often acting in the SERS of molecular systems with a π -system such as benzene-like derivatives. Therefore, the involvement of a photoinduced electronic excitation up to these resonant CT states cannot be ruled out in the SERS of aromatic molecules. However the recognition of these processes is a difficult task since there is very few information about the CT states. To overcome this difficulty we have resorted to quantum mechanical calculations to get insight into the electronic properties of the metal-adsorbate systems in order to estimate the effect of CT processes on the SERS relative intensities.

In previous works we have found that some SERS spectra of pyrazine, pyridine, pyrimidine and derivatives can be satisfactorily explained by assuming the excitation up to a CT electronic state of the adsorbate-metal system where the adsorbate shows very similar features to the corresponding radical anion of the isolated molecule.⁴

By assuming a resonance Raman-like CT process we are able to quantitatively predict the SERS-CT intensities on the basis of the geometrical displacements between the minima of the Potential Energy Surfaces of the ground and CT electronic states of the metal-adsorbate complex. From this we could establish that the strong and selective enhancement of the totally symmetric ring-stretching mode 8a in the 1600 cm⁻¹ region can be considered as a hint for the participation of a CT resonance process in a particular SERS. This is, for instance, the case of the SERS spectra of pyridine^{4a} (C_{2v} symmetry) and 4-methylpyridine^{4b} (C_{2v}) shown in Figure 1, where the selective and very characteristic enhancement of the band assigned to the 8a;A₁ vibration can be seen. The SERS-CT activity of this fundamental is due to Franck-Condon contributions (A-term in RR)⁵⁻⁶ and it can be envisaged because of the similarity between the shape of this normal mode and the geometrical distortions undertaken by the molecule when is excited to the CT state by the location of the transferred electron into the empty LUMO orbital of its π -system.

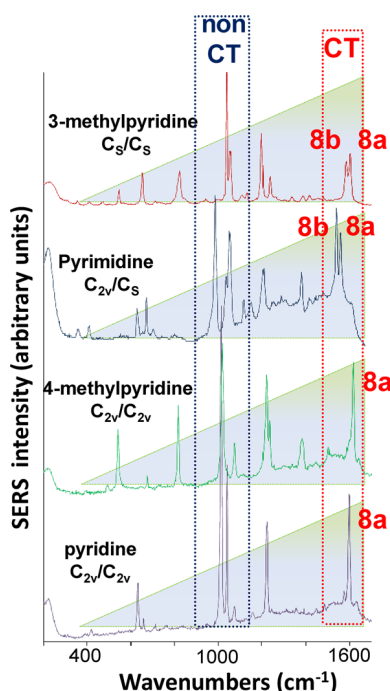


Figure 1. Selected SERS spectra of pyridine, 4-methylpyridine, pyrimidine, and 4-methylpyridine on a silver electrode.

However this SERS-CT propensity rule should be cautiously applied even for benzene-like molecules as is the case of pyrimidine (C_{2v}), where the 8b mode of B_2 symmetry is also strongly enhanced, reaching similar intensities than those of the totally symmetric 8a mode (Fig. 1).^{4f} According to the Albrecht's description of Raman polarizability for a RR process, non-totally symmetric vibrations like 8b are able to borrow intensity through vibronic coupling (Herzberg-Teller contributions, B-term in RR) from a nearby allowed electronic transition.⁶ The relevance of vibronic coupling is becoming a very hot topic in SERS due to the controversy about the final origin of some observed bands in the spectrum of *p*-aminothiophenol.^{7,8} Vibronic coupling is expected to become strong when two excited electronic states are close in energies.

Since all these molecules are benzene-like derivatives the ground electronic states of their respective radical anions are near degenerate,⁴ and therefore two close levels, namely the CT_0 and CT_1 charge transfer states, could be involved in the SERS-CT process. However, we could show that the strong SERS intensity of 8b mode in the SERS of pyrimidine (C_{2v}) can be explained through Franck-Condon factors due to the reduced

symmetry of the metal-adsorbate surface complex (C_s).^{4f} Even under these circumstances of weak surface adsorption, mode 8b becomes totally symmetric and allows for mode mixing between the very close pair of vibrations 8a/8b. In this case, the geometrical displacement of the excited CT state cannot be described on the exclusive basis of 8a mode but through a balanced combination of this pair of fundamentals.

This article discuss the effect of CT processes in the SERS of 3-methylpyridine recorded on silver at different electrode potentials (Fig. 2). 3-methylpyridine is another azine derivative and consequently the 8a mode is expected to be the most enhanced band if resonant CT processes are involved. However, this is not the observed behaviour since only medium SERS intensities are recorded for this vibration. We will show that the expected enhancement caused by the CT process must be shared between the 8a/8b pair of vibrations in agreement with the experimental results (Fig. 1).

This redistribution of the SERS-CT enhancement is due to the low symmetry of the 3-methylpyridine itself (C_s) without having to resort to the descent in symmetry occurring when the surface complex is formed as it was the case of pyrimidine. This result supports once again that Franck-Condon factors dominate the SERS-CT intensities of the benzene-like systems previously studied by us and that the Herzberg-Teller contributions should play a minor role.^{7,8}

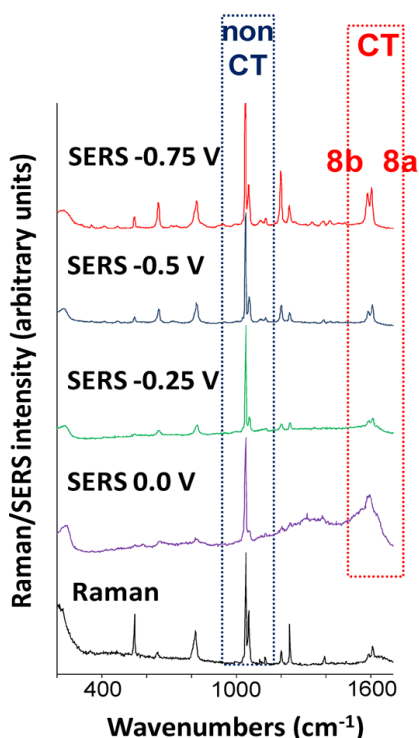
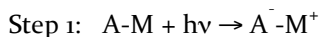


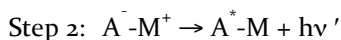
Figure 2. Raman spectrum of an 1 M aqueous solution of 3-methylpyridine and SERS spectra recorded on silver at different electrode potentials.

Method of analysis

SERS-CT mechanism. Briefly, we assume a SERS-CT radiative mechanism similar to a RR process with only two steps. In step 1 the laser photon ($h\nu$) produces the resonant transfer of one electron from the metal (M) to vacant orbitals of the adsorbate (A) yielding the excited CT state ($A^{\cdot-}-M^+$):



When the electron comes back to the metal in step 2, a Raman photon ($h\nu'$) is emitted if the molecule remains vibrationally excited (A^*):



This SERS-CT mechanism is exclusively a photonic process obeying symmetry-based selection rules similar to those of the electric dipole radiation mechanism. This means that the selection rules of SERS-CT are similar to those of any electronic spectroscopy, including RR, and we can therefore predict the enhanced vibrations in the SERS-CT process by calculating the Franck-Condon (A-Term) contributions related to the geometrical displacement between the equilibrium structures (ΔQ) of the resonant electronic states.^{4e} These displacements along each normal coordinate “n” can be quantified as follows:

$$\Delta Q_{io,n} = L_o^{-1} \Delta R_{io} \quad (1)$$

Where L_o^{-1} is the inverse of the ground-state “o” normal mode L-matrix obtained from ab initio force field calculations and the vector ΔR_{io} contains the differences between the geometrical parameters of the excited state “i” and the ground electronic state “o” expressed in the same set of internal coordinates used to build the L-matrix.

The relative intensities of the Raman bands for each normal mode “n” under pre-resonant conditions can be estimated using the Peticolas’ expression:⁹

$$I_n = k (\Delta Q_{io,n})^2 (v_{n,o})^3 \quad (2)$$

Where k is a constant that can be adjusted to normalize relative intensities and $v_{n,o}$ is the vibrational wavenumber of the n-th mode in the ground electronic state.

Ab initio calculations. We have considered two different approaches to analyze the SERS-CT process: the first one exclusively considers the CT excitation from the point of view of the adsorbate (A) while the second one takes into account the surface complex as a whole (M-A). In the first case the CT transition is considered an electronic “excitation” between the respective ground electronic states of the neutral molecule (A, $S_o, {}^1A'$) and that of its transitorily formed radical anion (A^- , named as $D_o, {}^2A'$ given that it is a doublet state). According to the SERS-CT mechanism described above the doublet D_i states of the anion can be considered as $CT; A^- - M^+$ states of the molecule-metal complex but labeled from the point of view of the 3-methylpyridine (3MP). On this basis we have carried out RHF and UHF calculations for the neutral molecule and the anion, respectively, with the LanL2DZ basis set (D95¹⁰ basis set for the first row atoms and the Los Alamos plus DZ effective core pseudopotential¹¹ for the silver). These

are the same methods previously used by us for analyzing CT processes in the SERS of this series of benzene-like molecules.

In the second approach, the metal-adsorbate system has been considered. To model the surface complex we have chosen the $\text{Ag}_2\text{-3MP}$ complex as in previous works.⁴ In this supermolecule (Fig. S1) the coordination of the silver cluster to the nitrogen atom of the pyridine is compatible with a perpendicular orientation of the adsorbate with respect to the metallic surface.^{4d} CIS/LanL2DZ calculations¹² of the ten first singlets of the $\text{Ag}_2\text{-3MP}$ system have been calculated taking as starting point the RHF/LanL2DZ optimized structure of the $\text{Ag}_2\text{-3MP}$ complex in the $\text{S}_0;^1\text{A}'$ state. All calculations have been carried out with the Gaussian 03 package.¹³

Experimental Section

SERS spectra of 3MP have been recorded on silver at electrode potentials ranging between 0.00 and -0.75 V. A 0.1 M aqueous solution of 3-MP and 0.1 M of KCl as electrolyte has been employed. All Raman and SERS spectra have been recorded in a Jobin-Yvon U-1000 spectrometer fitted with a cooled Hamamatsu PMT 943-03 photomultiplier tube using the 514.5 nm exciting line from a Spectra Physics 2020 Ar^+ laser with an effective power of 30 mW reaching the sample. The electrochemical equipment used was composed of a PAR 173 potentiostat and a PAR 175 programmer controlling the three electrodes cell with a silver disc as working electrode, a Ag/AgCl/KCl(sat.) reference electrode and a platinum counter electrode. The surface of the working electrode was first polished with 1.00, 0.30 and 0.05 μm alumina (Bühler) and then electrochemically activated by setting the electrode potential at -0.5 V and applying seven 2 s pulses at +0.6 V using an 1 M KCl aqueous solution as electrolyte.⁴

Results and Discussion

Raman and SERS intensities: non-SERS-CT bands. Figure 2 shows the Raman spectrum of a 1 M aqueous solution of 3MP as well as the SERS spectra recorded at different electrode potentials. Table S1 summarizes the assignment of the vibrational spectrum on the basis of the potential energy distribution of the previously reported SQMFF (Scaled Quantum Mechanical Force Field).¹⁴ This *a priori* force field has been obtained by direct transfer of the scale factors fitted from the spectra of pyridine (ring-vibrations internal coordinates) and 2-methylpyridine (ring-substituent and methyl

coordinates). The Raman and SERS wavenumbers are also summarized in Table S1 where the relative intensities are referred to the band corresponding to mode 8a.

It can be seen that the Raman spectrum is dominated by a band recorded at 1035 cm^{-1} and assigned to the $12;\delta_{\text{ring}}$ mode. There are also other bands with medium-weak intensity recorded at 537 , 810 , 1049 and 1231 cm^{-1} and assigned to $6b$, 1 , ν_{ring} and $\nu(\text{CX})$ fundamentals, respectively. In a similar way, the SERS spectra recorded at 0.00 and -0.25 V show a very strong band corresponding to mode 12 and no relevant enhancement of any other vibration. This means that the SERS spectra at 0.00 and -0.25 V should be exclusively enhanced through a non-CT mechanism.

Removing non-SERS-CT contributions. We can use this result to roughly remove non-CT (or alternatively named as EM) contributions to the SERS intensities in spectra recorded at any other potential by subtracting the intensities recorded at -0.25 V , or either at 0 V , since both give similar results:

$$I_{\text{SERS-CT}} = I_{\text{SERS,Exp.}} - I_{\text{SERS,non-CT}} = I_{\text{SERS,Exp.}} - I_{\text{SERS,-0.25 V}} \quad (3)$$

For this subtraction all the relative intensities have to be referred to an inactive SERS-CT fundamental. For this purpose either CH_3 or aromatic CH stretching bands can be used as internal standards given that none of them form part of the chromophore in the resonant CT process. We have applied this procedure to the SERS intensities recorded at -0.5 and -0.75 V . Obviously, only the intensities of mode 12 are significantly diminished, showing very small (or negative) $I_{\text{SERS-CT}}$ values in both SERS at -0.5 or -0.75 V (Table S1) and indicating that the CT mechanism does not significantly enhance this vibration. The intensities of the others bands remain almost unchanged by this procedure and therefore they should be exclusively enhanced through the CT mechanism. This rough estimation of the relative non-CT (or EM) and CT intensities for 3MP agree with previous results. The non-CT contribution is usually only significant for those bands that exhibit strong intensity in the normal Raman spectrum as demonstrated for the 1 mode in pyrazine or 1 and 12 modes in pyridine.^{4a,c}

SERS-CT bands. It can be seen in Figure 2 that the main feature of the SERS spectra recorded at -0.5 and -0.75 V is the enhancement of the bands recorded at 1600 , 1580 , 1230 , 1200 , 1050 , 815 and 640 cm^{-1} and assigned to the in-plane modes $8b$, $8a$, $\nu(\text{CX})$, $\delta(\text{CH})$, ν_{ring} , 1 and $6a$, respectively. It should be stressed that the band corresponding to

mode 8a does not show the strongest enhancement and that mode 8b reaches similar and even stronger intensities than 8a. This is a similar result found in the SERS of pyrimidine^{4f} and very different to that of pyridine^{4a} and 4-methylpyridine (4MP)^{4b} where only a strong band corresponding to 8a mode is recorded in the 1600 cm⁻¹ region. This is the reason why the characteristic triangle-shaped CT enhancement is not present in the SERS of 3MP (Fig. 1).

Wavenumber shifts originated by the adsorption on silver. Table S2 summarizes the observed wavenumber shifts between the aqueous solution Raman and the SERS spectrum recorded at -0.5 V. Generally speaking all bands undergo blue-shifts upon adsorption on silver, the ring vibrations showing the largest displacements. These results can be compared in the same Table S2 with the theoretical values obtained by subtracting the calculated wavenumbers for isolated 3MP from those calculated for the Ag₂-3MP complex. This cluster can be considered as a model for the adsorption on the electrode at the zero-charge potential which is close to -0.5 V for silver. Both experimental and calculated results show the largest shifts for the 8a (exp/calc: +7/+6 cm⁻¹) and 1 (+10/+7 cm⁻¹) ring-stretching modes and for the 12 (+4/+12 cm⁻¹) and 6a (+16/+13 cm⁻¹) in-plane ring-deformation modes, respectively. This confirms that 3MP is bonded to the metal through the lone electron pair of the nitrogen atom giving a perpendicular orientation of the aromatic ring with respect to the surface as it was already found for other related molecules.^{4d,15}

Excited states of the Ag₂-3MP complex. Table S3 shows the respective CIS/LanL2DZ energies, oscillator strengths and relevant Mulliken charges corresponding to the Franck-Condon points of the first ten singlets states of the Ag₂-3MP complex. These excited singlets lie below 6.5 eV and are in the order 2¹A', 3¹A', 1¹A'', 4¹A', 2¹A'', 3¹A'', 5¹A', 6¹A', 4¹A'' and 7¹A', respectively. By comparing the Mulliken charges of the silver cluster and the adsorbate in the ground state S₀; 1¹A' and in the excited singlets, only the S₆;3¹A'' and S₀; 4¹A'' can be considered CT states indeed with a charge transfer from the metal to the molecule (Δq) amounting to -0.81 and -0.88, respectively. These values support the hypothesis assumed in step 2 of the SERS-CT mechanism since they are very close to the transfer of one complete electron. The remaining electronic states arise from excitations inside the silver cluster and therefore show very small Δq values below 0.15. Both CT states have been optimized yielding energies of 3.77 and 4.71 eV at the respective minima. Given that CIS/LanL2DZ calculations usually overestimate ca. 25% the energies of the excited singlets,¹⁶ the corresponding energies of the CT states

are in the order of the incident photons (2.5 eV at 514.5 nm) and, therefore, the fulfillment of resonance or pre-resonance CT conditions can be accepted under the experimental conditions here used.

SERS-CT intensities. The strong SERS enhancement for 8a mode is a typical feature of the SERS-CT of pyridine, and generally speaking, of azines and benzene-like derivatives. Therefore we have previously proposed to use it as a propensity rule for recognizing the presence of CT processes in a particular SERS.

If the symmetry of the 8a/8b pair of vibrations for isolated pyrazine (D_{2h}) and pyridine (C_{2v}) (Fig. 3) is considered, it can be seen that 8a mode is always a totally symmetric vibration but 8b is not, belonging to B_{3g} or B_2 irreducible representations, respectively. This explains why only 8a mode shows non-vanishing values for the theoretical CT intensities estimated from equation (2). When the effect of the adsorption on the metal is taken into account, there is a descent in symmetry in the pyrazine-silver complex with respect to the isolated molecule from D_{2h} to C_{2v} . This descent results in a B_2 symmetry for 8b mode and, therefore, remains Franck-Condon inactive under resonant CT conditions.^{4c} In pyridine, the formation of the surface complex with the metal does not affect the relevant symmetry of the system, remaining C_{2v} . Consequently, the 8b mode also maintains the B_2 symmetry and showing no Franck-Condon activity. This is a similar situation to 4MP,^{4b} another system that shows the same symmetry for the isolated molecule as well as for the metal-adsorbate complex, that it can be considered to be C_{2v} since the barrier for the methyl group rotation is very small.¹⁴

However, this rule based on the selective enhancement of mode 8a must be cautiously applied given that the SERS-CT intensity of this band can be affected by the 8b mode if both belong to the same symmetry. This was already detected in the SERS of pyrimidine (C_{2v})^{4f} (Fig. 3), where the enhancement of both fundamentals is related to mode rotation between 8a and 8b pair occurring when the molecule is adsorbed onto the silver surface. According to equation (2) only totally symmetric modes can be SERS-CT active if both resonant states belong to the same symmetry point group and the SERS-CT spectrum calculated for isolated pyrimidine only predicts the enhancement of mode 8a; A_1 . However if the descent in symmetry from C_{2v} to C_s when the molecule adsorbs on the metal is taken into account, all in-plane vibrations become totally symmetric and could show non-vanishing Franck-Condon factors ($\Delta Q \neq 0$). In fact, when the SERS-CT intensities are calculated for the pyrimidine-Ag₂ system the two 8a/8b modes are found to have very similar SERS-CT intensities. This points out to a

redistribution of the Franck-Condon contribution, and therefore of the SERS-CT intensities, between this pair of fundamentals. This explains why both vibrations 8a/8b show rather strong intensities in the SERS spectra of pyrimidine.^{4f}

Figure 3. Effect of the adsorption on the relevant symmetry of several aromatic molecules and of their respective 8a and 8b modes. SERS-CT estimated intensities from HF (isolated molecules) and CIS/LanL2DZ (molecule–silver complexes) calculations, respectively.

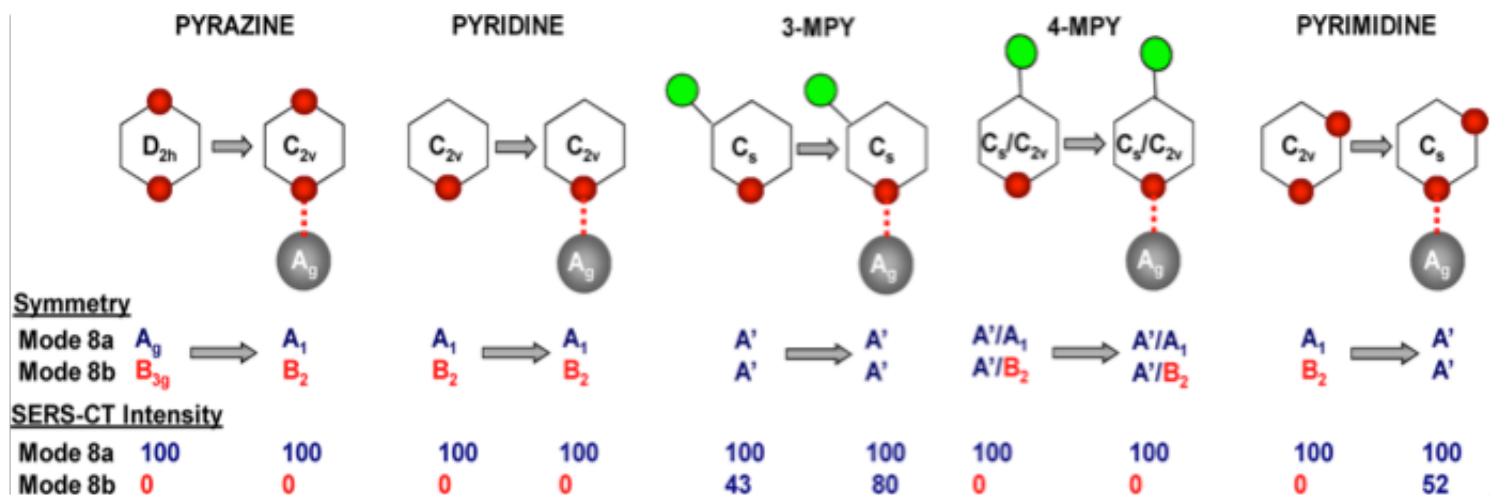


Table S4 in the Supporting Information collects the calculated ΔQ displacements (equation 1) and the theoretical intensities calculated from equation (2) for the D_0-S_0 and CT_1-S_0 resonant transitions of the isolated molecule and of the Ag_2-3MP complex, respectively. It can be seen that all CH stretching fundamentals show very small values of ΔQ , and therefore, very weak SERS-CT intensities. This validates our proposed method to remove the non-CT contributions to the SERS intensities by using these vibrations as a reference.

If the D_0-S_0 transition of isolated 3MP is considered (Table S4), the strongest SERS-CT enhancements are predicted for the 8a and 8b modes, with relative intensities amounting to 100 and 75, respectively. It is also expected a medium CT enhancement for a $\delta(CH)$ mode around 1200 cm^{-1} . Additionally, the $\nu(C-X)$ stretching mode around 1220 cm^{-1} as well as modes 1 and 12 show small CT contributions. Similar results are obtained in the case of the CT_0-S_0 transition of the complex, though a larger intensity for mode 8b than 8a is predicted. Their relative intensities amounting to 83 and 100, respectively. The theoretical SERS-CT spectra calculated for D_0-S_0 electronic transition of the isolated 3MP and CT_0-S_0 and CT_1-S_0 transitions of the Ag_2-3MP complex are shown in Figure 4.

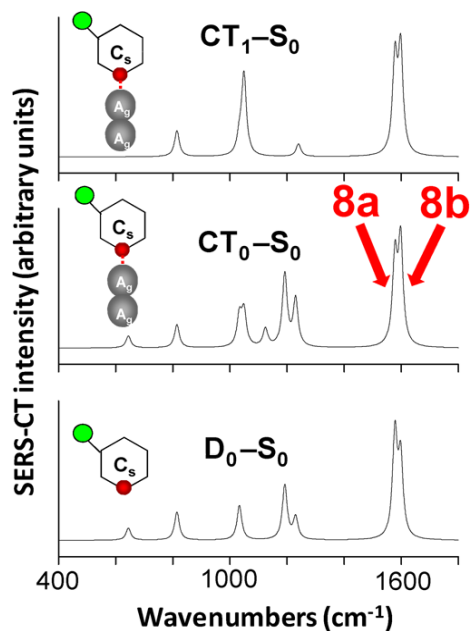


Figure 4. HF and CIS/LANL2DZ calculated SERS relative intensities for the D_0-S_0 electronic transition of the isolated molecule and CT_0-S_0 and CT_1-S_0 transitions of the 3 methylpyridine- Ag_2 surface complex, respectively.

In all three spectra the selective and very characteristic enhancement of mode 8a is not evident given that the CT enhancement is equally distributed between the two 8a/8b bands. The methylation of pyridine on the *meta* position results in a system with C_s symmetry; 8a/8b modes are both totally symmetric and expected to have similar SERS-CT contributions as in the pyrimidine-silver complex. For instance, the CT calculated intensities for the 8a/8b pair arise from the respective ΔQ amounting to 0.075 and -0.081 amu^{1/2}Å for the CT₀-S₀ transition in the surface complex (Table S4). These very similar values together with the fact that both vibrations belong to the same symmetry and have similar wavenumbers and PED (Table S1) suggest that the SERS intensities of the 8a/8b pair is originated by the redistribution of the Franck-Condon contribution between both modes.

All these results point to a resonant CT mechanism as being the origin of the SERS relative intensities observed in the spectra of 3MP. Regarding the elucidation of the electronic transition responsible of the SERS intensities, it can be seen in Figure 4 and Table S4 that both D₀-S₀ and CT₀-S₀ transitions are very similar. As it was already discussed, they both predict the strongest enhancement for 8a and 8b modes and a weaker enhancement for some bands appearing in the 1200-600 cm⁻¹ region. On the other hand, the CT₁-S₀ transition also predicts similar SERS intensities for the 8a/8b pair but a strong enhancement for the ν_{ring} vibration at ca. 1040 cm⁻¹ which is not observed in the SERS spectra. This result together with the fact that the calculated vertical energy of the CT₁ state is approximately 1 eV higher than the respective Franck-Condon point of the CT₀ state (Table S3) let us conclude that the CT₀-S₀ is probably the resonant transition that dominates the SERS of 3MP here discussed.

The theoretical SERS-CT discussed here spectra have been calculated on the basis of the HF/CIS results with the aim of demonstrating that such previously used non-innovative theoretical methods are able to account for the differentiated behaviour found in this series of molecules. Supporting Information file also describes the alternative independent mode displaced harmonic oscillator (IMDHO) method¹⁷ for calculating resonant Raman intensities and a Figure S2 showing the IMDHO-DFT and TDDFT calculated spectra for 3MP and Ag₂-3MP by using B3LYP,¹⁸ Mo6HF¹⁹ and wB97XD²⁰ functionals with a hybrid LanL2DZ/6-31G* basis set for Ag/3MP systems, respectively. As it can be seen all the methodologies predict very similar resonant SERS-CT spectra.

Conclusions

The SERS spectra of 3-methylpyridine recorded on silver at different electrode potentials have been analyzed from the point of view of the SERS-CT enhancement mechanism. The most interesting feature of these SERS is the medium relative intensities shown by the 8a and 8b ring stretching bands recorded at ca. 1600 cm^{-1} when the electrode potential is made more negative. This has been confirmed to arise from a resonance Raman process involving the lowest CT₀ state of the metal-adsorbate surface complex.

In previous studies we found out that the SERS-CT spectra of benzene-like molecules are mainly characterized by the strong intensity of the 8a ring stretching vibration and we have claimed it to be a propensity rule to detect the presence of CT processes in the SERS of this type of molecules. However, it is necessary to cautiously consider the relevant symmetry of the system under study when applying this simplified rule. When the symmetry of the system is reduced by the adsorption on the metal like in the SERS of pyrimidine, or the molecule itself shows a low symmetry like 3-methylpyridine, the strong enhancement of the 8a mode can be disguised by the redistribution of the CT intensity with the 8b mode. The enhancement of these modes are caused by Franck-Condon factors and, therefore Herzberg-Teller contributions do not seem to play a significant role in the SERS of benzene-like molecules.

Finally, it has to be stressed that the detection of the presence of chemical mechanisms is a very important issue in SERS. This work shows the significant role that charge transfer processes play in the SERS of aromatic molecules in addition to the universal electromagnetic mechanism based on the excitation of localized surface plasmons. This result shed light on the origin of the overall enhancement, given that these resonant processes can contribute to the huge enhancement needed to explain single-molecule detection by SERS. In this respect, the analysis methodology here applied is very useful to detect the presence of charge transfer processes and to account for the differentiated behaviour shown by the SERS of the studied systems.

Supporting Information Available:

Figure S1 showing the RHF/LanL2DZ optimized geometry of the Ag₂-3MP complex and four tables with S1) the experimental and scaled wavenumbers, relative intensities and assignment of the aqueous solution Raman and SERS spectra of 3MP, S2)

the experimental wavenumber shifts between the SERS and Raman spectra and the calculated ones between the Ag₂-3MP complex and isolated 3MP, S₃) CIS/LanL2DZ calculated vertical excitation energies, oscillator strengths and Mulliken charges of the Franck-Condon points of the first ten excited singlets of the Ag₂-3MP complex and S₄) the calculated ΔQ and relative SERS-CT intensities. Details of the IMDHO method for calculating resonant Raman intensities and Figure S2 showing the IMDHO-DFT and TDDFT theoretical spectra for 3MP and the Ag₂-3MP surface complex carried out with B₃LYP, Mo6HF and wB97XD functionals and a hybrid LanL2DZ/6-31G* basis set for Ag/3MP systems, respectively. Table S5 summarizes TDDFT vertical excitation energies, oscillator strengths and Mulliken charges of the first ten excited singlets of the Ag₂-3MP complex.

Acknowledgement

This research has been supported by the Spanish MICINN (Project Number CTQ2009-08549) and Junta de Andalucía (Project Numbers FQM-5156 and FQM-6778). The authors thank SCAI and Rafael Larrosa of University of Málaga for computational facilities and support.

References

- (1) Nie, S.; Emory, S.R. *Science* **1997**, 275, 1102-1106.
- (2) Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, 78, 1667-1670.
- (3) For an introduction to the SERS effect, the enhancement mechanisms and the selection rules see: a) Aroca, R. *Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy*; John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, England, 2006; b) Le Ru, E.C.; Etchegoin, P.G. *Principles of Surface-Enhanced Raman Spectroscopy and related plasmonic effects*. Elsevier, Amsterdam, 2009; c) Creighton, J. A. *The selection rules for surface-enhanced Raman spectroscopy*, in *Spectroscopy of Surfaces*; Clark R. J. H.; Hester R. E., Eds. Wiley, Chichester, 1988; d) Otto, A. In *Light Scattering in Solid IV. Topics in Applied Physics*; Vol. 54. Cardona, M.; Gütherodt, G. Eds. Springer, Berlin, 1984.
- (4) a) Arenas, J.F.; López Tocón, I.; Otero, J.C.; Marcos, J.I. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 9254-9261; b) Arenas, J.F.; López Tocón, I.; Centeno, S.P.; Soto, J.; Otero, J.C. *Vibr.*

Spectrosc. **2002**, 29, 147-154; c) Arenas, J.F.; Soto, J.; López Tocón, I.; Fernández, D.J.; Otero, J.C.; Marcos, J.I. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 7207-7216; d) Soto, J.; Fernández, D.J.; Centeno, S.P.; López Tocón, I.; Otero, J.C. *Langmuir* **2002**, 18, 3100-3104; e) Arenas, J.F.; López-Tocón, I.; Castro, J.L.; Centeno, S.P.; López-Ramírez, M.R.; Otero, J.C. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 515-521; f) Centeno, S.P.; López Tocón, I.; Arenas, J.F.; Soto, J.; Otero, J.C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110, 14916-14922; g) Avila, F.; Fernández, D.J.; Arenas, J.F.; Otero, J.C., Soto, J. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4210-4212; h) Avila, F.; Ruano, C.; Lopez-Tocon, I.; Arenas, J.F.; Soto, J.; Otero, J.C. *Chem. Commun.* **2011**, 47, 4213-4215.

(5) Clark, R.J.H.; Dines, T.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 131-158.

(6) a) Albrecht, A.C., *J. Chem. Phys.* **1961**, 34, 1476-1484; b) Albrecht, A.C.; Hutley, M.C., *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 4438-4443.

(7) Chenal, C; Birke, R.L.; Lombardi, J.R., *ChemPhysChem* **2008**, 9, 1617-1623.

(8) Huang, Y.-F.; Zhu, H.-P.; Liu, G.-K.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Tian, Z.-Q., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 9244-9246.

(9) Peticolas, W.L.; Strommen, D.P.; Lakshminarayanan, V. *J. Chem. Phys.* **1980**, 73, 4185-4191.

(10) Dunning, T. H. Jr.; Hay, P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*, Schaefer III, H.F., Ed., Plenum, New York, 1976.

(11) a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 270-283; b) *ibid*, **1985**, 82, 284-298; c) *ibid*, **1985**, 82, 299-310.

(12) Zhu, L.; Jonson, P. *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 2322-2331.

(13) GAUSSIAN 03, Frisch, M. J; Trucks, G. W.; Schlegel, G. W.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M.; Cheeseman, J. R.; Keith, T. A.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanow, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Steward, J. J. P.; Head-Gordon, J. J. P.; González, C.; Pople, J. A. Gaussian Inc., Pittsburgh, Pennsylvania, 2003.

(14) Arenas, J.F.; López Tocón, I.; Otero, J.C.; Marcos, J.I. *J. Mol. Struct.* **1999**, 476, 139-150.

(15) a) Zhao, L.; Jensen, L.; Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2911-2919; b) Wu, D.-Y.; Ren, B.; Tian, Z.-Q. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 619-628; c) Morton, S.M.; Jensen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4090-4098.

(16) For instance, the CIS/LanL2DZ energy for the S_1 state of pyrazine (ref. 4c) is 4.70 eV while the experimental value amounts to 3.83 eV (ref. 12).

(17) a) Zerbetto, F.; Zgierski, M. Z. *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1842-1851; b) Avila, F.; Soto, J.; Arenas, J. F.; Rodríguez, J. A.; Peláez, D.; Otero, J. C. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 105-108.

(18) a) Becke, A. D. *J. Chem. Phys.*, **1993**, *98*, 5648-5652; b) Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1994**, *98*, 11623-11627.

(19) a) Zhao, Y.; Schultz, N. E.; Truhlar, D. G. *J. Chem. Theory and Comput.*, **2006**, *2*, 364-382; b) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A*, **2006**, *110*, 13126-13230.

(20) J.-D. Chai J.-D.; and M. Head-Gordon, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2008**, *10*, 6615-6620.

SUPPORTING INFORMATION

Franck-Condon dominates the Surface-Enhanced Raman Scattering of 3-methylpyridine: Propensity Rules of the Charge Transfer Mechanism under Reduced Symmetry

Silvia P. Centeno, Isabel López-Tocón, Jessica Roman-Perez,
Juan F. Arenas, Juan Soto, Juan C. Otero

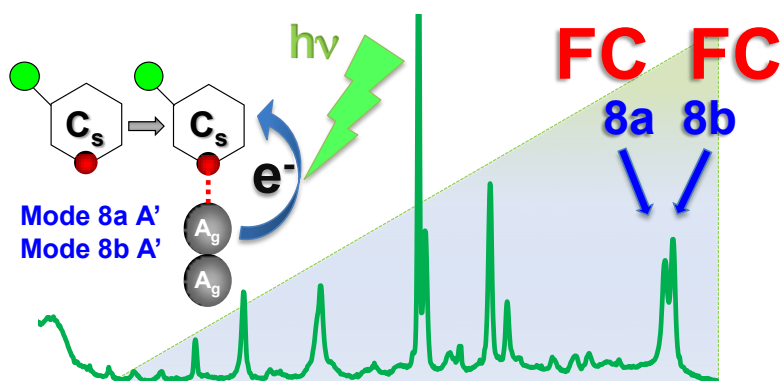


Figure S1: RHF/LanL2DZ optimized geometry of the Ag_2 -3-methylpyridine complex in the $S_0;^1A'$ ground electronic state.

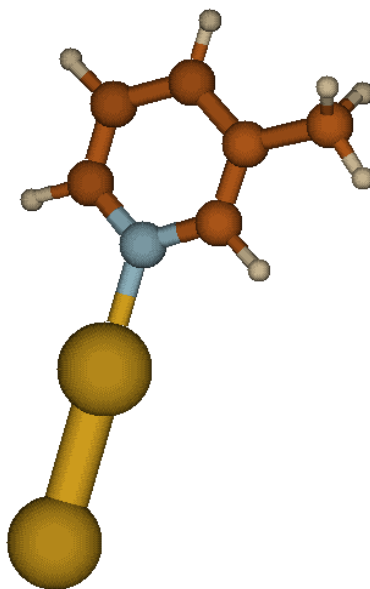


Table S1: Experimental and scaled vibrational wavenumbers (cm^{-1}), relative intensities and assignment of the Raman of the aqueous solution and SERS spectra of 3-methylpyridine.

Raman Solution		Scaled ^a	SERS (Electrode Potential)						PED ^a	Assignment
			-0.25 V		-0.50 V		-0.75 V			
ν	I	ν	ν	I	ν	I	ν	I		
076	380	3074							98 $\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}); \text{A}'$
		3053	3061	202	3061	71	3055	24	100 $\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}); \text{A}'$
		3046	3044	168	3037	52	3033	14	99 $\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}); \text{A}'$
		3035							99 $\nu(\text{CH})$	$\nu(\text{CH}); \text{A}'$
		2976					2976	16	99 $\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CH}_3); \text{A}'$
		2958						100 $\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CH}_3); \text{A}''$	
937	420	2912	2923	243	2923	100	2919	56	100 $\nu(\text{CH}_3)$	$\nu(\text{CH}_3); \text{A}'$
602	200	1597	1602	215	1600	98	1598	128	62 $\nu_{\text{ring}}, 23 \delta(\text{CH})$	8b; $\nu_{\text{ring}}; \text{A}'$
584	100	1578	1584	100	1583	100	1578	100	66 $\nu_{\text{ring}}, 19 \delta(\text{CH})$	8a; $\nu_{\text{ring}}; \text{A}'$
		1486					1478	12	31 $\nu_{\text{ring}}, 62 \delta(\text{CH})$	19a, $\delta(\text{CH}); \text{A}'$
		1455							64 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3), 14 \delta(\text{CH})$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3); \text{A}'$
		1450							92 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3); \text{A}''$
		1418			1414	9	1412	16	34 $\nu_{\text{ring}}, 34 \delta(\text{CH})$	19b, $\delta(\text{CH}); \text{A}'$
388	140	1378			1384	23	1382	16	90 $\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3)$	$\delta_{\text{as}}(\text{CH}_3); \text{A}'$
		1354							92 $\delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}); \text{A}'$
		1240							68 $\nu_{\text{ring}}, 21 \delta(\text{CH})$	14; $\nu_{\text{ring}}; \text{A}'$
231	720	1219	1233	144	1231	89	1230	69	55 $\nu_{\text{ring}}, 13 \delta(\text{CH})$	$\nu(\text{CX}); \text{A}'$
193	240	1200	1195	144	1193	112	1192	174	46 $\nu_{\text{ring}}, 41 \delta(\text{CH})$	$\delta(\text{CH}); \text{A}'$
121	140	1124							52 $\nu_{\text{ring}}, 39 \delta(\text{CH})$	$\nu_{\text{ring}}; \text{A}'$
		1051							67 $\tau(\text{CH}_3), 16 \gamma(\text{CH})$	$\tau(\text{CH}_3); \text{A}''$
049	960	1039	1053	317	1053	168	1049	132	67 $\nu_{\text{ring}}, 19 12; \delta_{\text{ring}}$	$\nu_{\text{ring}}; \text{A}'$
035	2000	1024	1035	2231	1033	748	1033	459	32 $\nu_{\text{ring}}, 50 12; \delta_{\text{ring}}$	12; $\delta_{\text{ring}}; \text{A}'$
						-283 ^b		-63 ^b	$\nu(\text{CH}_3)$ as ref. band	12; $\delta_{\text{ring}}; \text{A}'$
						-53 ^c		222 ^c	$\nu(\text{CH})$ as ref. band	12; $\delta_{\text{ring}}; \text{A}'$
		995			996	9	922	11	77 $\gamma(\text{CH}), 12 16a; \tau_{\text{ring}}$	$\gamma(\text{CH}); \text{A}''$
		980							63 $\tau(\text{CH}_3), 26 \nu_{\text{ring}}$	$\tau(\text{CH}_3); \text{A}'$
		937			938	14	934	14	78 $\gamma(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH}); \text{A}''$
		924							88 $\gamma(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH}); \text{A}''$
310	560	792	816	217	816	140	814	86	38 $\delta_{\text{ring}}, 31 \nu_{\text{ring}}$	1; $\nu_{\text{ring}}; \text{A}'$
		787							83 $\gamma(\text{CH})$	$\gamma(\text{CH}); \text{A}''$
		702			706	9	704	8	71 4; $\tau_{\text{ring}}, 17 \gamma(\text{CH})$	4; $\tau_{\text{ring}}; \text{A}''$
540	120	632	648	107	646	93	644	80	61 6a; $\delta_{\text{ring}}, 24 6b; \delta_{\text{ring}}$	6a; $\delta_{\text{ring}}; \text{A}'$
537	780	534	538	59	538	42	538	54	39 6b; $\delta_{\text{ring}}, 29 6a; \delta_{\text{ring}}$	6b; $\delta_{\text{ring}}; \text{A}'$
		458			461	9	461	10	55 $\gamma(\text{CX}), 29 \tau_{\text{ring}}$	$\gamma(\text{CX}); \text{A}''$
		406	403	44	401	9	401	10	53 16b; $\tau_{\text{ring}}, 29 16a; \tau_{\text{ring}}$	16b; $\tau_{\text{ring}}; \text{A}''$
		349			349	5	345	10	80 $\delta(\text{CX})$	$\delta(\text{CX}); \text{A}'$
		204							56 $\tau_{\text{ring}}, 22 \gamma(\text{CX})$	16a; $\tau_{\text{ring}}; \text{A}''$
		64						75 $\tau(\text{CX})$	$\tau(\text{CX}); \text{A}''$	

^aScaled wavenumbers and % Potential Energy Distribution (PED) from the SQMFF.¹³

^{b,c} $I_{\text{SERS-CT}}$ intensities of mode 12 obtained from equation (3) by subtracting the intensities of the SERS at -0.25 V and taking the CH_3 or CH stretching bands as internal references, respectively.

Table S2: Experimental wavenumbers shifts ($\Delta\nu, \text{cm}^{-1}$) between the SERS spectrum of 3-methylpyridine (3MP) recorded at -0.50 V and the Raman of the pure liquid (Ra: ν, cm^{-1}) and RHF/LanL2DZ calculated shifts for the vibrations of the $\text{Ag}_2\text{-3MP}$ surface complex with respect to those of the isolated 3MP.

Assignment	Experimental		Calculated	
	Ra		3MP	
	ν	$\Delta\nu^a$	ν	$\Delta\nu^b$
$\nu(\text{CH}), \text{A}'$	3089	-	3431	+7
$\nu(\text{CH}), \text{A}'$	3057	+4	3409	+9
$\nu(\text{CH}), \text{A}'$	3037	-	3385	+8
$\nu(\text{CH}_3), \text{A}'$	2980	-	3296	+6
$\nu(\text{CH}_3), \text{A}'$	2924	-1	3201	+5
$8b, \nu_{\text{ring}}, \text{A}'$	1597	+3	1788	+3
$8a, \nu_{\text{ring}}, \text{A}'$	1576	+7	1761	+6
$19a, \delta(\text{CH}), \text{A}'$	1480	-2	1636	+2
$\delta(\text{CH}_3), \text{A}'$	1456	-	1649	+2
$19b, \delta(\text{CH}), \text{A}'$	1412	+2	1571	+4
$\delta_s(\text{CH}_3), \text{A}'$	1384	0	1581	+3
$\nu(\text{CX}), \text{A}'$	1227	-	1363	+4
$14, \nu_{\text{ring}}, \text{A}'$	-	-	1291	+2
$\delta(\text{CH}), \text{A}'$	1189	+4	1328	+1
$\nu_{\text{ring}}, \text{A}'$	1125	-	1225	0
$\nu_{\text{ring}}, \text{A}'$	1041	+8	1134	+3
$12, \delta_{\text{ring}}, \text{A}'$	1029	+4	1137	+12
$1, \nu_{\text{ring}}, \text{A}'$	806	+10	869	+7
$6a, \delta_{\text{ring}}, \text{A}'$	630	+16	696	+13
$6b, \delta_{\text{ring}}, \text{A}'$	535	+3	584	0
$16b, \tau_{\text{ring}}, \text{A}''$	401	0	468	+2
$\delta(\text{CX}), \text{A}'$	339	+10	364	+6

^a $\nu(-0.5\text{V SERS}) - \nu(\text{liquid Raman})$; ^b $\nu(\text{Ag}_2\text{-3MP}) - \nu(3\text{MP})$

Table S3: CIS/LanL2DZ calculated vertical excitation energies (ΔE), oscillator strengths (f) and Mulliken charges (q) corresponding to the Franck-Condon points of the first ten excited singlets of the Ag_2 -3-methylpyridine complex. The respective values for the optimized CT_i states are shown in brackets.

State:	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5	$S_6(\text{CT}_0)$	S_7	S_8	$S_9(\text{CT}_1)$	S_{10}
	1 $^1\text{A}'$	2 $^1\text{A}'$	3 $^1\text{A}'$	1 $^1\text{A}''$	4 $^1\text{A}'$	2 $^1\text{A}''$	3 $^1\text{A}''$	5 $^1\text{A}'$	6 $^1\text{A}'$	4 $^1\text{A}''$	7 $^1\text{A}'$
$\Delta E(S_i-S_0)/\text{eV}$	0	2.99	3.23	3.28	4.21	4.23	4.34 (3.77)	4.67	5.12	5.17 (4.71)	6.27
f		0.731	0.423	0.452	0.021	0.016	0.001	0.039	0.227	0.000	0.099
Ag_2 charge q	-0.06	-0.09	-0.09	-0.08	-0.12	-0.10	0.75 (0.61)	-0.20	-0.11	0.82 (0.76)	-0.07
$\Delta q = q_{S_0} - q_{S_i}^a$	0	+0.03	+0.03	+0.02	+0.06	+0.04	-0.81 (-0.67)	+0.14	0.05	-0.88 (-0.82)	+0.01

^aTransferred charge from the Ag_2 cluster to 3-methylpyridine in the S_i state.

Table S4: Calculated ΔQ displacements (equation 1, $\text{amu}^{1/2} \text{ \AA}$) and relative SERS-CT intensities (equation 2) related to the D_0 - S_0 transition of isolated 3-methylpyridine and the CT_1 - S_0 transitions of the Ag_2 -3-methylpyridine surface complex.

Method:			HF/LanL2DZ		CIS/LanL2DZ			
Transition:			D ₀ -S ₀		S ₆ (CT ₀)-S ₀		S ₉ (CT ₁)-S ₀	
			2A''-1A'		3 ¹ A''-1A'		4 ¹ A''-1A'	
Symmetry	Mode	ν _{scaled}	ΔQ	I	ΔQ	I	ΔQ	I
A'	ν(CH)	3074	-0.008	3.4	0.001	0.0	-0.006	2.8
A'	ν(CH)	3053	-0.003	<1	0.001	0.0	-0.001	<1
A'	ν(CH)	3046	0.004	<1	0.001	0.0	0.002	<1
A'	ν(CH)	3035	0.003	<1	-0.004	1.8	0.005	1.9
A'	ν(CH ₃)	2976	0.000	0.0	-0.001	0.0	0.000	0.0
A'	ν(CH ₃)	2912	-0.008	2.8	0.003	1.0	0.008	4.5
A'	8b,ν _{ring}	1597	-0.099	75.0	-0.081	100.0	0.088	100.0
A'	8a,ν _{ring}	1578	-0.118	100.0	0.075	83.1	-0.086	90.4
A'	19a,δ(CH)	1486	-0.027	4.1	0.007	<1	-0.025	6.4
A'	δ _{as} (CH ₃)	1455	0.004	<1	-0.006	<1	-0.002	0.0
A'	19b,δ(CH)	1418	0.006	<1	0.001	0.0	0.017	2.6
A'	δ _s (CH ₃)	1378	0.001	0.0	0.004	<1	-0.027	4.5
A'	δ(CH)	1354	0.026	3.0	0.018	3.1	-0.016	2.0
A'	ν(CX)	1219	-0.087	21.3	-0.088	45.6	0.007	<1
A'	14,ν _{ring}	1240	-0.003	0.0	-0.025	4.3	0.046	12.1
A'	δ(CH)	1200	0.130	52.5	-0.105	69.8	0.019	2.0
A'	ν _{ring}	1124	-0.031	2.3	0.059	17.2	0.007	<1
A'	ν _{ring}	1039	-0.025	1.2	-0.092	33.3	-0.155	78.3
A'	12,δ _{ring}	1024	0.130	33.1	0.084	29.0	0.067	15.2
A'	r(CH ₃)	980	0.038	2.6	0.013	<1	-0.039	4.7
A'	1,ν _{ring}	792	-0.177	27.2	-0.111	22.2	-0.129	25.0
A'	6a,δ _{ring}	632	-0.163	11.9	-0.110	11.6	-0.006	<1
A'	6b,δ _{ring}	534	0.042	<1	-0.034	<1	0.089	3.5
A'	δ(CX)	349	0.041	0.0	0.041	<1	0.014	3.5

IMDHO method for calculating resonant Raman intensities:

SERS-CT spectra have been calculated according with the independent mode displaced harmonic oscillator (IMDHO) method,^{1,2} where it is assumed that the excited-state displacements with respect to the ground state geometry are proportional to the gradient of the excited state potential energy surface. To be specific, it is assumed that the intensity of a Raman band in preresonance conditions is proportional to the dimensionless shift parameter of Manneback³ [Eq. (1)] and this shift parameter is calculated within the harmonic approximation¹ [Eq. (2)].

$$I_i \propto \gamma_i \omega_i^2 \quad (1)$$

$$\gamma_i = B_i^2 \quad (2)$$

where B_i is the adimensional shift parameter given by [Eq.(3)]

$$B_i = \frac{1}{\sqrt{2}} \left(\frac{c}{4\pi^2 h} \right)^{1/2} \frac{1}{c^2} \nu^{-3/2} f \cdot M^{-1/2} L_i \quad (3)$$

f is the gradient vector of the excited state evaluated at the Franck-Condon geometry, M is the diagonal matrix of atomic masses and L_i is the eigenvector of the Hessian matrix associated with the i -normal mode.

1. F. Zerbetto and M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* 1994, **101**, 1842.
2. F. Avila, J. Soto, J. F. Arenas, J. A. Rodríguez, D. Peláez and J. C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 105.
3. C. Manneback, *Physica*, 1951, **17**, 1001.

Figure S2: IMDHO-DFT and TDDFT calculated SERS relative intensities for the D_0-S_0 electronic *transition* of the isolated molecule and CT_0-S_0 and CT_1-S_0 transitions of the 3-methylpyridine- Ag_2 surface complex, respectively. These calculations have been carried out with B3LYP, M06HF and wB97XD functionals and a hybrid LanL2DZ/6-31G* basis set for $Ag/3MP$ systems, respectively. The vibrational wavenumbers of the bands are scaled in order to locate the respective 8a/8b bands at 1600 cm^{-1} .

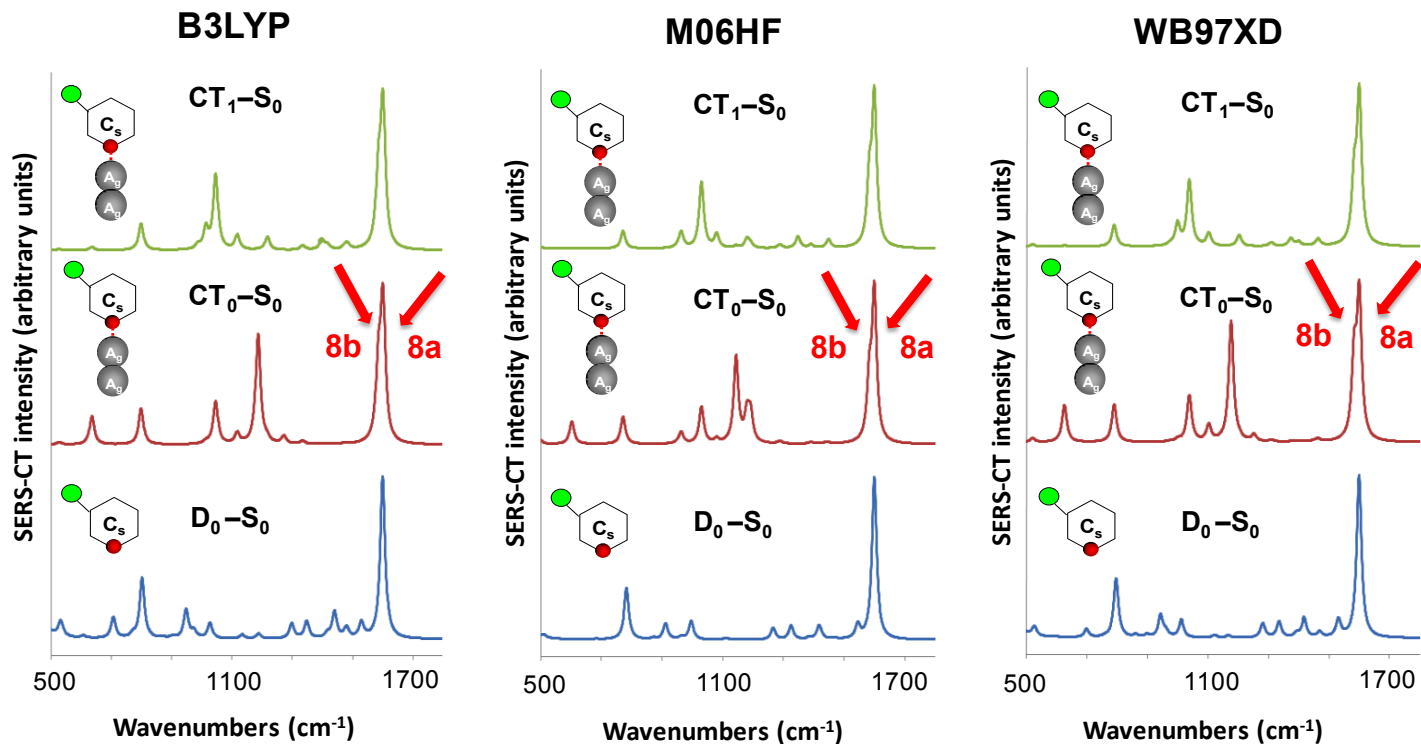


Table S5: B3LYP, Mo6HF and WB97XD calculated vertical excitation energies (ΔE) with LanL2DZ/6-31G* basis set for Ag/3MP systems, respectively, oscillator strengths (f) and Mulliken charges (q) corresponding to the Franck-Condon points of the first ten excited singlets of the Ag₂-3-methylpyridine complex.

B3LYP

State:	S ₀	S ₁ (CT ₀)	S ₂ (CT ₁)	S ₃	S ₄	S ₅	S ₆ (CT ₂)	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀
	1 ¹ A'	1 ¹ A''	2 ¹ A''	2 ¹ A'	3 ¹ A'	3 ¹ A''	4 ¹ A''	4 ¹ A'	5 ¹ A'	6 ¹ A''	5 ¹ A''
$\Delta E(S_i-S_0)/\text{eV}$	0	2.47	2.97	3.27	3.96	4.08	4.58	4.67	4.82	4.86	4.91
f		0.001	0.000	0.598	0.266	0.316	0.007	0.003	0.033	0.005	0.002
Ag ₂ charge q	-0.19	0.56	0.59	-0.21	-0.23	-0.24	0.36	-0.26	-0.21	-0.26	-0.23
$\Delta q = q_{S_0} - q_{S_i}^a$	0	-0.75	-0.78	0.02	0.04	0.05	-0.55	0.07	0.02	0.07	0.04

M06HF

State:	S ₀	S ₁	S ₂	S ₃	S ₄ (CT ₁)	S ₅	S ₆	S ₇	S ₈ (CT ₁)	S ₉	S ₁₀ (CT ₂)
	1 ¹ A'	2 ¹ A'	3 ¹ A'	1 ¹ A''	2 ¹ A''	4 ¹ A'	3 ¹ A''	5 ¹ A'	4 ¹ A''	6 ¹ A'	5 ¹ A''
$\Delta E(S_i-S_0)/\text{eV}$	0	2.86	3.28	3.36	3.96	4.18	4.26	4.35	4.55	4.94	5.44
f		0.537	0.230	0.260	0.003	0.063	0.057	0.000	0.000	0.138	0.003
Ag ₂ charge q	-0.15	-0.17	-0.19	-0.17	0.50	-0.18	-0.16	-0.27	0.64	-0.16	0.03
$\Delta q=q_{S_0}-q_{S_i}^a$	0	0.02	0.04	0.02	-0.65	0.03	0.01	0.12	-0.80	0.01	-0.18

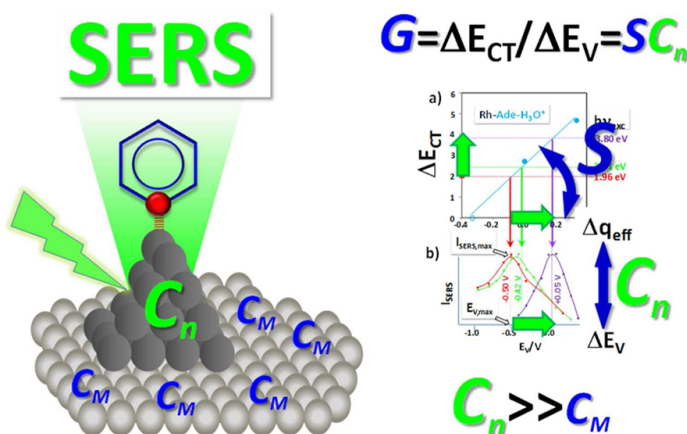
WB97XD

State:	S ₀	S ₁	S ₂ (CT ₀)	S ₃	S ₄	S ₅ (CT ₁)	S ₆	S ₇	S ₈	S ₉	S ₁₀
	1 ¹ A'	2 ¹ A'	1 ¹ A''	3 ¹ A'	2 ¹ A''	3 ¹ A''	4 ¹ A'	5 ¹ A'	4 ¹ A''	5 ¹ A''	6 ¹ A''
$\Delta E(S_i-S_0)/\text{eV}$	0	3.28	3.68	3.90	4.02	4.35	5.08	5.11	5.12	5.26	5.26
f		0.607	0.045	0.319	0.309	0.002	0.008	0.048	0.001	0.023	0.000
Ag ₂ charge q	-0.18	-0.19	0.47	-0.23	-0.12	0.61	-0.23	-0.22	-0.23	-0.15	0.18
$\Delta q=q_{S_0}-q_{S_i}^a$	0	0.01	-0.65	0.05	-0.06	-0.79	0.05	0.04	0.05	-0.03	0.00

^aTransferred charge from the Ag₂ cluster to 3-methylpyridine in the S_i state.

IV.2. Huge Energy Gain in Metal-to-Molecule Charge Transfer Processes: A Combined Effect of an Electrical Capacitive Enhancement in Nanometer-Size Hot Spots and the Electronic Structure of the Surface Complex.

Adaptado de: Jessica Roman-Perez, Cristina Ruano, Silvia P. Centeno, Isabel López-Tocón, Juan F. Arenas, Juan Soto, Juan C. Otero, J. Phys. Chem. C, 2014, 118 (5), pp 2718–2725.



Se ha llevado a cabo un análisis completo de la efectividad del potencial de electrodo (E_v) para sintonizar las energías de los estados electrónicos (E) de sistemas híbridos compuestos por moléculas (A) unidas a clústeres metálicos lineales (M) mediante la combinación de resultados SERS experimentales con cálculos TDDFT en complejos $[M_n-A]^q$ de diferentes tamaños (n) y cargas (q).

Se ha podido demostrar que el origen de las ganancias de energía observadas, hasta ahora inexplicadas, de hasta $G=5\text{eV/V}$ se debe a dos contribuciones diferentes $G = \Delta E / \Delta E_v = S \cdot C$. La primera contribución S es responsable del efecto de la carga fraccionaria del metal ($q_{eff} = q/n$) en la estructura electrónica del complejo $[M_n-A]^q$. Esta carga sintoniza los estados CT con una efectividad cuantificada a través de la pendiente, S , de los diagramas E vs. q_{eff} . La segunda contribución ($C = \Delta q_{eff} / \Delta E_v$), es una especie de capacitancia que da cuenta de la habilidad del metal para convertir el potencial de electrodo, E_v , en exceso superficial de carga atómica del metal, q_{eff} . Las

capacitancias estimadas de los “hot spots” de tamaño nanométrico del SERS han resultado ser dos o tres veces mayores que aquellas medidas en experimentos electroquímicos clásicos. Como resultado, proponemos que el SERS también puede utilizarse para medidas de capacitancia eléctrica a escala nanométrica ya que la señal SERS proviene principalmente de estas localizaciones especiales de la superficie llamadas “hot spots”.

Por tanto, las nanoestructuras superficiales desempeñan un doble mecanismo de amplificación en SERS: uno ya conocido, que es responsable de la amplificación del campo electromagnético en la superficie, basado en la Resonancia de Plasmones Superficiales Localizados (LSPR), y que es responsable de la enorme intensificación de la señal Raman, y este nuevo mecanismo de ganancia capacitiva caracterizado por la eficiencia de las nanoestructuras superficiales para almacenar carga eléctrica.

Introduction

This article deals with the unexplained efficiency^{1,2} of the electrode potential in tuning the energy of charge transfer (CT) states observed in surface-enhanced Raman scattering (SERS). Huge energy gain G have been observed when the electrode potential (E_V) tunes the energy of the charge transfer states (E_{CT}) of metal-adsorbate surface complexes in electrochemical SERS (surface-enhanced Raman scattering) experiences.^{1,2} Published SERS results indicate that $G=\Delta E_{CT}/\Delta E_V$ can reach astonishing high values up to 5 eV/V, being very sensitive to the nature of the system and to other experimental variables.^{1,2} This *energy gain* could be considered as modest if compared with the 10 to 13 orders of magnitude of the electromagnetic (EM) enhancement observed in SERS, but it is by no means negligible. For instance, a G value of 3.24 eV/V would imply that a high CT state reachable at 0.05 V when exciting with the 325 nm UV line (3.8 eV) needs only the 632.8 nm red line (1.96 eV) when the electrode potential is raised up to -0.5 V; in other words, a shift of $\Delta E_V = -0.55$ V produces $\Delta E_{CT} = -1.84$ eV. This particular result obtained by Tian et al. from the SERS spectra of protonated adenine adsorbed on rhodium surfaces¹ is in conflict with standard viewpoints of photoinduced CT mechanisms between metals and molecules which assume that both quantities must be equivalent.

Charge transfer at molecule-metal interfaces is a key process where systems of very different sizes, going from bulk macroscopic materials to single atoms or molecules, can be involved.^{3,4} This is the case of electrochemical SERS experiments⁵ where a macroscopic electrode is entangled with adsorbed molecules and photons thanks to the unique properties of the surface nanostructures. These complex architectures introduce the problem of managing simultaneously properties, parameters or models associated to each specific scale of size.⁶ The aim of this work is to get a deeper molecular insight into the photoinduced CT mechanism in these complex systems by relating SERS experiments and quantum chemical calculations.

Results and Discussion

The main feature of SERS is the enormous enhancement of the Raman signal of molecules located at very especial sites on rough or nanostructured surfaces of metals, usually silver, gold or copper.^{7,8} This phenomenon is mainly originated by the so-called electromagnetic mechanism of SERS (SERS-EM) based on the excitation of localized surface-plasmons of the conduction electrons of the metal.⁹ In the absence of molecular

resonances with the exciting wavelength, the so-called charge transfer mechanism (SERS-CT) can also enhance the Raman intensities. This mechanism is very often considered as the most controversial and unknown contribution to the SERS.^{10,11} Nevertheless, it is the only one able to account for the high sensitivity of the spectra to the electrode potential (E_V) which plays a not well understood role in SERS.

SERS-CT can be considered as a resonance Raman process involving two simultaneous steps: the photoinduced transfer of an electron from the metallic nanostructure to the molecule (or vice versa) and the reverse CT process where a Raman photon can be emitted.¹²⁻¹⁴

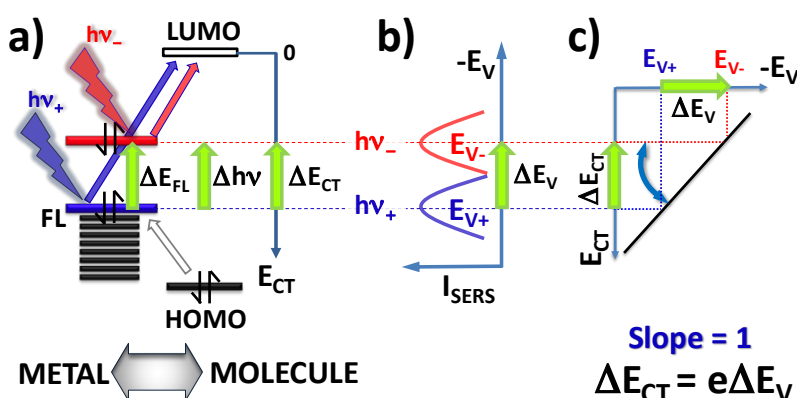


Figure 1. Classical view of the charge-transfer mechanism between a macroscopic metal and a molecule. a) Effect of a negative shift of the electrode potential (ΔE_V) on the energy of the charge-transfer transition ($\Delta E_{CT} = \Delta h\nu$) and b) on the position (E_V) of the maximum of the potential dependent intensities profiles of a SERS band (I_{SERS}); c) Energetic equivalence derived from this mechanism: $e\Delta E_V = \Delta E_{CT}$.

Figure 1a shows a popular scheme for visualizing the first step of the SERS-CT mechanism and similar diagrams are widely used in many others fields dealing with CT processes between metals (M) and molecules (A). According to it, the photoinduced CT process takes place from the Fermi level of the metal (FL, with energy E_{FL}) to vacant orbitals (LUMO, LUMO+1, etc.) of the molecule, $E_{CT} = E_{LUMO} - E_{FL}$ being the energy of the CT transition. The electrode potential (E_V) plays a key role in SERS-CT given that tunes E_{FL} in standard electrochemical experiences. Therefore, the resonant SERS-CT condition depends on E_V and is fulfilled when the energy of the incoming photon equals E_{CT}

($h\nu = E_{CT} = E_{LUMO} - E_{FL}$) then producing the transient formation of the radical anion of the adsorbate ($A^{\cdot-}$) if the CT process is in the metal-to-molecule direction.

However this scheme assumes that the metal and the molecule are non-interacting subsystems and can erroneously mislead to take the E_V (macroscopic scale) and E_{CT} (molecular scale) energy axes as equivalent and therefore, to expect that a potential of 1 V applied to the electrode should produce a shift amounting to 1 eV in ΔE_{CT} ($e\Delta E_V = \Delta E_{CT}$) (Figure 1c).^{1,2,15-17} This rough model can be accepted in some cases namely, electrochemical bulk experiences, harpoon-like electron transfer or any other kind of CT mechanism between non-interacting moieties ($M^{\cdot+}A$), but it is no longer valid at all when the following two situations occurs simultaneously:

a) The size of the metal moiety ranges from atomic to nanometric scales. These isolated structures or located on macroscopic surfaces show discrete electronic levels which correspond to insulating metallic clusters¹⁸ instead of macroscopic electrodes characterized by a continuum electronic band system.

b) The metal and the molecule are chemically bonded forming a true hybrid system ($M-A$) as for instance, in molecular electronics or electron conduction through molecular junctions.¹⁹⁻²¹ A much more complex and interesting situation arises in this case given that such hybridization and the unusual properties of the metallic nanostructures can provide unexpected responses of the system. This occurs in SERS, where an extremely fine molecular detail is observed in standard experiments and very especially, in single molecule (SM-SERS)^{22,23} or tip-enhanced Raman (TERS)²⁴⁻²⁵ experiences.

The dependence between E_V and E_{CT} can be obtained from SERS experiences by varying both $h\nu$ and E_V (Figure 1c). However, accurate estimations of the energy conversion factor $G = \Delta E_{CT} / \Delta E_V$ cannot be carried out with standard SERS substrates given that only laser lines in the rather narrow VIS region are able to excite silver or gold surface plasmons. This problem has been overcome by Tian et al. using transition metals as electrodes which allows for recording SERS spectra under UV as well as VIS excitation.¹ This and other SERS studies indicate that E_{CT} and E_V are almost linearly dependent and very sensitive to the nature of the systems as well as to the particular experimental conditions, but the most relevant finding is that the slope of these plots, $G = \Delta E_{CT} / \Delta E_V$, can be astonishingly large, usually ranging between 1 and 5. This means that the electrode potential can be very efficient in tuning E_{CT} .^{1,2}

The origin of this *energy gain* G is just the subject of this work. We shall demonstrate that two distinct contributions are involved in G :

- the dependence of the CT states of the M-A hybrid on the particular surface charge where the complex is formed, and
- the effectiveness of the metal for accumulating the excess of charge in some especial locations corresponding to surface clusters or nanostructures which could coincide with the "hot spots"²⁶ of SERS where the enormous enhancement of the electromagnetic field is concentrated.

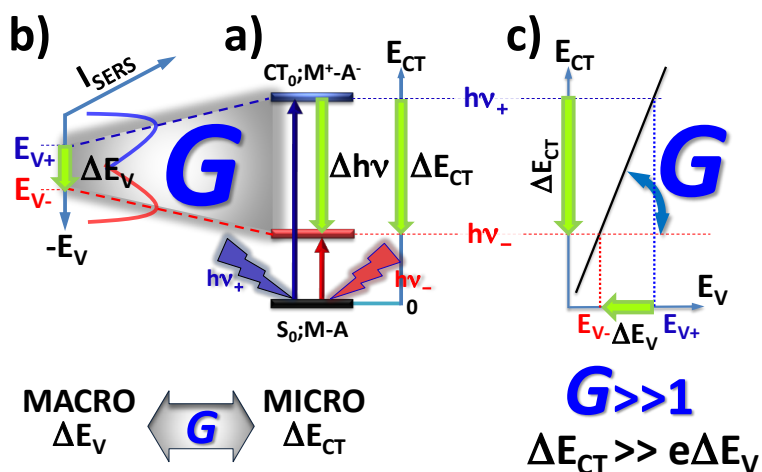


Figure 2. Scheme showing the inequivalence ($G = \Delta E_{CT}/\Delta E_V \gg 1$) between the shift of the potential of a macroscopic electrode (ΔE_V) and the energy of the lowest $CT_0;M^+-A^-$ state ($\Delta E_{CT} = \Delta h\nu$) of the hybrid system formed by a molecule (A) directly bonded to a metallic atom of the surface (M).

A more realistic SERS-CT model is shown in Figure 2a where the process occurs between electronic *states* of the metal-molecule surface complex (M-A) formed by a single molecule adsorbed on a particular atom of the metallic surface. SERS-CT is a resonant process involving the ground state (S_0) and true excited CT states of the M-A hybrid like $CT;M^+-A^-$.¹²⁻¹⁴ As in the previous model in Figure 1, E_{CT} depends on E_V given that the $CT;M^+-A^-$ species should be stabilized when negative potentials are imposed, but the effect of the macroscopic E_V on the molecular $E_{CT}=f(E_V)=E_{S_0;M-A}-E_{CT;M^+-A^-}$ is not evident at all.

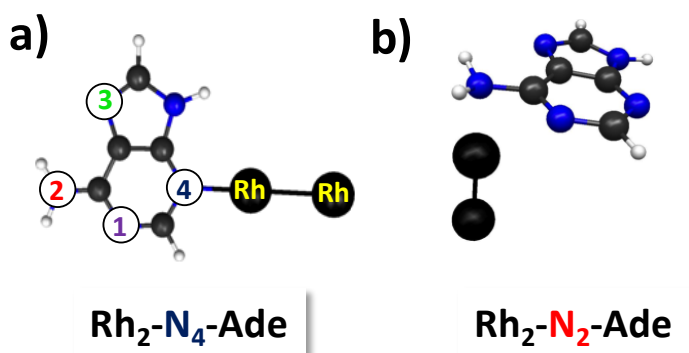
The key question is to understand the role the electrode potential plays. Its immediate effect is to change the charge of the electrode surface. Each $(M-A)_{Ev}$ must be seen as a new chemical species whose stationary states, including the ground and CT levels as well as their corresponding properties, are continuously tuned by E_v . Therefore, it is necessary to relate the macroscopic E_v to the microscopic properties of the $(M-A)_{Ev}$ complex. In two recent papers,^{27,28} we have modelled the effect of the metallic charge on the properties of pyridine (Py) and pyrazine bonded through a nitrogen atom to a silver electrode by means of linear stick-like Ag_n^q clusters with different sizes ($n=2,3,5$ and 7) and charges ($q=0,\pm 1$ a.u.), giving the corresponding metal-adsorbate $[M_n-A]^q$ complexes. These M_n^q clusters allow to account smoothly for the effect of a fractionary charge excess on the electronic properties of $[M_n-A]^q$ systems by carrying out time-dependent Mo6-HF²⁹/LanLzDZ³⁰⁻³³ calculations. These works were focused on these new excited CT; M^-A^+ states, finding that their vertical energies are almost linearly dependent on $q_{eff}=q/n$:

$$E = Sq_{eff} + E^0 \quad (1)$$

q_{eff} is a combined variable that quantifies the atomic charge excess averaged amongst the metallic atoms ($q_{eff}=\text{a.u.}/\text{atom of surface}$) and E^0 means the energy of the neutral $[M_2-A]^0$ complex.³⁴ These slopes S are very dependent on the particular adsorbate and the CT (or even non-CT) selected state, ranging from 0.46 up to 6.75 eV/a.u. in the $[Ag_n-Py]^q$ system.^{27,28} This complex and unexpected behaviour cannot be understood at all on the basis of traditional schemes like those shown in Figure 1.

S should be involved in the astonishing energy gain G observed in SERS as well as for the very different values reported when changing the nature of the systems or any other structural or experimental variable. Hereafter, the discussion will be focused on the theoretical results obtained for the first charge transfer state CT₀ of the $[Rh_3-Ade]^-$, $[Rh_2-Ade]^0$ and $[Rh_3-Ade]^+$ complexes respectively, given that the accurate values of G reported by Tian et al. have been obtained from the SERS of adenine adsorbed on rhodium electrodes.¹ The only constraint in the calculations is to keep a linear structure for the M_n cluster.

Adenine (Ade) is a much more complex case than pyridine, given that it can be bonded to the metal through any of the four available nitrogen atoms (Scheme 1a).



Scheme 1. Mo6-HF/LanL2DZ optimized geometries of the neutral rhodium-adenine $[\text{Rh}_2\text{-Ade}]^0$ complexes bonded through a) the N_4 atom of the pyrimidinic ring or b) the nitrogen of the amine group (N_2) modelling a perpendicular or planar adsorption of adenine on the surface, respectively.

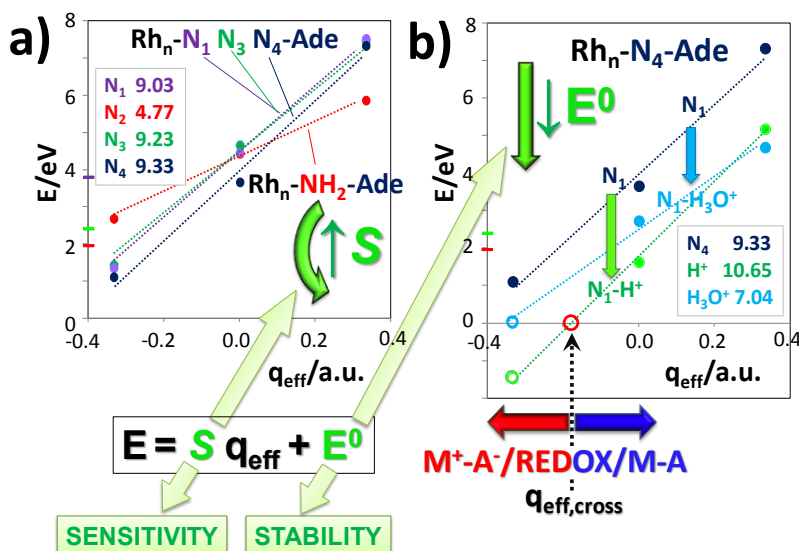


Figure 3. Dependence of the Mo6-HF/LanL2DZ vertical transition energies on q_{eff} of the CT_0 states of a) the four rhodium-adenine $[\text{Rh}_n\text{-N}_{i=1-4}\text{-Ade}]^q$ complexes and b) the corresponding $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade}]^q$, $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-H}^+]^q$ and $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-H}_3\text{O}^+]^q$ systems. This Figure highlights the physical meaning of the slope (S) and Y-axis intercept (E^0) of the E vs. q_{eff} diagrams quantifying the sensitivity of the CT_0 state on q_{eff} (i.e. on the electrode potential) and the stability of the respective anionic species (A^-) of the adsorbate (A), respectively. The X-axis intercept $q_{\text{eff,cross}}$ corresponds to the atomic excess of charge where $[\text{A}]/[\text{A}^-] = 1$. The inset summarizes the slope values of the corresponding systems (S , eV/a.u.). See Scheme 1a for atom numbering.

Figure 3a shows the respective energies of the CT₀ states of the four complexes [Rh_n-N_{i=1-4}-Ade]^q at different q_{eff} values. As can be seen, the planar N_{i=1,3} and 4-complexes show very similar behaviour, with large and positive slopes indicating that the electron is transferred from the metal to the adsorbate as in pyridine. On the contrary, the much less stable N₂-complex bonded through the amine group is markedly different. While the energies of the respective M⁺-A⁻ species at q_{eff}=0 are more or less the same in the four cases, the electrode potential is much more effective in tuning the N_{i=1,3} and 4 CT states than in N₂, which shows a much more flat slope, about one half (4.77 eV/V) of the remaining ones (ca. 9 eV/V), which are in turn ca. 30% larger than in pyridine.²⁷

We shall pay attention to E vs. q_{eff} diagrams of protonated adenine given that the SERS data reported by Tian et al. correspond to this species. Even if the less stable N₂-Ade complex is discarded, there are many possibilities for protonation given that each N_{i=1,3,4}-Ade complex offers two available nitrogen atoms where either H⁺ or H₃O⁺ can be bonded. Fortunately, very similar E vs. q_{eff} plots are obtained for any of them (see Figure S1) for which the following discussion will be restricted to the Rh_n-N₄-Ade complex bonded to H⁺ or H₃O⁺ through the N_i atom [Rh_n-N₄-Ade-N_i-H⁺ or -H₃O⁺]^q, which has been selected as representative of the remaining ones. The CT₀ states of the protonated systems are compared with those of free [Rh_n-N₄-Ade]^q in Figure 3b.

As can be seen, the protonation at N_i produces a dramatic stabilization of the charge transfer states in N_i-H⁺ complexes, which shift down by some 2-2.5 eV. The positive charge of the proton favours the hosting of the electron in the CT excited state of adenine, in such a way that the N_i-H⁺ line crosses the X-axis at q_{eff,cross} = -0.17 a.u. that could be envisaged as the microscopic analogue to the surface excess charge corresponding to the equilibrium potential of the M-A/M⁺-A⁻ redox pair. The corresponding reduced M⁺-A⁻ species is the most stable one when q_{eff} < q_{eff,cross} and therefore, the CT₀ state becomes the ground electronic level S₀. Mulliken charges confirm this result. This particular situation is an illustrative example of how each selected E_v produces a different chemical system (M-A)_{E_v}, what can force a new electronic structure of the ground state in especial cases like in this protonated complex.³⁵⁻³⁶

Therefore, q_{eff} can be seen as a microscopic analogue of the excess surface charge q_M' (C/cm⁻²) of a macroscopic surface. Each particular value of this combined variable determines a new surface system and tunes the energies of the CT excited states. Given that E_v controls more or less linearly q_M', the challenge would be to relate

the macroscopic E_V and the microscopic q_{eff} i.e., to link the E vs. q_{eff} and I_{SERS} vs. E_V diagrams which are disconnected in Figures 2a and 2b. The $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ system has been selected for this purpose and its E vs. q_{eff} plot is reproduced in Figure 4a where the corresponding slope $S=7.04$ eV/V quantifies the effectiveness of q_{eff} in tuning the energy of its first CT state:

$$E = Sq_{\text{eff}} + E^0 = 7.04q_{\text{eff}} + 2.47 \quad (2)$$

The relationship between E_V and q_{eff} has been obtained by connecting the calculated E vs. q_{eff} and the sharp I_{SERS} vs. E_V plots reported by Tian et al. (Figure 4b).¹ The connection between both the calculated and the experimental plots is determined by the crossing point between the energy of a particular excitation laser energy ($h\nu_{\text{exc}}$) with the E_{CT} vs. q_{eff} line. It determines the electrode potential ($E_{V,\text{max}}$) corresponding to the maximum of the SERS intensity profiles ($I_{\text{SERS},\text{max}}$). The graphical correlation between Figures 4a and 4b has been carried out as follows. The E_V -axis of the experimental I_{SERS} vs. E_V profiles must be expanded or reduced in order to match each $I_{\text{SERS},\text{max}}$ with the respective crossing point for the red (1.96 eV), green (2.41 eV) and UV (3.80 eV) laser lines. For instance, when the red line of 632.8 nm is used (1.96 eV) the $I_{\text{SERS},\text{max}}$ is reached at -0.5 V (Figure 1b). This indicates that the energy of the CT state is 1.96 eV at this potential. Therefore, this particular macroscopic potential of -0.5 V should be correlated with a q_{eff} of -0.07 a.u., given that the energy of the charge transfer state matches the energy of the photon at this atomic charge (Figure 4a).

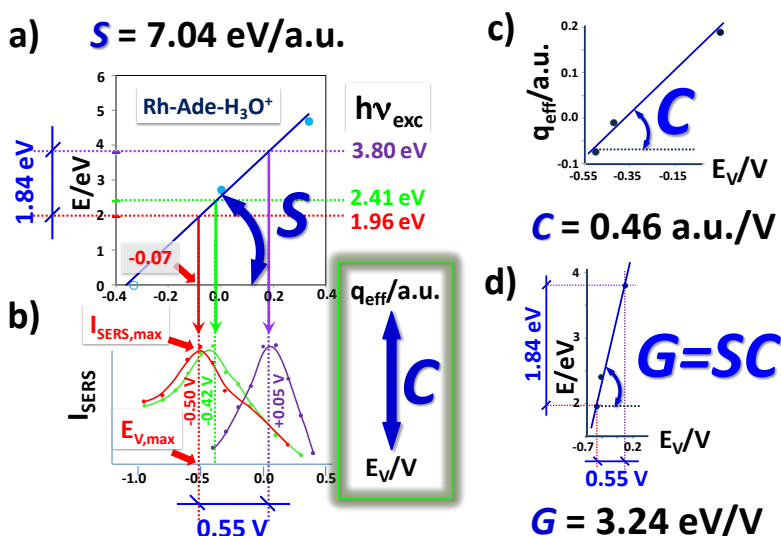


Figure 4. a) Dependence of the Mo6-HF/LanL2DZ vertical transition energies (E) of the CT₀ states of the [Rh_n-N₄-Ade-H₃O⁺]^q complex on q_{eff} quantified through the slope $S = \Delta E / \Delta q_{\text{eff}} = 7.04 \text{ eV/a.u.}$ (see Scheme 1a for atom numbering). b) Potential-dependent SERS intensities (I_{SERS} vs. E_V) reported by Tian et al.¹ for protonated adenine. c) Correlation between the atomic excess of charge (q_{eff}, X-axis Figure 4a) and the macroscopic electrode potential (E_V, X-axis Figure 4b) which allows to estimate the capacitance $C = \Delta q_{\text{eff}} / \Delta E_V = 0.46 \text{ a.u./V}$ of the rhodium electrode. d) Final diagram illustrating the energy gain $G = \Delta E / \Delta E_V = 3.24 \text{ eV/V}$ when the electrode potential tunes the charge transfer states of adenine; $G = SC$ is the product of the corresponding slopes in Figures 4a and 4c.

The so combined Figures 4a and 4b allow to correlate numerically the rather artificial variable q_{eff} with the imposed electrode potential through the equation:

$$q_{\text{eff}} = CE_V + q_{\text{eff}}^0 \quad (3)$$

where the new slope C can be considered as a kind of capacitance connecting the charge of each metallic atom of the surface with E_V. Therefore, it links calculated and experimental variables defined in the nano/atomic and macro scales of size, respectively. A value of $C = 0.46 \text{ a.u./V}$ has been obtained by means of a linear regression between the correlated q_{eff} and E_{V,max} data taken from the sharp I_{SERS} vs. E_V profiles for protonated adenine (Figure 4c).

The combination of eqs. 1 and 3 allows to quantify the overall effect of the electrode potential in tuning the energies of the M-A electronic states, i.e. the energy gain G :

$$E = GE_V + E^{0'} \quad (4)$$

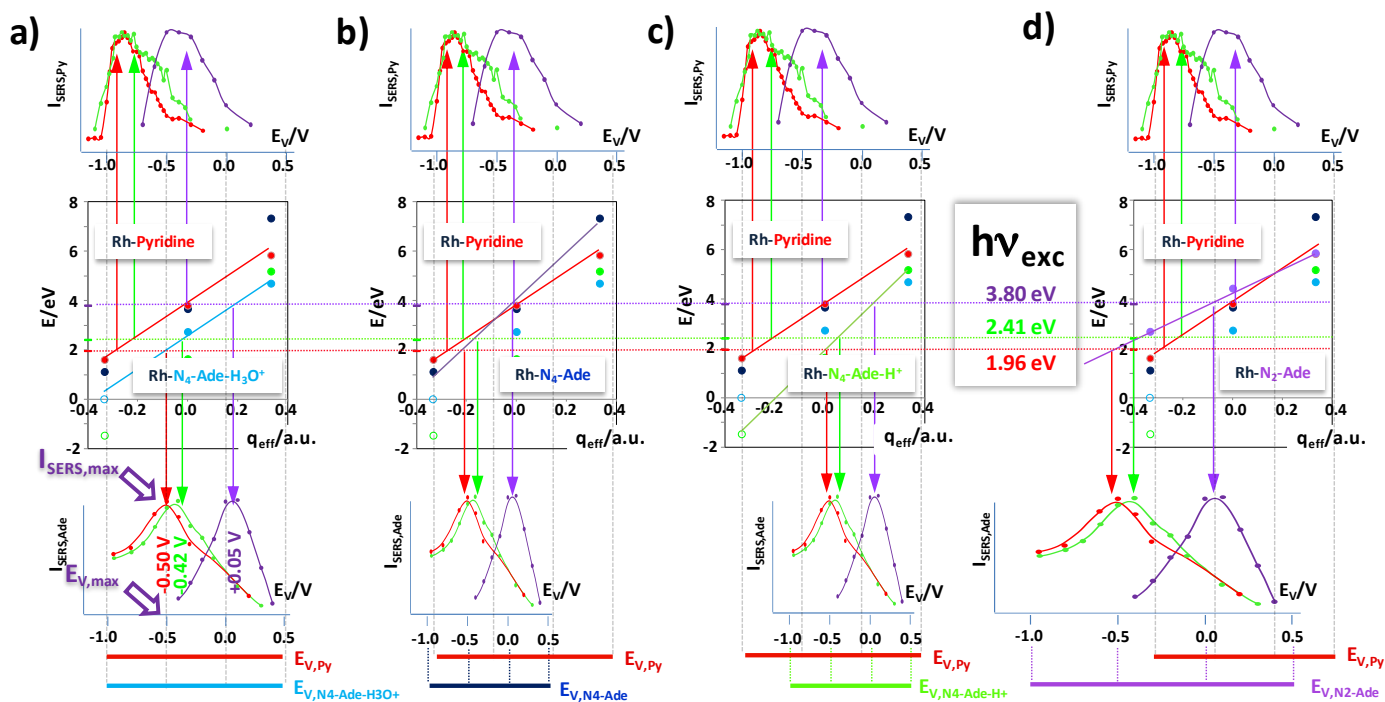
which therefore, contains two different contributions (Figure 4d):

$$E = (SC)E_V + E^{0'}, \text{ with } G = SC \quad (5)$$

We are now in position to understand why the electrode potential is so efficient in tuning the CT (or even the non-CT)²⁷ electronic states of M-A hybrids and why this gain is so sensitive to the metal, the molecule and the experimental conditions. Huge energy gain G needs large slopes S as well as a wide range of scanned q_{eff} , i.e. a very efficient conversion of electrode potential (E_V) into surface density of charge (q_{eff}). The metallic nanostructure is responsible for this last capacitive mechanism which is being quantified by means of C . In this concern, C depends exclusively on the nature of the metal as well as on the local morphology of the surface, even at atomic scale, given that it determines its ability in converting the imposed electric potential into local charge density at the site where the molecule is adsorbed.

Unfortunately, at the present time it is not yet possible to know accurately the relative contributions of both S and C to G . Obviously, the graphical correlation between Figs. 4a and 4b reproduces the experimental G value for protonated adenine of 3.24 eV/V given that it has been built by adjusting the E_V axis in order to match the I_{SERS} maxima with the excitation energies. Needless to say that the weaknesses of the followed procedure lies mainly on the calculated S which depends in turn on the reliability of the theoretical level, the unavoidable limitations of the molecular model assumed for the M-A hybrid and the physical meaning of q_{eff} . In spite of this, it is possible to establish some reasonable limits to the interdependence of S and C .

Figure 5. Top: E vs. q_{eff} diagram for the CT_o states of rhodium-pyridine complex $[\text{Rh}_n\text{-Py}]^q$ correlated with the potential-dependent SERS intensities ($I_{\text{SERS,Py}}$ vs. E_V plots) reported by Tian et al.³⁷ Bottom: E vs. q_{eff} diagrams for four rhodium-adenine complexes $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^q$, $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade}]^q$, $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]^q$ and $[\text{Rh}_n\text{-N}_2\text{-Ade}]^q$ correlated with the potential-dependent SERS intensities ($I_{\text{SERS,Ade}}$ vs. E_V plots) reported by Tian et al.¹ for protonated adenine (see Scheme 1a for atom numbering). By comparing the results for both molecules it is possible to deduce the couple of systems Ade/Py that show the best coincidence between the respective E_V -potential axis



A similar procedure has been applied to several rhodium-adenine complexes. The previous correlation for $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ is compared with those of $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade}]^q$, $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]^q$ and $[\text{Rh}_n\text{-N}_2\text{-Ade}]^q$ in Figure 5. It can be seen that the required C for reproducing the experimental $G=3.24$ eV/V in the $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade}]^q$ and $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]^q$ complexes (Figures 5b and 5c) is significantly reduced ($C=0.35$ and 0.30 eV/a.u., respectively, Table 1) given that the respective E vs. q_{eff} plots show higher slopes ($S=9.33$ and 10.65 eV/a.u., respectively) than in the $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ case. This means that, in order to reach the experimental energy gain $G=3.24$ eV/V, the metal does not require high effectiveness for converting E_V into q_{eff} when the hybrid shows large S values. The Rh-Ade complex bonded through the amino group ($[\text{Rh}_n\text{-N}_2\text{-Ade}]^q$, Figure 5d) is just the opposite case due to its very small S of 4.77 eV/a.u. This forces to expand largely the E_V axis ($C=0.68$ a.u./V, Table 1) in such a way that the I_{SERS} maximum upon red laser excitation (1.96 eV) should be located at an unrealistic q_{eff} value much more negative than -0.33 a.u., where it is to be expected that the surface complex dissociates as was discussed in ref. 21. Therefore this energetically unfavourable Rh-N₂-Ade complex must be discarded on the basis of its inefficient E vs. q_{eff} dependence.

Table 1. Slopes of the E vs. q_{eff} diagrams (S) of four rhodium-adenine complexes $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^q$, $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade}]^q$, $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]^q$ and $[\text{Rh}_n\text{-N}_2\text{-Ade}]^q$ and the corresponding capacitances ($C=G/S$) required to reproduce the experimental energy gain kept constant ($G=3.24$ eV/V, see Scheme 1 for atom numbering). Expected energy gains ($G=SC$) for each complex assuming a constant capacitance of $C=0.46$ a.u./V.

Constant	$\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+$	$\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade}$	$\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+$	$\text{Rh}_n\text{-N}_2\text{-Ade}$
$S=$	7.04 eV/a.u.	9.33	10.65	4.77
$G=SC=3.24$ eV/V $C=$	0.46 a.u./V	0.35	0.30	0.68
$C=G/S=0.46$ a.u./V $G=$	3.24 eV/V	4.29	4.90	2.19

In order to check the consistency of the procedure followed, the calculated E vs. q_{eff} plots for the Rh-pyridine (Rh-Py) complex has been correlated as well with the experimental I_{SERS} vs. E_V profiles reported also by Tian et al.³⁷ The E vs. q_{eff} diagram for pyridine shows a somewhat lower slope than Ade-H₃O⁺ ($S = 6.35$ versus 7.04 eV/a.u. respectively, Figure 5a) and therefore, its energy gain is reduced to 2.92 eV/V by assuming that the same electrode must have the same capacitance. Besides, the pyridine's E vs. q_{eff} line is shifted at higher energies (ca. $\Delta E=+1.5$ eV). This means that

the radical anion of pyridine is less stable than that of adenine what makes necessary to impose more negative potentials in order to reach the CT states at constant $h\nu$. Due to the high energy gain, less than $\Delta E_V = -0.5$ V are sufficient for compensating the stability of the respective anions.

Given that the rhodium electrodes in adenine and pyridine SERS experiences are identical, equivalence between the respective E_V axes should be expected both in position and scale. As can be seen, this condition is only fulfilled in the case of Py/Ade- H_3O^+ pair. Figure 5a shows that the E_V -axis has very similar scale and origin in both systems, i.e., the correlation made through the theoretically calculated E vs. q_{eff} diagrams for the two systems provide almost the same E_V axis. This means that both identical electrodes show similar capacitance C as expected.

This is a relevant result given that such agreement is not trivial when different pairs of molecular systems are considered. For instance, Figures 5b and 5c show much poorer correlations between pyridine and the non-protonated Rh_n-N_4 -Ade complex or the corresponding protonated species Rh_n-N_4 -Ade- N_1-H^+ , respectively. The larger slopes S in these systems cause a 75% reduction of the scale of the E_V -axis, which are located at the negative or positive limits of the E_V axis of pyridine, respectively. Once again, the largest disagreement between the E_V axis of pyridine and adenine occurs when the latter molecule is bonded to the metal through the N_2 -nitrogen atom of the amine group (Figure 5d).

Figure 5 allows also to deduce which q_{eff} values must be taken for modelling the range of electrode potentials usually applied in standard electrochemical experiences. From this Figure one realizes that the interval going from $q_{\text{eff}} = -0.33$ to $+0.33$ covers the experimental $\Delta E_V = 1.5$ V range. This is a very important conclusion for using E vs. q_{eff} diagrams in future works.

As a conclusion, the Rh -Ade- H_3O^+ system can be considered as an intermediate case amongst the four Rh -Ade selected complexes and shows the best correlation with the Rh -Py results. All this points out to consider its corresponding $C = 0.46$ a.u./V as a reasonable value for the capacitance of the rhodium electrode used in the experiences carried out by the Tian's group. By keeping constant this particular value of $C = 0.46$ a.u./V, the respective energy gains G for the four Rh -Ade complexes are also summarized in Table 1. As can be seen, the largest G amounts to 4.90 eV/V in protonated adenine, more than twice that of the unfavourable Rh - N_2 -Ade case (2.19 eV/V). These results highlight the very different G values that a particular electrode can

show when the protonated state of the molecule or the geometry of adsorption is modified.

The here estimated capacitance C can be compared with macroscopic capacitances C_M measured in classical electrochemical experiments. The experimental value for the smooth surface of a mercury/electrolyte (aqueous NaCl) double layer,³⁸ or for a rough silver polycrystalline interphase,³⁹ amounts to ca. $30 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. The here estimated capacitance from the SERS results of $C=0.46 \text{ a.u.}/\text{V}$ should corresponds to $101 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ if a surface of $7.29 \text{ \AA}^2$ per Rh atom is calculated from a metallic radius of $1.35 \text{ \AA}$.⁴⁰ Therefore, a significant capacitive contribution to the overall energy gain G should be expected. If the experimental estimation of G is a reliable data, the uncertainty in estimating C is caused by the previously mentioned weaknesses of the theoretical estimations of S . In spite of this, the so estimated capacitance is triple⁴¹ the obtained from macroscopic experiments in agreement with the measured one in single gold nanorods⁴² which is about 2-3 higher than for compact electrodes.

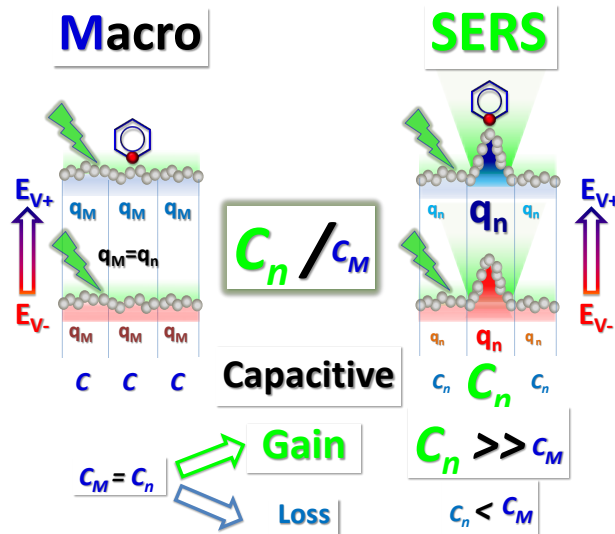


Figure 6. Schematic pictures showing the effect of a positive shift of the electrode potential ($E_{V-} \rightarrow E_{V+}$) on the excess charge (q) of a flat or nanostructured metallic surface. Left: Capacitance ($C=\Delta q/\Delta E$) of a flat surface with homogeneous charge excess along the entire smooth surface. In this case the macroscopic capacitance (C_M) matches that measured at any smaller scale ($C=C_M=C_n$). Right: Non-homogeneous capacitive response of a surface showing nanostructures where the negative or positive charge excess should be preferably stored. This originates large capacitive gains ($C_n \gg C_M$) located on large curvature nanostructures and weak capacitive losses on flat domains.

This points out to an enhancement of the capacitance of metal nanostructures associated with an edge effect similar to that described in related fields going for instance, from classical electrostatic to charge density strongly localized in edge sites of nanometer size of grapheme ribbons.⁴³ Irrespective of the uncertainty in quantifying C , the previous discussion makes evident the main role of the metal nanostructures in both contributions, S and C , involved in the overall energy gain G . The so obtained capacitance must be very dependent on the size, geometry and local environment of the surface where the SERS signal of the adsorbate is strongly enhanced. Therefore, the obtained values are restricted to this nanometer scale (C_n) and can be very different from those of macroscopic measurements C_M (Figure 6).

This effect must be considered when significant changes in the relative SERS intensities of spectra recorded under different experimental conditions are observed. The fulfillment of the resonant CT condition $E_{CT}=h\nu$ should be very dependent on the particular charge density of the cluster or even the particular metallic atom to which the molecule is directly bonded. The presence of the CT mechanism in a particular SERS experience enhances selectively the Raman bands related to the differences between the equilibrium geometries of the molecule in the two electronic states involved in the photoinduced resonant process.¹²⁻¹⁴ This would mean that the SERS from two closely spaced molecules, or from the same molecule adsorbed on two nearby sites, could show very different relative intensities. Moreover, the temporal diffusion of the adsorbate across sites with different excess charge could be another relevant factor affecting the observed fluctuations or blinking at low concentrations far different from the bulk average.

Figure 7 highlights the effect of the nanometric capacitance C_n on SERS. Two different situations are compared, modelling the hypothetical effect in the CT mechanism of SERS of enhancing the local capacitance by a factor of two ($C_n/C_M=2$). The already discussed DFT calculated energies of the lowest CT states of both Rh-Py and Rh-Ade-H₃O⁺ complexes are plotted versus q_{eff} and it is supposed that the electrode potential is varied in the same $\Delta E_{V\pm}$ range in both cases, from E_{V-} to E_{V+} .

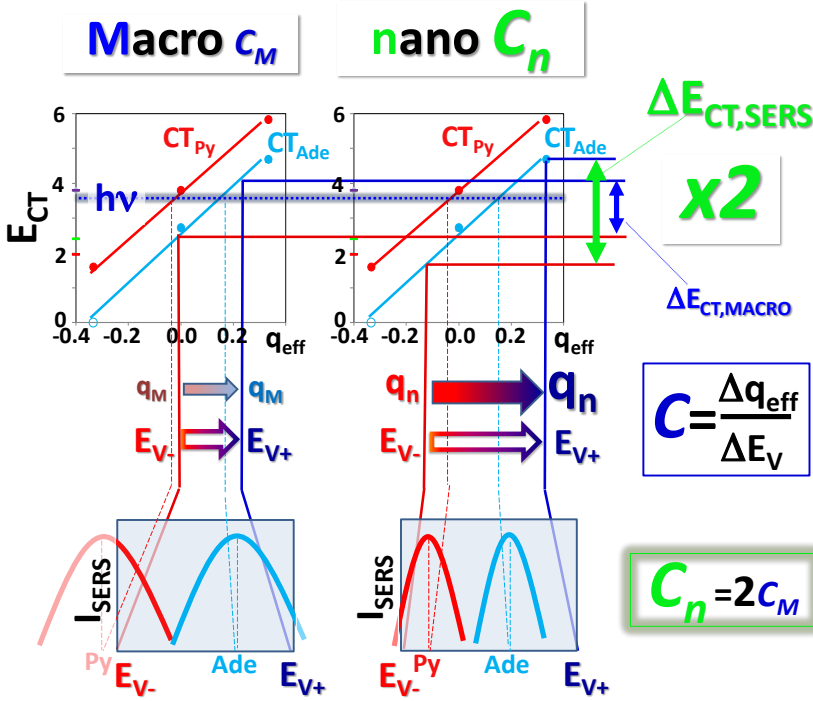


Figure 7. Effect of an enhancement of the capacitance by a factor of two ($C_n = 2C_M$) on the potential-dependent SERS intensities (I_{SERS} vs. E_V). The same potential shift (ΔE_V) span a Δq_{eff} range on the nanostructure twice than on a flat surface. Top: E vs. q_{eff} diagrams for the CT_0 states of rhodium-pyridine $[\text{Rh}_n\text{-Py}]^q$ and protonated adenine $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ complexes where the excitation at $h\nu=3.80$ eV can be seen. Bottom: Potential-dependent SERS intensities for pyridine and adenine showing the differences in position and width of the profiles obtained on a flat (left) or nanostructured (right) surface.

According to the $C_n/C_M=2$ ratio, the Δq_{eff} scanned by $\Delta E_{V\pm}$ in the nanostructured surface with enhanced capacitance (C_n) is twice that in the macroscopic case (C_M). This has important consequences in the I_{SERS} vs. E_V profiles obtained under UV illumination near $h\nu=3.80$ eV. When the macroscopic capacitance is operative (C_M), the maximum of the profile corresponding to pyridine lies outside the Δq_{eff} range given that the lower stability of its radical anion requires potentials more negative than E_{V-} . On the contrary, both maxima for pyridine and adenine can be recorded within the $\Delta E_{V\pm}$ window when the enhanced C_n is operating. Besides these shifts between the electrode potentials corresponding to the maxima of the SERS intensities, the second effect concerns the

width of the I_{SERS} profiles which are inversely proportional to the respective capacitances. Therefore, the SERS bands enhanced through resonant CT processes should show different relative intensities at a fixed potential depending on the particular procedure followed to activate the metallic surface. The enhancement must be very dependent on geometry and the local environment of the site where the SERS signal of the adsorbate is strongly intensified. This introduces another intrinsic factor involved in the irreproducibility of SERS given that the spectra from two closely spaced surface sites could show very different relative intensities. This effect could become dramatic in single molecule experiences^{22,23,44} or any other measurement obtained by means of ultra-sensitive experiments like TERS,^{24-25,45} conduction through atomically wired molecular junctions⁴⁶⁻⁴⁷ or single molecule electrochemistry,⁴⁸ but it offers also the unique possibility to obtain a deeper insight into physicochemical properties at nanometric or atomic sizes.

Conclusions

Although the detailed understanding of the role of nanoparticles remains a challenge,⁴⁹ the main goal of this work has been to connect properties defined in different scales of size (macroscopic/nanoscope/molecular/atomic) which are entangled in many processes of scientific or technological interest like SERS or molecular electronics. In spite of the here reported results can only be considered as qualitative, it has been demonstrated that the huge efficiency of the electrode potential in tuning the CT states involves two different contributions ($G=SC$) arising from the subtle electronic structure of the M-A hybrids²⁷ (S) together with an electrical capacitive enhancement (C) of metal nanostructures.

SERS is characterized by the enormous enhancement of the Raman signal up to 10^{14} - 10^{16} of molecules adsorbed on very specific surface sites commonly referred to as "hot spots"^{26,9} located in gaps, kinks, edges or sharp features of nanoparticles, i.e. sites where high capacitive gain is expected. Therefore, all the properties derived from SERS spectra, like the here discussed capacitance, should be restricted to this scale of size, what allows to consider them as nanometric measurements.

Computational Methods

In order to obtain the energies of the studied $[M_n-A]^q$ systems ($n=2$ with $q=0$, and $n=3$ with $q=\pm 1$) we have used time-dependent density functional theory (TDDFT) calculations with the Mo6-HF²⁹ functional as implemented in Go9,⁵⁰ which contains the full Hartree-Fock exchange and is designed for an accurate treatment of CT states, with the LanL2DZ basis set.³⁰⁻³³ The only constraint for geometry optimizations has been to keep linear the $[M_n]^q$ clusters.

Supporting Information Available:

Figure S1 showing the CT_o vertical excitation energies for $[Rh_n-Ni_{i=1,3,4}-Ade-N_j-H^+]^q$, $[Rh_n-Ni_{i=1,3,4}-Ade-N_j-H^+]^q$ and $[Rh_n-Ni-Ade-N_j-H_3O^+]^q$ systems and Tables with the Mo6-HF/LanL2DZ optimized geometries of the discussed $[M_n-A]^q$ complexes.

Acknowledgement

This research has been supported by the Spanish MICINN (Project Number CTQ2012-31846) and Junta de Andalucía (Project Numbers FQM-5156 and FQM-6778). The authors thank SCAI and Rafael Larrosa of University of Málaga for computational facilities and support.

References and Notes

- (1) Cui, L.; Wu, D. W.; Wang, A.; Ren, B.; Tian, Z. Q. Charge-transfer enhancement involved in the SERS of adenine on Rh and Pd demonstrated by ultraviolet to visible laser excitation. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 16588-16595 and references therein.
- (2) Otto, A.; Billmann, J.; Eickmans, J.; Ertürk, U.; Pettenkofer, C. The “adatom model” of SERS (surface enhanced Raman scattering): The present status. *Surf. Sci.* **1984**, *138*, 319-338.
- (3) Kamat, P. V. Photochemistry on nonreactive and reactive (semiconductor) surfaces. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 267-300.
- (4) Lindstrom, C. D.; Zhu, X. Y. Photoinduced electron transfer at molecule-metal interfaces. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4281-4300.

- (5) Wu, D. Y.; Li, J. F.; Ren, B.; Tian, Z. Q. Electrochemical surface-enhanced Raman spectroscopy of nanostructures. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37, 1025-1041.
- (6) Adams, D. M.; Brus, L.; Chidsey, Ch. E. D.; Creager, S.; Creutz, C.; Kagan, Ch. R.; Kamat, P. V.; Lieberman, M.; Lindsay, S.; Marcus, R. A. et al. Charge transfer on the nanoscale: Current status. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 6668-6697.
- (7) Aroca, R. *Surface-enhanced vibrational spectroscopy*. John Wiley & Sons, Ltd. Chichester, England, 2006.
- (8) Le Ru, E.C.; Etchegoin, P.G. *Principles of surface-enhanced Raman spectroscopy and related plasmonic effects*. Elsevier. Amsterdam, The Netherlands. 2009.
- (9) See for instance Ringe, E.; Sharma, B.; Henry, A.-I.; Marks, L. D.; Van Duyne, R. P. Single nanoparticle plasmonics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, 15, 4110-4129.
- (10) Valley, N.; Greeneltch, N.; Van Duyne, R. P.; Schatz, G. C. A look at the origin and magnitude of the chemical contribution to the enhancement mechanism of surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Theory and Experiment *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, 4, 2599-2604.
- (11) Morton, S.M.; Silverstein, D. W.; Jensen, L. Theoretical studies of plasmonics using electronic structure methods. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 3962-3994.
- (12) Arenas, J. F.; Soto, J.; López-Tocón, I.; Fernández, D. J.; Otero, J. C.; Marcos, J. I. The role of charge-transfer states of the metal-adsorbate complex in surface-enhanced Raman scattering. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, 7207-7216.
- (13) Arenas, J. F.; Woolley, M. S.; López-Tocón, I.; Otero, J. C.; Marcos, J. I. Complete analysis of the surface-enhanced Raman scattering of pyrazine on the silver electrode on the basis of a resonant charge transfer mechanism involving three states *J. Chem. Phys.* **2000**, 112, 7669-7683.
- (14) Centeno, S. P.; López-Tocón, I.; Roman-Perez, J.; Arenas, J. F.; Soto, J.; Otero, J. C. Franck-Condon dominates the surface-enhanced Raman scattering of 3-Methylpyridine: propensity rules of the charge-transfer mechanism under reduced symmetry *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 23639-23645 and references therein.
- (15) While bulk states of the metal, including the Fermi level, are shifted exactly 1 eV, the energy of the surface states, including the metal-to-adsorbate CT states, would be shifted only a fraction of 1 eV depending on the position of the CT state in the double layer.¹⁵⁻¹⁶
- (16) Kolb, D. M. Electrochemical surface science. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1162-1181.

- (17) Arenas, J. F.; Fernández, D. J.; Soto, J.; López-Tocón, I.; Otero, J. C. Role of the electrode potential in the charge-transfer mechanism of surface-enhanced Raman scattering *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 13143-13149.
- (18) Edwards, P. P.; Johnston, R. L.; Rao, C. *Metal clusters in chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2008.
- (19) See for instance Lang, N. D.; Kagan, Ch. R. The role of chemical contacts in molecular conductance. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 2955-2961.
- (20) Venkataraman, L.; Klare, J. E.; Nuckolls, C.; Hybertsen, M. S.; Steigerwald, M. L. Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation. *Nature* **2006**, *442*, 904-907.
- (21) Nitzan, A.; Ratner, M. A. Electron transport in molecular wire junctions. *Science* **2003**, *300*, 1384-1389.
- (22) Nie, S.; Emory, S.R. Probing single molecules and single nanoparticles by surface-enhanced Raman scattering. *Science* **1997**, *275*, 1102-1106.
- (23) Kneipp, K.; Wang, Y.; Kneipp, H.; Perelman, L. T.; Itzkan, I.; Dasari, R. R.; Feld, M. S. Single molecule detection using surface-enhanced Raman scattering (SERS). *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1667-1670.
- (24) Pozzi, E. A.; Sonntag, M. D.; Jiang, N.; Klingsporn, J. M.; Hersam, M. C.; Van Duyne, R. P. Tip-enhanced Raman imaging: An emergent tool for probing biology at the nanoscale. *ACS nano* **2013**, *7*, 885-888.
- (25) Stöckle, R. M.; Suh, Y. D.; Deckert, V.; Zenobi, R. Nanoscale chemical analysis by Tip-enhanced Raman Scattering. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *318*, 131-136.
- (26) Shalaev, V. M.; Sarychev, A. K. Nonlinear optics of random metal-dielectric films. *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 13265-13288.
- (27) Avila, F.; Fernández, D. J.; Arenas, J. F.; Otero, J. C., Soto, J. Modelling the effect of the electrode potential on the metal-adsorbate surface states: relevant states in the charge transfer mechanism of SERS. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4210-4212.
- (28) Avila, F.; Ruano, C.; López-Tocón, I.; Arenas, J. F.; Soto, J.; Otero, J. C. How the electrode potential controls the selection rules of the charge transfer mechanism of SERS. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4213-4215.

- (29) Zhao, Y.; Truhlar, D. G. Density functional for spectroscopy: no long-range self-interaction error, good performance for Rydberg and charge-transfer states, and better performance on average than B3LYP for ground states. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13126-13130.
- (30) Dunning, T. H. Jr.; Hay, P. J. in *Modern theoretical chemistry*, Schaefer III, H.F., Ed., Plenum, New York, 1976.
- (31) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283.
- (32) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 284-298.
- (33) Hay, P. J.; Wadt, W. R. Ab initio effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299-310.
- (34) It should be noticed that the linear dependence between E and $q_{\text{eff}}=q/n$ could remain hidden if the $M_{n=5 \text{ and } 7}$ clusters had not been considered²⁷ given that the energies of the CT states of $[M_{n=2 \text{ and } 3}\text{-A}]^q$ are also linearly dependent on q .
- (35) A extreme case is found in the benzoquinone molecule given that the SERS spectra recorded on silver sol correspond to the reduced A^- species.³⁶
- (36) Avila, F.; Soto, J.; Arenas, J. F.; Rodríguez, J. A.; Peláez, D.; Otero, J. C. Outstanding role of silver nanoparticles in the surface-enhanced resonance Raman scattering of *p*-benzosemiquinone. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 105-108).
- (37) Lin, X. F.; Ren, B.; Yang, Z. L.; Liu, G. K.; Tian, Z. Q. Surface-enhanced Raman spectroscopy with ultraviolet excitation. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 606-612.
- (38) Grahame, D. G. Effects of dielectric saturation upon the diffuse double layer and the free energy of hydration of ion. *Chem. Rev.* **1947**, *41*, 441-501.
- (39) Hupp, J. T.; Larkin, D.; Weaver, M. J. Specific adsorption of halide and pseudo-halide ions at electrochemically roughened versus smooth silver-aqueous interfaces. *Surf. Sci.* **1983**, *125*, 429-451.
- (40) Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, 2nd ed. Butterworth-Heinemann. Oxford, England, 1997.

- (41) It is to be stressed that the estimated capacitances should be six to nine times larger than the experimental ones if the energy of the CT states had been correlated with q instead of $q_{\text{eff}}=q/n$ (see note #31).
- (42) Novo, C.; Funston, A. M.; Gooding, A. K.; Mulvaney, P. Electrochemical charging of single gold nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 14665-14666 and references therein.
- (43) Nakada, K.; Fujita, M.; Dresselhaus, G.; Dresselhaus, M. S. Edge state in graphene ribbons: Nanometer size effect and edge shape dependence. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 17954-17961.
- (44) Dieringer, J. A.; Lettan, R. B., II; Scheidt, K. A.; Van Duyne, R. P. A frequency domain existence proof of single-molecule surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 16249-16256.
- (45) Pettinger, B.; Picardi, G.; Schuster, R.; Ertl, G. Surface-enhanced and STM tip-enhanced Raman spectroscopy of CN ions at gold surfaces. *J. Electroanal. Chem.* **2003**, 554-555, 293-299.
- (46) Andrews, D. Q.; Cohen, R.; Van Duyne, R. P.; Ratner, M. A. Single molecule electron transport junctions: charging and geometric effects on conductance. *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 174718-174719.
- (47) Zhao, L. L.; Jensen, L.; Schatz, G. C. Surface-enhanced Raman scattering of pyrazine at the junction between two Ag_{20} nanoclusters. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 1229-1234.
- (48) Lemay, S. G.; Kang, S.; Mathwig, K.; Singh P. S. Single-molecule electrochemistry: present status and outlook. *Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 369-377.
- (49) Wustholz, K. L.; Henry, A.-I.; McMahon, J. M.; Freeman, R. G.; Valley, N.; Piotti, M. E.; Natan, M. J.; Schatz, G. C.; Van Duyne, R. P. Structure-activity relationships in gold nanoparticle dimers and trimers for surface-enhanced Raman spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10903-10910.
- (50) 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.; et al. Gaussian 09, revision C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2010.

SUPPORTING INFORMATION

Huge Energy Gain in Metal-to-Molecule Charge Transfer Processes: A Combined Effect of an Electrical Capacitive Enhancement in Nanometer-Size Hot Spots and the Electronic Structure of the Surface Complex

Jessica Roman-Perez, Cristina Ruano, Silvia P. Centeno, Isabel López-Tocón,
Juan F. Arenas, Juan Soto, Juan C. Otero

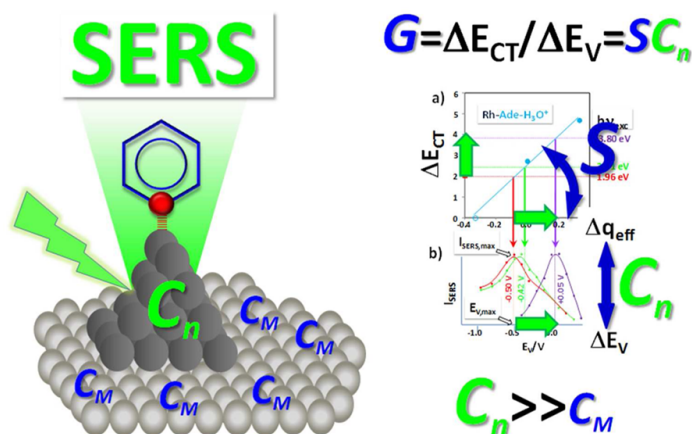
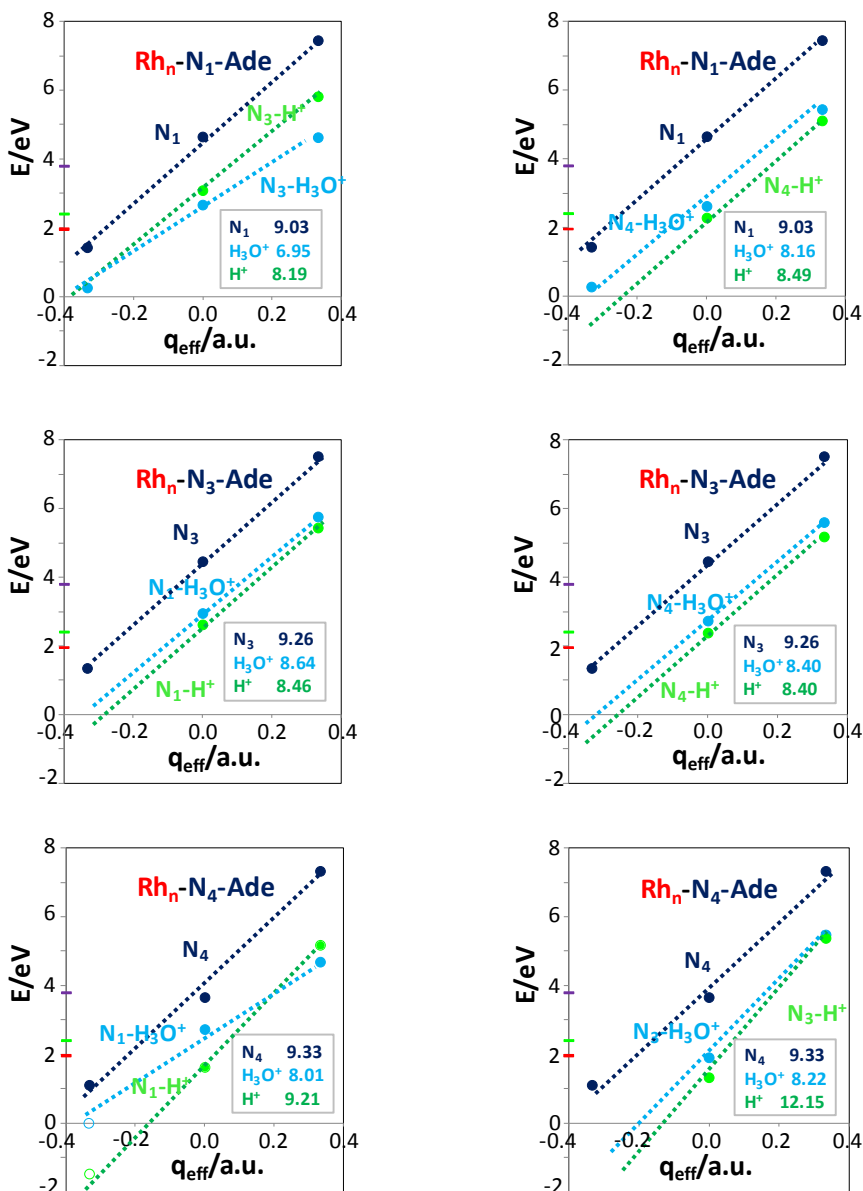


Figure S1. Dependence of the Mo6-HF/LanL2DZ vertical transition energies of the CT_o states of the rhodium-adenine $[\text{Rh}_n\text{-N}_{i=1,3,4}\text{-Ade}]^q$ complexes on q_{eff} and the corresponding $[\text{Rh}_n\text{-N}_i\text{-Ade-N}_j\text{-H}^+]^q$ and $[\text{Rh}_n\text{-N}_i\text{-Ade-N}_j\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ systems. The inset summarizes the slope values of the corresponding systems (S , eV/a.u.). See Scheme 1a for atom numbering.



Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of [Rh_n-N₄-Ade]^q systems

[Rh₃-N₄-Ade]⁺

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.400083
H	0.905948	0.000000	1.980495
N	-1.218783	0.000000	1.887967
C	-2.064029	0.000000	0.783150
C	-3.479462	0.000000	0.683213
N	-4.017327	0.000000	-0.570031
C	-3.236183	0.000000	-1.645195
H	-3.729345	0.000000	-2.608753
N	-1.879489	0.000000	-1.641230
C	-1.316776	0.000000	-0.399083
H	0.826475	0.000000	-0.580741
N	-4.279930	0.000000	1.752129
H	-5.283629	0.000000	1.620522
H	-3.888195	0.000000	2.686412
Rh	-0.856111	0.000000	-3.401869
Rh	0.595625	0.000000	-5.899462
Rh	1.882821	0.000000	-8.113977

[Rh₂-N₄-Ade]

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.393413
H	0.904862	0.000000	1.974473
N	-1.220208	0.003436	1.889657
C	-2.068710	0.006083	0.782510
C	-3.481063	0.011702	0.654127
N	-4.004333	0.012083	-0.594406
C	-3.199369	0.007554	-1.671875
H	-3.670686	0.007594	-2.644288
N	-1.856554	0.003112	-1.635486
C	-1.316151	0.003167	-0.396659
H	0.806948	-0.002976	-0.610067
N	-4.297426	0.016272	1.728965
H	-5.297181	0.019939	1.585721
H	-3.907900	0.015893	2.661148
Rh	-0.741718	-0.003120	-3.451036
Rh	0.634072	-0.010810	-5.691558

[Rh₃-N₄-Ade]⁻

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.386285
H	0.904348	0.000000	1.967491
N	-1.222710	0.000019	1.890137
C	-2.072988	0.000007	0.781321
C	-3.482763	0.000003	0.628365
N	-3.996096	-0.000007	-0.618588
C	-3.174386	-0.000013	-1.697335
H	-3.623862	-0.000020	-2.678835
N	-1.841226	-0.000011	-1.630449
C	-1.313590	-0.000002	-0.393174
H	0.786121	0.000000	-0.643275
N	-4.315391	0.000010	1.704296
H	-5.311426	0.000008	1.547319
H	-3.931033	0.000018	2.637046
Rh	-0.688187	-0.000022	3.414676
Rh	0.995485	-0.000038	-6.020010
Rh	2.503409	-0.000053	-8.353389

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.398651
H	0.903108	0.000000	1.986430
N	-1.229048	0.000005	1.877362
C	-2.052301	0.000003	0.773191
C	-3.469622	0.000004	0.711300
N	-3.968243	0.000004	-0.574534
C	-3.177588	0.000002	-1.703782
H	-3.693640	0.000002	-2.655051
N	-1.866370	0.000000	-1.664499
C	-1.301425	0.000000	-0.404400
H	0.834378	0.000000	-0.577278
N	-4.232977	0.000005	1.787933
H	-5.249716	0.000006	1.779392
H	-3.774800	0.000004	2.701030
Rh	-0.745328	-0.000003	-3.478485
Rh	0.695606	-0.000007	-5.810097
Rh	2.083901	-0.000010	-8.056533
H	-4.977523	0.000005	-0.723092

$[\text{Rh}_2\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.394885
H	0.902697	0.000000	1.981203
N	-1.228754	0.001098	1.881126
C	-2.056055	0.001131	0.774285
C	-3.468038	0.001892	0.682371
N	-3.953514	0.001146	-0.602305
C	-3.143771	-0.000135	-1.730912
H	-3.632562	-0.000520	-2.696452
N	-1.841634	-0.000746	-1.655393
C	-1.298505	-0.000137	-0.399345
H	0.815326	0.000230	-0.607835
N	-4.254676	0.003041	1.753939
H	-5.268126	0.003624	1.721657
H	-3.809817	0.003469	2.670084
Rh	-0.654743	-0.002747	-3.460942
Rh	0.767218	-0.005145	-5.624089
H	-4.959267	0.001529	-0.761734

$[\text{Rh}_3\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.411998
H	0.908922	0.000000	1.987369
N	-1.209689	0.006109	1.900345
C	-2.075412	0.025586	0.789951
C	-3.420233	-0.385615	0.730233
N	-3.946442	-0.487760	-0.506714
C	-3.328281	0.263795	-1.629781
H	-3.485805	1.331208	-1.412381
N	-1.876636	0.021948	-1.633185
C	-1.327403	0.032683	-0.424076
H	0.821130	0.002469	-0.583643
N	-4.074391	-0.799823	1.850364
H	-5.060097	-1.010217	1.847439
H	-3.556354	-0.812235	2.718404
Rh	-0.849041	0.306945	-3.255098
Rh	0.845850	0.777012	-5.930240
Rh	2.189958	1.149791	-8.051723
H	-4.755736	-1.064103	-0.690311

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.398182
H	0.903827	0.000000	1.983811
N	-1.226466	-0.000521	1.880443
C	-2.054402	0.000149	0.776381
C	-3.469966	0.000726	0.701180
N	-3.977554	0.000607	-0.573380
C	-3.187343	0.000016	-1.688834
H	-3.698477	-0.000005	-2.642396
N	-1.868508	-0.000521	-1.657873
C	-1.305343	-0.000266	-0.402599
H	0.831165	0.000049	-0.580115
N	-4.246501	0.001127	1.775928
H	-5.260102	0.001341	1.730226
H	-3.805454	0.001092	2.694201
Rh	-0.758007	-0.001432	-3.481113
Rh	0.687011	-0.002618	-5.853569
Rh	2.101718	-0.003779	-8.176259
H	-5.068736	0.001222	-0.715800
O	-6.502688	0.001933	-0.825210
H	-7.031348	-0.811897	-0.929649
H	-7.030681	0.816066	-0.930675

$[\text{Rh}_2\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.393443
H	0.902813	0.000000	1.978986
N	-1.227256	-0.000071	1.882024
C	-2.057861	-0.000092	0.774818
C	-3.469292	-0.000205	0.670484
N	-3.956282	-0.000269	-0.605658
C	-3.145677	-0.000163	-1.722577
H	-3.635029	-0.000178	-2.686899
N	-1.837483	-0.000061	-1.657409
C	-1.302317	-0.000050	-0.400944
H	0.813649	0.000038	-0.607119
N	-4.275879	-0.000235	1.733765
H	-5.285858	-0.000366	1.654199
H	-3.855388	-0.000204	2.658415
Rh	-0.637056	0.000046	-3.516409
Rh	0.761963	0.000170	-5.682953
H	-5.013705	-0.000404	-0.754877
O	-6.542242	-0.000836	-0.850630
H	-7.061138	-0.814341	-0.987959
H	-7.061689	0.812209	-0.988595

$[\text{Rh}_3\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.399189
H	0.899990	0.000000	1.985270
N	-1.231277	-0.004494	1.878836
C	-2.060913	-0.004458	0.769866
C	-3.479437	-0.083955	0.655903
N	-3.962878	-0.023414	-0.592178
C	-3.176031	0.108164	-1.747291
H	-3.666953	-0.001464	-2.695022
N	-1.811884	-0.008708	-1.665175
C	-1.304188	-0.006690	-0.411693
H	0.795878	-0.025174	-0.626752
N	-4.289738	-0.188498	1.740958
H	-5.295223	-0.218831	1.639687
H	-3.853452	-0.226780	2.651616
Rh	-0.711630	0.051300	-3.311652
Rh	1.103931	0.150322	-6.028552
Rh	2.526502	0.227910	-8.157360
H	-4.986608	-0.063740	-0.700089
O	-6.694717	-0.129503	-0.189509
H	-7.215438	-0.939557	-0.328691
H	-7.220451	0.686710	-0.254697

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_3\text{-H}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_4\text{-Ade-N}_3\text{-H}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.346644
H	0.880843	0.000000	1.971788
N	-1.260482	0.000000	1.784884
C	-2.129604	0.000000	0.682361
C	-3.550233	0.000000	0.498105
N	-3.970492	0.000000	-0.790594
C	-3.130864	0.000000	-1.821939
H	-3.564669	0.000000	-2.812895
N	-1.776737	0.000000	-1.722874
C	-1.319170	0.000000	-0.454760
H	0.832805	0.000000	-0.584888
N	-4.468658	0.000000	1.466967
H	-5.446636	0.000000	1.185078
H	-4.265720	0.000000	2.458111
Rh	-0.578497	0.000000	-3.487079
Rh	0.985094	0.000000	-5.789201
H	-1.519492	0.000006	2.769132
Rh	2.511990	0.000000	-8.037297

$[\text{Rh}_2\text{-N}_4\text{-Ade-N}_3\text{-H}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.336602
H	0.875889	0.000000	1.964706
N	-1.268563	0.000000	1.782328
C	-2.138804	0.000000	0.675673
C	-3.546719	0.000000	0.441946
N	-3.937531	0.000000	-0.846164
C	-3.062692	0.000000	-1.875066
H	-3.458526	0.000000	-2.877343
N	-1.726208	0.000000	-1.715338
C	-1.316102	0.000000	-0.451222
H	0.781967	0.000000	-0.661214
N	-4.495262	0.000000	1.410267
H	-5.462912	0.000000	1.109529
H	-4.296272	0.000000	2.398883
Rh	-0.427467	0.000000	-3.450433
Rh	1.131925	0.000000	-5.533754
H	-1.527613	-0.000018	2.762773

$[\text{Rh}_3\text{-N}_4\text{-Ade-N}_3\text{-H}^+]$

NOT CONVERGED

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_1\text{-Ade-N}_4\text{-H}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_1\text{-Ade-N}_4\text{-H}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.330158
N	1.118972	0.000000	2.083938
C	2.331913	0.000000	1.431464
N	3.623639	0.000000	1.858493
C	4.429238	0.000000	0.708073
N	3.699883	0.000000	-0.386712
C	2.385694	0.000000	0.038811
C	1.187900	0.000000	-0.722180
N	1.216594	0.000000	-2.041926
H	-0.950082	0.000000	1.849693
H	3.982185	0.000000	2.808789
H	5.505849	0.000000	0.752067
H	2.125245	0.000000	-2.507927
H	0.387544	0.000000	-2.628263
Rh	-1.875998	0.000000	-1.027191
Rh	-4.277048	0.000000	-2.341870
Rh	-6.596686	0.000000	-3.611973
H	1.041523	0.000001	3.100498

$[\text{Rh}_2\text{-N}_1\text{-Ade-N}_4\text{-H}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.316224
N	1.132257	0.000000	2.076331
C	2.334717	0.000000	1.412034
N	3.629564	0.000000	1.843074
C	4.435550	0.000000	0.693898
N	3.711411	0.000000	-0.401582
C	2.390471	0.000000	0.019882
C	1.179667	0.000000	-0.725616
N	1.141543	0.000000	-2.043015
H	-0.952379	0.000000	1.831534
H	3.980361	0.000000	2.793391
H	5.510819	0.000000	0.739881
H	2.005998	0.000000	-2.579250
H	0.245620	0.000000	-2.530945
Rh	-1.985485	0.000000	-1.073736
Rh	-4.236008	0.000000	-2.290803
H	1.059164	0.000000	3.089893

$[\text{Rh}_3\text{-N}_1\text{-Ade-N}_4\text{-H}^+]^-$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.380930
N	1.313854	0.000000	2.065898
C	2.415216	0.000000	1.230591
N	3.755136	0.000000	1.538035
C	4.465003	0.000000	0.327230
N	3.620777	0.000000	-0.692876
C	2.349360	0.000000	-0.151421
C	1.031531	0.000000	-0.799550
N	0.969604	0.000000	-2.201998
H	-0.912163	0.000000	1.948154
H	4.166859	0.000000	2.457618
H	5.536567	0.000000	0.271367
H	1.850768	0.000000	-2.692524
H	0.109958	0.000000	-2.725990
Rh	-1.831647	0.000000	-0.748241
Rh	-4.756493	0.000000	-1.943061
Rh	-7.106563	0.000000	-2.903082
H	1.364688	0.000024	3.068537

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_1\text{-Ade-N}_3\text{-H}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_1\text{-Ade-N}_3\text{-H}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.369739
N	1.089605	0.000000	2.119898
C	2.237893	0.000000	1.423884
N	3.536421	0.000000	1.929824
C	4.402923	0.000000	0.907837
N	3.722991	0.000000	-0.249916
C	2.348905	0.000000	0.034514
C	1.141181	0.000000	-0.731229
N	1.106907	0.000000	-2.076904
H	-0.961917	0.000000	1.863536
H	3.766412	0.000000	2.924315
H	5.479301	0.000000	0.997327
H	1.940695	0.000000	-2.650173
H	0.223102	0.000000	-2.575488
Rh	-1.899792	0.000000	-0.982642
Rh	-4.363187	0.000000	-2.256801
Rh	-6.776927	0.000000	-3.505276
H	4.169474	0.000007	-1.163494

$[\text{Rh}_2\text{-N}_1\text{-Ade-N}_3\text{-H}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.358219
N	1.095955	0.000000	2.119836
C	2.237030	0.000000	1.422219
N	3.542418	0.000000	1.923554
C	4.405421	0.000000	0.899087
N	3.723347	0.000000	-0.255502
C	2.348705	0.000000	0.030872
C	1.139578	0.000000	-0.727286
N	1.067391	0.000000	-2.071769
H	-0.964328	0.000000	1.845979
H	3.771002	0.000000	2.915924
H	5.480547	0.000000	0.985421
H	1.871439	0.000000	-2.682674
H	0.142667	0.000000	-2.500544
Rh	-1.974411	0.000000	-1.025787
Rh	-4.260632	0.000000	-2.213571
H	4.157935	0.000000	-1.173052

$[\text{Rh}_3\text{-N}_1\text{-Ade-N}_3\text{-H}^+]$

NOT CONVERGED

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_3\text{-Ade-N}_4\text{-H}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_3\text{-Ade-N}_4\text{-H}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.308082
N	1.150400	0.000000	2.056247
C	2.335113	0.000000	1.375894
N	3.629633	0.000000	1.827407
C	4.450602	0.000000	0.720660
N	3.738212	0.000000	-0.393866
C	2.392228	0.000000	-0.019279
C	1.156324	0.000000	-0.744665
N	1.026061	0.000000	-2.060083
H	-0.945398	0.000000	1.836215
H	3.956831	0.000000	2.790472
H	5.527455	0.000000	0.784899
H	1.809026	0.000000	-2.703351
H	0.082261	0.000000	-2.445890
Rh	4.713993	0.000000	-2.275224
Rh	5.981576	0.000000	-4.719190
Rh	7.193777	0.000000	-7.056380
H	1.090259	0.000000	3.072876

$[\text{Rh}_2\text{-N}_3\text{-Ade-N}_4\text{-H}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.308604
N	1.137631	0.000000	2.079262
C	2.337341	0.000000	1.415671
N	3.634718	0.000000	1.853224
C	4.447903	0.000000	0.717266
N	3.713036	0.000000	-0.373039
C	2.388900	0.000000	0.023568
C	1.175932	0.000000	-0.725681
N	1.124881	0.000000	-2.042712
H	-0.948273	0.000000	1.829283
H	3.976001	0.000000	2.807810
H	5.524879	0.000000	0.756394
H	1.975805	0.000000	-2.607603
H	0.219152	0.000000	-2.505394
Rh	4.682945	0.000000	-2.359887
Rh	5.817046	0.000000	-4.683080
H	1.059934	0.000015	3.092136

$[\text{Rh}_3\text{-N}_3\text{-Ade-N}_4\text{-H}^+]$

NOT CONVERGED

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_3\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_3\text{-Ade-N}_4\text{-H}^+]^{+1}$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.396105
N	1.095683	0.000000	2.095869
C	2.248808	0.000000	1.370017
N	3.535801	0.000000	1.835116
C	4.374208	0.000000	0.752522
N	3.685848	0.000000	-0.385626
C	2.339940	0.000000	-0.026992
C	1.127608	0.000000	-0.773214
N	1.051993	0.000000	-2.104771
H	-0.965540	0.000000	1.884201
H	3.805489	0.000000	2.817358
H	5.449984	0.000000	0.831146
H	1.895101	0.000000	-2.668877
H	0.171070	0.000000	-2.611756
Rh	4.714428	0.000000	-2.253966
Rh	6.049741	0.000000	-4.679466
Rh	7.366684	0.000000	-7.071597
H	-0.916654	-0.000002	-0.447283

$[\text{Rh}_2\text{-N}_3\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.400078
N	1.082960	0.000000	2.118446
C	2.251566	0.000000	1.405320
N	3.544343	0.000000	1.851018
C	4.371929	0.000000	0.739441
N	3.654224	0.000000	-0.372330
C	2.332264	0.000000	0.011250
C	1.140705	0.000000	-0.758926
N	1.135270	0.000000	-2.087431
H	-0.969751	0.000000	1.877535
H	3.835100	0.000000	2.824076
H	5.448320	0.000000	0.789709
H	2.031298	0.000000	-2.583386
H	0.291662	0.000000	-2.651880
Rh	4.662195	0.000000	-2.337370
Rh	5.842321	0.000000	-4.638024
H	-0.910958	0.000048	-0.454123

$[\text{Rh}_3\text{-N}_3\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]$

NOT CONVERGED

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_3\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_3\text{-Ade-N}_3\text{-H}_3\text{O}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.358657
H	0.889315	0.000000	1.968809
N	-1.247319	0.000000	1.812313
C	-2.109898	0.000000	0.710817
C	-3.530130	0.000000	0.556989
N	-3.987495	0.000000	-0.719226
C	-3.167694	0.000000	-1.766455
H	-3.622767	0.000000	-2.748084
N	-1.811499	0.000000	-1.700606
C	-1.319564	0.000000	-0.439454
H	0.831624	0.000000	-0.583033
N	-4.408594	0.000000	1.562876
H	-5.398288	0.000000	1.330708
H	-4.137422	0.000000	2.538177
Rh	-0.670281	0.000000	-3.472805
Rh	0.833156	0.000000	-5.807493
H	-1.556083	-0.000173	2.878121
O	-2.045067	-0.000068	4.204831
H	-2.103365	-0.814231	4.741062
H	-2.103573	0.814201	4.740867
Rh	2.246394	0.000000	-8.002110

$[\text{Rh}_2\text{-N}_4\text{-Ade-N}_3\text{-H}_3\text{O}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.350326
H	0.886308	0.000000	1.963034
N	-1.252638	0.000000	1.807792
C	-2.118854	0.000000	0.707806
C	-3.534477	0.000000	0.523792
N	-3.977282	0.000000	-0.749850
C	-3.133878	0.000000	-1.797662
H	-3.561002	0.000000	-2.790647
N	-1.793384	0.000000	-1.686885
C	-1.321410	0.000000	-0.434240
H	0.810084	0.000000	-0.619343
N	-4.425151	0.000000	1.535704
H	-5.410250	0.000000	1.296829
H	-4.148404	0.000000	2.507788
Rh	-0.569054	0.000000	-3.453455
Rh	0.912385	0.000000	-5.591002
H	-1.564312	-0.000416	2.834398
O	-2.194611	-0.000564	4.208938
H	-2.279274	-0.813595	4.740104
H	-2.283470	0.813418	4.737918

$[\text{Rh}_3\text{-N}_3\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.366106
H	0.868411	0.000000	1.995116
N	-1.302841	0.000000	1.782582
C	-2.135393	0.000000	0.666286
C	-3.530007	0.000000	0.447739
N	-3.959316	0.000000	-0.841864
C	-3.107065	0.000000	-1.866393
H	-3.495828	0.000000	-2.872005
N	-1.743875	0.000000	-1.719138
C	-1.295801	0.000000	-0.455737
H	0.803630	0.000000	-0.627865
N	-4.451470	0.000000	1.471484
H	-5.428707	0.000000	1.221435
H	-4.162525	0.000000	2.438467
Rh	-0.555649	0.000000	-3.344707
Rh	1.347959	0.000000	-5.948963
H	-1.646114	-0.012658	2.753882
O	-2.674701	-0.022995	4.156351
H	-2.824430	-0.841897	4.659500
H	-2.807449	0.786237	4.679635
Rh	2.895744	0.000000	-8.066432

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_1\text{-Ade-N}_4\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_1\text{-Ade-N}_4\text{-H}_3\text{O}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.342087
N	1.101712	0.000000	2.101903
C	2.305713	0.000000	1.445680
N	3.596372	0.000000	1.885509
C	4.413121	0.000000	0.745707
N	3.697822	0.000000	-0.359033
C	2.377708	0.000000	0.053084
C	1.183742	0.000000	-0.712209
N	1.221996	0.000000	-2.038043
H	-0.955060	0.000000	1.851408
H	3.934655	0.000000	2.841348
H	5.488967	0.000000	0.799209
H	2.132370	0.000000	-2.497190
H	0.396488	0.000000	-2.627276
Rh	-1.859108	0.000000	-1.029096
Rh	-4.275053	0.000000	-2.366425
Rh	-6.570688	0.000000	-3.637157
H	1.013126	0.000138	3.217911
O	0.903140	0.000308	4.603525
H	0.833009	0.815425	5.135681
H	0.833372	-0.814682	5.135943

$[\text{Rh}_2\text{-N}_1\text{-Ade-N}_4\text{-H}_3\text{O}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.325321
N	1.116988	0.000000	2.088409
C	2.311357	0.000000	1.422863
N	3.604265	0.000000	1.866326
C	4.420881	0.000000	0.726859
N	3.709598	0.000000	-0.378012
C	2.382574	0.000000	0.030222
C	1.175487	0.000000	-0.719266
N	1.146927	0.000000	-2.042888
H	-0.955339	0.000000	1.833893
H	3.933181	0.000000	2.823303
H	5.495522	0.000000	0.781811
H	2.014201	0.000000	-2.571153
H	0.256178	0.000000	-2.536896
Rh	-1.955692	0.000000	-1.063537
Rh	-4.219624	0.000000	-2.294699
H	1.035847	0.000040	3.164137
O	0.924198	0.000094	4.644320
H	0.821242	0.814503	5.168837
H	0.821190	-0.814002	5.169310

$[\text{Rh}_3\text{-N}_1\text{-Ade-N}_4\text{-H}_3\text{O}^+]^-$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.315864
N	1.126648	0.000000	2.080494
C	2.316808	0.000000	1.410717
N	3.609628	0.000000	1.864801
C	4.430934	0.000000	0.730192
N	3.726117	0.000000	-0.377771
C	2.392165	0.000000	0.021849
C	1.179713	0.000000	-0.731652
N	1.088036	0.000000	-2.040225
H	-0.963178	0.000000	1.807658
H	3.923671	0.000000	2.824852
H	5.504331	0.000000	0.790189
H	1.910851	0.000000	-2.632813
H	0.115131	0.000000	-2.425247
Rh	-1.789074	0.000000	-0.959013
Rh	-4.629891	0.000000	-2.481801
Rh	-6.934990	0.000000	-3.717423
H	1.043046	0.000071	3.128608
O	0.917071	0.000178	4.707935
H	0.728392	0.814006	5.206568
H	0.727270	-0.813981	5.205666

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_1\text{-Ade-N}_3\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_1\text{-Ade-N}_3\text{-H}_3\text{O}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.373280
N	1.084297	0.000000	2.126483
C	2.239233	0.000000	1.433941
N	3.536205	0.000000	1.928410
C	4.392230	0.000000	0.884221
N	3.712202	0.000000	-0.265325
C	2.349037	0.000000	0.044733
C	1.145406	0.000000	-0.721808
N	1.141858	0.000000	-2.070073
H	-0.963938	0.000000	1.863814
H	3.778896	0.000000	2.917742
H	5.467752	0.000000	0.970346
H	2.005441	0.000000	-2.599437
H	0.277022	0.000000	-2.598457
Rh	-1.882818	0.000000	-0.991934
Rh	-4.360806	0.000000	-2.297425
Rh	-6.756324	0.000000	-3.559467
H	4.167405	0.000386	-1.265151
O	4.762108	0.000891	-2.571381
H	5.095370	-0.812869	-2.995195
H	5.097742	0.814634	-2.993327

$[\text{Rh}_2\text{-N}_1\text{-Ade-N}_3\text{-H}_3\text{O}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.361799
N	1.092484	0.000000	2.124318
C	2.238658	0.000000	1.426643
N	3.544816	0.000000	1.914864
C	4.395787	0.000000	0.867949
N	3.710105	0.000000	-0.276371
C	2.346524	0.000000	0.035935
C	1.139191	0.000000	-0.721428
N	1.092491	0.000000	-2.069137
H	-0.965120	0.000000	1.848191
H	3.786907	0.000000	2.901729
H	5.470251	0.000000	0.947148
H	1.925183	0.000000	-2.641461
H	0.182771	0.000000	-2.524618
Rh	-1.959396	0.000000	-1.026730
Rh	-4.257289	0.000000	-2.230834
H	4.136359	0.000111	-1.266783
O	4.724752	0.000265	-2.633929
H	5.015160	-0.813947	-3.084041
H	5.014545	0.814523	-3.084343

$[\text{Rh}_3\text{-N}_1\text{-Ade-N}_3\text{-H}_3\text{O}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.354325
N	1.096152	0.000000	2.125953
C	2.237662	0.000000	1.427149
N	3.549211	0.000000	1.910976
C	4.398804	0.000000	0.861500
N	3.708117	0.000000	-0.278236
C	2.345994	0.000000	0.037040
C	1.144149	0.000000	-0.724927
N	1.063657	0.000000	-2.061823
H	-0.971369	0.000000	1.827616
H	3.790650	0.000000	2.896464
H	5.472734	0.000000	0.935837
H	1.870011	0.000000	-2.669903
H	0.108689	0.000000	-2.461642
Rh	-1.858798	0.000000	-0.973486
Rh	-4.644244	0.000000	-2.432274
Rh	-7.013557	0.000000	-3.673126
H	4.109595	0.000399	-1.266036
O	4.684678	0.000971	-2.680974
H	4.888826	-0.814185	-3.173440
H	4.887943	0.816594	-3.173030

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[\text{Rh}_n\text{-N}_3\text{-Ade-N}_4\text{-H}_3\text{O}^+]^q$ systems

$[\text{Rh}_3\text{-N}_3\text{-Ade-N}_4\text{-H}_3\text{O}^+]^+$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.318637
N	1.129802	0.000000	2.077346
C	2.306703	0.000000	1.399165
N	3.600272	0.000000	1.865705
C	4.433886	0.000000	0.771506
N	3.735789	0.000000	-0.353022
C	2.383857	0.000000	0.003660
C	1.156041	0.000000	-0.730449
N	1.044427	0.000000	-2.055352
H	-0.951155	0.000000	1.834210
H	3.902704	0.000000	2.835134
H	5.509689	0.000000	0.846535
H	1.836003	0.000000	-2.685232
H	0.107400	0.000000	-2.452395
Rh	4.730376	0.000000	-2.210385
Rh	6.037392	0.000000	-4.651198
Rh	7.274629	0.000000	-6.961702
H	1.049621	0.001105	3.184204
O	0.947786	0.002508	4.589964
H	0.824403	0.816090	5.114410
H	0.824533	-0.812298	5.112549

$[\text{Rh}_2\text{-N}_3\text{-Ade-N}_4\text{-H}_3\text{O}^+]$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.317250
N	1.122572	0.000000	2.091243
C	2.314272	0.000000	1.427636
N	3.610763	0.000000	1.878373
C	4.435180	0.000000	0.752635
N	3.712394	0.000000	-0.346683
C	2.382381	0.000000	0.035115
C	1.173011	0.000000	-0.717051
N	1.127129	0.000000	-2.040784
H	-0.951754	0.000000	1.830480
H	3.928522	0.000000	2.840142
H	5.511365	0.000000	0.800733
H	1.976381	0.000000	-2.603509
H	0.222746	0.000000	-2.502869
Rh	4.702983	0.000000	-2.318337
Rh	5.867019	0.000000	-4.635219
H	1.039771	0.000055	3.161465
O	0.923916	0.000133	4.658905
H	0.809926	0.814059	5.181900
H	0.809841	-0.813743	5.181963

$[\text{Rh}_3\text{-N}_3\text{-Ade-N}_4\text{-H}_3\text{O}^+]^-$

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.289184
N	1.137633	0.000000	2.083648
C	2.331433	0.000000	1.391041
N	3.608764	0.000000	1.902770
C	4.468949	0.000000	0.815094
N	3.795473	0.000000	-0.319335
C	2.437225	0.000000	0.011357
C	1.204617	0.000000	-0.799041
N	1.153406	0.000000	-2.073926
H	-0.943865	0.000000	1.818967
H	3.873677	0.000000	2.876032
H	5.539462	0.000000	0.910971
H	3.657677	0.000000	-3.151213
H	0.195411	0.000000	-2.442490
Rh	4.872007	0.000000	-2.237408
Rh	6.331530	0.000000	-4.837857
Rh	7.581663	0.000000	-7.065231
H	1.084166	0.000618	3.111145
O	0.995097	0.001648	4.822813
H	0.862710	0.816847	5.334999
H	0.860794	-0.812271	5.336575

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of [Rh_n-N₃-Ade]^q systems

[Rh₃-N₃-Ade]⁺

C	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.424267
N	0.979984	0.000000	2.422606
C	0.346832	0.000000	3.593871
N	-1.001562	0.000001	3.416540
C	-1.255278	0.000000	2.050390
N	-2.444658	0.000001	1.429515
C	-2.353078	0.000001	0.094300
N	-1.196018	0.000000	-0.610050
N	1.121169	0.000000	-0.767925
H	0.825972	0.000001	4.559251
H	-1.718431	0.000001	4.133638
H	-3.269750	0.000001	-0.474154
H	0.995413	0.000000	-1.772480
H	2.054730	-0.000001	-0.388566
Rh	3.008643	-0.000001	2.365741
Rh	5.849525	-0.000001	2.286108
Rh	8.500925	-0.000002	2.211787

[Rh₂-N₃-Ade]

C	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.422017
N	1.005781	0.000000	2.389840
C	0.392996	0.000000	3.561219
N	-0.977277	0.000000	3.414125
C	-1.249551	0.000000	2.056991
N	-2.445502	0.000000	1.433809
C	-2.349047	0.000000	0.099553
N	-1.198532	0.000000	-0.616343
N	1.133039	0.000000	-0.743998
H	0.886634	0.000000	4.516977
H	-1.672795	0.000000	4.146924
H	-3.268063	0.000000	-0.465890
H	1.039956	0.000000	-1.750085
H	2.050509	0.000000	-0.319268
Rh	3.274896	0.000000	2.295350
Rh	5.851913	0.000000	2.188038

[Rh₃-N₃-Ade]⁻

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.386005
H	0.883779	0.000000	1.999903
N	-1.232609	0.000033	1.849744
C	-2.084956	-0.000030	0.757062
C	-3.500987	-0.000057	0.634227
N	-4.000092	-0.000167	-0.624253
C	-3.168807	-0.000223	-1.694992
H	-3.642666	-0.000311	-2.664668
N	-1.829923	-0.000160	-1.669707
C	-1.322608	-0.000080	-0.415764
H	0.802605	-0.000029	-0.611348
N	-4.318736	0.000032	1.705686
H	-5.317543	-0.000028	1.555985
H	-3.940386	0.000112	2.653978
Rh	-1.578222	0.000162	3.941415
Rh	-2.083820	0.000351	7.001320
Rh	-2.535377	0.000520	9.734167

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of [Rh_n-N₁-Ade]^q systems

[Rh₃-N₁-Ade]⁺

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.381263
N	1.071224	0.000000	2.143292
C	2.246671	0.000000	1.457841
N	3.538186	0.000005	1.917055
C	4.371011	0.000008	0.803020
N	3.684080	-0.000002	-0.324666
C	2.352724	-0.000002	0.063590
C	1.162333	-0.000001	-0.701300
N	1.218231	0.000001	-2.049077
H	-0.969172	0.000000	1.861423
H	3.824637	0.000007	2.887831
H	5.444248	0.000014	0.874694
H	2.136326	0.000002	-2.481241
H	0.404960	-0.000003	-2.648521
Rh	-1.787700	0.000001	-0.986663
Rh	-4.311873	0.000003	-2.379799
Rh	-6.557206	0.000005	-3.619038

[Rh₂-N₁-Ade]

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.367088
N	1.076164	0.000000	2.142250
C	2.244987	0.000001	1.454326
N	3.540202	0.000003	1.922862
C	4.376846	0.000006	0.812687
N	3.698638	0.000002	-0.318375
C	2.358390	0.000000	0.060162
C	1.159175	-0.000001	-0.695785
N	1.171836	-0.000004	-2.046050
H	-0.970469	-0.000002	1.842230
H	3.815270	0.000005	2.894635
H	5.449428	0.000012	0.889363
H	2.060305	-0.000006	-2.528841
H	0.306478	-0.000004	-2.572282
Rh	-1.897280	-0.000002	-1.052807
Rh	-4.226973	-0.000004	-2.345563

[Rh₃-N₁-Ade]⁻

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.358591
N	1.082994	0.000000	2.135063
C	2.244301	-0.000437	1.438072
N	3.543032	-0.000640	1.907699
C	4.379072	-0.000654	0.797124
N	3.701785	-0.000737	-0.333365
C	2.357714	-0.000659	0.043505
C	1.152541	-0.000105	-0.708193
N	1.130481	0.000129	-2.053991
H	-0.973221	0.000261	1.828130
H	3.812929	-0.000284	2.879583
H	5.451437	-0.000733	0.873827
H	1.998074	0.000716	-2.570891
H	0.233194	0.000423	-2.536177
Rh	-1.897412	0.000825	-1.027247
Rh	-4.495421	0.001954	-2.433791
Rh	-6.929001	0.003012	-3.751316

Mo6HF/LanL2DZ Optimized geometries of [Rh_n-N₂-Ade]^q systems

[Rh₃-N₂-Ade]⁺

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.388071
H	0.904370	0.000000	1.971872
N	-1.221441	-0.001910	1.892700
C	-2.065460	-0.006462	0.787232
C	-3.457251	-0.039093	0.630828
N	-3.995935	-0.038171	-0.585626
C	-3.182285	-0.028151	-1.683611
H	-3.663867	-0.037896	-2.648148
N	-1.847590	-0.015478	-1.642894
C	-1.314581	-0.005404	-0.409040
H	0.809771	-0.010841	-0.606856
N	-4.336681	0.023642	1.764742
H	-5.248742	-0.396434	1.571910
H	-3.913409	-0.318409	2.630736
Rh	-4.370607	2.164501	1.619986
Rh	-4.416587	5.066023	1.423796
Rh	-4.458443	7.707305	1.245202

[Rh₂-N₂-Ade]

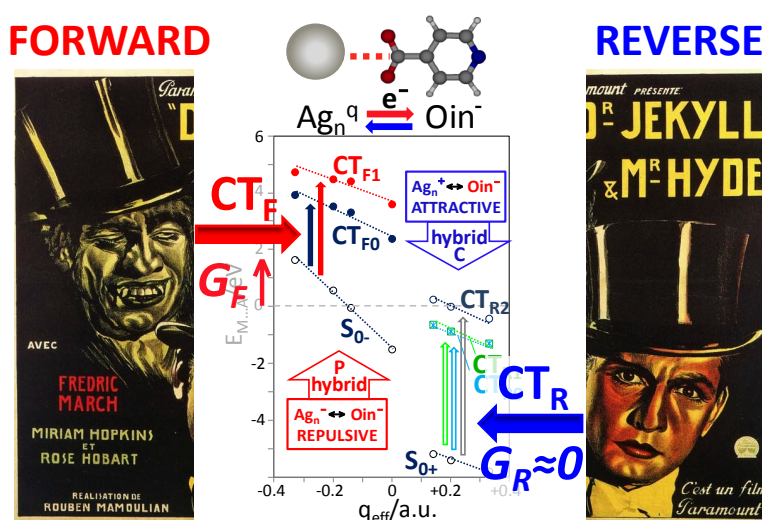
N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.389563
H	0.904544	0.000000	1.971722
N	-1.218710	-0.025668	1.891777
C	-2.066557	-0.041256	0.785138
C	-3.468442	-0.074401	0.643219
N	-3.995753	-0.117613	-0.585151
C	-3.178768	-0.102311	-1.674239
H	-3.660203	-0.132199	-2.638719
N	-1.844199	-0.057842	-1.646270
C	-1.318813	-0.030360	-0.404865
H	0.803552	0.028262	-0.611149
N	-4.314718	-0.010713	1.754531
H	-5.267633	-0.324027	1.593857
H	-3.900578	-0.246568	2.651741
Rh	-4.353491	2.330025	1.590860
Rh	-4.396254	4.911652	1.410346

[Rh₃-N₂-Ade]⁻

N	0.000000	0.000000	0.000000
C	0.000000	0.000000	1.391127
H	0.903815	0.000000	1.973927
N	-1.218176	0.000594	1.889585
C	-2.069739	0.008330	0.781860
C	-3.481366	0.060716	0.652022
N	-3.995045	0.047307	-0.595660
C	-3.174481	0.026401	-1.672619
H	-3.654165	0.028930	-2.639449
N	-1.835775	0.009042	-1.652906
C	-1.322135	0.004799	-0.403098
H	0.798500	0.030947	-0.613980
N	-4.300698	0.116602	1.731112
H	-5.275040	0.332647	1.569717
H	-3.900186	0.317577	2.637970
Rh	-4.163883	3.612062	1.653963
Rh	-4.056550	6.354305	1.593438
Rh	-3.949438	9.090877	1.53303

IV.3. On the dual character of charged metal-molecule hybrids and the opposite behaviour of the forward and reverse CT processes.

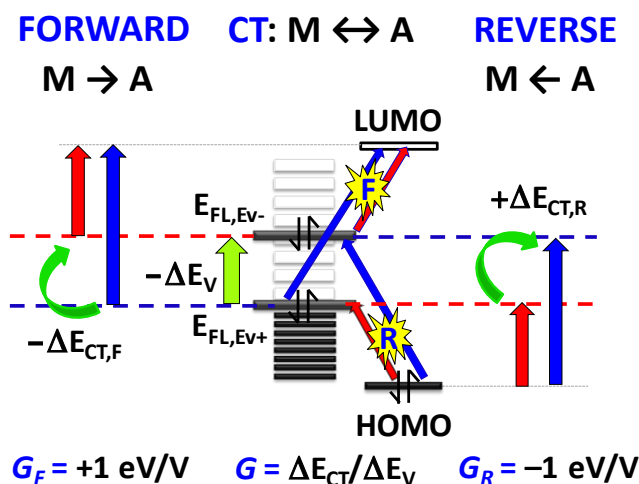
Adaptado de: J. Roman-Perez, S. P. Centeno, M. R. López-Ramírez, J. F. Arenas, J. Soto, I. López-Tocón, J. C. Otero, Phys. Chem. Chem. Phys., 2014, 16, 22958.



Los cálculos DFT predicen dos estructuras electrónicas diferentes en híbridos metal-molécula cargados. Una u otra de estas estructuras puede seleccionarse cambiando la carga superficial del metal. Mientras que los estados CT de transferencia de carga desde el metal a la molécula son muy sensibles a la densidad de carga, las energías de los procesos CT desde la molécula al metal no dependen del exceso de carga del metal.

Charge transfer (CT) in metal-adsorbate (M-A) hybrids is a key process involved in many technological devices.^{1,2} In spite of the large amount of studies dealing with this simple process some basic questions remain not yet well understood. This is the case of the unexpected efficiency of the electrode potential (E_V) in tuning the energy of the forward metal-to-molecule CT states (E_{CT}) observed, for instance, in surface-enhanced Raman scattering (SERS).^{3,4} Huge energy gains ($G=\Delta E_{CT}/\Delta E_V$) up to 5 eV/V have been reported from electrochemical SERS experiments. This cannot be understood from a classical view of the CT process (Schemes 1 and S1, ESI), given that the energy of the forward or reverse (F/R) metal-molecule CT-processes would be red or blue-shifted ($\Delta E_{CTF}/\Delta E_{CTR}$) as much as -1 or $+1$ eV, respectively, when the electrode potential shifts -1 V ($-\Delta E_V$).⁵ The main shortcoming of the very popular CT models analogous to Scheme 1 is that both metal and adsorbate are considered as non-interacting subsystems, what implies the equivalence between the slopes in the Schemes S1b and S1c ($G_F=-G_R=1$ eV/V) irrespective of the nature of M and A.

This conclusion is in contradiction with experimental values of G which are very sensitive to the nature of the complex as well as to other experimental variables. Recently, we demonstrated⁶ that two contributions are involved in the energy gain $G=SC=E_{CT}/E_V$. C is a kind of electrical capacitance that quantifies the capability of the metal in converting the applied macroscopic electrode potential in changing the charge of the surface metal atom to which the molecule is adsorbed ($C=q/E_V$). In turn, S quantifies the dependence of the energy of the CT states of the hybrid system on the atomic surface charge ($S=E_{CT}/q$). As we shall show, S is the most subtle and unforeseeable contribution given that it depends on the particular state, the nature of the metal and the molecule and on the experimental conditions too. Widely used CT diagrams like those chosen in Schemes 1 or S1 (ESI) are absolutely incompatible with some experimental evidences and the predictions derived from the present work. In them, the Fermi level of the metal ($E_{F,Ev}$) is raised up $+1$ eV when a negative shift of -1 V is applied to the electrode potential. Moreover the CT_F or CT_R processes are originated by the transfer of a complete electron between the Fermi level of the metal ($E_{F,Ev}$) and vacant (LUMO) or occupied (HOMO) molecular orbitals of the adsorbate, respectively. Scheme 1 cannot explain how a $\Delta E_V = 1$ V can be amplified up to $\Delta E_{CT,F} = 4$ eV,⁶ but it seems even more difficult to explain how the reverse mechanism could be insensitive to the electrode potential. Providing explanation for these discrepancies is the objective of this work.



Scheme 1. Standard energy diagram to visualize metal-molecule M-A CT processes between the Fermi level of the metal and the occupied (HOMO) or vacant (LUMO) orbitals of the adsorbate, showing the effect of a negative shift of the electrode potential ($-\Delta E_v$) on the Fermi level ($E_{FL,Ev+} \rightarrow E_{FL,Ev-}$). This originates a red shift of the forward (F) metal-to-molecule CT_F energy ($E_{FL}(M) \rightarrow LUMO(A)$) or a blue shift of the reverse (R) molecule-to-metal CT_R energy ($HOMO(A) \rightarrow E_{FL}(M)$). From these widely used schemes, an equivalence between both energy quantities ($\Delta E_{CT} = e\Delta E_v$) is deduced giving trivial energy gains of $G = \pm 1 \text{ eV/V}$, respectively. This is in disagreement with both the experimental results for CT_F ($G_F \gg 1 \text{ eV/V}$) and the prediction made in this communication for reverse CT_R process when the negatively charged isonicotinate is involved ($G_R \approx 0 \text{ eV/V}$).

Many CT processes take place in true M-A complexes where M and A are chemically bonded and cannot be considered as separate moieties. In these cases, CT occurs between the ground electronic state of the hybrid and excited states with CT character. The effect of the electrode potential is just to modify the surface excess of charge of the metal and this process is controlled through the electrical capacitance C . Each surface charge generates a new M-A chemical species and modifies all the electronic structure of the particular hybrid in an unknown, either large or small, extension. This affects the properties of the ground electronic state, like the M-A bond energy, and especially those of the CT excited states. This subtle mechanism is controlled by the slopes S .

At the present time, the only operative way to get insight into the complex CT mechanism in true M-A hybrids is to resort to electronic structure calculations. In two previous Communications^{7,8} we have introduced a methodology to study theoretically

the relationship between the charge of the metal and the electronic structure of the surface complex, i.e., the energy of the CT states. It is based on time-dependent (TD) DFT calculations carried out on the ground and excited states of complexes formed by a molecule bonded to linear stick-like metal clusters $(M_n)^q$ with different sizes ($n=2,3,5$ and 7) and charges ($q=0,\pm 1$ a.u.), giving the corresponding metal-adsorbate $[(M_n)^q-A]$ systems (Figure 1a, bottom).

These $(M_n)^q$ clusters allow to account smoothly for the effect of a fractionary charge excess on the electronic structure of the M-A complex. In all the ground and excited electronic states some amount of charge is interchanged between M and A, but true CT states are easily recognized by comparing the corresponding Mulliken's net charges of the Ag_n clusters (or the adsorbate) in the ground S_0 and the corresponding singlet excited state S_1 . More complex redistributions of charge between M and A like back-donation, are not discussed here. Theoretical calculations have been carried out by using Gaussian 09 suite or programs⁹ and are detailed in ESI where a complete set of selected results concerning the ground S_0 and the CT states are summarized. The mentioned previous works⁶⁻⁸ were focused on the excited CT states whose energies are linearly dependent on $q_{\text{eff}}=q/n$:

$$E_{\text{CT}} = S q_{\text{eff}} + E^0 \quad (1)$$

q_{eff} is a microscopic analogue to the macroscopic charge excess q_M' (C/cm^2 of surface) and quantify the atomic charge excess averaged amongst the metallic atoms (a.u./atom of surface), ranging from -0.33 to $+0.33$ for the respective Ag_3^{-1} and Ag_3^{+1} complexes. In the cases of pyridine, pyrazine and isolated or protonated adenine linked to Ag or Rh clusters the CT process is dominated by the forward metal-to-molecule $M \rightarrow A$ electron transfer in the UV-VIS range of energies.⁶⁻⁸

Fig. 1a shows the dependence of the TD-Mo6-HF¹⁰/LanL2DZ¹¹ vertical energies of selected singlet excited states of silver-pyridine complexes $[Ag_n-Py]^q$ on q_{eff} . Four series of forward metal-to-molecule CT_F states below 6 eV have been drawn.⁷ All of them show a linear dependence on q_{eff} but very different slopes. The two lowest ones, $CT_{F0}; B_1$ and $CT_{F1}; A_2$ are very sensitive ($S=6.71$ and 7.43 eV/a.u. respectively) to q_{eff} being stabilized by some 4 eV when q_{eff} varies from $+0.33$ to -0.33 ($\Delta q_{\text{eff}}=-0.66$). For the sake of comparison, the energies of the first excited singlet of pyridine $S_{1,py}; B_1$ are also represented. This excitation is mainly localized in the adsorbate (HOMO $\rightarrow$ LUMO in Scheme 1) and therefore, no dependence on q_{eff} should be expected given the very small transferred

charge in this case ($\Delta q_t = q_{Py, Si} - q_{Py, So}$) which amounts less than 10% of the corresponding $CT_{Fi=0,1}$ series. In spite of this, $S_{l, Py}$ shows an S value much larger than the secondary series of true $CT_{Fi=1,0'}$ states. The differentiated behaviour of the five states is quantified through the respective slopes. All of them are positive but numerically very different, ranging from $S_F = 0.39$ up to 7.43 eV/a.u. On the contrary, the first series of molecule-to-metal $CT_{Ro}; A_2$ states lie above 6 eV, showing a negative slope as expected for reverse processes ($S_R = -4.05$ eV/a.u.), but much smaller than CT_{Fi} . This complex and unexpected behaviour cannot be understood at all on the simple basis of Scheme 1 given that S is very dependent on the particular CT (or even non-CT) considered state. Fig. 1a also indicates that Py does not undergo redox processes in the ground S_0 state in the overall range of scanned $\Delta q_{eff} = 0.66$, but it can be transitorily photoexcited up to a $CT_F; Ag^+ - Py^-$ state at $q_{eff} - 0.15$ a.u. under 514.5 nm VIS radiation, what accounts for the selective enhancement of Raman lines due to a resonant metal-to-molecule CT_F process detected in the SERS recorded at negative electrode potentials.⁸

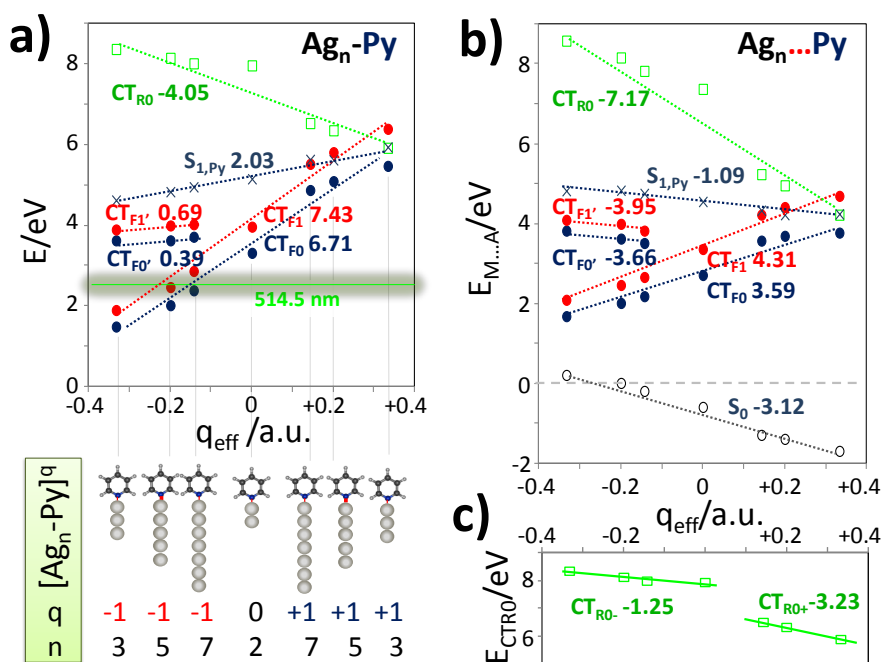


Figure 1. a) TD-Mo6-HF/LanL2DZ vertical energies (E) of the forward (CT_{F0} , CT_{F1} , $CT_{F0'}$, $CT_{F1'}$) and reverse (CT_{R0} , redrawn in c)) charge transfer states of $[Ag_n-Py]^q$ complexes and the first excited singlet of pyridine ($S_{1,Py}$) vs. the effective charge q_{eff} . b) TD-Mo6-HF/LanL2DZ energies of the same states but referred to the energy of the respective metallic clusters (Ag_n^q) and the adsorbate (Py) at infinite separation ($E_{M...A}$) (each label is accompanied by the slope S (eV/a.u) in eq. 1).

Figure 1b shows the energies of the same states but referred to a common zero namely, the energy of the metallic clusters (Ag_n^q) and the adsorbate (Py) at infinite separation ($E_{M...A}$). This makes evident the stabilities (bond energy) of the respective complexes in their ground state S_0 which are also very dependent on q_{eff} . As expected, a positive q_{eff} stabilizes the adsorption of Py on the surface through the nitrogen atom giving a perpendicular surface orientation. The M-A bond energy in S_0 amounts to -1.7 eV (-38.8 Kcal/mol) at $q_{eff}=+0.33$, while the $[Ag_3-Py]^-$ complex should be weakly bonded. The slopes for each series of states are modified from those of Figure 1a, showing either positive ($CT_{Fi=0,1}$) or negative values (CT_{R0} , $CT_{Fi=0,1'}$, S_0 and $S_{1,py}$). As a conclusion, q_{eff} modifies smoothly the electronic structure of Ag-Py surface complexes by tuning the energies of CT and even non-CT states in a continuous way in the range $\Delta q_{eff}=0.66$.

A similar study has been carried out on the isonicotinate anion ($\text{in}^- = 4\text{-pyridinecarboxylate}$), a negatively charged derivative of pyridine in which the reverse molecule-to-metal CT_R process is expected at much lesser energy than in the case of neutral adsorbates like pyridine. This species can be bonded to silver through the nitrogen as in pyridine (Nin^-), or through the oxygen atoms of the carboxylate (Oin^-), giving the respective $[(\text{Ag}_\text{n})^q\text{-Nin}^-]^{q-1}$ or $[(\text{Ag}_\text{n})^q\text{-Oin}^-]^{q-1}$ complexes which have been also constrained to C_{2v} symmetry (Fig. 2c).

Fig. 2a shows the firsts series of TD-Mo6-HF CT states for the most stable $[(\text{Ag}_\text{n})^q\text{-Oin}^-]^{q-1}$ complex where a completely opposite behaviour of the forward and reverse processes can be seen. Under positive or zero q_eff the first two series of metal-to-molecule forward $\text{CT}_{\text{Fi}=0,1}$ states are continuously tuned as in pyridine, showing large slopes of $S_\text{F}=4.90$ and 6.17 eV/a.u. respectively, and therefore providing high energy gain G_F . Excitation up to these states originates the transient formation of the respective radical dianion of the adsorbate (Oin^{2-}), a species far less stable than in the case of neutral ones like Py ($\text{Py}^{\cdot-}$). In spite of the repulsion between the two negative charges, CT_{Fo} is also reachable under 514.5 nm excitation at negative q_eff as we observed in the SERS of the analogous benzoate anion.¹² Forward CT_F states disappear at positive surface charges, being replaced by two series of near degenerate reverse $\text{CT}_{\text{Ri}=0-1}$ states at ca. 4.50 eV ($\Delta q_\text{t}=0.35/0.55$ a.u.) plus another one with lesser CT character (CT_{R2} : 4.75 eV and $\Delta q_\text{t}=0.2/0.25$ a.u.). As expected, CT_{Ri} for the anion Oin^- are much more stable than for neutral Py, but the most remarkable result is the surprising lack of dependence of the respective energies on q_eff , i.e., the surface charge does not tune at all the reverse molecule-to-metal electron transfer processes. Therefore no energy gain $G_\text{R}=\text{CS}_\text{R}\approx 0$ is predicted given that $S_\text{R}\approx 0$.

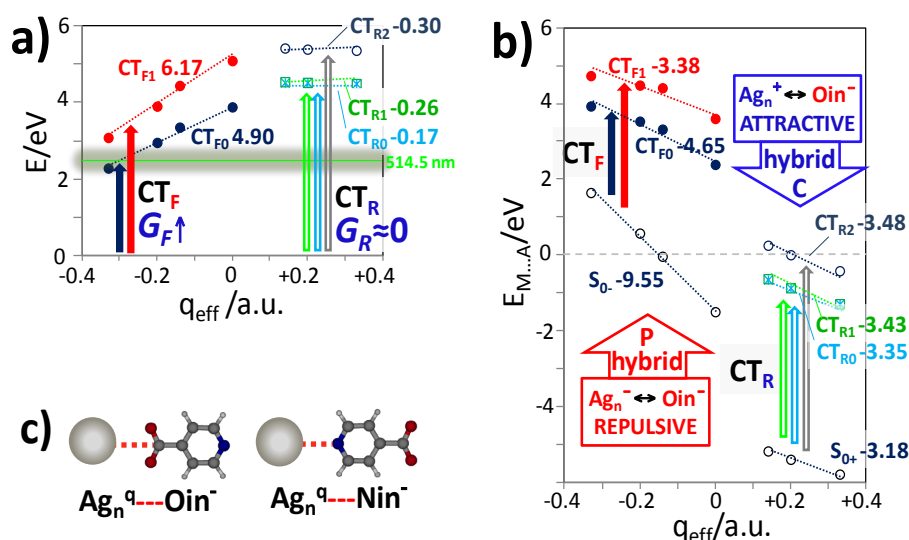


Figure 2. Dependence on q_{eff} of: a) TD-Mo6-HF/LanL2DZ vertical energies (eV) of the forward ($CT_{Fi=0,1}$) and reverse ($CT_{Ri=0-2}$) charge transfer states of silver-isonicotinate complexes $[(Ag_n)^q-Oin^-]^{q-1}$ (each label is accompanied by the slope S (eV/a.u) in eq. 1), b) TD-Mo6-HF/LanL2DZ energies of the same states but referred to the energy of the metallic clusters (Ag_n^q) and the adsorbate (in^-) at infinite separation ($E_{M...A}$). Arrows correspond to the discussed forward (solid) and reverse (hollow) CT transitions from the ground electronic state S_0 and the colours are arbitrarily assigned. c) C_{2v} complexes of isonicotinate bonded to silver through the aromatic nitrogen ($Ag-Nin^-$) or the carboxylate ($Ag-Oin^-$).

By inspection of Fig. 2a a qualitative change in the behaviour of the M-A complex can be realized. Negative or positive surface charge selects one of the two different electronic structures of the M-A complex which have been named as P- or C-hybrids, respectively. This structural change is highlighted in Fig. 2b where the energies of the CT and the S_0 states are referred to both fragments M and A at infinite separation ($E_{M...A}$, bond energy). At zero or negative charges ($q_{\text{eff}} \leq 0$) the stability of the system in its ground state ($E_{M...A}, S_0^-$) varies continuously from +38 to -35 Kcal mol⁻¹. The largest positive value of +38 Kcal mol⁻¹ points out to a metastable complex located in a relative minimum where the strong M-A chemical affinity prevents the repulsive dissociation (Fig. S1, ESI). As in pyridine, these $[(Ag_n)^q-Oin^-]^{q-1}$ weakly bonded complexes at $q_{\text{eff}} \leq 0$ can be considered as a case of physisorption (P-hybrid). On the contrary, the bond energies of complexes containing positive silver clusters ($E_{M...A}, S_0^+$) are less dependent on q_{eff} and much more stable, with typical bond energies of chemisorbed species (C-hybrid) ranging

from -119 to -133 Kcal mol⁻¹. Therefore, the electronic structure of M-A systems shows very complex dependence on the metal charge what overrides any standard discussion exclusively based on simple Coulombic interactions. In the case of adsorbates with negative charge as in⁻, the electrostatic repulsion between the anion and the metal at negative potentials destabilizes the structure of the surface complex, and the attractive interaction stabilizes it at positive E_V. This causes a disruption in the more or less continuous trend shown by the properties of the pyridine-silver system (Fig. 1b). The electronic structure of Ag-Oin⁻ undergoes a qualitative gap when the surface charge changes its sign ($q_{\text{eff}} \leq 0 \leftrightarrow q_{\text{eff}} > 0$) as shown in Fig. S3 (ESI), where the main molecular orbitals involved in the CT states are drawn. A quantitative gap of the corresponding energies can be appreciated when q_{eff} is positive/zero or negative which is much less pronounced in the case of pyridine (Fig. S2), what allows to consider the Ag-Py complex as P-hybrid in the overall range of q_{eff} .

Therefore the electrode potential is able to select two kinds of surface hybrids for [(Ag_n)^q-Oin⁻]^{q-1}: P-hybrid characterized by a weak surface complex with properties tunable in a continuous way ($q_{\text{eff}} \leq 0$), and C-hybrid, a strongly bonded system ($q_{\text{eff}} > 0$) whose electronic structure is hardly modified by E_V.

The ground S₀ state of all the discussed M-A complexes shows a net donation of negative charge from the adsorbate to the silver cluster ($q_{\text{M} \leftarrow \text{A}, \text{S}_0}$), even at negative q_{eff} (Fig. S4a). In the case of pyridine, a rather smooth dependence is observed, while for the charged Oin⁻ a dual behaviour can be seen with significant slopes at $q_{\text{eff}} \leq 0$, but being almost insensitive at positive charges. In this sense, the S₀₊ ground states of C-hybrids at $q_{\text{eff}} > 0$ already show CT_R character given that, for instance, Oin⁻ donates ca. -0.35 a.u. to any of the Ag_n⁺ clusters. Finally, Fig. S4b shows the very good correlation between the strength of the M-A bond (E_{M...A}) and the charge donated by Py or in⁻ to the Ag_n cluster in S₀ ($q_{\text{M} \leftarrow \text{A}, \text{S}_0}$). Once again both kinds of hybrids are easily recognized.

In order to confirm these results a similar study has been carried out on the less stable [(Ag_n)^q-Nin⁻]^{q-1} complex. The Mo6-HF results for both complexes as well as those obtained by using the long-range corrected ω B97X-D¹³ functional are compared in Tables S1-S3 and Fig. S5. All the results predict very similar CT_F states for the P-hybrid. In contrast, the reverse CT_R states of the C-hybrid are dependent on the type of coordination (Ag-Oin⁻ or Ag-Nin⁻) and on the used functional, ω B97X-D CT energies ca. 2 eV being more stable than the Mo6-HF ones. However, all the results point out to the same conclusions: i) the existence of two kinds of surface hybrids and ii) the lack of sensitivity of the energies of any

CT_R state to the surface charge, i.e. on the electrode potential. A detailed inspection of the CT_{Ro} state of Ag-Py also reflects the presence of two different slopes with little dependence on q_{eff} (Fig. 1c).

Summarizing, this Communication discusses for the first time the existence of different kinds of hybrids in complexes formed by metals bonded to charged molecules corresponding to different electronic structures which are selected by changing the sign of the charge of the metal. Furthermore, the dependence of the forward and reverse CT processes on the surface charge shows an opposite dependence on q_{eff} , predicting either a huge gain or an almost zero efficiency when the electrode potential is used to tune the energy of the respective CT process. This allows for selecting, opening or closing different CT channels acting in opposite electron transport directions. In spite of this work deal with small metallic clusters, the conclusions could open new perspectives to a better understanding of the complex behavior of molecules bonded to nanometer or atomic size metallic clusters detected in SERS, single molecule SERS, tip-enhanced Raman scattering (TERS) or in molecular electronics. It must be stressed that our methodology based on standard DFT calculations is able to predict very surprising behaviours depending on the nature and the respective charges of the metal and the adsorbed molecule. This will allow classification of different types of metal-molecule hybrids in a comprehensive way according to their respective electronic structures.

Finally, the dual electronic structure of M-A suggests a differentiated mechanism for the oxidation and reduction what could play a key role in electrochemistry, adsorption or heterogeneous catalysis, providing alternative explanations to some results discussed so far on, for instance, molecular reorientation.

Acknowledgement

We are grateful to the Spanish MINECO (CTQ2012-31846) and Junta de Andalucía (FQM-5156/6778) for financial support and to SCAI and Rafael Larrosa (UMA) for computational facilities.

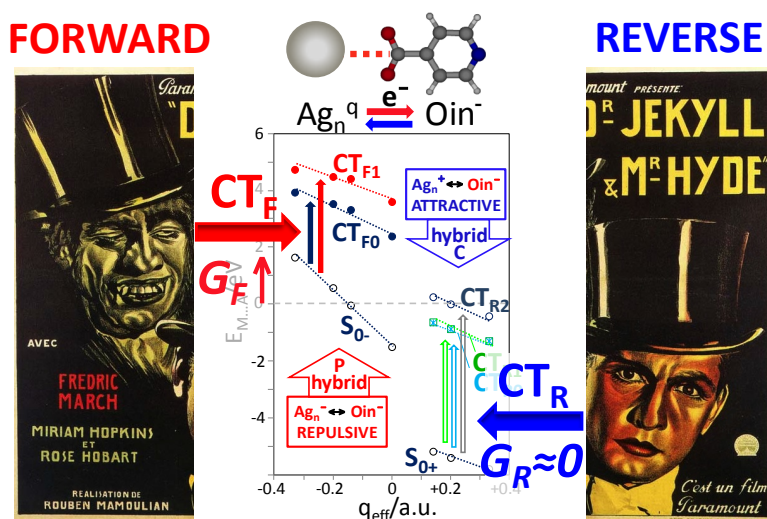
References and Notes

- (1) P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 267.
- (2) C. D. Lindstrom and X. Y. Zhu, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4281.
- (3) L. Cui, D. W. Wu, A. Wang, B. Ren and Z. Q. Tian, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 16588.
- (4) A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, U. Ertürk and C. Pettenkofer, *Surf. Sci.*, 1984, **138**, 319.
- (5) D. M. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2001, **40**, 1162.
- (6) J. Roman-Perez, C. Ruano, S. P. Centeno, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 2718.
- (7) F. Avila, D. J. Fernández, J. F. Arenas, J. C. Otero and J. Soto, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4210 and references therein.
- (8) F. Avila, C. Ruano, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4213 and references therein.
- (9) M. J. Frisch et al, Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (10) Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 13126.
- (11) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299 and references therein.
- (12) M. R. López-Ramírez, C. Ruano, J. L. Castro, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 7666.
- (13) J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10** 6615.

SUPPORTING INFORMATION

On the dual character of charged metal-molecule hybrids and the opposite behaviour of the forward and reverse CT processes

J. Roman-Perez, S. P. Centeno, M. R. López-Ramírez, J. F. Arenas, J. Soto, I. López-Tocón, J. C. Otero



Computational details.

All the density functional theory (DFT) calculations have been carried out by using the Gaussian 09 suite of programs.¹ The geometry of the ground state (S_0) of each M-A system has been fully optimized with the only constrain of keeping the C_{2v} symmetry (see Fig. 1a) . Table S3 summarizes the corresponding Cartesian coordinates for the Ag-in- discussed complexes. Then, the singlet excited states have been obtained by means of time-dependent DFT (TDDFT) calculations.

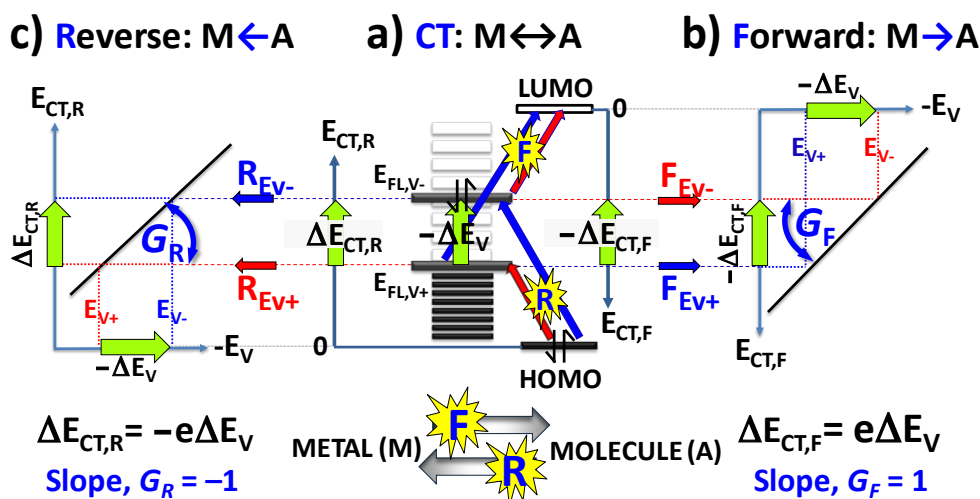
Although in all the ground and excited states some amount of charge is donated from M to A or vice versa, the excited states with net transferred charges are easily recognized by comparing the Mulliken's charges of both moieties in the S_0 and the excited Si states ($\Delta q_t = q_{A, Si} - q_{A, S_0}$). Moreover, the corresponding single excitations of the CI expansion are checked in order to confirm the assignment. These CT states are characterized by significant Δq_t usually in the range 0.35-0.9 u.a., while the remaining non-CT excitations shows $\Delta q_t < 0.1$ a.u.

Concerning the theoretical description of the CT excited states, it is well established that DFT requires full Hartree-Fock exchange, what means that, for instance, widespread used functionals like the hybrid B3LYP² are not adequate given that systematically underestimate the energies of the CT transitions. This is the reason why we have used the long-range corrected Mo6-HF³ and wB97X-D⁴ functionals which have been proposed to specifically solve this problem. Anyway, quantitative theoretical prediction of the energies of CT states remains a challenge. Finally, the LanL2DZ⁵ basis set is an standard effective core pseudopotential very often used as basis set in organometallic calculations.

The discussion in the manuscript has been centered on the Mo6-HF in order to be compared with our previous results.⁶⁻⁸ Tables S1 and S2 summarizes the TDDFT Mo6-HF and wB97X-D results for the CT states of the Ag-Nin- and Ag-Oin- complexes. This Table contains the corresponding root number, the respective vertical energies and symmetries, the net donated charge in S_0 when the complex is formed ($\Delta q_{M \leftarrow A, S_0}$) and the net transferred charges (Δq_t) in each CT state. Vertical excitation energies correspond to the difference between the respective energies of the ground S_0 and the CT states calculated without any structural rearrangement, i.e., by keeping unaltered the nuclear positions of the optimized S_0 geometry.

References:

- 1.- M. J. Frisch et al, Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 2.- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, Phys. Rev . B, 1988, 36, 785.
- 3.- Y. Zhao and D. G. Truhlar, J. Phys. Chem. A, 2006, 110, 13126.
- 4.- J.-D. Chai and M. Head-Gordon, Phys. Chem. Chem. Phys., 2008, 10 6615.
- 5.- P. J. Hay and W. R. Wadt, J. Chem. Phys., 1985, 82, 299 and references therein.
- 6.- J. Roman-Perez, C. Ruano, S. P. Centeno, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, J. Phys. Chem. C, 2014, 118, 2718.
- 7.- F. Avila, D. J. Fernández, J. F. Arenas, J. C. Otero and J. Soto, Chem. Commun., 2011, 47, 4210 and references therein.
- 8.- F. Avila, C. Ruano, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, Chem. Commun., 2011, 47, 4213 and references therein.



Scheme S1. Classical view of the effect of a negative shift of the electrode potential ($-\Delta E_V = E_{V-} - E_{V+}$) on the energy of the Fermi level of the metal ($\Delta E_{FL} = e\Delta E_V = E_{FL,V-} - E_{FL,V+}$) and on the CT energies, showing the equivalent red- and blue-shifts of the metal-to-molecule (M-A) CT transitions for the forward (F) and the reverse (R) processes, $-\Delta E_{CT,F} = \Delta E_{CT,R}$, respectively.

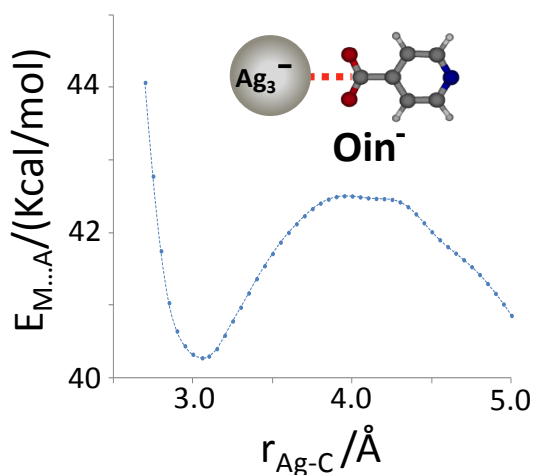


Figure S1. Dependence of the Mo6-HF/LanL2DZ bond energy ($E_{M...A} / \text{Kcal/mol}$) between the Ag₃⁻¹ metallic cluster and the isonicotinate anion bonded through the carboxylate (Oin⁻) on the Ag-C distance showing the metaestable m  nimum at 3   .

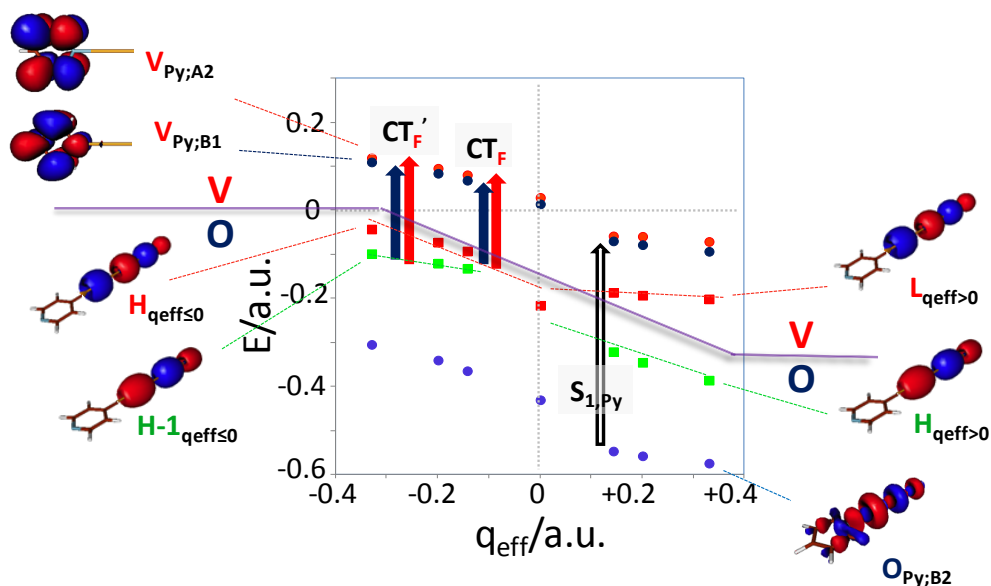


Figure S2. Dependence on q_{eff} of the Mo6-HF/LanL2DZ energies (E) of the occupied (O) and virtual (V) molecular orbitals of the $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complex involved in the CT transitions. H, L and H-1 refers to the HOMO, LUMO and HOMO-1 orbitals of silver clusters at $q_{\text{eff}} \leq 0$ or $q_{\text{eff}} > 0$, respectively (only orbitals of the Ag_7 cluster are drawn). V_{Py} and $O_{\text{Py};B2}$ are the corresponding virtual and occupied orbitals of pyridine involved in the forward CT transition and in the S_0 - $S_{1,\text{Py}}$ excitation of pyridine, respectively. It can be seen that the orbitals related to the secondary CT'_F series ($\text{H-1} \rightarrow V_{\text{Py}}$) shows lesser dependence on q_{eff} than the main CT_F ($\text{H} \rightarrow V_{\text{Py}}$) one, so explaining its very small slope S (eq. 1). Moreover, only a CT_F series survives at $q_{\text{eff}} > 0$ given that the HOMO orbital at $q_{\text{eff}} \leq 0$ is empty at positive charges and cannot be the origin of any forward CT transition.

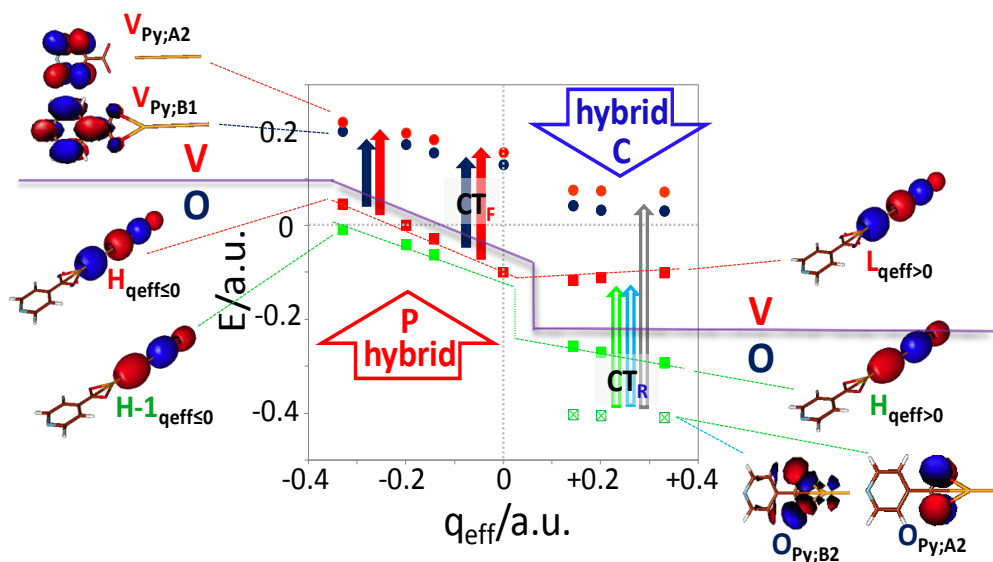


Figure S3. Dependence on q_{eff} of the Mo6-HF/LanL2DZ energies (E) of the occupied (O) and virtual (V) molecular orbitals of the $[(\text{Ag}_n)^q\text{-Oin}]^{q-1}$ complex involved in the CT transitions. H, L and H-1 refers to the HOMO, LUMO and HOMO-1 orbitals of silver clusters at $q_{\text{eff}} \leq 0$ or $q_{\text{eff}} > 0$, respectively (only orbitals of the Ag_7 cluster are drawn). V_{Py} and O_{Py} are the corresponding virtual and occupied orbitals of isonicotinate involved in the forward and reverse CT excitations, respectively. The dual character of the electronic structure of this hybrid is related to the significant gap of the HOMO when q_{eff} changes from negative to positive values. This gap can be also appreciated in the case of the Ag-Py complex (Fig. S1) but the transition is much smoother.

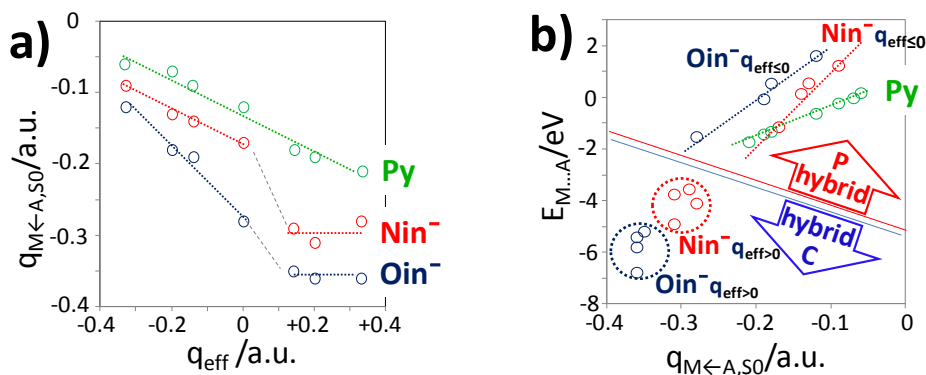


Figure S4. a) Mo6-HF/LanL2DZ Mulliken charges donated from the molecule (A) to the metal cluster (M) ($q_{M←A,S0} = -q_{Py,S0}$) in the corresponding S_0 ground state of the complexes formed by pyridine (Py) or isonicotinate anion bonded to silver clusters through the nitrogen (Py and Nin^-) or the carboxylate (Oin^-) versus q_{eff} . b) Correlation between the strength of the M-A bond ($E_{M...A}$) in S_0 and the donated charge in the respective ground states $q_{M←A,S0}$ of the three kind of complexes showing the differentiated of P- and C-hybrids.

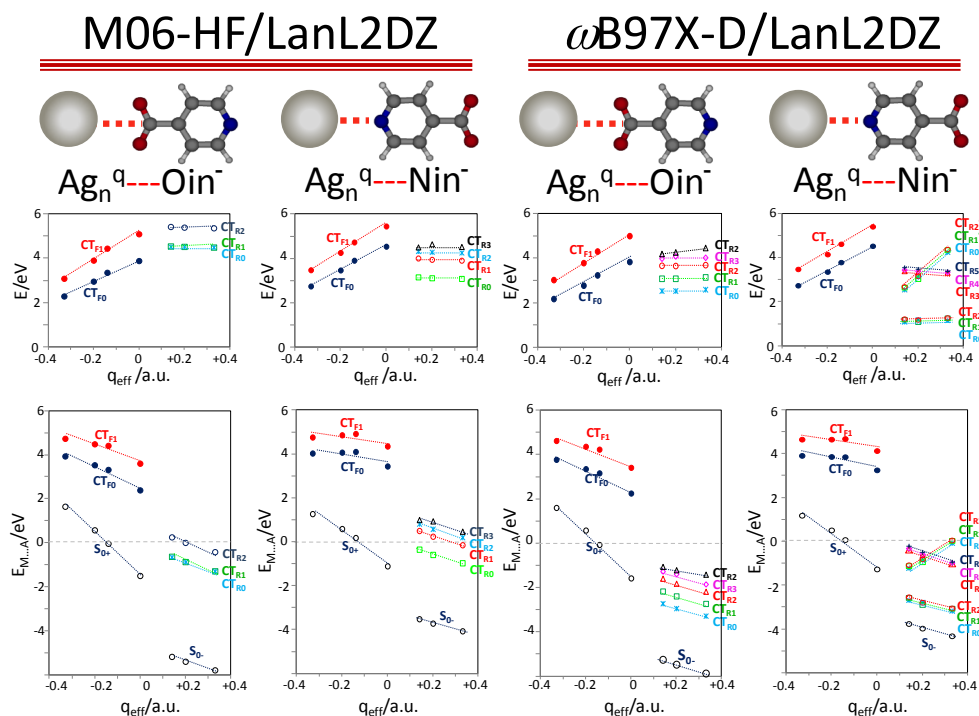


Figure S5. Dependence on q_{eff} of the M06-HF and ω B97X-D/LanL2DZ energies (E , upper) of the ground (S_0) and the forward (CT_{Fi}) and reverse (CT_{Re}) charge transfer states of isonicotinate (*in*⁻) bonded to silver clusters (Ag_n^q) through the aromatic nitrogen (Ag-N_{in}^-) or the carboxylate (Ag-O_{in}^-). Energies of the same states but referred to the energy of the respective metallic clusters and the adsorbate at infinite separation ($E_{M...A}$, bottom).

Table S1.- Time dependent Mo6-HF/LanL2DZ results for $[(Ag_n)^q-Oin^-]^{q-1}$ and $[(Ag_n)^q-Nin^-]^{q-1}$ complexes: donated charge in the ground S_0 state ($q_{M \leftarrow A, S_0}$) and transferred charge Δq_t , energies and symmetries of the roots (S_i) corresponding to the forward ($Ag \rightarrow in$) and reverse ($in \rightarrow Ag$) CT_{Fi} and CT_{Ri} excited states.

Complex	q_{eff}	$[(Ag_n)^q-Oin^-]^{q-1}$			$[(Ag_n)^q-Nin^-]^{q-1}$			CT direction
		$q_{M \leftarrow A, S_0}$	Δq_t	CT states	Δq_t	CT states	$q_{M \leftarrow A, S_0}$	
Ag^+-in^-	-0.33	-0.12	-0.76	$S_4=2.28eV (CT_{F0}), B_1$	-0.74	$S_4=2.76eV (CT_{F0}), B_1$	-0.09	$Ag \rightarrow in$
			-0.89	$S_8=3.08eV (CT_{F1}), A_2$	-0.85	$S_{12}=3.49eV (CT_{F1}), A_2$		
Ag^+-in^-	-0.20	-0.18	-0.58	$S_7=2.95eV (CT_{F0}), B_1$	-0.73	$S_{11}=3.48eV (CT_{F0}), B_1$	-0.13	$Ag \rightarrow in$
			-0.87	$S_{20}=3.90eV (CT_{F1}), A_2$	-0.83	$S_{20}=4.27eV (CT_{F1}), A_2$		
Ag^+-in^-	-0.14	-0.19	-0.35	$S_{11}=3.35eV (CT_{F0}), B_1$	-0.52	$S_{20}=3.92eV (CT_{F0}), B_1$	-0.14	$Ag \rightarrow in$
			-0.84	$S_{32}=4.44eV (CT_{F1}), A_2$	-0.84	$S_{38}=4.74eV (CT_{F1}), A_2$		
Ag^+-in^-	0.00	-0.28	-0.43	$S_4=3.88eV (CT_{F0}), B_1$	-0.60	$S_8=4.55eV (CT_{F0}), B_1$	-0.17	$Ag \rightarrow in$
			-0.90	$S_{11}=5.09eV (CT_{F1}), A_2$	-0.77	$S_{12}=5.46eV (CT_{F1}), A_2$		
Ag^+-in^-	+0.14	-0.35	+0.34	$S_{16}=4.52eV (CT_{R0}), B_2$	+0.83	$S_5=3.17eV (CT_{R0}), A_2$	-0.29	$in \rightarrow Ag$
			+0.45	$S_{17}=4.54eV (CT_{R1}), A_2$	+0.79	$S_{14}=4.02eV (CT_{R1}), A_1$		
			+0.25	$S_{30}=5.42eV (CT_{R2}), A_1$	+0.79	$S_{16}=4.34eV (CT_{R2}), B_2$		
					+0.83	$S_{20}=4.52eV (CT_{R3}), A_2$		
Ag^+-in^-	+0.20	-0.36	+0.49	$S_{10}=4.52eV (CT_{R0}), A_2$	+0.79	$S_3=3.13eV (CT_{R0}), A_2$	-0.31	$in \rightarrow Ag$
			+0.39	$S_{11}=4.52eV (CT_{R1}), B_2$	+0.77	$S_9=3.96eV (CT_{R1}), A_1$		
			+0.25	$S_{18}=5.39eV (CT_{R2}), A_1$	+0.78	$S_{11}=4.30eV (CT_{R2}), B_2$		
					+0.75	$S_{15}=4.66eV (CT_{R3}), A_2$		
Ag^+-in^-	+0.33	-0.36	+0.54	$S_6=4.49eV (CT_{R0}), A_2$	+0.83	$S_2=3.10eV (CT_{R0}), A_2$	-0.28	$in \rightarrow Ag$
			+0.41	$S_7=4.49eV (CT_{R1}), B_2$	+0.81	$S_4=3.92eV (CT_{R1}), A_1$		
			+0.24	$S_{11}=5.36eV (CT_{R2}), A_1$	+0.87	$S_8=4.27eV (CT_{R2}), B_2$		
					+0.78	$S_{10}=4.54eV (CT_{R3}), A_2$		

Table S2.- Time dependent wB97X-D/LanL2DZ results for $[(Ag_n)^q-Oin]^{q-1}$ and $[(Ag_n)^q-Nin]^{q-1}$ complexes: donated charge in the ground S_0 state ($q_{M \leftarrow A, S_0}$) and transferred charge Δq_t , energies and symmetries of the roots (S_i) corresponding to the forward ($Ag \rightarrow in$) and reverse ($in \rightarrow Ag$) CT_{Fi} and CT_{Ri} excited states.

Complex	q_{eff}	$[(Ag_n)^q-Oin]^{q-1}$			$[(Ag_n)^q-Nin]^{q-1}$			CT direction
		$q_{M \leftarrow A, S_0}$	Δq_t	CT states	Δq_t	CT states	$q_{M \leftarrow A, S_0}$	
Ag^3--in^-	-0.33	-0.16	-0.73 -0.82	$S_3=2.17eV (CT_{F0}), B_1$ $S_7=3.02eV (CT_{F1}), A_2$	-0.68 -0.80	$S_4=2.73eV (CT_{F0}), B_1$ $S_8=3.47eV (CT_{F1}), A_2$	-0.13	$Ag \rightarrow in$
Ag^5--in^-	-0.20	-0.22	-0.42 -0.81	$S_4=2.77eV (CT_{F0}), B_1$ $S_{12}=3.78eV (CT_{F1}), A_2$	-0.69 -0.79	$S_5=3.35eV (CT_{F0}), B_1$ $S_{17}=4.14eV (CT_{F1}), A_2$	-0.15	$Ag \rightarrow in$
Ag^7--in^-	-0.14	-0.23	-0.51 -0.79	$S_9=3.23eV (CT_{F0}), B_1$ $S_{24}=4.30eV (CT_{F1}), A_2$	-0.60 -0.80	$S_{15}=3.78eV (CT_{F0}), B_1$ $S_{34}=4.61eV (CT_{F1}), A_2$	-0.18	$Ag \rightarrow in$
Ag_2-in^-	0.00	-0.27	-0.62 -0.73	$S_4=3.83eV (CT_{F0}), B_1$ $S_{11}=4.99eV (CT_{F1}), A_2$	-0.67 -0.73	$S_7=4.52eV (CT_{F0}), B_1$ $S_{21}=5.40eV (CT_{F1}), A_2$	-0.22	$Ag \rightarrow in$
Ag^7+-in^-	+0.14	-0.43	+0.47 +0.59 +0.31 +0.52 +0.74	$S_3=2.53eV (CT_{R0}), B_2$ $S_6=3.08eV (CT_{R1}), A_2$ $S_8=3.66eV (CT_{R2}), A_1$ $S_{12}=3.98eV (CT_{R3}), A_1$ $S_{21}=4.19eV (CT_{R4}), A_2$	+0.79 +0.79 +0.80 +0.80 +0.80	$S_1=1.08eV (CT_{R0}), B_2$ $S_2=1.19eV (CT_{R1}), A_2$ $S_3=1.22eV (CT_{R2}), A_1$ $S_7=2.54eV (CT_{R0'}), B_2$ $S_8=2.64eV (CT_{R1'}), A_2$ $S_9=2.68eV (CT_{R2'}), A_1$ $S_{14}=3.38eV (CT_{R3}), B_1$ $S_{15}=3.44eV (CT_{R4}), A_2$ $S_{17}=3.55eV (CT_{R5}), A_1$	-0.34	$in \rightarrow Ag$
Ag^5+-in^-	+0.20	-0.44	+0.44 +0.59 +0.27 +0.57 +0.74	$S_2=2.53eV (CT_{R0}), B_2$ $S_4=3.08eV (CT_{R1}), A_2$ $S_6=3.65eV (CT_{R2}), A_1$ $S_{10}=4.08eV (CT_{R3}), A_1$ $S_{16}=4.26eV (CT_{R4}), A_2$	+0.79 +0.79 +0.78 +0.79 +0.79	$S_1=1.08eV (CT_{R0}), A_2$ $S_2=1.18eV (CT_{R1}), A_1$ $S_3=1.20eV (CT_{R2}), B_2$ $S_8=3.03eV (CT_{R2'}), A_1$ $S_9=3.13eV (CT_{R3'}), B_2$ $S_{10}=3.16eV (CT_{R1'}), A_2$ $S_{12}=3.33eV (CT_{R3}), B_1$ $S_{13}=3.38eV (CT_{R4}), A_2$ $S_{15}=3.48eV (CT_{R5}), A_1$	-0.34	$in \rightarrow Ag$
Ag^3+-in^-	+0.33	-0.44	+0.46 +0.59 +0.19 +0.27 +0.73	$S_2=2.59eV (CT_{R0}), B_2$ $S_3=3.14eV (CT_{R1}), A_2$ $S_4=3.69eV (CT_{R2}), A_1$ $S_6=4.02eV (CT_{R3}), A_1$ $S_{11}=4.46eV (CT_{R4}), A_2$	+0.77 +0.78 +0.76 +0.62 +0.72	$S_1=1.15eV (CT_{R0}), B_2$ $S_2=1.26eV (CT_{R1}), A_2$ $S_3=1.27eV (CT_{R2}), A_1$ $S_7=3.31eV (CT_{R3}), B_1$ $S_8=3.34eV (CT_{R4}), A_2$ $S_{10}=3.38eV (CT_{R5}), A_1$ $S_{18}=4.24eV (CT_{R0'}), B_2$ $S_{21}=4.35eV (CT_{R1'}), A_2$ $S_{22}=4.37eV (CT_{R2'}), A_1$	-0.35	$in \rightarrow Ag$

Table S3.- Mo6-HF/LanL2DZ and wB97X-D optimized geometries for the ground S_0 state of the $[(Ag_n)^q-Oin^-]^{q-1}$ and $[(Ag_n)^q-Nin^-]^{q-1}$ complexes.

M06-HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[(Ag_n)^q-Nin^-]^{q-1}$

$[(Ag_3)^{+1}-Nin^-]^0$

N	0.000000	0.000000	2.520007
C	0.000000	1.173492	1.835184
C	0.000000	-1.173492	1.835184
C	0.000000	1.209247	0.441953
C	0.000000	-1.209247	0.441953
C	0.000000	0.000000	-0.268153
H	0.000000	2.084430	2.420189
H	0.000000	-2.084430	2.420189
H	0.000000	2.133911	-0.122388
H	0.000000	-2.133911	-0.122388
C	0.000000	0.000000	-1.816413
O	0.000000	-1.160366	-2.329641
O	0.000000	1.160366	-2.329641
Ag	0.000000	0.000000	4.690571
Ag	0.000000	0.000000	7.618447
Ag	0.000000	0.000000	10.324789

$[(Ag_5)^{+1}-Nin^-]^0$

N	0.000000	0.000000	2.423871
C	0.000000	1.172885	1.738981
C	0.000000	-1.172885	1.738981
C	0.000000	1.208974	0.345455
C	0.000000	-1.208974	0.345455
C	0.000000	0.000000	-0.364958
H	0.000000	2.083420	2.324586
H	0.000000	-2.083420	2.324586
H	0.000000	2.133879	-0.218249
H	0.000000	-2.133879	-0.218249
C	0.000000	0.000000	-1.913043
O	0.000000	-1.159957	-2.427712
O	0.000000	1.159957	-2.427712
Ag	0.000000	0.000000	4.600113
Ag	0.000000	0.000000	7.494233
Ag	0.000000	0.000000	10.227856
Ag	0.000000	0.000000	13.183876
Ag	0.000000	0.000000	15.881774

$[(Ag_7)^{+1}-Nin^-]^0$

N	0.000000	0.000000	2.281950
C	0.000000	1.172582	1.597054
C	0.000000	-1.172582	1.597054
C	0.000000	1.208825	0.203342
C	0.000000	-1.208825	0.203342
C	0.000000	0.000000	-0.507220
H	0.000000	2.082947	2.182939
H	0.000000	-2.082947	2.182939
H	0.000000	2.133890	-0.360035
H	0.000000	-2.133890	-0.360035
C	0.000000	0.000000	-2.055136
O	0.000000	-1.159786	-2.570610
O	0.000000	1.159786	-2.570610
Ag	0.000000	0.000000	4.461063
Ag	0.000000	0.000000	7.340758
Ag	0.000000	0.000000	10.086459
Ag	0.000000	0.000000	13.012540
Ag	0.000000	0.000000	15.733875
Ag	0.000000	0.000000	18.703215
Ag	0.000000	0.000000	21.396958

$[(Ag_2)^0-Nin^-]^{-1}$

N	0.000000	0.000000	2.548120
C	0.000000	1.166894	1.863172
C	0.000000	-1.166894	1.863172
C	0.000000	1.206151	0.465837
C	0.000000	-1.206151	0.465837
C	0.000000	0.000000	-0.248417
H	0.000000	2.073499	2.455204
H	0.000000	-2.073499	2.455204
H	0.000000	2.134429	-0.091041
H	0.000000	-2.134429	-0.091041
C	0.000000	0.000000	-1.793695
O	0.000000	-1.156299	-2.324603
O	0.000000	1.156299	-2.324603
Ag	0.000000	0.000000	4.808870
Ag	0.000000	0.000000	7.507829

[(Ag₇)⁻¹-Nin]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.205419
C	0.000000	1.166188	1.521244
C	0.000000	-1.166188	1.521244
C	0.000000	1.205785	0.122925
C	0.000000	-1.205785	0.122925
C	0.000000	0.000000	-0.592178
H	0.000000	2.071754	2.114949
H	0.000000	-2.071754	2.114949
H	0.000000	2.135069	-0.432122
H	0.000000	-2.135069	-0.432122
C	0.000000	0.000000	-2.136951
O	0.000000	-1.155351	-2.672235
O	0.000000	1.155351	-2.672235
Ag	0.000000	0.000000	4.515410
Ag	0.000000	0.000000	7.228914
Ag	0.000000	0.000000	10.347570
Ag	0.000000	0.000000	13.102692
Ag	0.000000	0.000000	16.023349
Ag	0.000000	0.000000	18.889046
Ag	0.000000	0.000000	21.667049

[(Ag₃)⁻¹-Nin]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.475638
C	0.000000	1.163170	1.791672
C	0.000000	-1.163170	1.791672
C	0.000000	1.204725	0.390956
C	0.000000	-1.204725	0.390956
C	0.000000	0.000000	-0.326577
H	0.000000	2.066124	2.389946
H	0.000000	-2.066124	2.389946
H	0.000000	2.135854	-0.160836
H	0.000000	-2.135854	-0.160836
C	0.000000	0.000000	-1.870175
O	0.000000	-1.153406	-2.414409
O	0.000000	1.153406	-2.414409
Ag	0.000000	0.000000	4.908336
Ag	0.000000	0.000000	7.706615
Ag	0.000000	0.000000	10.671349

[(Ag₅)⁻¹-Nin]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.355847
C	0.000000	1.165089	1.671837
C	0.000000	-1.165089	1.671837
C	0.000000	1.205364	0.272657
C	0.000000	-1.205364	0.272657
C	0.000000	0.000000	-0.443326
H	0.000000	2.069739	2.267109
H	0.000000	-2.069739	2.267109
H	0.000000	2.135368	-0.281077
H	0.000000	-2.135368	-0.281077
C	0.000000	0.000000	-1.987704
O	0.000000	-1.154606	-2.526298
O	0.000000	1.154606	-2.526298
Ag	0.000000	0.000000	4.705378
Ag	0.000000	0.000000	7.430377
Ag	0.000000	0.000000	10.561119
Ag	0.000000	0.000000	13.397759
Ag	0.000000	0.000000	16.231939

M06-HF/LanL2DZ Optimized geometries of $[(\text{Ag}_n)^q\text{-Oin}]^{q-1}$ systems

$[(\text{Ag}_3)^{+1}\text{-Oin}]^0$

N	0.000000	0.000000	2.558225
C	0.000000	1.161068	1.872675
C	0.000000	-1.161068	1.872675
C	0.000000	1.209517	0.471345
C	0.000000	-1.209517	0.471345
C	0.000000	0.000000	-0.233007
H	0.000000	2.065766	2.465785
H	0.000000	-2.065766	2.465785
H	0.000000	2.147419	-0.068373
H	0.000000	-2.147419	-0.068373
C	0.000000	0.000000	-1.735037
O	0.000000	-1.120041	-2.370529
O	0.000000	1.120041	-2.370529
Ag	0.000000	0.000000	-4.419501
Ag	0.000000	0.000000	-7.432969
Ag	0.000000	0.000000	-10.119674

$[(\text{Ag}_5)^{+1}\text{-Oin}]^0$

N	0.000000	0.000000	2.668759
C	0.000000	1.161016	1.983060
C	0.000000	-1.161016	1.983060
C	0.000000	1.209419	0.581742
C	0.000000	-1.209419	0.581742
C	0.000000	0.000000	-0.122776
H	0.000000	2.065759	2.576114
H	0.000000	-2.065759	2.576114
H	0.000000	2.147173	0.041768
H	0.000000	-2.147173	0.041768
C	0.000000	0.000000	-1.625199
O	0.000000	-1.120198	-2.259850
O	0.000000	1.120198	-2.259850
Ag	0.000000	0.000000	-4.312454
Ag	0.000000	0.000000	-7.302997
Ag	0.000000	0.000000	-10.002929
Ag	0.000000	0.000000	-13.000319
Ag	0.000000	0.000000	-15.687912

$[(\text{Ag}_7)^{+1}\text{-Oin}]^0$

N	0.000000	0.000000	2.818243
C	0.000000	1.160986	2.132454
C	0.000000	-1.160986	2.132454
C	0.000000	1.209372	0.731125
C	0.000000	-1.209372	0.731125
C	0.000000	0.000000	0.026524
H	0.000000	2.065763	2.725482
H	0.000000	-2.065763	2.725482
H	0.000000	2.147048	0.190997
H	0.000000	-2.147048	0.190997
C	0.000000	0.000000	-1.476150
O	0.000000	-1.120288	-2.110300
O	0.000000	1.120288	-2.110300
Ag	0.000000	0.000000	-4.164825
Ag	0.000000	0.000000	-7.143431
Ag	0.000000	0.000000	-9.847649
Ag	0.000000	0.000000	-12.822126
Ag	0.000000	0.000000	-15.524721
Ag	0.000000	0.000000	-18.529240
Ag	0.000000	0.000000	-21.216299

$[(\text{Ag}_2)^0\text{-Oin}]^{-1}$

N	0.000000	0.000000	2.542723
C	0.000000	1.159398	1.851825
C	0.000000	-1.159398	1.851825
C	0.000000	1.206395	0.450465
C	0.000000	-1.206395	0.450465
C	0.000000	0.000000	-0.260239
H	0.000000	2.065853	2.443471
H	0.000000	-2.065853	2.443471
H	0.000000	2.140067	-0.097125
H	0.000000	-2.140067	-0.097125
C	0.000000	0.000000	-1.778548
O	0.000000	-1.132103	-2.374629
C	0.000000	1.132103	-2.374629
Ag	0.000000	0.000000	-4.616850
Ag	0.000000	0.000000	-7.375255

[(Ag₇)⁻¹-Oin]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.918245
C	0.000000	1.159327	2.226812
C	0.000000	-1.159327	2.226812
C	0.000000	1.206319	0.825491
C	0.000000	-1.206319	0.825491
C	0.000000	0.000000	0.114528
H	0.000000	2.066041	2.818157
H	0.000000	-2.066041	2.818157
H	0.000000	2.139621	0.277128
H	0.000000	-2.139621	0.277128
C	0.000000	0.000000	-1.404571
O	0.000000	-1.132280	-1.999637
O	0.000000	1.132280	-1.999637
Ag	0.000000	0.000000	-4.254639
Ag	0.000000	0.000000	-7.033690
Ag	0.000000	0.000000	-10.131716
Ag	0.000000	0.000000	-12.884220
Ag	0.000000	0.000000	-15.883563
Ag	0.000000	0.000000	-18.733451
Ag	0.000000	0.000000	-21.542983

[(Ag₃)⁻¹-Oin]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.650603
C	0.000000	1.158426	1.955867
C	0.000000	-1.158426	1.955867
C	0.000000	1.204596	0.554450
C	0.000000	-1.204596	0.554450
C	0.000000	0.000000	-0.161283
H	0.000000	2.066245	2.546543
H	0.000000	-2.066245	2.546543
H	0.000000	2.135699	0.001914
H	0.000000	-2.135699	0.001914
C	0.000000	0.000000	-1.694277
O	0.000000	-1.143009	-2.259507
O	0.000000	1.143009	-2.259507
Ag	0.000000	0.000000	-4.752612
Ag	0.000000	0.000000	-7.579715
Ag	0.000000	0.000000	-10.701407

[(Ag₅)⁻¹-Oin]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.783689
C	0.000000	1.159020	2.091164
C	0.000000	-1.159020	2.091164
C	0.000000	1.205768	0.689815
C	0.000000	-1.205768	0.689815
C	0.000000	0.000000	-0.022565
H	0.000000	2.066098	2.682268
H	0.000000	-2.066098	2.682268
H	0.000000	2.138302	0.139979
H	0.000000	-2.138302	0.139979
C	0.000000	0.000000	-1.545401
O	0.000000	-1.134733	-2.132695
O	0.000000	1.134733	-2.132695
Ag	0.000000	0.000000	-4.425911
Ag	0.000000	0.000000	-7.202986
Ag	0.000000	0.000000	-10.513868
Ag	0.000000	0.000000	-13.340781
Ag	0.000000	0.000000	-16.213395

wB97XD/LanL2DZ Optimized geometries of $[(\text{Ag}_n)^q\text{-Nin}]^{q-1}$ systems

$[(\text{Ag}_3)^{+1}\text{-Nin}]^0$

N	0.000000	0.000000	2.556081
C	0.000000	1.176237	1.862197
C	0.000000	-1.176237	1.862197
C	0.000000	1.207335	0.471425
C	0.000000	-1.207335	0.471425
C	0.000000	0.000000	-0.248847
H	0.000000	2.089289	2.446289
H	0.000000	-2.089289	2.446289
H	0.000000	2.134575	-0.090264
H	0.000000	-2.134575	-0.090264
C	0.000000	0.000000	-1.799363
O	0.000000	-1.163742	-2.320640
O	0.000000	1.163742	-2.320640
Ag	0.000000	0.000000	4.701045
Ag	0.000000	0.000000	7.490467
Ag	0.000000	0.000000	10.122445

$[(\text{Ag}_5)^{+1}\text{-Nin}]^0$

N	0.000000	0.000000	2.502076
C	0.000000	1.175392	1.807704
C	0.000000	-1.175392	1.807704
C	0.000000	1.206995	0.416609
C	0.000000	-1.206995	0.416609
C	0.000000	0.000000	-0.303932
H	0.000000	2.088213	2.392183
H	0.000000	-2.088213	2.392183
H	0.000000	2.134510	-0.144520
H	0.000000	-2.134510	-0.144520
C	0.000000	0.000000	-1.854219
O	0.000000	-1.163428	-2.376743
O	0.000000	1.163428	-2.376743
Ag	0.000000	0.000000	4.652400
Ag	0.000000	0.000000	7.419536
Ag	0.000000	0.000000	10.072178
Ag	0.000000	0.000000	12.877128
Ag	0.000000	0.000000	15.504210

$[(\text{Ag}_7)^{+1}\text{-Nin}]^0$

N	0.000000	0.000000	2.415918
C	0.000000	1.174974	1.721332
C	0.000000	-1.174974	1.721332
C	0.000000	1.206825	0.330042
C	0.000000	-1.206825	0.330042
C	0.000000	0.000000	-0.390648
H	0.000000	2.087690	2.305995
H	0.000000	-2.087690	2.305995
H	0.000000	2.134496	-0.230785
H	0.000000	-2.134496	-0.230785
C	0.000000	0.000000	-1.940839
O	0.000000	-1.163256	-2.464075
O	0.000000	1.163256	-2.464075
Ag	0.000000	0.000000	4.569267
Ag	0.000000	0.000000	7.325907
Ag	0.000000	0.000000	9.985325
Ag	0.000000	0.000000	12.769761
Ag	0.000000	0.000000	15.417791
Ag	0.000000	0.000000	18.229260
Ag	0.000000	0.000000	20.853084

$[(\text{Ag}_2)^0\text{-Nin}]^{-1}$

N	0.000000	0.000000	2.569717
C	0.000000	1.167180	1.871764
C	0.000000	-1.167180	1.871764
C	0.000000	1.203843	0.476281
C	0.000000	-1.203843	0.476281
C	0.000000	0.000000	-0.247790
H	0.000000	2.077216	2.461294
H	0.000000	-2.077216	2.461294
H	0.000000	2.134827	-0.078535
H	0.000000	-2.134827	-0.078535
C	0.000000	0.000000	-1.795805
O	0.000000	-1.159843	-2.333720
O	0.000000	1.159843	-2.333720
Ag	0.000000	0.000000	4.806383
Ag	0.000000	0.000000	7.433168

[(Ag₇)⁻¹-Nin]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.365190
C	0.000000	1.166043	1.667181
C	0.000000	-1.166043	1.667181
C	0.000000	1.203397	0.270689
C	0.000000	-1.203397	0.270689
C	0.000000	0.000000	-0.454268
H	0.000000	2.075583	2.257795
H	0.000000	-2.075583	2.257795
H	0.000000	2.135703	-0.282002
H	0.000000	-2.135703	-0.282002
C	0.000000	0.000000	-2.001941
O	0.000000	-1.159063	-2.543742
O	0.000000	1.159063	-2.543742
Ag	0.000000	0.000000	4.636469
Ag	0.000000	0.000000	7.284345
Ag	0.000000	0.000000	10.154355
Ag	0.000000	0.000000	12.823538
Ag	0.000000	0.000000	15.612318
Ag	0.000000	0.000000	18.358544
Ag	0.000000	0.000000	21.041449

[(Ag₃)⁻¹-Nin]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.512697
C	0.000000	1.161644	1.813761
C	0.000000	-1.161644	1.813761
C	0.000000	1.202383	0.414217
C	0.000000	-1.202383	0.414217
C	0.000000	0.000000	-0.313048
H	0.000000	2.069139	2.409069
H	0.000000	-2.069139	2.409069
H	0.000000	2.136950	-0.135016
H	0.000000	-2.136950	-0.135016
C	0.000000	0.000000	-1.859857
O	0.000000	-1.157218	-2.410163
O	0.000000	1.157218	-2.410163
Ag	0.000000	0.000000	4.943546
Ag	0.000000	0.000000	7.629461
Ag	0.000000	0.000000	10.463306

[(Ag₅)⁻¹-Nin]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.451288
C	0.000000	1.164433	1.753048
C	0.000000	-1.164433	1.753048
C	0.000000	1.202970	0.355423
C	0.000000	-1.202970	0.355423
C	0.000000	0.000000	-0.370387
H	0.000000	2.073185	2.345330
H	0.000000	-2.073185	2.345330
H	0.000000	2.136178	-0.195822
H	0.000000	-2.136178	-0.195822
C	0.000000	0.000000	-1.917774
O	0.000000	-1.158344	-2.462811
O	0.000000	1.158344	-2.462811
Ag	0.000000	0.000000	4.771899
Ag	0.000000	0.000000	7.424492
Ag	0.000000	0.000000	10.312426
Ag	0.000000	0.000000	13.034650
Ag	0.000000	0.000000	15.762914

wB97X-D/LanL2DZ Optimized geometries of $[(\text{Ag}_n)^q\text{-Oin}]^{q-1}$ systems

$[(\text{Ag}_3)^{+1}\text{-Oin}]^0$

N	0.000000	0.000000	2.548556
C	0.000000	1.158198	1.848755
C	0.000000	-1.158198	1.848755
C	0.000000	1.207871	0.447754
C	0.000000	-1.207871	0.447754
C	0.000000	0.000000	-0.266040
H	0.000000	2.068577	2.438073
H	0.000000	-2.068577	2.438073
H	0.000000	2.150401	-0.085557
H	0.000000	-2.150401	-0.085557
C	0.000000	0.000000	-1.764914
O	0.000000	-1.130888	-2.394871
O	0.000000	1.130888	-2.394871
Ag	0.000000	0.000000	-4.458529
Ag	0.000000	0.000000	-7.296833
Ag	0.000000	0.000000	-9.910703

$[(\text{Ag}_5)^{+1}\text{-Oin}]^0$

N	0.000000	0.000000	2.616802
C	0.000000	1.158144	1.916836
C	0.000000	-1.158144	1.916836
C	0.000000	1.207763	0.515833
C	0.000000	-1.207763	0.515833
C	0.000000	0.000000	-0.198135
H	0.000000	2.068596	2.506100
H	0.000000	-2.068596	2.506100
H	0.000000	2.150164	-0.017741
H	0.000000	-2.150164	-0.017741
C	0.000000	0.000000	-1.697473
O	0.000000	-1.130950	-2.326705
O	0.000000	1.130950	-2.326705
Ag	0.000000	0.000000	-4.394472
Ag	0.000000	0.000000	-7.222084
Ag	0.000000	0.000000	-9.854335
Ag	0.000000	0.000000	-12.680776
Ag	0.000000	0.000000	-15.298328

$[(\text{Ag}_7)^{+1}\text{-Oin}]^0$

N	0.000000	0.000000	2.710677
C	0.000000	1.158120	2.010622
C	0.000000	-1.158120	2.010622
C	0.000000	1.207709	0.609622
C	0.000000	-1.207709	0.609622
C	0.000000	0.000000	-0.104438
H	0.000000	2.068605	2.599860
H	0.000000	-2.068605	2.599860
H	0.000000	2.150049	0.075929
H	0.000000	-2.150049	0.075929
C	0.000000	0.000000	-1.603983
O	0.000000	-1.130978	-2.232893
O	0.000000	1.130978	-2.232893
Ag	0.000000	0.000000	-4.302556
Ag	0.000000	0.000000	-7.125672
Ag	0.000000	0.000000	-9.761670
Ag	0.000000	0.000000	-12.575136
Ag	0.000000	0.000000	-15.211489
Ag	0.000000	0.000000	-18.037080
Ag	0.000000	0.000000	-20.655087

$[(\text{Ag}_2)^0\text{-Oin}]^{-1}$

N	0.000000	0.000000	2.551713
C	0.000000	1.156647	1.846180
C	0.000000	-1.156647	1.846180
C	0.000000	1.204487	0.445239
C	0.000000	-1.204487	0.445239
C	0.000000	0.000000	-0.275160
H	0.000000	2.069248	2.434161
H	0.000000	-2.069248	2.434161
H	0.000000	2.142820	-0.096484
H	0.000000	-2.142820	-0.096484
C	0.000000	0.000000	-1.791001
O	0.000000	-1.136976	-2.392661
O	0.000000	1.136976	-2.392661
Ag	0.000000	0.000000	-4.615775
Ag	0.000000	0.000000	-7.282805

[(Ag₇)⁻¹-Oin⁻]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.783620
C	0.000000	1.156548	2.077446
C	0.000000	-1.156548	2.077446
C	0.000000	1.204340	0.676551
C	0.000000	-1.204340	0.676551
C	0.000000	0.000000	-0.044223
H	0.000000	2.069453	2.665147
H	0.000000	-2.069453	2.665147
H	0.000000	2.142250	0.133975
H	0.000000	-2.142250	0.133975
C	0.000000	0.000000	-1.561187
O	0.000000	-1.137563	-2.160768
O	0.000000	1.137563	-2.160768
Ag	0.000000	0.000000	-4.394869
Ag	0.000000	0.000000	-7.079665
Ag	0.000000	0.000000	-9.940128
Ag	0.000000	0.000000	-12.609490
Ag	0.000000	0.000000	-15.434377
Ag	0.000000	0.000000	-18.169160
Ag	0.000000	0.000000	-20.875380

[(Ag₃)⁻¹-Oin⁻]⁻²

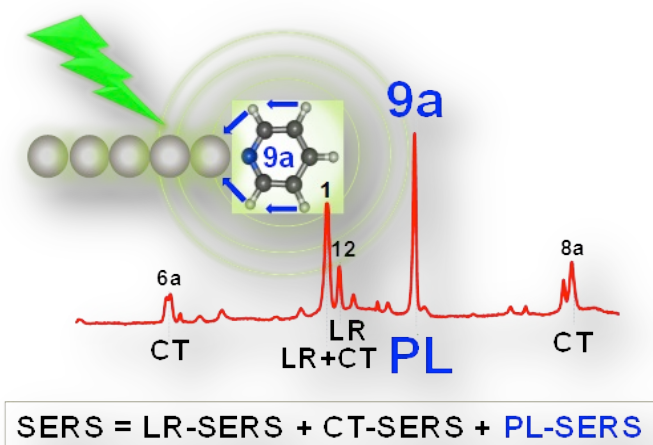
N	0.000000	0.000000	2.641578
C	0.000000	1.155999	1.932182
C	0.000000	-1.155999	1.932182
C	0.000000	1.202686	0.531254
C	0.000000	-1.202686	0.531254
C	0.000000	0.000000	-0.194034
H	0.000000	2.070169	2.519524
H	0.000000	-2.070169	2.519524
H	0.000000	2.137505	-0.017739
H	0.000000	-2.137505	-0.017739
C	0.000000	0.000000	-1.727658
O	0.000000	-1.148275	-2.296929
O	0.000000	1.148275	-2.296929
Ag	0.000000	0.000000	-4.789893
Ag	0.000000	0.000000	-7.493424
Ag	0.000000	0.000000	-10.413307

[(Ag₅)⁻¹-Oin⁻]⁻²

N	0.000000	0.000000	2.711355
C	0.000000	1.156281	2.003883
C	0.000000	-1.156281	2.003883
C	0.000000	1.203663	0.602974
C	0.000000	-1.203663	0.602974
C	0.000000	0.000000	-0.119508
H	0.000000	2.069688	2.591401
H	0.000000	-2.069688	2.591401
H	0.000000	2.140386	0.057963
H	0.000000	-2.140386	0.057963
C	0.000000	0.000000	-1.642341
O	0.000000	-1.141501	-2.230670
O	0.000000	1.141501	-2.230670
Ag	0.000000	0.000000	-4.550530
Ag	0.000000	0.000000	-7.231417
Ag	0.000000	0.000000	-10.190112
Ag	0.000000	0.000000	-12.903633
Ag	0.000000	0.000000	-15.665073

IV.4. The electronic structure of metal-molecule hybrids in charged interfaces: Surface-enhanced Raman selection rules derived from plasmon-like resonances.

Adaptado de: J. Román-Pérez, I. López-Tocón, J. L. Castro, J. F. Arenas, J. Soto, J. C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 2326-2329.



Los cálculos DFT indican la existencia de excitaciones electrónicas en pequeños clústeres metálicos similares a los plasmones localizados en la superficie de las nanoestructuras que originan el SERS. Estas resonancias son capaces de modificar selectivamente la intensidad relativa de las bandas características del espectro SERS de moléculas adsorbidas en metales y proporcionan un nuevo tipo de reglas de selección del SERS que permiten explicar la gran intensificación del modo 9a de piridina en el espectro registrado a potenciales de electrodo negativos.

Localized surface plasmons (LSP) are recognized as the main and universal contribution to the enormous enhancement of the Raman signal of molecules adsorbed on, or close to, large curvature sites of coinage metal surfaces.¹ The metal is the main responsible for this physical mechanism and in principle, a uniform enhancement of the Raman spectrum should be expected without modifying the relative intensities of the bands. This could be the case of the SERS of Py recorded on silver at 0 or -0.25 V (514.5 nm excitation) where vibrational modes 1 and 12 dominate the SERS as occurs in the Raman spectrum of its aqueous solution (Fig. 1a).² These SERS whose relative intensities are not significantly modified with respect to the Raman spectrum will be named as "long range" (LR-SERS).

Both the Raman and the SERS of a molecule show very often quite different relative intensities. This is the case of the SERS of Py recorded in the range -0.5 to -1.40 V (Fig. 1a).² Therefore, the analysis of a particular SERS requires operative selection rules for recognizing the presence of the particular enhancement mechanism from which they have been derived. This is a key issue in SERS given that it determines which kind of information can be obtained from the analysis of the spectrum.

The especial surface sites where the spectra undergo huge SERS enhancement are usually named "hot spots"³ and they correspond to a rather unspecified nanometer-size metal cluster or surface roughness where surface plasmons are localized and the electromagnetic field is very efficiently strengthened. In addition, the unknown excess of charge of the metal atoms on these special locations and the presence of water or the electrolyte gives a view of the intrinsic complexity of SERS. This might explain the persistent controversy about the mechanisms acting in a particular experiment and the difficulty to develop a set of operative selection rules for quantifying, or at least recognizing, the presence of any of them.

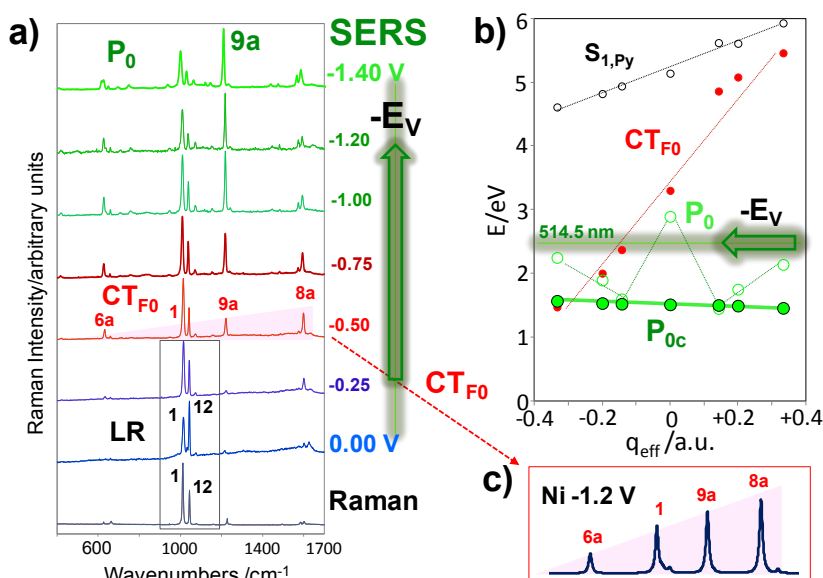


Figure 1. a) Raman of an 1 M aqueous solution and SERS spectra of pyridine (0.1 M) adsorbed on silver at different electrode potentials measured vs. Ag/AgCl/KCl(sat.) (514.5 nm exciting line). b) TD-Mo6-HF/LanL2DZ vertical energies (E) of the plasmon-like states (size-corrected (P_{0c}) and uncorrected (P₀)), the first forward charge transfer state (CT_{F0}) and the first excited singlet of pyridine (S_{1,Py}) of linear [Ag_n-Py]^q complexes versus the effective charge q_{eff}=q/n. c) Redrawn of the SERS reported by Tian et al. of pyridine adsorbed on nickel at -1.2 V (632.8 nm exciting line, ref. 9).

The effect of the electrode potential (E_V) is to modify the macroscopic excess of charge of the surface i.e., to modify in a continuous way the effective charge of the silver atom to which pyridine is directly bonded. This fractionary atomic charge is modeled in our calculations through the combined variable q_{eff} . Each q_{eff} value defines a new Ag-Py chemical system and changes smoothly its electronic structure as discussed in previous works.^{6,7} Fig. 1b shows the energy (E) vs. effective charge ($q_{\text{eff}}=n/q$) diagrams of the time-dependent Mo6-HF/lanL2DZ⁵ energies of selected singlet electronic states of silver-pyridine [Ag_n-Py]^q stick-like complexes (Scheme S1 ESI) with different sizes ($n=2,3,5$ and 7) and charges ($q=0,\pm 1$ a.u.) discussed in the previous communication of this issue.⁶ Only the first dipole allowed metal-to-molecule forward charge transfer state (CT_{F0}; ¹B₁), the first excited singlet of pyridine (S_{1,Py}; ¹B₁) and the size-corrected (P_{0c}; ¹A₁) and uncorrected (P₀; ¹A₁) energies of the plasmon-like states of the metal discussed in ref. 6 are drawn. Fig. 1b shows how the averaged atomic charge q_{eff} tunes smoothly the energies of these electronic states and accounts for the effect of the electrode potential on the fulfillment

of the electronic resonance condition under 514.4 nm laser excitation. Calculation and methodological details are given in refs. 4-8 and are summarized also in ESI.

Our aim is to correlate the enhancement of specific SERS bands with resonant processes involving the ground and excited states of $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$, but theoretical prediction of the relative Raman intensities remains a challenge given that is quite sensitive to the level of theory and the molecular model assumed for the Ag-Py complex. Reliable results can be obtained when the Raman spectrum is dominated by Franck-Condon (FC) factors in resonance (resonance Raman, RR) with a single excited state as is the case for $\text{S}_0\text{-CT}_\text{F}$ transitions in silver/benzene-like systems characterized by the enhancement of vibration 8a.^{7,8} Resonance SERS intensities in Fig. 2a have been estimated from the forces acting in the molecule at the FC point of the excited state as detailed in ESI.

The characteristic triangle-shaped enhancement of the totally symmetric Wilson's modes 6a, 1, 9a, and especially 8a, recorded in SERS at ca. 605, 990, 1215 and 1580 cm^{-1} , respectively, in the range -0.25/-0.75 V (Fig. 1a) and in that reported by Tian et al.⁹ on nickel (Fig. 1c), correlates very well with the calculated intensities from FC factors related to changes in the electronic structures of the ground (S_0) and the forward charge transfer (CT_{Fo}) states (Fig. 2a, bottom).⁸ All the $\text{S}_0\text{-CT}_{\text{Fo}}$ transitions of the seven $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes predict results similar to those of the neutral $[\text{Ag}_2\text{-Py}]^0$ hybrid,⁸ what allows for confirming the presence of a resonant photoinduced CT_F process (CT-SERS) in the spectrum at -0.5 V and competing with the strong LR enhancement mechanism which dominates at positive electrode potentials.

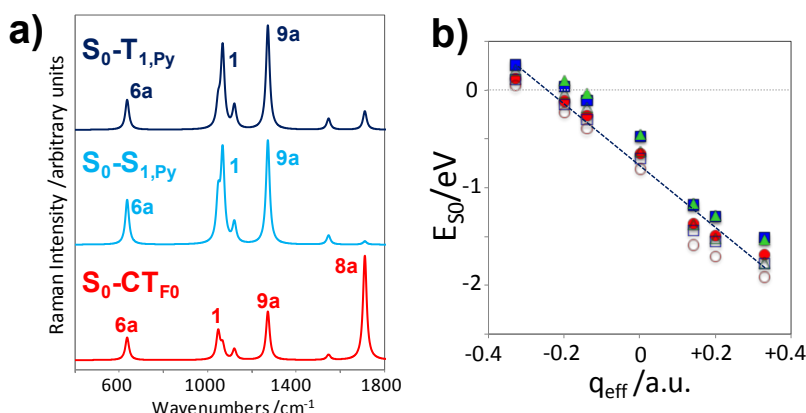


Figure 2. a) Calculated resonance Raman spectra from TD-Mo6-HF/LanL2DZ Franck-Condon forces for S_0-CT_{F0} , $S_0-S_{1,Py}$ and $S_0-T_{1,Py}$ transitions of the $[Ag_2-Py]^0$ complex. b) Mo6-HF (squares), wB97X-D (circles) and B3LYP (triangles) metal-molecule bond energy in the ground electronic state (E_{S0}) of $[Ag_n-Py]^q$ complexes versus q_{eff} calculated with LanL2DZ (empty) and LanL2DZ(Ag)/6-31g*(Py) (full) basis sets. See ESI for calculation details.

But the most striking feature of the SERS in Fig. 1a is the progressive enhancement of the totally symmetric in-plane CH bending mode 9a when the potential is going more negative. Its intensity duplicates that of the strong 1 fundamental at -1.4 V. This behaviour of mode 9a has been already observed but, to our knowledge, no comprehensive explanation has yet been proposed.^{4,10} Vibration 9a is the strongest one in the theoretical RR spectrum calculated for the dipole allowed $S_0-S_{1,Py}$ transition of the $[Ag_2-Py]^0$ complex (Fig. 2a). We have also checked a more *exotic* electronic resonance with the triplet excited state of Py given that silver atom/cluster could play the role of an external heavy atom, a well known effect which increases the probability of radiative singlet-triplet transitions. Even the ground state of the metal-adsorbate (M-A) system could be a triplet. Although the triplet lies at lower energies than its singlet counterpart, both excitations ($S_0-S_{1,Py}$ or $T_{1,Py}$) should be discarded to explain the enhancement of mode 9a given that their energies are expected to be in the UV (ca. 4-5 eV) and show little dependence on q_{eff} (Fig. S1). Furthermore, we have also checked the effect of the chemical adsorption on the non-resonant Raman intensities in the S_0 ground state of the complex.

None of the Mo6-HF, wB97X-D or B3LYP⁵ calculated Raman spectra of any of the $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes in the ground state is able to account for the selective enhancement of mode 9a.

As we shall shown, there exists a clear correlation between the enhancement of mode 9a at negative potentials and the electronic excitations up to the P_0 plasmon-like states. RR relative intensities are here calculated from the forces acting in the molecule at the FC point which are ca. 10-20 times smaller in $\text{S}_0\text{-P}_0$ than in $\text{S}_0\text{-CT}$ transitions, what could imply a larger uncertainty in the prediction of the relative SERS intensities.

Figs. 3a and S2 (ESI) show the RR intensities calculated for the $\text{S}_0\text{-P}_0$ transitions of the seven complexes by using different functionals with the LanL2DZ and the extended LanL2DZ(Ag)/6-31G*(Py)⁵ basis sets, respectively. The effective charge modifies more or less slightly the relative intensities of the calculated spectra of pyridine as expected for excited P_0 states of the metal cluster. In almost all cases vibrations 6a, 1, 12 and 9a show strong and similar intensities, irrespective of the level of calculation. This behaviour is found for all the P_0 series of results except when q_{eff} is close to -0.33 a.u. Then, mode 9a dominates the calculated SERS. This very especial state at $q_{\text{eff}}=-0.33$ will be differentiated by naming it hereafter as P_0^* or P_{0c}^* . The cause of the different behaviour of $\text{S}_0\text{-P}_0^*$ intensities is that this complex is the limit of the negatively charged Ag-Py systems.

We have shown that $q_{\text{eff}}=-0.33$ corresponds to the macroscopic surface excess of charge reached at the negative limit of the electrode potentials usually applied in SERS electrochemical experiments.⁴ On the other hand, this complex is almost dissociative. Fig. 2b summarizes the calculated bond energies (E_{So}) of the $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes in the S_0 ground electronic state with the three functionals and both basis sets. It can be seen that the Mo6HF/LanL2DZ energies stabilize ca. -45 Kcal/mol (-2 eV) when going from $q_{\text{eff}}=-0.33$ to +0.33 a.u. However, all the calculations give a slightly positive bond energy for $[\text{Ag}_3\text{-Py}]^{-1}$, so indicating that this complex is very weakly bonded and almost dissociated, as it happens in the geometry optimization of the more charged $[\text{Ag-Py}]^{-1}$ system ($q_{\text{eff}}=-1$) where each moiety is gradually getting apart from each other. B3LYP/LanL2DZ gives the most unstable species with positive bond energy of +4.8 Kcal/mol. When the basis set size for Py is extended up to 6-31G*, the orbitals are more widespread and B3LYP predicts that $[\text{Ag}_3\text{-Py}]^{-1}$ also dissociates. The results obtained using the small LanL2DZ basis set are similar although a lesser repulsion can be observed (Fig. S2, ESI).

All of this indicates that when $q_{\text{eff}} = -0.33$, the complex is in a very particular state where the high chemical affinity of the nitrogen of Py towards the silver atom is in the limit to compensating the Coulombic repulsion between the negative charge of the silver cluster and the dipole of Py. This is a very favourable case to record hugely enhanced SERS. It is assumed very often that strong SERS signals require a direct, physical or chemical bonding, interaction between metal and adsorbate. However this is not always true. For instance, we have shown that it is possible to detect water insoluble polyaromatic hydrocarbons (PAH's) even down to 10^{-8} M when the SERS is recorded in a modified metallic surface by building hydrophobic cages of lucigenine where PAH's can be adequately accommodated.¹¹ This non-touching $M \cdots A$ scenario favours the drastic reduction of the very effective non-radiative (NR) channels acting when M and A are directly bonded, what is the cause of the damping of the fluorescence in SERS. This is also a key factor related to the effectiveness of the ultrathin silica or alumina shell isolated gold nanoparticles called SHINERS in the efficiency of enhancing SERS.¹²

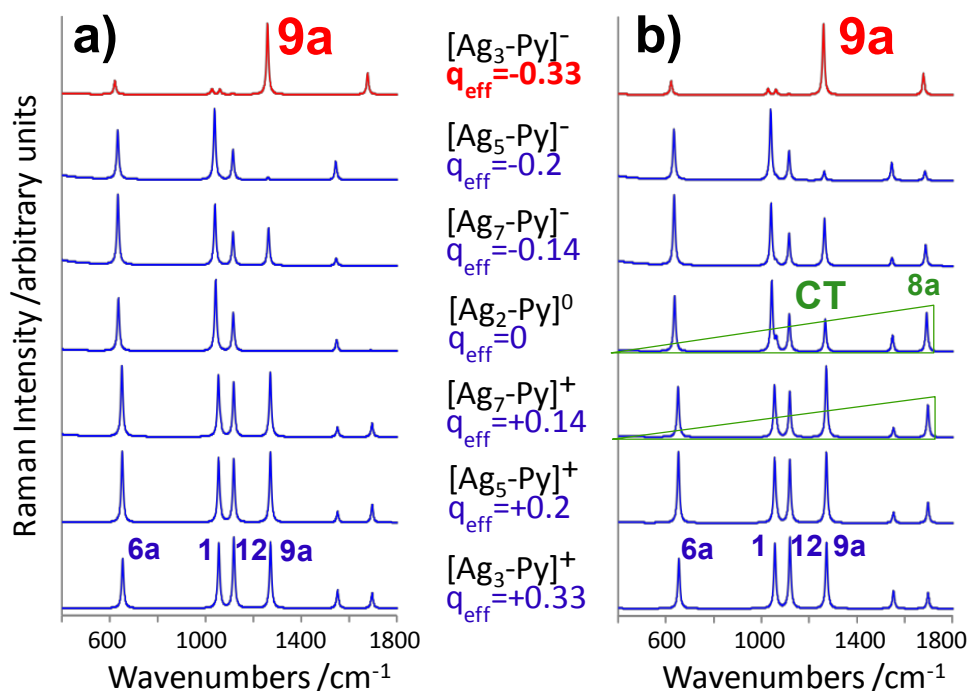


Figure 3. a) Effect of the effective charge q_{eff} on the single-state Raman intensities in resonance with the S_0 - P_0 transition of $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes. b) Effect of the effective charge q_{eff} on the multi-states Raman intensities estimated from the weighted contributions of the first fifty electronic transitions of $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes under 514.5 nm excitation. The intensities have been obtained from TD-wB97X-D/LanL2DZ(Ag)/6-31G*(Py) calculations as explained in ESI.

On this basis, it is possible to explain why the plasmon-like excitations dominates only the SERS at negative electrode potentials but not at neutral or positive surface charges i.e., why vibration 6a, for instance, does not reach so strong intensity at positive potentials as mode 9a does at negative ones. In bonded M-A hybrids at either positive or neutral charges the chemical link between the metal and the pyridine is very efficient and the NR processes are very effective giving a much weaker contribution to SERS than the LR-SERS mechanism, which is characterized by the strong intensity of modes 1 and 12 in the range 0.0/-0.5 V. We postulate that LR-SERS recorded at positive potentials are originated by Py close to the metal but without direct contact with him. The resonant contributions from bonded Py should be damped given that the metal and the adsorbate are strongly bonded (Fig. 2b).

Of additional interest is the joint comparison of the enhancements originating from the different RR processes here discussed, namely the S_o-CT_o , S_o-P_o , $S_o-S_{i,Py}$ or any other excitation of the M-A hybrid at a particular excitation energy $h\nu$. Figs. 3b and S3 show a series of spectra modeling, for the first time, the effect of the electrode potential in the calculated SERS relative intensities at fixed laser excitation (514.5 nm green line Fig. 1b). While Figs. 3a and S2 show the SERS calculated in resonance with a single excited state (single-state), Figs. 3b and S3 summarize the SERS of $[Ag_n-Py]^q$ hybrids obtained by adding the weighted contributions of the respective first fifty electronic excited states (multi-states) under 514.5 nm excitation. The contribution of each transition S_o-S_i to the overall intensity depends on the respective transition moment integral and on the difference between the energies of the particular $S_o-S_{i=1-50}$ electronic transition and the laser excitation as detailed in ESI.¹³

Multi-states intensities predict correctly that vibration 8a (CT-SERS) should become stronger at neutral or slightly negative q_{eff} (Figs. 3b and S3 labeled as CT), in agreement with the SERS recorded at -0.5 and -0.75 V (Fig. 1a). Besides this CT-SERS contribution, it is immediately appreciated that the calculated SERS under either single S_o-P_o or multi-state S_o-S_i approximations are quite similar. Calculated RR intensities under 514.5 nm excitation predict that plasmon-like excitations (PL-SERS) will dominate the overall spectra: P_o^* at very negative q_{eff} and P_o at the remaining negative, neutral or positive q_{eff} values. Given that the experimental SERS intensities do not agree with the theoretical calculations at neutral or positive q_{eff} we again postulate that this is due to the very effective non-radiative processes acting when Py is bonded to silver. In this case, the SERS is dominated by the LR-SERS mechanism whose relative contribution diminishes at negative potentials due to the repulsion between the negative surface

charge and the dipole of Py what reduces the amount of molecules in the interface. The LR-SERS spectrum becomes comparatively weaker, while the resonant mechanisms like $S_0\text{-CT}_F$ or $S_0\text{-P}_o^*$ are relatively intensified. LR-SERS seems to be very dependent on the nature and morphology of the metal and the experimental conditions. This could explain why vibrations 1 and 12 of Py appear very weakly enhanced in the SERS of Py recorded by Tian et al. on nickel (Fig. 1c).⁹ On the contrary, our electrode surfaces seem to be very effective on enhancing LR contribution. The cause of the different effectiveness shown by the surfaces in enhancing LR contribution is unknown.

Summarizing, the SERS of pyridine on silver has been discussed on the basis of two different mechanisms whose relative contributions are very dependent on the electrode potential. The non-resonant long-range mechanism (LR-SERS) dominates at positive surface charges where pyridine is strongly bonded to silver. In this case, non-radiative channels are very effective and compete favourably with any resonant Raman scattering. The other mechanism is a resonant Raman process involving electronic resonances which give rise to strict SERS selection rules. A photoinduced metal-to-molecule charge-transfer process (CT-SERS) is responsible for the selective enhancement of mode 8a at neutral surface charges. At negative electrode potentials, SERS records are dominated by the enhancement of mode 9a due to a resonant Raman process involving plasmon-like excitation inside the silver cluster (PL-SERS). The effectiveness of non-radiative channels is therefore modulated by the electrode potential and determines the overall SERS enhancement.

NR processes play a key role in SERS given that they reduce the efficiency of resonant mechanisms but unfortunately, it is not yet possible to quantify it. NR channels are less operative as the surface charge is made more negative because the electronic repulsion between the charged metal and the dipole of the adsorbate decouples both moieties. In that situation, the resonant Raman scattering becomes stronger and the selection rules derived from each $S_0\text{-CT}_{F_0}$ and $S_0\text{-P}_{oc}^*$ transitions dominate the relative enhancements. As a conclusion, it should be very difficult to quantify SERS enhancement factors from a single spectrum given that different bands can be related to different mechanisms and even a single band can contain different kinds of contributions.

All the theoretical calculations carried out predict the selective enhancement of mode 9a at negative charges, irrespective of the functional, the basis set, the single or multi-state approximations with the uncorrected or size-corrected energies of plasmon-like states, P_o and P_{oc} respectively (Figs. S2-S4). Even similar results are obtained if the

plasmon-like states are not taken into account in multi-state calculations (Fig. S5). This means that the enhancement of mode 9a is due to the overall electronic structure of the $[\text{Ag}_3\text{-Py}]^{-1}$ hybrid and is not exclusively caused by the particular P_o^* state.

One of the most interesting features of SERS is its ability to perform single-molecule experiments (SM-SERS). Until quite recently, it has been assumed that the enormous enhancement needed to record SM-SERS was exclusively due to the excitation of surface plasmons localized in hot spots. The calculated electromagnetic field in the gap between two metal clusters was sufficient to account for the needed enhancement, i.e., no additional resonant processes (chemical mechanisms) were required. However, it has been recently reported that quantum effects in such small metallic gaps could reduce significantly the plasmonic enhancement,¹⁴ what would make necessary to resort to chemical contributions like the here discussed ones in order to account for these experiments. Some of the reported SM-SERS correspond to non-absorbing molecules under VIS excitation like adenine. Therefore, it is possible that electronic resonances involving charge transfer excited states of the metal-molecule hybrid or plasmon-like states of the metal could be involved in these experiments. These resonances are very poorly known but standard electronic structure calculations could be very useful in order to characterize them.

If the close relationship between the SERS spectra and the electronic structure of M-A hybrids is confirmed in future works the SERS will become a very powerful tool to get insight into the electronic structure of interfaces at a molecular level. This would allow for improving the control of adsorption or electrochemistry processes as well as the design of heterogeneous catalysts or circuits based on molecular electronics.

It is to be stressed that some of these conclusions are only valid for the silver-pyridine system given that any chemical interaction is very dependent on the nature of the M-A system and the experimental conditions.

Acknowledgement

We are grateful to the Spanish MINECO (CTQ2012-31846) and Junta de Andalucía (FQM-5156/6778) for financial support and to SCAI and R.Larrosa (UMA) for computational facilities.

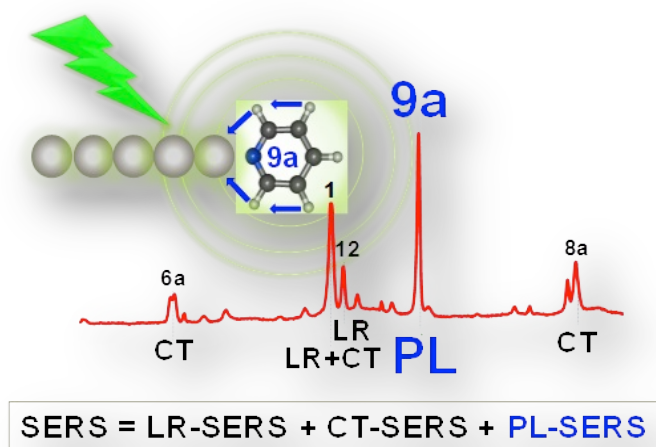
References and Notes

- (1) R. Aroca, Surface-enhanced vibrational spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2006.
- (2) J. F. Arenas, I. Lopez-Tocon, J. C. Otero and J. I. Marcos, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 9254.
- (3) a) V. M. Shalaev, A. K. Sarychev, A. K. *Phys. Rev. B* 1998, **57**, 13265. b) E. Ringe, B. Sharma, A.-I Henry, L. D. Marks, R. P. Van Duyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 4110.
- (4) J. Roman-Perez, C. Ruano, S. P. Centeno, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto, J. C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 2718.
- (5) Calculation details are summarized in ESI.
- (6) J. Roman-Perez, S. P. Centeno, J. F. Arenas, I. López-Tocón, J. Soto, J. C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, PREVIOUS COMMUNICATION of this issue.
- (7) F. Avila, D. J. Fernández, J. F. Arenas, J. C. Otero and J. Soto, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4210 and references therein.
- (8) F. Avila, C. Ruano, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4213 and references therein.
- (9) Q. J. Huang, X. F. Lin, Z. L. Yang, J. W. Hu and Z. Q. Tian, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **563**, 121.
- (10) J. L Payton, S. M. Morton, J. E. Moore, L. Jensen, *Acc. Chem. Res.*, 2014, **47**, 88.
- (11) I. López-Tocón, J. C. Otero, J. F. Arenas, J. V. Garcia-Ramos, S. Sanchez-Cortes, *Anal. Chem.*, 2011, **83**, 2518.
- (12) J. F. Li, Y. F. Huang, Y. Ding, Z. L. Yang, S. B. Li, X. S. Zhou, F. R. Fan, W. Zhang, Z. Y. Zhou, D. Y. Wu, B. Ren, Z. L. Wang, Z. Q. Tian *Nature* 2010, **464**, 392.
- (13) A. A. Jarzecki *J. Phys. Chem. A* 2009, **113**, 2926 and references therein.
- (14) a) R. Esteban, A. G. Borisov, P. Norlander, J. Aizpurua *Nat. Commun.* 2012, **3**, 825. b) D. C. Marinica, A. K. Kazansky, P. Norlander, J. Aizpurua, A. G. Borisov *Nano Lett.* 2012, **12**, 1333.

SUPPORTING INFORMATION

The electronic structure of metal-molecule hybrids in charged interfaces: Surface-enhanced Raman selection rules derived from plasmon-like resonances

J. Román-Pérez, I. López-Tocón, J. L. Castro, J. F. Arenas, J. Soto, J. C. Otero



Calculation Details

RR intensities

Resonance Raman (RR) intensities have been calculated by using the methodology by A. Jarzecki¹ following two different ways:

Single-state approximation:

In this case only a single S_g - S_e resonant excitation involving the ground (S_g) and the selected excited state (S_e) is taking into account. RR intensities are calculated by assuming short-time propagation of the ground state wave function on the single excited state as well as the gradient approximation, i.e., the excited-state displacements with respect to the ground state geometry are proportional to the gradient of the excited state potential energy surface in the Franck-Condon region. The intensities for the k -th mode can be estimated from the equation:

$$I_{k,FC}^{g \rightarrow e} \propto (v_0 - v_k^g)^3 v_0 \left(\frac{v_k^g}{\mu_k} \right) \frac{\partial E_e}{\partial Q_k} \quad (1)$$

where v_0 is the excitation energy, v_k^g is the vibrational wavenumber of the k -th mode in the electronic ground state S_g , μ_k is the corresponding effective mass and $\left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_k} \right)$ is the gradient with respect to the respective normal mode Q_k :

$$\left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_k} \right) = \mathbf{f} \mathbf{M}^{-1/2} \mathbf{L}_k \quad (2)$$

which is obtained^{2,3} from the Cartesian molecular forces $\mathbf{f}$ in the excited state evaluated at the Franck-Condon geometry, $\mathbf{M}$ is the diagonal matrix of atomic masses and $\mathbf{L}_k$ is the eigenvector of the Hessian matrix associated with the k -th normal mode.

Multi-states approximation:

The limitation of the single-state gradient formulation described above is extended to several states by introducing the weighted-gradient approximation,¹ where each computed excited-state gradient is weighted by the appropriate $W_{\Gamma,e}$ factor at the amplitude level as shown in Eq. 3:

$$I_{k,FC}^{g \rightarrow e} \propto (\nu_0 - \nu_k^g)^3 \nu_0 \left(\frac{\nu_k^g}{\mu_k} \right) \sum_e \left| \left(\frac{\partial E_e}{\partial Q_k} \right) W_{\Gamma,e} \right|^2 \quad (3)$$

with:

$$W_{\Gamma,e} = \frac{|\mu_e^g|^2}{N} \left[\frac{\Gamma_e^2}{\Gamma_e^2 + (\nu_0 - (\nu^{e,k} - \nu^{g,i}))^2} \right] \quad (4)$$

where $|\mu_e^g|^2$ is the dipole moment integral, Γ_e the empirically determined energy offset (damping parameter) and $(\nu^{e,k} - \nu^{g,i})$ is the energy of the electronic transition.

The normalization constant N is obtained so a full spectrum of computed weighting factors sum up to unity:

$$N = \left[\sum_e \left\{ |\mu_e^g|^2 \left[\frac{\Gamma_e^2}{\Gamma_e^2 + (\nu_0 - (\nu^{e,k} - \nu^{g,i}))^2} \right] \right\}^2 \right] \quad (5)$$

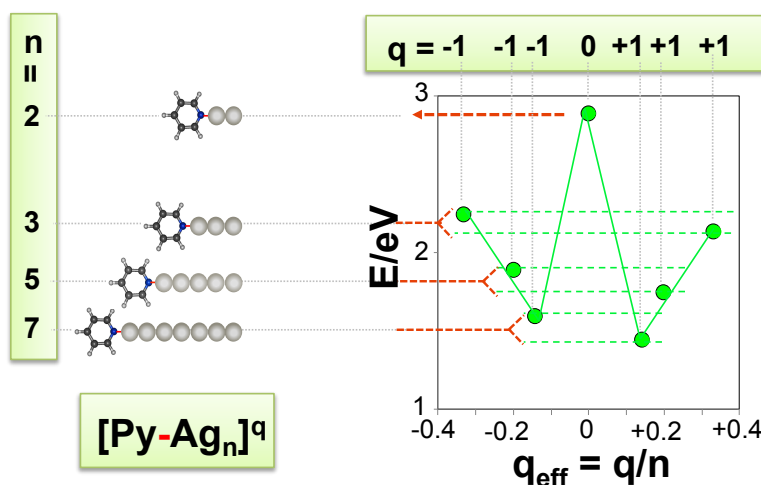
Electronic structure calculations:

(TD)-DFT calculations provide all the required numerical values for estimating the RR intensities: the force field in the ground electronic state and the energies and dipole moment integrals for the resonant electronic transitions.

All the density functional theory (DFT) calculations have been carried out by using the Gaussian 09 suite of programs.⁴ The geometry of the ground state (S_0) of each M-A system has been fully optimized with the only constrain of keeping the linear structure with C_{2v} symmetry (see Scheme S1). Then, the vertical energies of the singlet excited states have been obtained by means of time dependent DFT (TDDFT) calculations. Vertical excitation energies correspond to the difference between the respective energies of the ground S_0 and the excited states calculated without any structural rearrangement, i.e., by keeping unaltered the nuclear positions of the optimized S_0 geometry.

The effect of the electrode potential on the properties of pyridine bonded through its aromatic nitrogen to a charged silver atom of a nanometer size surface has been modelled by means of linear stick-like Ag_n^q clusters with different sizes ($n=2,3,5$

and 7) and charges ($q=0,\pm 1$ a.u.) (Scheme S1), giving the corresponding metal-adsorbate $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes. These closed-shell Ag_n^q clusters allow to account smoothly for the effect of a fractionary charge excess on the properties of the M-A complex.



Scheme S1. TD-M06-HF/LanL2DZ vertical energies (E) of the plasmon-like state P_0 in linear $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes versus the effective charge $q_{\text{eff}}=q/n$.

We have shown that the time-dependent density functional theory (TDDFT) energies of the singlet electronic states of the M-A hybrid with a relevant participation of the adsorbate show a linear dependence on $q_{\text{eff}}=q/n$. q_{eff} is a combined variable that quantifies the atomic charge excess averaged amongst the metallic atoms (a.u./atom of surface) and can be envisaged as a microscopic analogue to the macroscopic surface excess of charge ($q'=C/\text{cm}^2$). Therefore, the role of the cluster size is just to modulate the effective charge of the metal surface atom to which the molecule is bonded like the electrode potential does.

Specifically, these states with important participation of the adsorbate are: the forward and reverse metal-to-molecule charge transfer states (CT), the $S_0\text{-}S_1$ transition of the adsorbate ($S_{1,\text{Py}}$ in the case of pyridine) and the bonding energies of the M-A complex in its ground electronic state S_0 .

Plasmon-like states (PL-SERS: P_o)

The remaining electronic states of M-A correspond to excitations inside the metal cluster. Amongst them, the most characteristic excitation corresponds to a totally symmetric excited state P_o present in any cluster showing low energy (usually is the first excited singlet) and very high oscillator strength (f). Whereas the CT transitions have characteristic f values in the order of 10^{-3} , TDDFT calculations predict that these quite particular excitations should be three orders of magnitude stronger ($f=0.5-2.4$). This is the reason why we have named them as plasmon-like states as an analogy to the surface plasmons localized in nanometer-size metal clusters, which are widely recognized to be the main contribution to the SERS enhancement.

Charge transfer states (CT-SERS: CT_{Fo})

Although in all the ground and excited states some amount of charge is donated from M to A or vice versa, the excited states with net transferred charges are easily recognized by comparing the Mulliken's charges of both moieties in the S_o and the excited S_i states ($\Delta q_t = q_{A,S_i} - q_{A,S_o}$). Moreover, the corresponding single excitations of the CI expansion are checked in order to confirm the assignment. These CT states are characterized by significant Δq_t usually in the range 0.35-0.9 u.a., while the remaining non-CT excitations shows $\Delta q_t > 0.1$ a.u.

Concerning the theoretical description of the CT excited states, it is well established that DFT requires full Hartree-Fock exchange, what means that, for instance, widespread used functionals like the hybrid B3LYP⁵ are not adequate given that systematically underestimate the energies of the CT transitions. This is the reason why we have used the long-range corrected Mo6-HF⁶ and wB97X-D⁷ functionals which have been proposed to specifically solve this problem. Anyway, quantitative theoretical prediction of the energies of CT states remains a challenge. Finally, DFT calculations have been carried out by using the LanL2DZ⁸ standard effective core pseudopotential, very often used as basis set in organometallic calculations, and the mixed LanL2DZ(Ag)/6-31G*⁹(Py) basis sets.

1. A. A. Jarzecki, *J. Phys. Chem. A* 2009, **113**, 2926 and references therein.
2. F. Zerbetto and M. Z. Zgierski, *J. Chem. Phys.* 1994, **101**, 1842.

3. F. Avila, J. Soto, J. F. Arenas, J. A. Rodríguez, D. Peláez and J. C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 105.
4. M. J. Frisch et al., Gaussian 09, revision C.01, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2010.
5. C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev.* 1988, **B37**, 785-789. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys Lett.* 1989, **157**, 200. A. D. Becke, *Phys. Rev.* 1988, **A38**, 3098. A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* 1993, **98**, 5648.
6. Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A* 2006, **110**, 13126.
7. J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2008, **10** 6615.
8. P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* 1985, **82**, 270. *Ibid.* 1985, **82**, 284. *Ibid.* 1985, **82**, 299.
9. G. A. Petersson, A. Bennett, T. G. Tensfeldt, M. A. Al-Laham, W. A. Shirley, and J. Mantzaris, *J. Chem. Phys.* 1988, **89**, 2193. G. A. Petersson and M. A. Al-Laham, *J. Chem. Phys.* 1991, **94**, 6081.

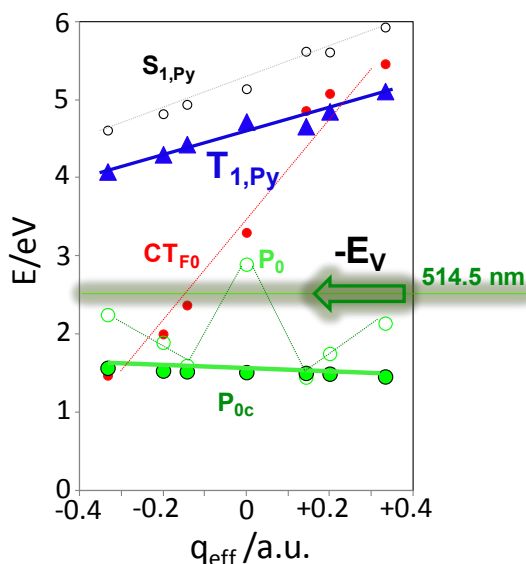


Figure S1. TD-Mo6-HF/LanL2DZ vertical energies (E) of the plasmon-like states (size-corrected (P_{0c}) and uncorrected (P_0)), the first forward charge transfer state (CT_{F0}), the first excited singlet ($S_{1,Py}$) and triplet ($T_{1,Py}$) of pyridine, in $[Ag_n-Py]^q$ complexes versus the charge effective $q_{eff}=q/n$.

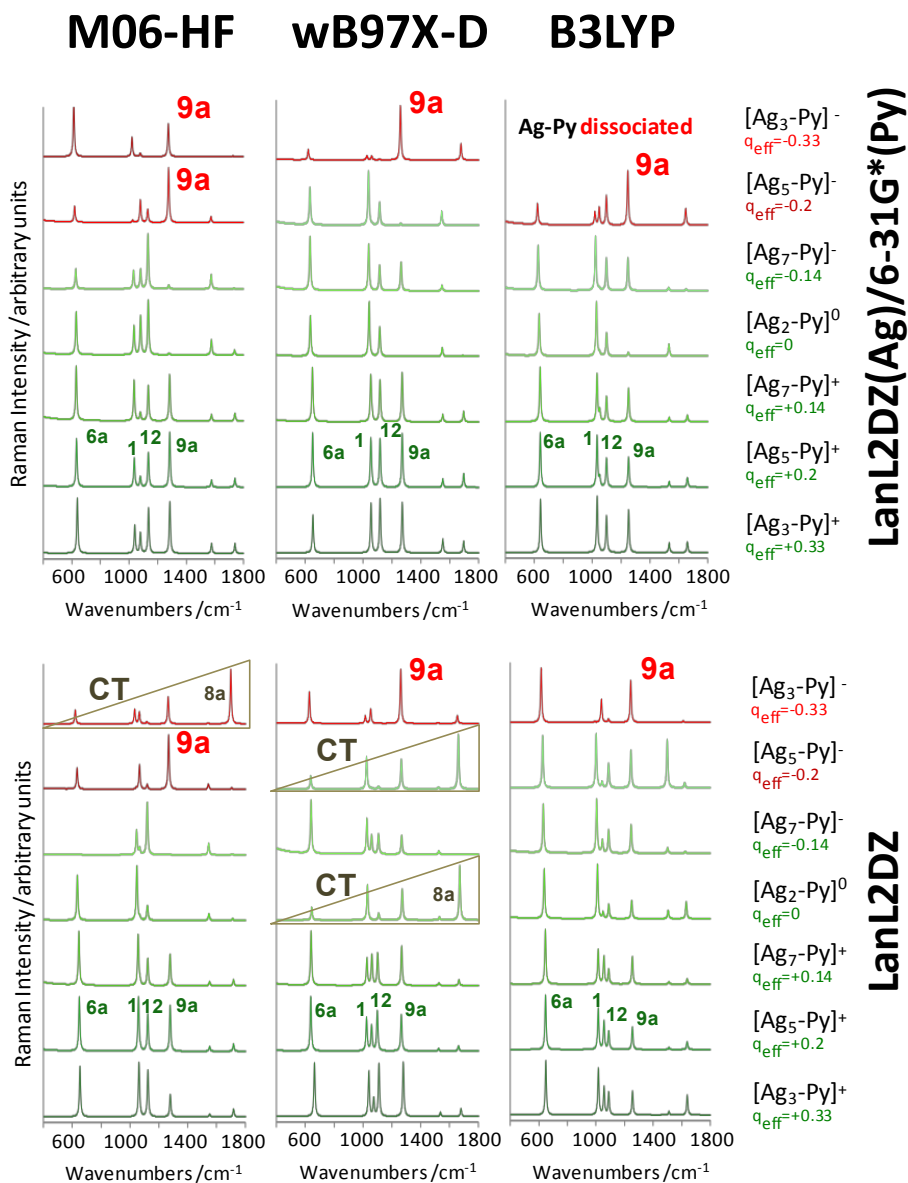


Figure S2. Effect of the effective charge q_{eff} on the single-state Raman intensities in resonance with the S_0 - P_0 plasmon-like transitions of $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes calculated at different levels of theory.

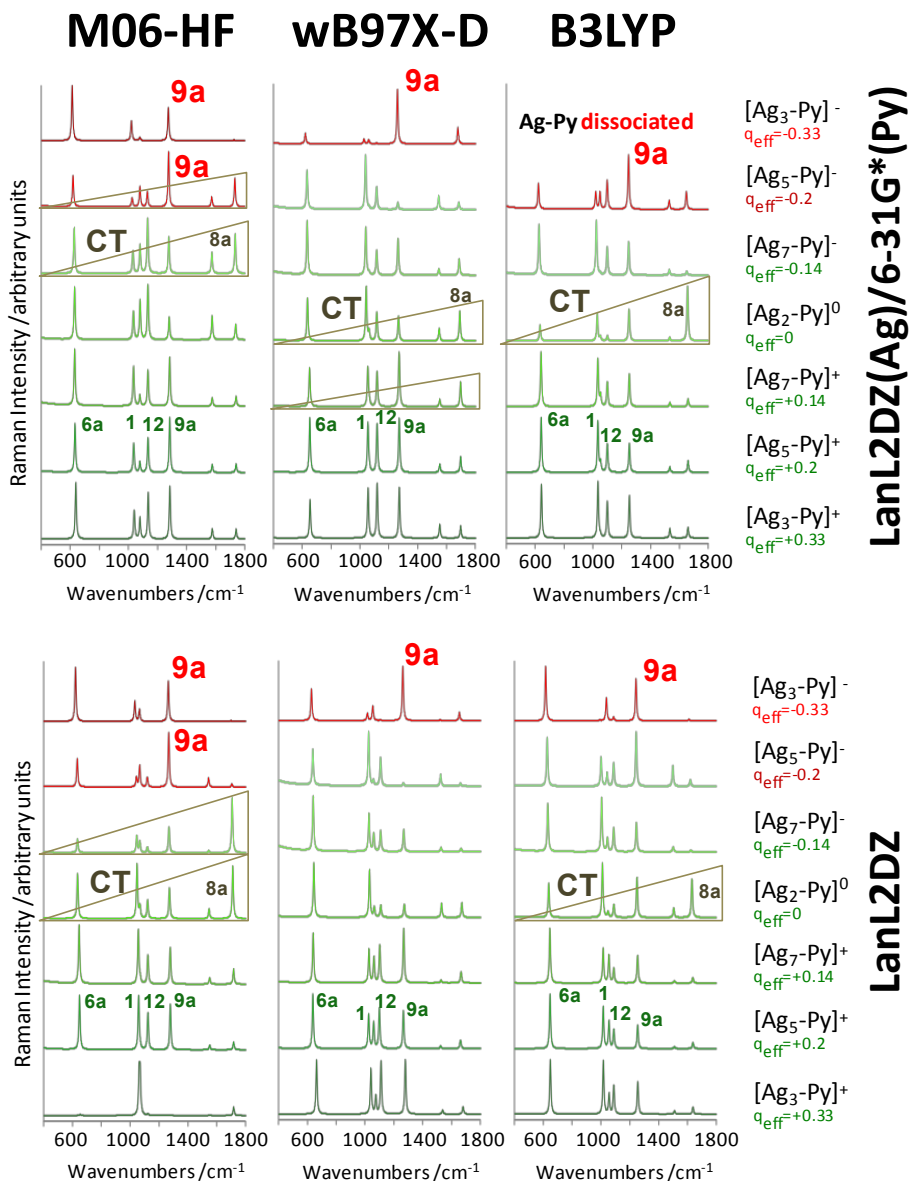


Figure S3. Effect of the effective charge q_{eff} on the Raman intensities calculated at different levels of theory under 514.5 nm excitation from the weighted contributions of the first fifty electronic transitions of $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes. The energies of the plasmon-like states correspond to the uncorrected values (P_o).

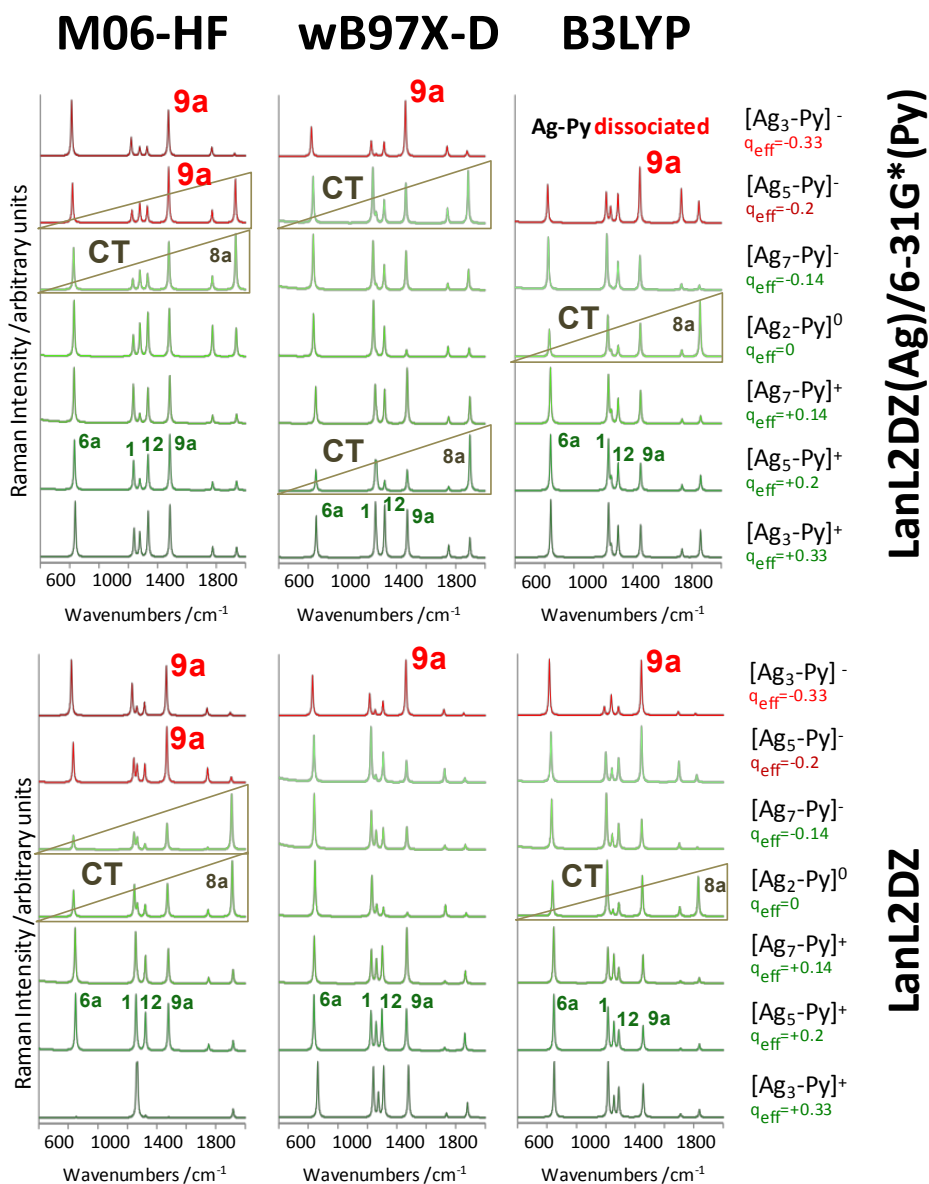


Figure S4. Effect of the effective charge q_{eff} on the Raman intensities calculated at different levels of theory under 514.5 nm excitation from the weighted contributions of the first fifty electronic transitions of $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes. The energies of the plasmon-like states correspond to the size-corrected values (P_{oc}).

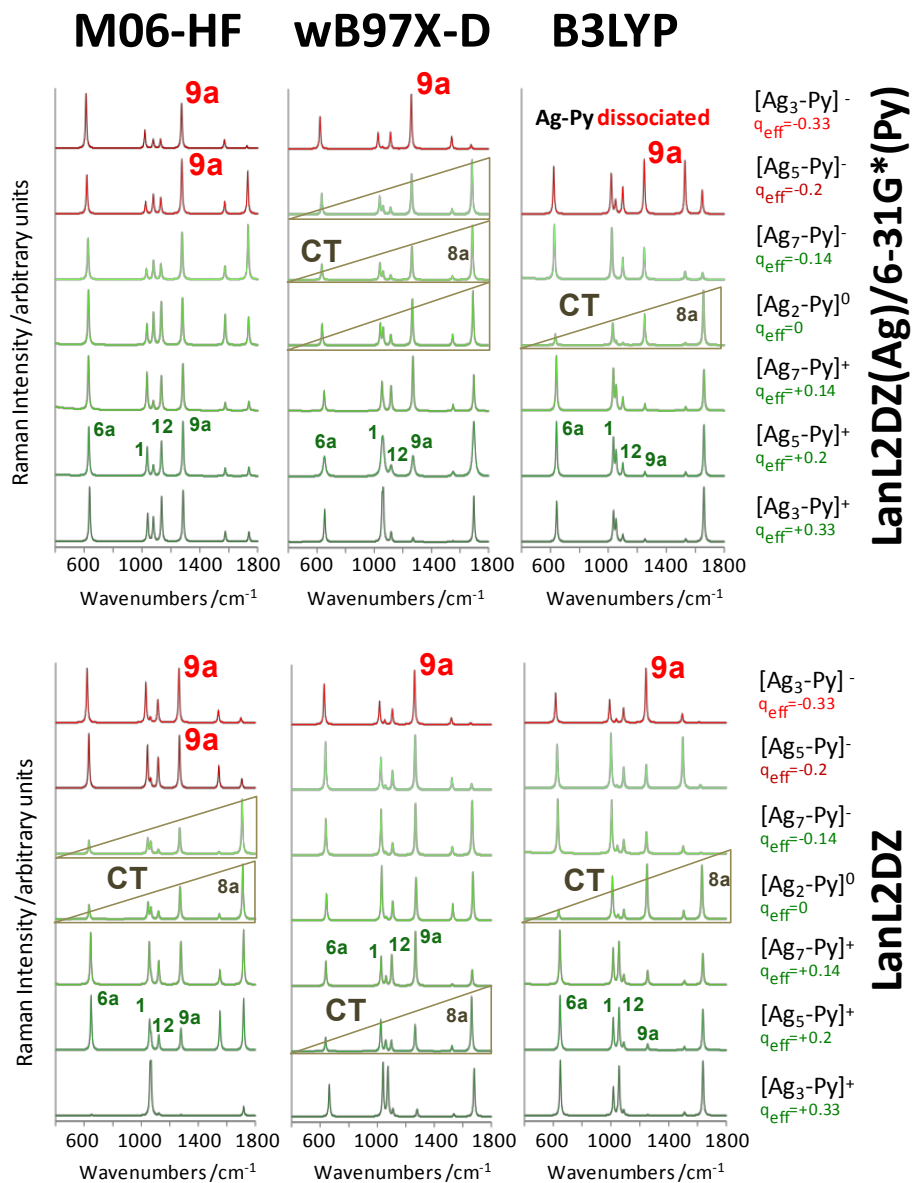
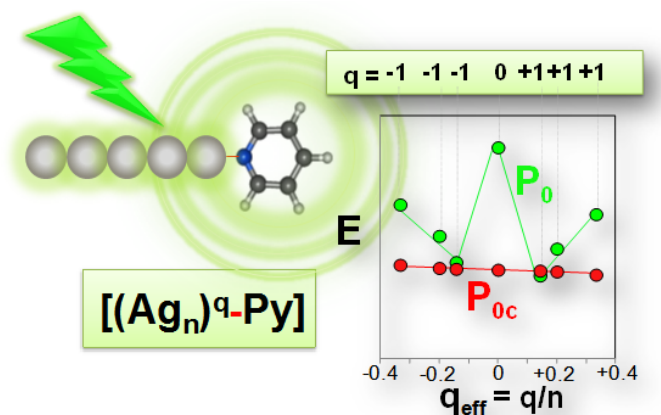


Figure S5. Effect of the effective charge q_{eff} on the Raman intensities calculated at different levels of theory under 514.5 nm excitation from the weighted contributions of the first fifty electronic transitions excluding plasmon-like states of $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes.

IV.5. Plasmon-like resonances in linear silver clusters: Effect of the size, the charge and the adsorption of organic molecules.

J. Roman-Perez, S. P. Centeno, J. F. Arenas, I. López-Tocón, J. Soto y J. C. Otero



Los cálculos DFT predicen excitaciones electrónicas muy intensas, denominadas de tipo plasmón, en híbridos plata-piridina [(Ag_n)^q-Py] cuyas energías muestran una dependencia bastante compleja con el tamaño (n=2, 3, 5, 7) y la carga (q=0, ±1) del clúster de plata Ag_n^q, pero que a su vez, son linealmente dependientes con q_{eff}=n/q, un parámetro microscópico que modeliza el exceso de carga atómica en la superficie de un electrodo macroscópico o un clúster metálico de tamaño nanométrico. Por primera vez se discuten las dependencias de la primera y segunda serie de estas “resonancias de plasmón” P₀ y P₁ con la longitud y la carga de las cadenas lineales del metal y con la adsorción de piridina. Además del interés de la estructura electrónica de estos clústeres metálicos lineales (Nilius et al. *Science* 2002, 297, 1853), el objetivo final de este estudio es relacionar estos estados plasmónicos con los resultados SERS, dado que hemos demostrado en una comunicación reciente (Roman-Perez et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, 17, 2326) que son los responsables de la intensificación selectiva del modo 9a de piridina observado en los espectros SERS obtenidos a potenciales de electrodo negativos.

Introduction

Surface-enhanced Raman scattering (SERS) is a wonderful effect responsible for the enormous enhancement of the Raman signal of molecules adsorbed on, or close to a nanometer-size metal surface, usually silver or gold.¹ The final aim of our studies is to show the powerfulness of SERS to get insight into the electronic structure of metal-adsorbate (M-A) interfaces at a molecular detail. This purpose requires modelling the composition and interactions relevant in a SERS experiment in order to predict the effect of the electronic structure of a particular M-A complex in the SERS spectra. This is not at all a trivial task given the intrinsic complexity of SERS, where systems of very different size are usually involved, ranging from bulk macroscopic materials to single atoms or molecules.^{2,3} Moreover, the photon excitation and the unavoidable presence of surface charge excess complicate even more the problem. Perhaps this is the reason why the mechanism responsible for SERS enhancement still remains under discussion almost forty years after its discovery, i.e., it is not clear at all what one is viewing in a SERS spectrum. The only way to clarify this basic point is to compare the quantitative predictions derived from a theoretical model to the experimental results. Therefore, the challenge is to have a reliable and affordable theoretical methodology to foresee the result of a SERS experiment.

The present paper and the already published PCCP communication⁴ are jointly devoted to show the close relationship between the properties of plasmon-like excitations in negatively charged silver clusters and the astonishing enhancement of mode 9a of pyridine (Py) observed in the SERS recorded at negative electrode potential.⁵ These papers introduce the novel idea that, besides metal-molecule electronic excitations (related to the more or less well known chemical or charge transfer mechanisms of SERS), plasmon-like resonances located at the *metal* can be responsible for the relative enhancement (selection rules) of the SERS bands of the *molecule*. This is a surprisingly proposal that can open a new way to improve the knowledge of the SERS phenomenon.

The present work deals with the DFT calculated properties of plasmon-like transitions in charged metal-molecule hybrids which are used in ref. 4 to detect the effect of these resonances in the SERS of pyridine. Two series of plasmon-like excitations are discussed, showing an opposite and complex dependence on the effective charge of the metal atoms q_{eff} . When the effect of the length of the metal chains is removed it can be seen how the atomic excess of charge q_{eff} tunes smoothly the corrected energies of these very characteristic states.

Model and methods

Theoretical calculations have been carried out using Gog suite of programs⁶ and are detailed in ESI. In previous communications^{7,8} the effect of the electrode potential on the properties of pyridine bonded through its aromatic nitrogen to a charged silver atom of a nanometer size surface has been modelled by means of linear stick-like Ag_n^q clusters with different sizes ($n=2,3,5$ and 7) and charges ($q=0,\pm 1$ a.u.), giving the corresponding metal-adsorbate $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes. These closed-shell Ag_n^q clusters allow to smoothly account for the effect of a fractionary charge excess on the properties of the M-A complex (Fig. 1). We have shown that the time-dependent density functional theory (TDDFT) energies of the ground and excited singlet electronic states of the M-A hybrid with a relevant participation of the adsorbate show a linear dependence on the averaged atomic charge $q_{\text{eff}}=q/n$.⁷⁻¹⁰

Specifically, the electronic states with an important participation of the adsorbate showing energies linearly dependent on q_{eff} are: the forward (metal-to-molecule) and reverse (molecule-to-metal) charge transfer states (CT_F ; M^+-A^- and CT_R ; M^--A^+ , respectively), the $\text{S}_0\text{-S}_1$ transition of the adsorbate ($\text{S}_{1,\text{Py}}$ in the case of pyridine) and the bonding energies of the M-A complex in its ground electronic state S_0 .⁷⁻¹⁰

$$E = Sq_{\text{eff}} + E^0 \quad (1)$$

The slope S quantifies the dependence of the energy (E) of each state of the M-A hybrid on the atomic surface charge q_{eff} ($S=\Delta E/\Delta q_{\text{eff}}$) and is very dependent on the particular state, the nature of the metal and the molecule and the experimental conditions.^{7,9,10}

q_{eff} is a combined variable that quantifies the atomic charge excess averaged amongst the metallic atoms (a.u./atom of surface) and can be envisaged as a microscopic analogue of the macroscopic charge excess of a metallic surface ($q=C/\text{cm}^2$). Therefore, the role of the cluster size is just to modulate the fractionary effective charge of the metal atom of the surface to which the molecule is bonded like the electrode potential does. In these complexes, q_{eff} varies from -0.33 (Ag_3^{-1}) to $+0.33$ (Ag_3^{+1}) a.u. (Fig. 1) and we have also shown that this range corresponds to the surface charge screened by the electrode potential in standard electrochemical SERS experiments.¹⁰

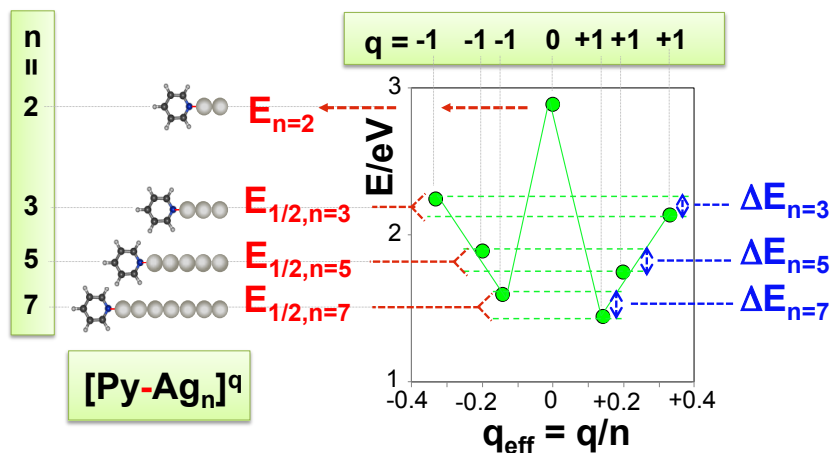


Figure 1. a) TD-Mo6-HF/LanL2DZ vertical energies (E) of the plasmon-like states of linear $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes versus the effective charge $q_{\text{eff}} = q/n$. $E_{1/2,n} = (E_{n,q=-1} + E_{n,q=+1})/2$ is the averaged energy for a system containing “ n ” atoms and $\Delta E_n = E_{n,q=-1} - E_{n,q=+1}$ is the difference between the energy of each system with positive or negative charge.

Results and discussion

Dependence of the electronic states on q_{eff}

Fig. 2 shows the dependence of the TD-Mo6-HF¹¹/LanL2DZ¹² vertical energies of such states of the $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$ complexes on q_{eff} . The linear dependence on q_{eff} is evident. There is a slight deviation in the case of the reverse CT_R states at negative/neutral and positive charges as discussed in ref. 9. This diagram allows for predicting which excited state of the hybrid could be involved in a SERS experiment recorded at a particular electrode potential (q_{eff}) and at a fixed laser energy.

There are also plenty of excited electronic states of M-A inside the metal clusters. Amongst them, the most characteristic excitation corresponds to a totally symmetric excited state present in any cluster showing low energy (usually is the first excited singlet) and very high oscillator strength (f). Whereas the CT transitions have characteristic f values in the order of 10^{-3} , TDDFT calculations predict that these quite particular excitations should be three orders of magnitude stronger ($f=0.5-2.4$). This is the reason why we have named them as plasmon-like states^{13,14} as an analogy to the localized surface plasmons in nanometer-size metal clusters, which are widely recognized to be the main contribution to the SERS enhancement.¹ The respective

energies of this first series of plasmon-like states (P_o) are also plotted at the bottom of Fig. 2.

As it can be seen, their dependence on q_{eff} is far apart from linearity and looks rather like a W-shaped drawing (Figs. 1 and 2). The size of the one-dimensional metal system is proportional to the number "n" of silver atoms and is the responsible for the W-shape (n-dependence ($E_{1/2,n}$ Fig. 1)). It is evident that the energy of P_o depends on the cluster length (L) given that these states are red-shifted as the number of silver atoms increases.

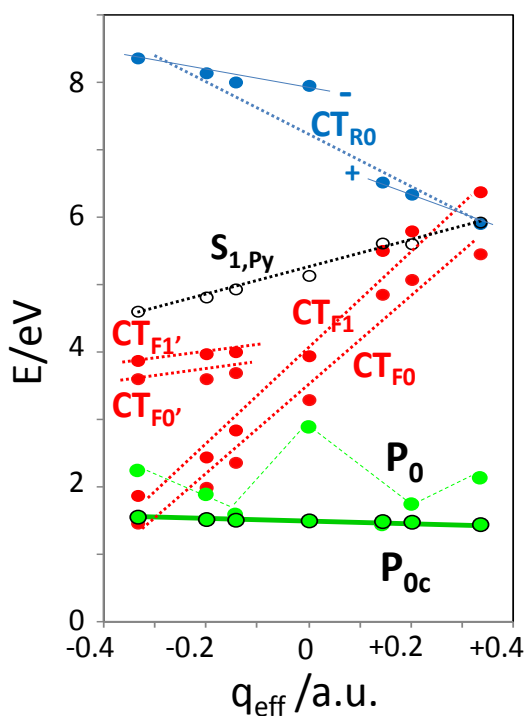


Figure 2. TD-Mo6-HF/LanL2DZ vertical energies (E) of the forward (CT_F) and reverse (CT_R) charge transfer states of $[Ag_n\text{-Py}]^q$ complexes, the first excited singlet of pyridine ($S_{1,Py}$) and the calculated (P_o) and size-corrected (P_{oc}) plasmon-like excitations of the Ag_n^q clusters versus the effective charge q_{eff} .

Moreover, the respective energies are also charge-dependent. The positive and negative values of "q" deform the shape slightly given that complexes of the same size but with opposite charges do not show the same energy (q -dependence (ΔE_n Fig. 1)). The

effect of the size (ca. 1.5 eV) on the energies is almost ten times larger than that of the charge (ca. 0.2 eV, Fig. 1).

Removing the dependence on the size of the metal cluster

In SERS experiments the surface charge is modified by the electrode potential but the adsorbate is bonded to a single silver atom located at the surface of a cluster of a macroscopic electrode of constant size. Therefore, it is necessary to remove the dependence of the energies of the plasmons on the size of the system in order to study exclusively the effect of the density of charge of such metallic atom on the properties of the surface complex. In order to separate both contributions we have assumed that either positive or negative charges stabilize or destabilize in the same amount the energy of a specific Ag_n cluster. In this way, one can obtain the dependence of the energy on the size $E_{P_{0,n}}$, i.e. on the number “n” of silver atoms in the cluster, from the energy of the neutral Ag_2 -Py ($E_{n=2}$) and the averaged energies of the charged $n = 3, 5$ and 7 complexes calculated as $E_{1/2,n} = (E_{n,q=-1} + E_{n,q=+1})/2$ (Fig. 1). Fig. 3a shows the very good linear dependence on “ $1/n^2$ ”, i.e. on L^{-2} , in agreement with several experimental results¹⁵ obtained in linear chains of metal clusters and the expected energies derived from the particle in a box model:¹⁶

$$E_{1/2P_{0,n}} = 5.63 \left(\frac{1}{n^2} \right) + E_{1/2P_{0,\infty}} \quad (n=2, 3, 5 \text{ and } 7) \quad (2)$$

Table S1 summarizes the results obtained for isolated silver clusters and Ag-Py complexes by using different functionals. Eq. 2 allows to extrapolate the P_0 energy of a chain of infinite size $E_{1/2P_{0,\infty}} = 1.51$ eV, a very close value to $E_{1/2P_{0,n=7}}$, which can be more or less arbitrarily assumed as the common origin to refer the effect of charge density on an atom located in the surface of a very large metallic cluster or electrode.

Dependence of the size-corrected energies on q_{eff}

The size-corrected energies, $E_{P_{0c}}$, are then obtained by adding or subtracting to this arbitrary origin for large systems ($E_{1/2P_{0,\infty}}$) the respective half-amplitudes $\Delta E_n/2 = (E_{n,q=-1} - E_{n,q=+1})/2$ (Fig. 1) induced by the charge:

$$E_{P_{0c,nq}} = E_{1/2P_{0,\infty}} + q \Delta E / 2 \quad (n=3,5 \text{ and } 7 \text{ and } q=\pm 1) \quad (3)$$

The so obtained size-corrected energies of the plasmon-like P_{0c} states of the Ag-Py systems are also drawn in Fig. 2 showing now a smooth and linear dependence on the effective charge q_{eff} like the states where the adsorbate is mainly involved (CT or $S_{i,Py}$):

$$E_{P_{0c,Ag-Py}} = -0,25q_{\text{eff}} + E_{1/2\infty} \quad (4)$$

It can be seen than P_{0c} states are much less charge dependent than, for instance, the two lowest forward $CT_{F0};B_1$ and $CT_{F1};A_2$ metal-to-molecule states which are very sensitive to q_{eff} ($S=6.71$ and 7.43 eV/a.u. respectively) given that they are stabilized by some 4 eV when q_{eff} varies from $+0.33$ to -0.33 . Therefore, these results predict a large dependence of the CT states on the electrode potential¹⁰ but P_{0c} plasmon-like resonances remain almost insensitive to the surface charge.

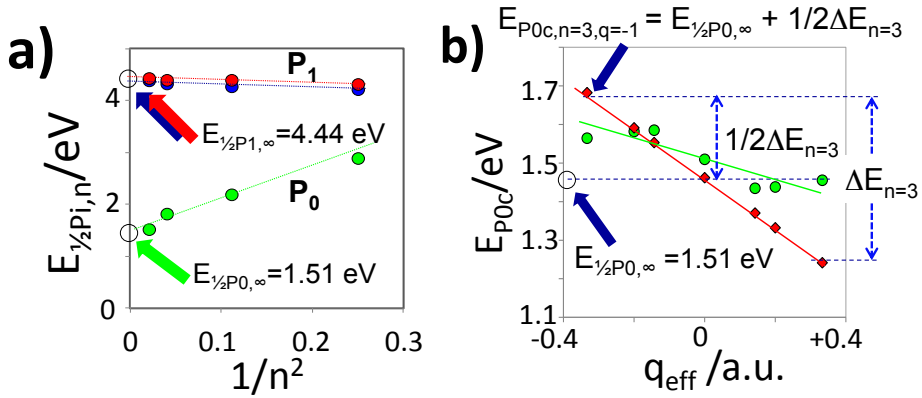


Figure 3. a) TD-Mo6-HF/LanL2DZ averaged energies $E_{1/2P_{i,n}}$ of the plasmon-like states $P_{i=0,1}$ of $[Ag_n-Py]^q$ complexes ($E_{1/2,n}$) versus $1/n^2$ (P_0 green, P_1 blue/red) (eq.2). : b) TD-Mo6-HF/LanL2DZ size-corrected $E_{P_{0c}}$ energies (eq. 3) of $[Ag_n]^q$ clusters (rombs, red) and $[Ag_n-Py]^q$ complexes (circles, green) versus the effective charge q_{eff} .

Dependence on the adsorption of pyridine

P_{oc} energies corresponding to isolated silver clusters $[Ag_n]^q$ and bonded to pyridine $[Ag_n-Py]^q$ are compared in Fig. 3b. It can be seen that the results for the isolated silver clusters show a much better linear dependence and larger slope ($S_{P_{oc},Ag}=-0.63$ eV/a.u., $R^2=0.99$, Table S2) than for the Ag-Py complexes ($S_{P_{oc},Ag-Py}=-0.25$ eV/a.u., $R^2=0.79$).

The presence of the adsorbate complicates the definition of the size of the box where the net charge “q” is confined. When pyridine is bonded, the molecular orbitals of both Ag_n and Py are mixed to a large or small extent. This orbital mixing allows the electron density to be delocalized along the entire hybrid M-A, depending on the strength of the hybridization when the surface complex is formed. Therefore, the adsorption increases the effective length of the box L that is not just proportional to the numbers of metal atoms. This “lengthening” effect due to the adsorption is relatively more important in small ($n=3$) than in larger ($n=7$) clusters, producing the sigmoid-shaped (S-shaped) trend observed in the case of the M-A complexes and, subsequently, a poorer linearity as can be appreciated in Fig. 3b and Table S2. This is equivalent to a non-uniform elongation of the q_{eff} -axis, giving a reduced slope S. Therefore, the P_{oc} energies for the M-A complexes should be correlated to a q_{eff} value smaller than the one estimated from the simple relationship $q_{eff}=q/n$. The expanded scale of energies used in Fig. 3b amplifies this effect, which is almost negligible in Fig. 2 where a small dependence on q_{eff} can be appreciated, but it is the main responsible for the S-shaped trend of the remaining states with large slopes (CT and $S_{i,Py}$) shown in this Figure.

B3LYP¹⁷ and ω B97X-D¹⁸ functionals provide results very similar to Mo6-HF (Fig. 4a) and Table S2 summarizes the values of the slopes S obtained for isolated silver clusters $[Ag_n]^q$ and for the clusters bonded to pyridine $[Ag_n-Py]^q$ from the P_{oc} energies calculated with the three functionals.

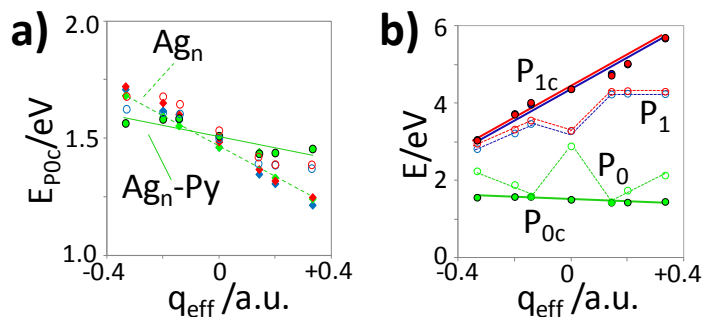


Figure 4. a) TD-Mo6-HF (green), wB97X-D (red) and B₃LYP (blue) size-corrected energies E_{P0c} of the plasmon-like states of $[Ag_n]^q$ (diamonds) and $[Ag_n-Py]^q$ (circles) versus the effective charge q_{eff} . Mo6-HF lines (drawn and dotted, respectively) are only shown. b) TD-Mo6-HF/LanL2DZ uncorrected (P_0 and P_1 , dotted) and corrected (P_{0c} and P_{1c} , drawn) energies of the first and the second plasmon-like series of states in $[Ag_n-Py]^q$ hybrids.

Secondary series of plasmon-like resonances

It could be expected that the remaining states originated by electronic excitations inside the metal cluster would show a similar behaviour to that discussed for P_0 . Besides this very special state, there are other states of Ag_n^q with plasmon-like features. The next one corresponds to a series of doubly degenerate P_1 excitations located at higher energy (near-degenerate states of B_2 and B_1 symmetry under C_{2v}), ca. 3-4.5 eV, but much weaker than S_0-P_{0c} ($f_{P_1} \approx 0.6f_{P_0}$). The energies of three series of plasmon-like states are compared in Fig. 4b. The secondary P_1 series shows an upside down and more complex deformed W-shape, but the corresponding $E_{1/2P_{1,n}}$ averaged energies are almost insensitive to the size ($E_{1/2P_{1,n}} = -0.5 (1/n^2) + 4.44$ eV, Fig. 3a), whereas the size corrected energies P_{1c} show again a linear dependence on q_{eff} but with a much larger and positive slopes than P_{0c} ($S_{P_{1c}, Ag} = 3.64$ eV/a.u.). Therefore the dependence of P_0 and P_1 on the size and the charge of the metal cluster are completely opposite, but their corrected energies are linearly dependent on q_{eff} .

The differentiated dependence of these states on “ $1/n^2$ ” has been previously discussed¹⁹ and can be understood by comparing the molecular orbitals associated to each excitation shown in Fig. 5. P_0 ($\sigma \rightarrow \sigma^*$) is a longitudinal mode where the density of charge spreads along the molecular axis and therefore, it is very sensitive to the length of the cluster. On the contrary, in the pair of transverse modes P_1 ($\sigma \rightarrow \pi^*$) the charge density breaks up along perpendicular planes with similar amplitude in the whole series of clusters.

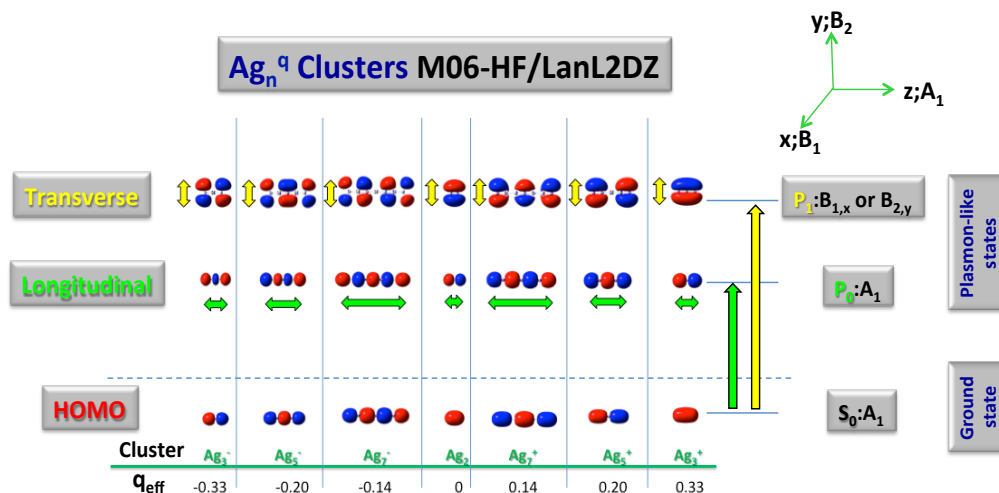


Figure 5. Molecular orbitals involved in the P₀ and P₁ plasmon-like resonances in Ag_n^q linear clusters: P₀ ($\sigma \rightarrow \sigma^*$ longitudinal mode (A₁-A₁ under C_{2v} symmetry), green) and P₁ ($\sigma \rightarrow \pi^*$) is a pair of degenerate transverse modes (Π_u under D_{∞h} and B₁/B₂ under C_{2v} symmetries, respectively) where the charge density breaks up along perpendicular planes (yellow).

Conclusion

Summarizing, TDDFT calculations on [Ag_n-Py]^q complexes predict very strong dipole allowed excitations of the metal cluster at low energy, which can be considered as simple models for plasmon excitations localized in the surface of a nanometer metal particle, in nanometer-size clusters or in atoms of a rough macroscopic electrode. The dependence of the energies of these P₀ and P₁ states on the size of the metal cluster has been corrected giving linear dependence on the effective density of charge q_{eff}. This renormalization process can be very important in order to foresee the energy necessary to fulfill the resonance condition up to these states when, for instance, an electrochemical SERS experiment is carried out at fixed excitation energy.

The electronic states of the seven different M-A hybrids involved in the main P₀ series could seem to be very similar given the small dependence on the effective charge. Nevertheless, the electronic structure of the Ag-Py complex at q_{eff}=-0.33 a.u. is far apart from the remaining ones and perturbs dramatically the SERS spectra. This has been demonstrated in a recent communication⁴ where the experimental SERS of pyridine recorded on silver at different electrode potentials has been correlated to the

theoretically estimated spectra from the electronic properties of the here discussed plasmon-like states.

Acknowledgements

We are grateful to the Spanish MINECO (CTQ2012-31846) and Junta de Andalucía (FQM-5156/6778) for financial support and to SCAI and Rafael Larrosa (UMA) for computational facilities.

References

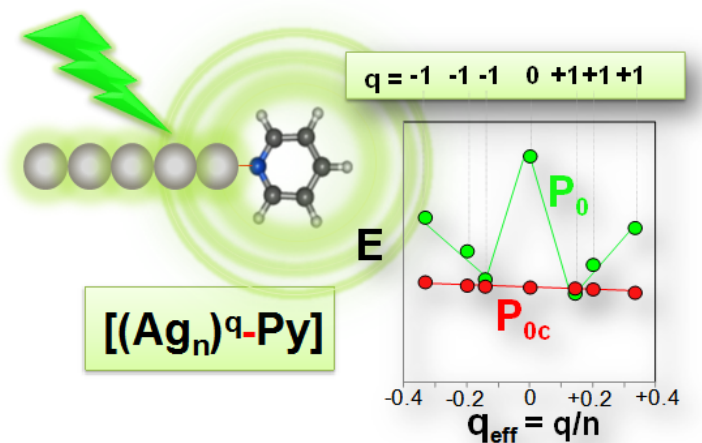
- (1) R. Aroca, Surface-enhanced vibrational spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2006.
- (2) P. V. Kamat, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 267.
- (3) C. D. Lindstrom and X. Y. Zhu, *Chem. Rev.*, 2006, **106**, 4281.
- (4) J. Román-Pérez, I. López-Tocón, J. L. Castro, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 2326.
- (5) J. F. Arenas, I. López-Tocón, J. C. Otero and J. I. Marcos, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 9254.
- (6) M. J. Frisch et al., Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- (7) F. Avila, D. J. Fernández, J. F. Arenas, J. C. Otero and J. Soto, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4210 and references therein.
- (8) F. Avila, C. Ruano, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4213 and references therein.
- (9) J. Román-Pérez, S. P. Centeno, J. F. Arenas, J. Soto, I. López-Tocón, and J. C. Otero, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 22958.
- (10) J. Román-Pérez, C. Ruano, S. P. Centeno, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 2718.
- (11) Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 13126.
- (12) P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 270.
- (13) S. Bernadotte, F. Evers and Ch. R. Jacob, *J. Phys. Chem. C*, 2013, **117**, 1863.

- (14) E. B. Guiddez and Ch. M. Aikens, *Nanoscale*, 2014, **6**, 11512.
- (15) See for instance, N. Nilius, T. M. Wallis and W. Ho, *Science*, 2002, **297**, 1853.
- (16) See for instance, G. Mills, B. Wang, W. Ho and H. Metiu, *J. Chem. Phys.*, 2004, **20**, 7738.
- (17) J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**, 6615.
- (18) A. D. Becke, *Phys. Rev.*, 1988, **A38**, 3098. C. Lee, W. Yang and R. G. Parr, *Phys. Rev.*, 1988, **B37**, 785. B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll and H. Preuss, *Chem. Phys Lett.*, 1989, **157**, 200.
- (19) See for instance, B. Gao, K. Ruud and Y. Luo, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 194307.

SUPPORTING INFORMATION

Plasmon-like resonances in linear silver clusters: Effect of the size, the charge and the adsorption of organic molecules

J. Roman-Perez, S. P. Centeno, J. F. Arenas, I. López-Tocón, J. Soto and J. C. Otero



Calculation Details

All the density functional theory (DFT) calculations have been carried out by using the Gaussian 09 suite of programs.¹ The geometry of the ground state (S_0) of each M-A system has been fully optimized with the only constrain of keeping the C_{2v} symmetry (see Fig. 1). Then, the singlet excited states have been obtained by means of time-dependent DFT (TDDFT) calculations.

Although in all the ground and excited states some amount of charge is donated from M to A or vice versa, the CT excited states with net transferred charges are easily recognized by comparing the Mulliken's charges of both moieties in the S_0 and the excited S_i states ($\Delta q_t = q_{A,S_i} - q_{A,S_0}$). Moreover, the corresponding single excitations of the CI expansion are checked in order to confirm the assignment. These CT states are characterized by significant Dq_t usually in the range 0.35-0.9 a.u., while the remaining non-CT excitations shows $\Delta q_t < 0.1$ a.u. Concerning the theoretical description of the CT excited states, it is well established that DFT requires full Hartree-Fock exchange, what means that, for instance, widespread used functionals like the hybrid B3LYP² are not adequate given that systematically underestimate the energies of the CT transitions. This is the reason why we have used the long-range corrected Mo6-HF³ and wB97X-D⁴ functionals which have been proposed to specifically solve this problem. Anyway, quantitative theoretical prediction of the energies of CT states remains a challenge. Finally, the LanL2DZ⁵ basis set is a standard effective core pseudopotential very often used as basis set in organometallic calculations.

The plasmon-like series of states P_0 and P_1 are easily recognized through their very high oscillator strength (f). Whereas the CT or $S_{1,Py}$ transitions have characteristic f values in the order of 10^{-3} , TDDFT calculations predict that these quite particular P_i excitations should be three orders of magnitude stronger ($f=0.5-2.4$).

The discussion in the manuscript has been centered on the Mo6-HF in order to be compared with our previous results.⁶⁻⁸ Vertical excitation energies correspond to the difference between the respective energies of the ground S_0 and the CT states calculated without any structural rearrangement, i.e., by keeping unaltered the nuclear positions of the optimized S_0 geometry.

- 1.- M. J. Frisch et al, Gaussian 09, Revision A.02. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- 2.- C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B*, 1988, **36**, 785.
- 3.- Y. Zhao and D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 13126.
- 4.- J.-D. Chai and M. Head-Gordon, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10** 6615.
- 5.- P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.*, 1985, **82**, 299 and references therein.
- 6.- J. Román-Pérez, C. Ruano, S. P. Centeno, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 2718.
- 7.- F. Avila, D. J. Fernández, J. F. Arenas, J. C. Otero and J. Soto, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4210 and references therein.
- 8.- F. Avila, C. Ruano, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto and J. C. Otero, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 4213 and references therein.

Table S1: Dependence of the TD-DFT/LanL2DZ averaged energies $E_{1/2P_{0,n}}$ (eV) of the plasmon-like states P_0 of Ag_n clusters and $[Ag_n-Py]^q$ complexes on $1/n^2$ (eq. 2).

Ag_n :		R^2
B3LYP	$E_{1/2P_{0,n}} = 6.55 (1/n^2) + 1.46$	0.99
Mo6HF	$E_{1/2P_{0,n}} = 4.89 (1/n^2) + 1.54$	0.93
wB97X-D	$E_{1/2P_{0,n}} = 6.22 (1/n^2) + 1.49$	0.99
Ag_n -Py:		
B3LYP	$E_{1/2P_{0,n}} = 7.18 (1/n^2) + 1.49$	0.99
Mo6HF	$E_{1/2P_{0,n}} = 5.63 (1/n^2) + 1.51$	0.94
wB97X-D	$E_{1/2P_{0,n}} = 7.07 (1/n^2) + 1.53$	0.99

Table S2: Dependence of the TD-DFT/LanL2DZ size-corrected energies $E_{P_{0c}}$ (eV) of the plasmon-like states of $[Ag_n]^q$ clusters and $[Ag_n-Py]^q$ complexes on the effective charge q_{eff} (eq. 4).

Ag_n :		R^2
B3LYP	$E_{P_{0c}} = -0.76q_{eff} + 1.46$	0.99
Mo6HF	$E_{P_{0c}} = -0.63q_{eff} + 1.54$	0.99
wB97X-D	$E_{P_{0c}} = -0.75 q_{eff} + 1.49$	0.99
Ag_n -Py:		
B3LYP	$E_{P_{0c}} = -0.47q_{eff} + 1.50$	0.93
Mo6HF	$E_{P_{0c}} = -0.25q_{eff} + 1.53$	0.79
wB97X-D	$E_{P_{0c}} = -0.55q_{eff} + 1.53$	0.93

Capítulo V. Resumen general y Discusión

V.1. Resumen general y Discusión

Las publicaciones que integran la presente Tesis Doctoral se han recogido en el Capítulo IV y en cada una de ellas se han analizado y discutido con detalle los resultados obtenidos, por lo que en este Capítulo se van a resumir los resultados más relevantes del trabajo realizado, discutiendo los aspectos más significativos.

Como ya se ha comentado anteriormente, el fenómeno SERS es muy complejo debido principalmente a la dificultad para detectar y cuantificar los mecanismos que intervienen en la intensificación de la señal. Como consecuencia, cada espectro SERS en gran medida depende de las características del sistema de estudio y no existen reglas generales que puedan aplicarse para analizarlo.

El mecanismo EM es el responsable de la mayor contribución a la intensificación global SERS pero si, además, la energía del fotón incidente ($h\nu$) está en resonancia con un estado electrónico de la molécula de estudio, interviene entonces un proceso de Resonancia Raman (RR) que puede incrementar selectivamente las intensidades de algunas bandas vibracionales.

Sin embargo, en el SERS de algunas moléculas que no absorben en el visible se han observado procesos de RR, lo que se ha relacionado con la excitación de nuevos estados electrónicos del sistema metal-adsorbato (M-A) con características de transferencia de carga (CT). Esto se conoce como mecanismo CT y actúa frecuentemente en el SERS de moléculas con un sistema π -aromático. Por lo tanto, en estas moléculas con características aromáticas no puede descartarse la participación de una excitación electrónica fotoinducida hasta estos estados resonantes CT.

Detectando procesos CT en sistemas de baja simetría. Para identificar estos procesos hemos recurrido a cálculos mecanocuánticos para conocer las propiedades electrónicas de los sistemas M-A a fin de estimar el efecto de los procesos CT en las intensidades relativas SERS. Asumiendo el mecanismo CT como un proceso RR, somos capaces de predecir cuantitativamente las intensidades SERS-CT sobre la base de los desplazamientos de la geometría correspondiente al mínimo de la superficie de energía potencial (SEP) de los estados electrónicos fundamental y CT del complejo M-A. Con este resultado, hemos podido establecer que la intensificación selectiva del modo de vibración de tensión del anillo 8a (**Figura V.1**) registrado en la región de 1600 cm^{-1} , puede considerarse como un hecho característico que permite reconocer procesos CT resonantes en SERS (*"propensity rule"*).



Figura V.1: Vibración del modo 8a del benceno.

La actividad SERS-CT del modo 8a se debe a contribuciones Franck-Condon (término A en RR) [1,2], lo que se deduce de la similitud entre la forma de este modo normal y las distorsión geométrica que sufre la molécula cuando es excitada hasta un estado CT, al localizarse el electrón transferido en el orbital vacante LUMO de su sistema π .

Aún así, esta “regla de tendencia” debe aplicarse con cautela, ya que existen casos en moléculas derivadas del benceno, como es el caso de la pirimidina, donde el modo 8b de simetría B_2 también se intensifica fuertemente alcanzando una intensidad similar a la del modo 8a [3f]. De acuerdo con la descripción de Albertch de la polarizabilidad Raman para un proceso de RR, las vibraciones no totalmente simétricas como la 8b se intensifican a través del acoplamiento vibrónico (contribuciones de Herzberg-Teller, término B en RR) del estado excitado con otro estado electrónico próximo que también sea permitido por el mecanismo de dipolo eléctrico [2].

Sin embargo, hemos podido demostrar que la gran intensidad que presenta el modo 8b en el SERS de la pirimidina (C_{2v}) podría explicarse a través de los factores Franck-Condon debido a la reducción de simetría del complejo superficial M-A (C_s) [3f]. A pesar de que en el complejo que forma la pirimidina con la plata se produce mediante una adsorción superficial débil, el modo 8b se vuelve totalmente simétrico, permitiendo la mezcla entre aquellos modos que estén muy próximos en energía, como es el caso de las vibraciones 8a y 8b. Así, el desplazamiento en la geometría del estado excitado CT no puede describirse exclusivamente sobre la base del modo 8a, sino a través de una combinación de este par de fundamentales.

Para el caso concreto de la 3-metilpiridina (3MP), en los SERS registrados sobre un electrodo de plata a diferentes potenciales (**Figura V.2**) se esperaría igualmente que, en el caso de intervenir un proceso CT resonante en el SERS, el modo 8a debería ser también la banda más intensificada. Sin embargo, se observa que la amplificación debida al proceso CT se reparte entre el par de vibraciones 8a y 8b. Esto se debe a la baja simetría de la 3MP (C_s), por lo que no es necesario recurrir al descenso de simetría producido cuando se forma el complejo superficial, como en el caso de la pirimidina, para explicar la actividad de ambas bandas. Este resultado apoya que los factores Franck-Condon dominan las intensidades SERS-CT y que las contribuciones de Herzberg-Teller solo tienen un papel secundario [4,5].

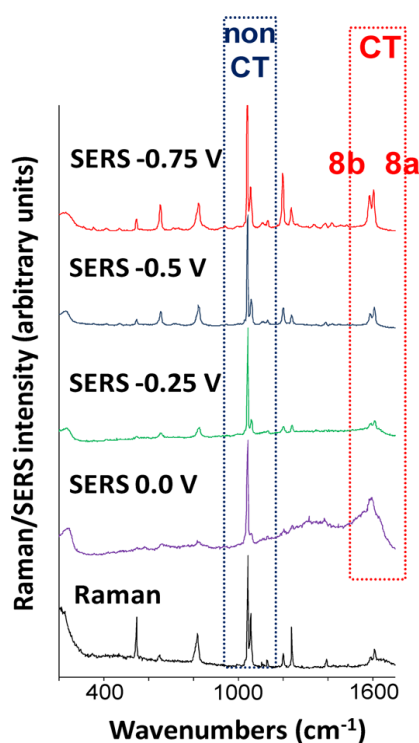
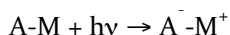


Figura V.2. Espectro Raman de una disolución 0.1 M de 3MP y espectros SERS registrados sobre un electrodo de plata a diferentes potenciales de electrodo.

Se ha realizado un análisis de la intensificación selectiva en los espectros SERS mediante el cálculo de las intensidades teóricas suponiendo que participa un mecanismo CT resonante con los estados de transferencia de carga posibles. Esta

transferencia de carga fotoinducida es similar a un proceso de Resonancia Raman (RR) donde el fotón incidente ($h\nu$) produce la transferencia resonante de un electrón desde el metal (M) a un orbital vacante del adsorbato (A), dando lugar a un estado excitado CT ($A^{\cdot-}-M^+$):



En el siguiente paso, un proceso CT inverso, el sistema molecular retorna al estado electrónico fundamental, emitiéndose un fotón Raman ($h\nu'$) si el adsorbato permanece vibracionalmente excitado (A^*):



Este mecanismo SERS-CT es exclusivamente un proceso fotónico que cumple las reglas de selección basadas en simetría similares a las del mecanismo de radiación de dipolo eléctrico. Por lo tanto, las reglas de selección en SERS son similares a las de cualquier espectroscopía electrónica (incluyendo RR), pudiendo así predecir las vibraciones intensificadas en el proceso SERS-CT mediante el cálculo de las contribuciones Franck-Condon [3e]. Tanto la estimación de los desplazamientos entre las geometrías de equilibrio de los estados electrónicos resonantes involucrados en el proceso, como las intensidades relativas de las bandas Raman para cada modo normal estimadas mediante la ecuación de Peticolas [6], vienen detalladas en el **Capítulo III**, apartado **III.2.1**.

Para analizar el proceso SERS-CT de la 3MP hemos realizado dos aproximaciones diferentes:

- 1) Considerar la excitación CT desde el punto de vista del adsorbato (A). Por lo tanto, la transición electrónica tendrá lugar entre los estados electrónicos fundamentales de la molécula neutra (A , S_0 ; $^1A'$) y de su anión radical (D_0 ; $^2A''$). Sobre esta base se han llevado cálculos RHF y UHF para la optimización de la molécula neutra y el anión, respectivamente, con la base LanL2DZ [7,8].
- 2) Considerar el complejo superficial como un todo (M-A). Para modelizar el sistema hemos elegido, al igual que en trabajos previos [3], el complejo Ag_2 -3MP. La coordinación del clúster de plata al átomo de nitrógeno de la piridina es compatible con una orientación perpendicular del adsorbato respecto a la superficie metálica. Se han realizado cálculos CIS/LanL2DZ [9] para los 10

primeros singletes del sistema $\text{Ag}_2\text{-3MP}$, tomando como punto de partida la estructura optimizada del complejo calculada a nivel RHF/LanL2DZ en el estado fundamental S_0 ; $^1A'$.

En la **Figura V.2** puede observarse que el espectro Raman de la 3MP está dominado por una banda registrada a 1035 cm^{-1} (asignada al modo 12) y que aparecen otras bandas de intensidad media-débil a 537 , 810 , 1049 y 1231 cm^{-1} (asignadas a los modos 6b, 1, ν_{anillo} y $\nu(\text{CX})$, respectivamente). Se aprecia también cómo en los SERS registrados a 0.00V y -0.25V la única banda de intensidad significativa es el modo 12, lo que significa que la intensificación se produce exclusivamente a través de un mecanismo no-CT.

Se pueden eliminar las contribuciones no-CT (o electromagnéticas, EM) de las intensidades SERS de los espectros registrados a cualquier otro potencial al restar las intensidades registradas a 0.00V y -0.25V :

$$I_{\text{SERS-CT}} = I_{\text{SERS,Exp.}} - I_{\text{SERS,non-CT}} = I_{\text{SERS,Exp.}} - I_{\text{SERS,-0.25 V}} \quad (\text{V.1})$$

Para ello, todas las intensidades relativas se refieren a un fundamental inactivo en SERS-CT como la tensión de CH_3 o CH aromático ya que estas vibraciones no forman parte del cromóforo.

Al aplicar ese procedimiento a los espectros registrados a -0.50V y -0.75V , sólo la intensidad del modo 12 disminuye significativamente, indicando que el mecanismo CT no intensifica esa vibración. Las demás bandas no experimentan cambios al aplicarles este procedimiento, por lo que deberían intensificarse exclusivamente por un mecanismo CT.

En la estimación de intensidades relativas no-CT y CT de la 3MP se aprecia que las contribuciones no-CT sólo son significativas para aquellas bandas que son muy intensas en el espectro Raman normal, tal y como se ha comprobado anteriormente para el modo 1 de pirazina o los modos 1 y 12 de piridina [3a,c].

Por otra parte, en la **Figura V.2** vemos también cómo la principal característica de los espectros SERS registrados a -0.50 y -0.75V es la intensificación de las bandas registradas a 1600 , 1580 , 1230 , 1200 , 1050 , 815 y 640 cm^{-1} , asignadas a los modos en el plano 8b, 8a, $\nu(\text{CX})$, $\delta(\text{CH})$, ν_{anillo} , y 6a, respectivamente. Hay que recalcar que debido a que los modos 8b y 8a presentan intensidades similares en el espectro SERS de la 3MP no se observa en ellos el característico perfil triangular del efecto del mecanismo CT

sobre las intensidades relativas observado en los espectros de moléculas aromáticas (Figura V.3).

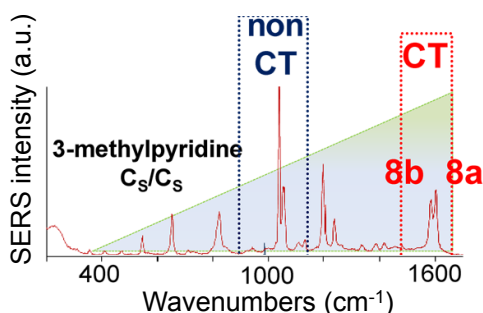


Figura V.3. Espectro SERS de la 3MP sobre un electrodo de plata.

Para analizar los desplazamientos en frecuencia de las bandas originados por la adsorción sobre la plata, se han comparado los desplazamientos entre el Raman de la disolución y el SERS a -0.50V con los calculados entre las frecuencias de la 3MP aislada y el clúster Ag_2-3MP (Tabla V.1), que puede considerarse como modelo para la adsorción en electrodo a potencial de carga cero, que es cercano a -0.50V para el caso de la plata. De forma general, todas las bandas experimentan desplazamiento hacia el azul cuando se produce la adsorción sobre el metal. Tanto los resultados experimentales como los calculados muestran los mayores desplazamientos para las vibraciones 8a, 1, 12 y 6a, lo que confirma que la 3MP se une al metal a través del par de electrones libres del N, resultando una orientación perpendicular del anillo aromático con respecto a la superficie [3d,10].

Tabla V.1. Desplazamientos experimentales de las frecuencias de vibración ($\Delta\nu$, cm^{-1}) entre el espectro SERS de 3MP registrado a -0.50 V y el Raman del líquido puro y los desplazamientos calculados (RHF/LANL2DZ) para las vibraciones del complejo superficial $\text{Ag}_2\text{-3MP}$ con respecto a los de la 3MP aislada.

Asignación	Experimental		Calculado	
	Ra		3MP	
	ν	$\Delta\nu^a$	ν	$\Delta\nu^b$
$\nu(\text{CH})$, A'	3089	-	3431	+7
$\nu(\text{CH})$, A'	3057	+4	3409	+9
$\nu(\text{CH})$, A'	3037	-	3385	+8
$\nu(\text{CH}_3)$, A'	2980	-	3296	+6
$\nu(\text{CH}_3)$, A'	2924	-1	3201	+5
8b, ν_{ring} , A'	1597	+3	1788	+3
8a, ν_{ring} , A'	1576	+7	1761	+6
19a, $\delta(\text{CH})$, A'	1480	-2	1636	+2
$\delta(\text{CH}_3)$, A'	1456	-	1649	+2
19b, $\delta(\text{CH})$, A'	1412	+2	1571	+4
$\delta_s(\text{CH}_3)$, A'	1384	0	1581	+3
$\nu(\text{CX})$, A'	1227	-	1363	+4
14, ν_{ring} , A'	-	-	1291	+2
$\delta(\text{CH})$, A'	1189	+4	1328	+1
ν_{ring} , A'	1125	-	1225	0
ν_{ring} , A'	1041	+8	1134	+3
12, δ_{ring} , A'	1029	+4	1137	+12
1, ν_{ring} , A'	806	+10	869	+7
6a, δ_{ring} , A'	630	+16	696	+13
6b, δ_{ring} , A'	535	+3	584	0
16b, ν_{ring} , A''	401	0	468	+2
$\delta(\text{CX})$, A'	339	+10	364	+6

^a $\nu(-0.5\text{V SERS}) - \nu(\text{Raman liq.})$; ^b $\nu(\text{Ag}_2\text{-3MP}) - \nu(3\text{MP})$

Si analizamos las energías, fuerzas del oscilador y cargas de Mulliken CIS/LanL2DZ de los 10 primeros estados singletes excitados del complejo $\text{Ag}_2\text{-3MP}$ (Tabla V.2), sólo el S_6 y el S_9 pueden ser considerados estados CT con una transferencia de carga (Δq) de -0.81 y -0.88 respectivamente, valores que apoyan la hipótesis asumida en el paso 2 del mecanismo SERS-CT, ya que en estos estados casi se transfiere un electrón completo. Ambos estados CT han sido optimizados, con energías del mínimo de 3.77 y 4.71 eV. Dado que los cálculos CIS/LANL2DZ sobrestiman las energías de los estados singletes excitados alrededor de un 25% [11], las correspondientes energías de los estados CT son del orden de la de los fotones incidentes (2.5 eV a 515.4nm). Por lo

tanto, bajo las condiciones experimentales usadas pueden cumplirse las condiciones de resonancia o pre-resonancia con estos estados CT.

Tabla V.2. Energías de excitación verticales calculadas CIS/LANL2DZ (ΔE), fuerzas del oscilador (f) y cargas de Mulliken (q) correspondientes a los puntos de Franck-Condon de los diez primeros singletes excitados del complejo $\text{Ag}_2\text{-3MP}$. Los respectivos valores de los estados CT_i optimizados se muestran entre paréntesis.

Estado:	S_0 $1^1\text{A}'$	S_1 $2^1\text{A}'$	S_2 $3^1\text{A}'$	S_3 $1^1\text{A}''$	S_4 $4^1\text{A}'$	S_5 $2^1\text{A}''$	$S_6(\text{CT}_0)$ $3^1\text{A}''$	S_7 $5^1\text{A}'$	S_8 $6^1\text{A}'$	$S_9(\text{CT}_1)$ $4^1\text{A}''$	S_{10} $7^1\text{A}'$
$\Delta E(S_iS_0)/\text{eV}$	0	2.99	3.23	3.28	4.21	4.23	4.34 (3.77)	4.67	5.12	5.17 (4.71)	6.27
f		0.73 1	0.423	0.452	0.021	0.016	0.001	0.039	0.227	0.000	0.099
Carga Ag_2 q	- 0.06	- 0.09	-0.09	-0.08	-0.12	-0.10	0.75 (0.61)	-0.20	-0.11	0.82 (0.76)	-0.07
$\Delta q = q_{S_0} - q_{S_i}^a$	0	+0. 03	+0.03	+0.02	+0.06	+0.04	-0.81 (-0.67)	+0.14	0.05	-0.88 (-0.82)	+0.01

^a Energía transferida desde el clúster de Ag_2 a la 3-metilpiridina en el estado S_i .

En la **Figura V.4** se representan las intensidades relativas SERS calculadas HF y CIS/LANL2DZ para la transición electrónica $D_0\text{-}S_0$ de la molécula aislada y transiciones $\text{CT}_0\text{-}S_0$ y $\text{CT}_1\text{-}S_0$ del complejo $\text{Ag}_2\text{-3MP}$, respectivamente. En ella, se observa cómo todos los fundamentales de tensión de CH muestran intensidades muy débiles debido a que presentan desplazamientos ΔQ muy pequeños (**Tabla S4 Capítulo IV.1**). Esto valida nuestro método propuesto para eliminar las contribuciones no-CT de las intensidades SERS tomando las intensidades de estas vibraciones como referencia.

Si nos fijamos en los tres espectros de la **Figura V.4**, vemos cómo la intensificación selectiva y característica del modo 8a no es evidente, dado que la intensificación CT se distribuye de forma parecida entre las bandas 8a y 8b, que en el caso de la 3MP son modos totalmente simétricos. Esto es originado por la redistribución de la contribución de Franck-Condon entre ambos fundamentales, lo que apunta a un mecanismo CT resonante como origen de las intensidades SERS relativas observadas en el espectro.

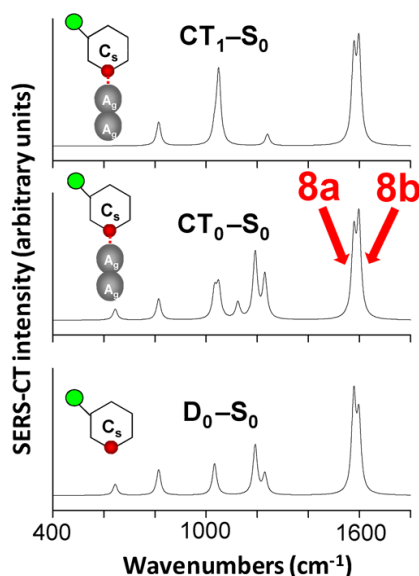


Figura V.4. Intensidades relativas SERS calculadas HF y CIS/LANL2DZ para la transición electrónica D_0-S_0 de la molécula aislada y transiciones CT_0-S_0 y CT_1-S_0 del complejo Ag_2-3MP , respectivamente.

Por otra parte, la transición CT_1-S_0 predice además una fuerte intensificación de la vibración ν_{anillo} a 1014 cm^{-1} que no se observa en el espectro SERS. Este resultado, junto con el hecho de que la energía vertical calculada del estado CT_1 es aproximadamente 1 eV mayor que el respectivo punto de Franck-Condon del estado CT_0 (**Tabla V.2**), nos indica que probablemente la transición CT_0-S_0 es la que domina el SERS de la 3MP discutido.

Origen de la ganancia energética en SERS. Uno de los hechos más controvertidos es la inexplicada ganancia energética observada en SERS cuando el potencial de electrodo se utiliza para sintonizar los estados de transferencia metal-molécula. Simples consideraciones electrostáticas indicarían que un desplazamiento de 1 V en el potencial de electrodo deben desplazar 1 eV los estados CT. Pero hay una gran cantidad de resultados experimentales que indican que esta conversión es muy variable y, en muchos casos, se han determinado ganancias de hasta 5 eV/V.

El mecanismo SERS-CT, a pesar de ser el más controvertido y la contribución más desconocida en SERS [12,13], es el único que da cuenta de la gran sensibilidad del espectro al variar el potencial de electrodo (E_v). Este mecanismo implica la transferencia fotoinducida de un electrón del nivel de Fermi (FL) del metal a orbitales vacantes de moléculas adsorbidas, o viceversa [14,15]. Un gran número de evidencias respaldan la presencia de procesos CT desde el metal a moléculas similares a piridina. El potencial de electrodo (E_v) es un parámetro macroscópico cuya función resulta clave en el SERS-CT, dado que sintoniza la energía del nivel de Fermi del metal (E_{FL}) en experiencias electroquímicas SERS estándar [16]. De manera que la condición resonante SERS-CT depende de E_v , y se satisface cuando la energía del fotón incidente iguala la diferencia de energía entre el E_{FL} y el orbital vacante LUMO del adsorbato ($h\nu = E_{CT} = E_{LUMO} - E_{FL}$), tal y como se puede observar en la **Figura V.5**.

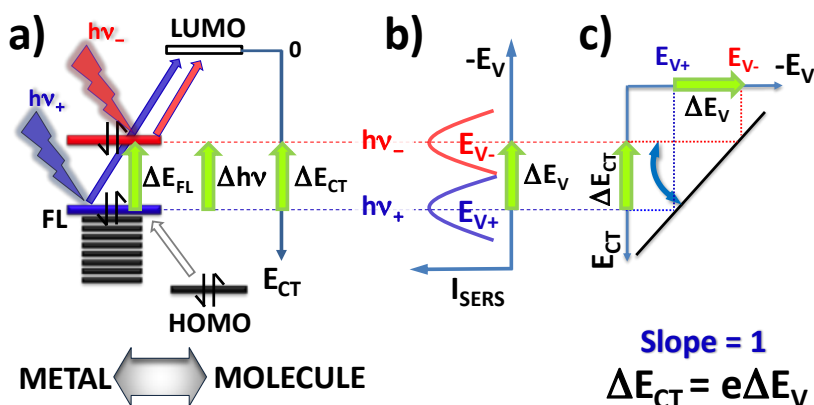


Figura V.5: Visión clásica del mecanismo de transferencia de carga entre un metal macroscópico y una molécula. **a)** Efecto del desplazamiento negativo del potencial del electrodo (ΔE_V) en la energía de la transición de transferencia de carga ($\Delta E_V = \Delta h\nu$) y **b)** en la posición ($E_{V\pm}$) del máximo de los perfiles de intensidad de una banda SERS representados frente al potencial de electrodo (I_{SERS}). **c)** Equivalencia energética derivada de este mecanismo $e\Delta E_V = \Delta E_{CT}$.

La visión clásica del mecanismo de transferencia de carga considera que desplazamientos negativos del potencial del electrodo ($-\Delta E_V$) producen desplazamientos proporcionales en el E_{FL} y, en consecuencia, sobre la energía de la transición E_{CT} . Pero según este modelo, aplicar 1 V al electrodo produciría un desplazamiento equivalente a 1 eV en ΔE_{CT} [16-19], al considerar los ejes de energías correspondientes a E_v (escala

macroscópica) y E_{CT} (escala molecular) como equivalentes (**Figura V.5**). Esta hipótesis no es válida cuando el metal es considerado como una nanoestructura con niveles electrónicos discretos, por lo que exhibirá propiedades diferentes a las esperadas para un metal macroscópico o cuando el metal y la molécula se encuentran químicamente unidos, formando un sistema híbrido interdependiente (M-A).

La dependencia entre E_v y E_{CT} puede obtenerse variando $h\nu$ y E_v de forma conjunta en experimentos SERS convencionales, pero aún así no puede estimarse con precisión el factor de conversión de energía o ganancia, $G=\Delta E_{CT}/\Delta E_v$. Para obtener unos resultados fiables ha sido necesario emplear metales de transición (Rh) como electrodos, lo que permite el registro de espectros SERS bajo excitación UV así como Vis [17]. El factor de conversión $\Delta E_{CT}/\Delta E_v$ no se puede estimar con precisión empleando sustratos SERS estándar como oro o plata, puesto que sólo las líneas láser en el estrecho rango del visible pueden excitar plasmones superficiales de estos metales nobles.

Por todo ello, un modelo SERS-CT más realista se presenta en la **Figura V.6**, en el que el proceso tiene lugar entre estados electrónicos del complejo superficial metal-molécula (M-A) formado cuando una sola molécula se adsorbe sobre un átomo de la superficie metálica. De acuerdo con este modelo, el mecanismo SERS-CT es un proceso resonante que implica el estado fundamental (S_0) del complejo M-A y verdaderos estados excitados CT del híbrido, donde se produce una redistribución de la carga como $CT;M^+-A^-$ [14,15].

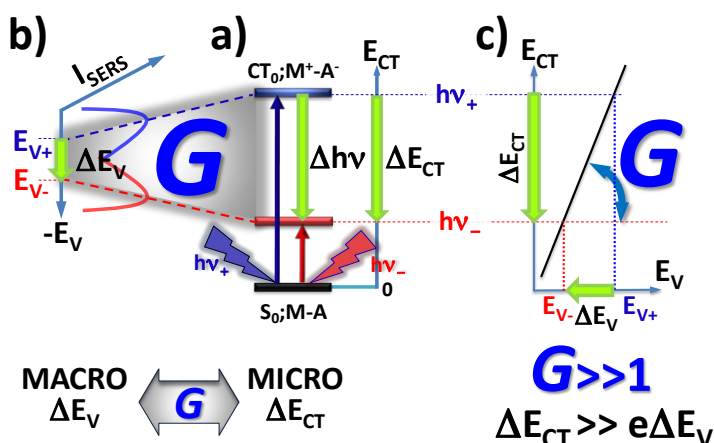


Figura V.6: Esquema en el que se muestra la ganancia energética ($G = \Delta E_{CT} / \Delta E_v \gg 1$) al relacionar el desplazamiento del potencial eléctrico de un electrodo macroscópico (ΔE_v) con la energía del estado CT_0 ($\Delta E_v = \Delta h\nu$) del sistema híbrido formado por una molécula (A) unida directamente a un átomo metálico de la superficie (M).

Una cuestión clave es entender, bajo la perspectiva del mecanismo CT, el efecto que ejerce el potencial del electrodo E_v cuando se realizan experiencias SERS electroquímicas. Un cambio en E_v provoca un cambio en la carga superficial del electrodo, dando lugar a diferentes complejos $(M-A)_{E_v}$ que deben ser vistos como especies químicas independientes, cuyos estados estacionarios y sus correspondientes propiedades son sintonizables continuamente por E_v .

Con el propósito de relacionar de manera fiable E_v con E_{CT} , hemos presentado un modelo microscópico para estudiar el papel que ejerce el potencial del electrodo sobre las energías de los estados del metal, del adsorbato, y en especial, de los estados CT del complejo M-A relacionados con el mecanismo de intensificación SERS-CT.

Para ello, hemos modelado el efecto del exceso de carga superficial macroscópica q_M' del metal sobre las propiedades del complejo por medio de clústeres metálicos $(M_n)^q$ de diferentes tamaños ($n=2, 3, 5, 7$) y cargas ($q=0, \pm 1$), resultando los correspondientes complejos $[M_n-A]^q$. Estos clústeres M_n^q nos permiten dar cuenta del efecto de un exceso de carga sobre las propiedades del sistema $[M_n-A]^q$ en el estado fundamental y excitados, mediante cálculos time-dependent DFT (TD-Mo6-HF/LanL2DZ) para cada complejo $[Ag_n-Py]^q$. En este estudio, enfocado sobre los estados $CT; M^+-A^+$, hemos encontrado que sus energías verticales tienen una dependencia lineal con $q_{eff}=q/n$, que es el análogo

microscópico de q_M' , dependencia que viene cuantificada por la correspondiente pendiente S a través de la ecuación:

$$E = Sq_{\text{eff}} + E^0 \quad (\text{V.2})$$

S va a depender tanto del adsorbato como del estado CT (o incluso no-CT) seleccionado y debería estar implicada en la extraordinaria ganancia energética observada en SERS. Se ha estudiado la dependencia de las energías de las transiciones verticales con q_{eff} para el primer estado CT₀ de los complejos $[\text{Rh}_3\text{-Ade}]^-$, $[\text{Rh}_2\text{-Ade}]^0$ y $[\text{Rh}_3\text{-Ade}]^+$, dado que los valores de G medidos experimentalmente por Tian y col. [17,20] a partir los valores experimentales de los perfiles de excitación I_{SERS}/E_v se han obtenido sobre electrodo de Rh. La única restricción en los cálculos ha sido la de mantener la estructura del clúster lineal. En la **Figura V.7** se ha representado la correlación encontrada para los complejos estudiados de adenina-rodio así como para el sistema piridina-rodio.

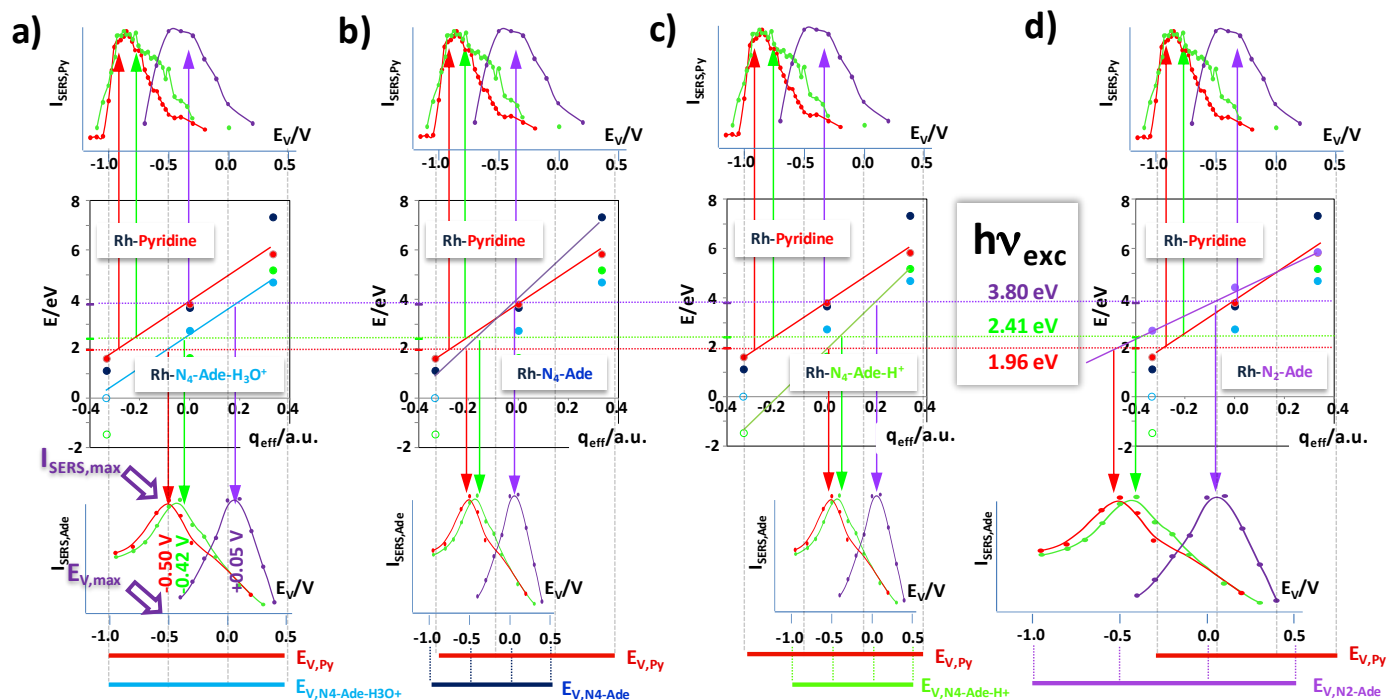


Figura V.7. Superior: Diagramas E/q_{eff} para estados CT_0 de complejos de rodio-piridina $[\text{Rh}_n\text{-Py}]^q$ correlacionados con las intensidades SERS ($I_{\text{SERS,Py}}/E_V$) obtenidas por Tian y col [20]. **Inferior:** Diagramas E/q_{eff} para cuatro complejos de rodio-adenina $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}_3\text{O}^+]^q$, $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade}]^q$, $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-N}_1\text{-H}^+]^q$ y $[\text{Rh}_n\text{-N}_2\text{-Ade}]^q$ correlacionados con las intensidades SERS ($I_{\text{SERS,Ade}}/E_V$) obtenidas por Tian y col. [17] para adenina protonada.

En todos los casos encontramos una dependencia lineal en los diagramas E/q_{eff} , lo que nos permite comparar de manera cuantitativa la estabilidad relativa (dada por E^0) y la sensibilidad del estado con el potencial, cuantificada por la pendiente S , de los estados CT. Estos dos parámetros determinarán el cumplimiento de la condición resonante para procesos CT fotoinducidos utilizando una energía excitatriz fija.

Los valores obtenidos sorprendentemente grandes de S denotan una gran eficacia del potencial del electrodo a la hora de sintonizar la energía de estados CT [17,18], lo que se traduce en la enorme ganancia $G=\Delta E/\Delta E_v$ observada en experiencias SERS electroquímicas, que, como se ha dicho, puede alcanzar valores de hasta 5 eV/V.

Ganancia capacitiva. Se requieren valores de S altos para explicar la enorme ganancia G , pero también es necesario que el metal convierta de manera eficiente el potencial eléctrico en densidad de carga superficial, q_{eff} , en el sitio de la superficie en el que tiene lugar el proceso de adsorción de la molécula que se está observando. Este nuevo factor a considerar es la capacitancia, $C=q_{\text{eff}}/E_v$, y está relacionado con la eficacia del metal para cargar sitios específicos de su superficie, y que deben corresponder a nanoestructuras localizadas o defectos donde se favorece el almacenamiento del exceso de carga.

Estos sitios especiales deberían coincidir con los conocidos “hot spots” [21] en SERS, los cuales son responsables de la enorme intensificación de la señal Raman. La ganancia de energía se define así como el producto de las pendientes S y el factor capacitivo C , siendo $G=E/E_v=SC$.

De los resultados obtenidos para las pendientes S se ha podido comprobar que muestran una gran dependencia con las características del complejo superficial: con la naturaleza del adsorbato, la naturaleza del metal, el estado particular considerado, la estructura del híbrido M-A y finalmente, con las condiciones experimentales de registro. Por el contrario, la capacitancia depende exclusivamente de la naturaleza del metal, así como de su morfología local superficial.

Finalmente, la relación del E_v macroscópico y la q_{eff} microscópica se ha podido obtener al relacionar el diagrama $E_{\text{CT}}/q_{\text{eff}}$ con los perfiles de intensidad SERS I_{SERS}/E_v publicados por Tian y col. [17] para el complejo de Rh-Adenina protonada (**Figura V.8**). Esta relación viene dada por la siguiente ecuación:

$$q_{\text{eff}} = CE_v + q_{\text{eff}}^0 \quad (\text{V.3})$$

Donde la pendiente C (Capacitancia) relaciona variables calculadas microscópicas (q_{eff}) con parámetros experimentales macroscópicos (E_V).

Los altos valores de S y su gran sensibilidad a cualquier cambio de las variables que se han mencionado explican las discrepancias entre los valores numéricos que se han podido medir experimentalmente para G con distintos metales, adsorbatos y condiciones experimentales.

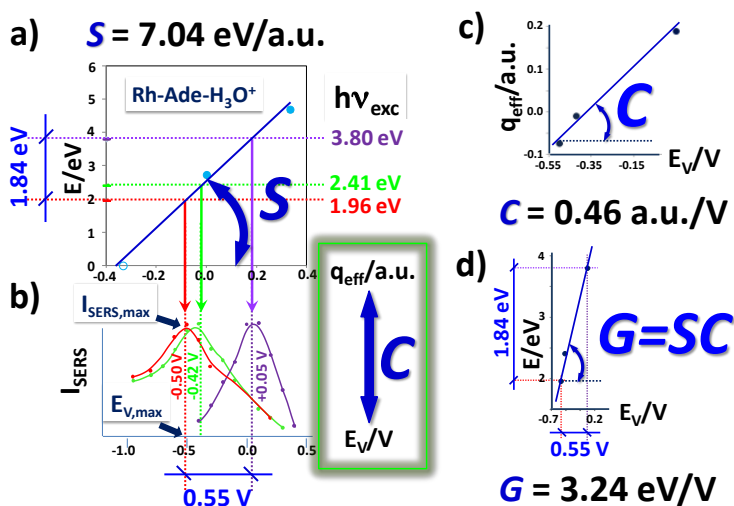


Figura V.8: a) Dependencia de las energías (E) Mo6HF/LanL2DZ de las transiciones verticales de los estados CT_0 para el complejo $[\text{Rh}_n\text{-N}_4\text{-Ade-H}_3\text{O}^+]^q$ con q_{eff} , cuantificado por la pendiente $S = \Delta E/\Delta q_{\text{eff}} = 7.04 \text{ eV/u.a.}$ b) Intensidades SERS (I_{SERS}/E_V) publicadas por Tian y col. [17] para adenina protonada. c) Correlación entre el exceso de carga atómica (q_{eff} , eje X de la Figura V.8.a) y el potencial de electrodo macroscópico (E_V , eje X Figura V.8.b) que permite estimar la capacitancia $C = \Delta q_{\text{eff}}/\Delta E_V = 0.46 \text{ u.a./V}$ del electrodo de rodio. d) Diagrama ilustrativo de la ganancia de energía $G = \Delta E/\Delta E_V = 3.24 \text{ eV/V}$ cuando el potencial de electrodo sintoniza los estados de transferencia de carga de la adenina; $G = SC$ es el producto de las correspondientes pendientes de las Figuras V.8.a y V.8.c.

Además, la enorme ganancia G requiere también un amplio rango de barrido q_{eff} . En este sentido, observamos que el intervalo aquí discutido para q_{eff} desde -0.33 hasta $+0.33 \text{ u.a.}$, cubre el rango de potenciales normalmente inspeccionado en una experiencia electroquímica ($\Delta E_V = 1.5 \text{ V}$), una conclusión importante a la hora de utilizar estos diagramas E/q_{eff} en trabajos futuros.

Las estimaciones semicuantitativas de C que se han obtenido mediante la metodología propuesta para experiencias SERS electroquímicas predicen capacitancias de hasta tres veces mayores que las medidas por experiencias clásicas promediadas a toda la superficie del electrodo. La capacitancia obtenida a partir de experiencias SERS debe de ser muy dependiente del tamaño, geometría, y entorno local de la superficie donde la señal SERS del adsorbato está fuertemente intensificada. Por lo tanto, los valores obtenidos están restringidos a la escala nanométrica y sitios especialmente favorables (C_n) por lo que pueden diferir mucho de las medidas macroscópicas (C_M).

La capacitancia (C_n) no puede ser homogénea a lo largo de toda la superficie, dependiendo de cada localización particular, tomando valores que pueden ser mayores o menores que el valor promedio de la C_M macroscópica, lo que puede originar tanto ganancias como pérdidas capacitivas, que pueden ser cuantificadas a través de la relación C_n/C_M .

Estos resultados confirman una vez más la relevancia que presentan las nanoestructuras metálicas en las experiencias SERS, ya que son también las responsables de este mecanismo de intensificación capacitivo cuantificado por C .

La principal limitación del procedimiento seguido para las estimaciones de C se debe a que están basadas sobre los cálculos teóricos de las pendientes S , que dependen, a su vez, de la fiabilidad del nivel de teoría, de la limitación inevitable del modelo molecular asumido para los híbridos M-A, y del propio significado físico de q_{eff} . A pesar de esto, es posible establecer algunos límites razonables en la interdependencia de S y C como se ha detallado en el capítulo correspondiente.

Ganancia y pérdida energética en el caso de adsorbatos cargados. Al mismo tiempo que se detectan ganancias tan grandes como las discutidas en el apartado anterior, los cálculos DFT predicen un comportamiento dual de los estados CT en el caso de adsorbatos cargados, como el anión isonicotinato. Este sistema presenta dos dependencias totalmente opuestas para la dependencia de los estados CT con la carga superficial positiva o negativa.

Si nos fijamos en la **Figura V.9**, vemos cómo la carga del metal, además de sintonizar la energía de los estados CT (o incluso no-CT) de complejos superficiales con adsorbatos neutros como piridina de forma continua en el rango de $\Delta q_{\text{eff}}=0.66$, puede además modificar la estructura electrónica de los sistemas M-A, dando como resultado dos tipos de complejos superficiales diferentes en función de q_{eff} . Estos complejos

pueden ser denominados, por un lado, como P-híbrido ($q_{\text{eff}} \leq 0$), que se caracteriza por ser un complejo superficial débil y estados CT fácilmente sintonizables con E_v dando lugar a estados CT_F (transferencia de carga del metal al adsorbato) y, por otro, como C-híbrido ($q_{\text{eff}} > 0$) con un enlace más fuerte y cuyos estados CT no muestran dependencia con E_v , dando lugar a estados CT_R (transferencia de carga del adsorbato al metal). Por lo tanto, un cambio en la carga superficial, positivo o negativo, selecciona una de las dos estructuras electrónicas del complejo M-A (Figura V.9.b).

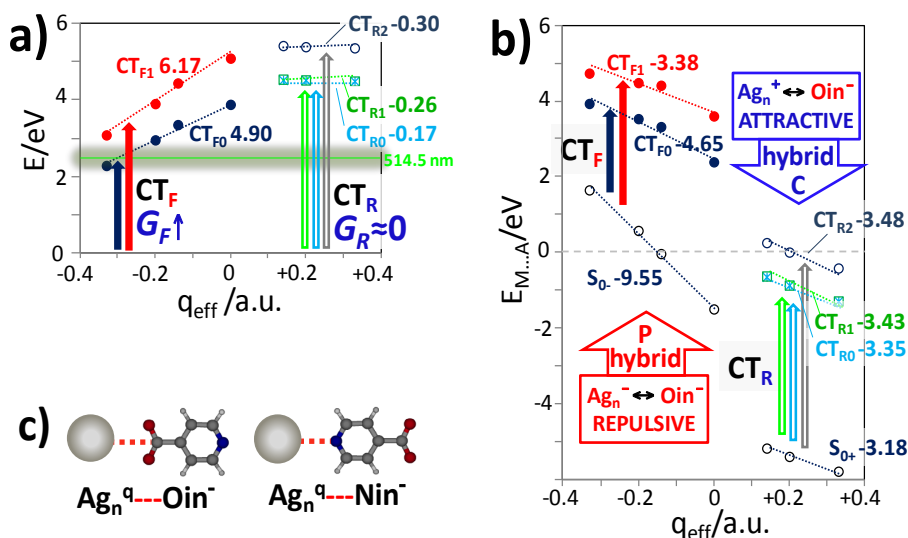


Figura V.9. a) Dependencia de las energías (eV) TD-Mo6-HF/LanL2DZ de estados CT_F y CT_R con q_{eff} de complejos metálicos del anión isonicotinato $[(\text{Ag}_n^q \cdots \text{Oin}^-)]^{q-1}$. b) Energías TD-Mo6-HF/LanL2DZ de los mismos estados pero referidas a la energía del clúster metálico (Ag_n^q) y el adsorbato (in^-) a separación infinita ($E_{M...A}$). c) Complejos C_{2v} de isonicotinato unidos a la plata a través del nitrógeno (Ag-Nin^-) y del carboxilato (Ag-Oin^-).

Nuevas reglas de selección SERS derivadas de resonancia con plasmones del metal. Como se ha comentado anteriormente, la enorme intensificación de la señal Raman, es atribuida normalmente a la excitación óptica de resonancias de plasmones superficiales localizados (LSP) [23], aunque no pueden descartarse, como hemos visto, resonancias electrónicas adicionales debido a la interacción química entre la molécula y el metal como es el caso de las transiciones CT. Esta contribución química no se limita a estos estados CT, sino que puede extenderse a estados excitados localizados en el metal,

y es muy interesante ya que puede proporcionar información muy valiosa sobre las interfaces metal-adsorbato a nivel molecular. Para ello será necesario de nuevo recurrir a cálculos teóricos para predecir las interacciones relevantes y el efecto de la estructura electrónica de un complejo superficial en el SERS de un sistema particular.

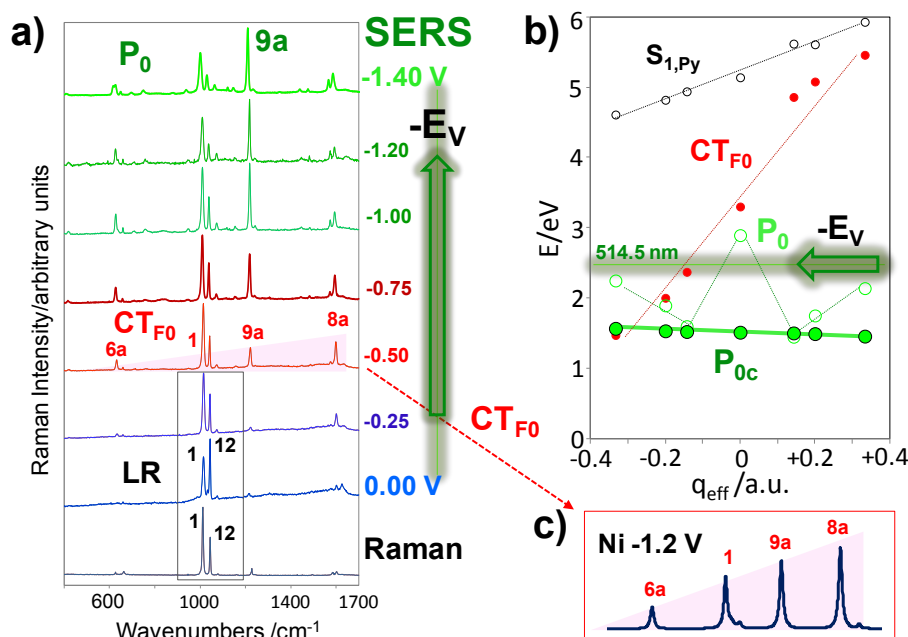


Figura V.10.a) Espectros Raman y SERS sobre un electrodo de plata de una disolución acuosa de piridina 1M y 0.1M respectivamente (línea excitatriz a 514.5 nm) y **b)** Energías verticales TD-Mo6-HF/LANL2DZ de los estados plasmónicos (con la corrección de tamaño (P_{0c}) y sin ella (P₀)), del primer estado de transferencia de carga del metal al adsorbato (CT_{F0}) y el primer singlete excitado de piridina (S_{1,Py}) de los complejos lineales [Ag_n-Py]^q frente a la carga efectiva q_{eff}=q/n. **c)** SERS obtenidos por Tian y col. de piridina adsorbida en electrodo de níquel a -1,2 V (línea excitatriz de 632.8 nm, [22]).

Los cálculos TDDFT predicen que las excitaciones plasmónicas en pequeños clústeres metálicos son capaces de modificar selectivamente las intensidades relativas de las bandas SERS específicas de moléculas adsorbidas. En híbridos de plata-piridina [(Ag_n)-Py]^q, una transición electrónica del plasmón, P₀, es la responsable de la intensificación selectiva de modo 9a de piridina observado en los espectros SERS registrados a potenciales negativos de electrodo. Esta intensificación del modo 9a se aprecia tanto en

los espectros SERS experimentales de la **Figura V.10.a** como en la **Figura V.11**, en la que se pueden ver tanto las intensidades Raman calculadas para la transición S_0-P_0 (**Figura V.11.a**) como las intensidades Raman calculadas bajo la aproximación de multiestados detallada en el Capítulo de Metodología (**Figura V.11.b**).

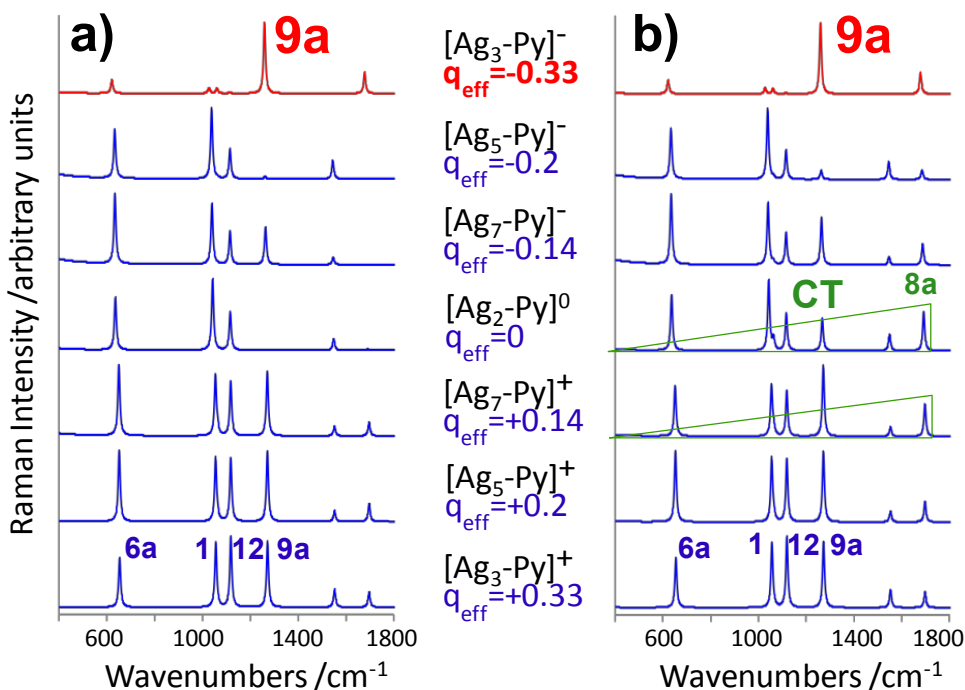


Figura V.11.a) Efecto de la carga efectiva, q_{eff} , sobre las intensidades teóricas Raman para un único estado en resonancia con la transición S_0-P_0 de los complejos $[Ag_n-Py]^q$ y **b)** Efecto de la carga efectiva, q_{eff} , sobre las intensidades teóricas multiestados de Resonancia Raman estimadas a partir de las contribuciones ponderadas de las cincuenta primeras transiciones electrónicas de los complejos $[Ag_n-Py]^q$ bajo una excitación de 514,5 nm. Las intensidades se han obtenido de cálculos TD-wB97X-D/LanL2DZ(Ag)/6-31G*(Py).

La principal diferencia observada entre las intensidades de Resonancia Raman calculadas a potenciales negativos es el resultado obtenido para el complejo a $q_{eff} = -0.33$, $[(Ag_3)-Py]^-$, en donde el modo 9a domina el espectro SERS. Este complejo con $q_{eff} = -0.33$ está al límite de estabilidad de los sistemas Ag-Py cargados negativamente, correspondiendo con el exceso de carga de la superficie macroscópica alcanzado en el límite de los potenciales de electrodo negativos normalmente aplicados en experiencias

SERS electroquímicas [24] . La energía de enlace calculada (E_{S_0}) para el complejo $[(Ag_3)-Py]^{-1}$ indica que está muy débilmente unido a la superficie, casi disociado.

En la **Figura V.10 a**, se observan diferencias significativas en las intensidades SERS de piridina adsorbida sobre plata con el potencial de electrodo que han podido ser explicadas sobre la base de la actuación de varios mecanismos diferentes. El mecanismo no resonante “de largo alcance” (long-range SERS, LR-SERS) domina a cargas superficiales positivas, donde la piridina está fuertemente unida a la plata. En este caso, los canales no radiativos son muy efectivos y compiten favorablemente con cualquier scattering Raman resonante. En estos casos, la señal proviene exclusivamente de moléculas disueltas, cercanas al metal, pero no adsorbidas, dando como resultado un espectro muy parecido al Raman de la disolución.

El otro mecanismo es un proceso Raman Resonante que da lugar a unas estrictas reglas de selección SERS. Un proceso SERS-CT es el responsable de la intensificación del modo 8a a cargas superficiales neutras. Por último, a potenciales negativos, los espectros SERS registrados están dominados por la intensificación del modo 9a debido a un proceso PL-SERS (Plasmon-like SERS)

La efectividad de los canales no radiativos, NR, por lo tanto, está modulada por el potencial de electrodo y determina la intensificación SERS global. Los procesos NR juegan un papel clave en SERS dado que reducen la eficiencia de los mecanismos resonantes. Los canales NR son menos efectivos mientras más negativa se hace la carga superficial, ya que la repulsión electrónica entre el metal cargado y el dipolo de la piridina en este caso desacopla ambas especies. En esta situación, el scattering Raman resonante se hace más fuerte y las reglas de selección derivadas de las transiciones S_0-CT_{Fo} y S_0-P_{oc} dominan las intensidades relativas

Si nos fijamos en la **Figura V.10.b** vemos que la dependencia del estado P_0 con q_{eff} está lejos de ser lineal, presentando una forma de W. Es evidente que la energía del estado P_0 depende de la longitud (L) del clúster de plata, dado que éstos estados se desplazan hacia el rojo cuando el número de átomos de plata aumenta. Además, estas energías también son dependientes de la carga, ya que los complejos con mismo número de átomos de plata, pero cargas opuestas, no presentan la misma energía (**Figura V.12.**).

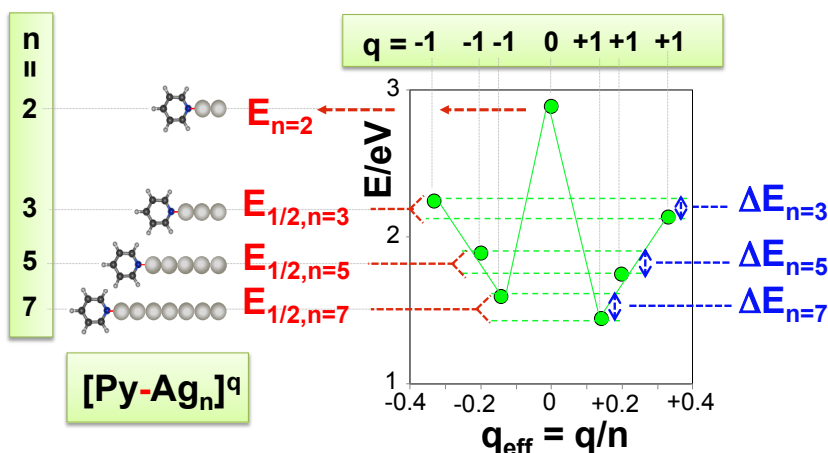


Figura V.12. Energías verticales TD-Mo6-HF/LANL2DZ de los plasmones de los complejos lineales [Ag_n-Py]^q frente a la carga efectiva $q_{\text{eff}}=q/n$. $E_{1/2,n} = (E_{n,q=-1}+E_{n,q=+1})/2$ es la energía promedio de un sistema con "n" número de átomos y $\Delta E_n = E_{n,q=-1} - E_{n,q=+1}$ es la diferencia entre la energía de cada sistema con carga positiva o negativa.

La dependencia de la energía del estado P_0 con el tamaño del clúster metálico debe eliminarse para estudiar exclusivamente el efecto de la densidad de carga del metal sobre las propiedades del complejo superficial. Esta corrección de tamaño se ha calculado a partir de la energía del complejo neutro Ag₂-Py ($E_{n=2}$) y de las energías promedio de los complejos cargados $n = 3, 5$ y 7 , calculada como $E_{1/2,n}=(E_{n,q=-1}+E_{n,q=+1})/2$ (**Figura V.12.**). La **Figura V.13.a** muestra la buena correlación lineal existente entre las energías $E_{1/2,n}$ con " $1/n^2$ ", es decir, con L^{-2} , lo que está de acuerdo con resultados experimentales [25] obtenidos para clústeres de oro lineales y las energías obtenidas a partir del modelo de la partícula en la caja de potencial monodimensional [26]:

$$E_{1/2P_{0,n}} = 5.63 \left(\frac{1}{n^2} \right) + E_{1/2P_{0,\infty}} \quad (n=2, 3, 5 \text{ y } 7) \quad (\text{V.4})$$

Las energías con corrección de tamaño, se obtienen sumando o restando a la ordenada en el origen de la ecuación anterior los desplazamientos de las energías originados para cada uno los complejos por el efecto de cargarlos positiva o negativamente ($\Delta E_n/2=(E_{n,q=-1}-E_{n,q=+1})/2$):

$$E_{P_{0c,nq}} = E_{1/2P_{0,\infty}} + q \frac{\Delta E}{2} \quad (n=3,5 \text{ y } 7 \text{ y } q=\pm 1) \quad (V.5)$$

En la **Figura V.10.b** se han representado estas energías corregidas en tamaño, P_{0c} , que presentan ya una dependencia lineal con q_{eff} y que vienen determinadas por la ecuación:

$$E_{P_{0c,Ag-Py}} = -0,25q_{eff} + E_{1/2\infty} \quad (V.6)$$

Puede verse que, al tener menor S , estos estados del metal son muchos menos dependientes de q_{eff} que, por ejemplo, los estados CT_F [24] representados en la misma figura, o lo que es lo mismo, son casi insensibles a la carga de la superficie metálica.

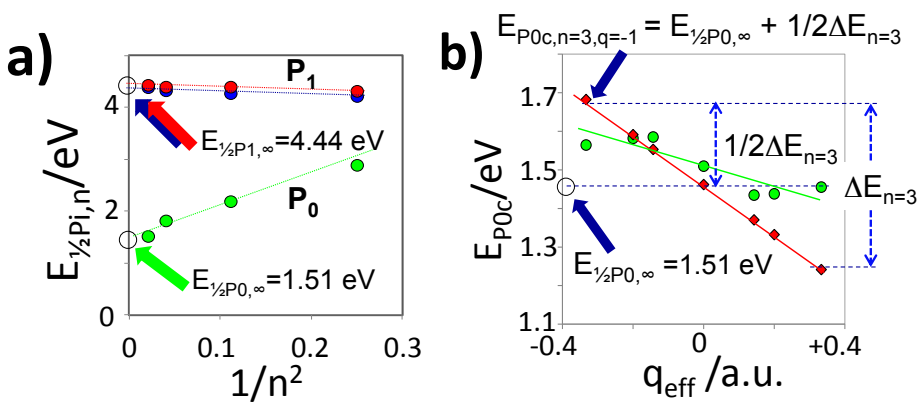


Figura V.13. a) Energías TD-Mo6-HF/LANL2DZ medias, $E_{1/2P_{i,n}}$, de los estados plasmónicos de los complejos $[Ag_n-Py]^q$ frente a $1/n^2$ (ec.V.4) b) Energías con corrección de tamaño TD-Mo6-HF/LANL2DZ de los estados plasmónicos, $E_{P_{0c}}$ (ec. V.5) de los clústeres $[Ag_n]^q$ (rombos rojos) y de los complejos $[Ag_n-Py]^q$ (círculos verdes) frente a q_{eff} .

La adsorción de piridina sobre el clúster metálico, incrementa la longitud efectiva de la caja, L , que ya deja de ser justamente proporcional al número de átomos de metal. Esto se hace más evidente en clústeres pequeños ($n=3$) que en grandes ($n=7$), dando lugar a una disminución de la linealidad con q_{eff} de las correspondientes energías en los complejos M-A tal y como se aprecia en la **Figura V.13. b**.

Además del estado P_0 , hemos estudiado otro estado plasmónico de características similares, que es doblemente degenerado, P_1 , y localizado a mayor energía. Si nos fijamos en la **Figura V.14** vemos que la serie de estados P_1 tiene más o menos forma de W muy deformada, pero sus correspondientes energías medias, $E_{1/2,P_1,n}$, con casi insensibles al potencial ($E_{1/2,P_1,n} = -0.5(1/n^2) + 4.44$ eV, **Figura V.13.a**) P_{1c} muestra de nuevo una dependencia lineal con q_{eff} , pero mucho mayor y positiva que P_{1c} ($S_{ic,Ag} = 3.64$ y $S_{oc,Ag} = -0.25$ eV/u.a). Por lo tanto, las dependencias con el tamaño y la carga del metal de P_0 y P_1 son completamente opuestas, pero sus correspondientes energías corregidas son linealmente dependientes de q_{eff} .

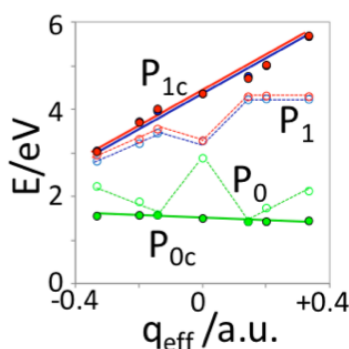


Figura V.14. Energías TD-Mo6-HF/LANL2DZ sin corregir (P_0 y P_1 , líneas punteadas) y corregidas (P_{0c} y P_{1c} , líneas continuas) de la primera y segunda serie de estados plasmónicos de los híbridos $[\text{Ag}_n\text{-Py}]^q$.

Para concluir, hay resaltar que hemos podido demostrar una vez más la eficacia de la metodología que proponemos, basada en la comparación de cálculos *ab initio* con resultados experimentales, tanto para detectar procesos de resonancia Raman en SERS, como para comprender el importante papel que juegan las nanoestructuras metálicas y las propiedades electrónicas de los híbridos cargados metal-molécula en la espectroscopía SERS.

V.2. Referencias

- (1) Clark, R.J.H.; Dines, T.J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 131-158.
- (2) a) Albrecht, A.C., *J. Chem. Phys.* **1961**, *34*, 1476-1484; b) Albrecht, A.C.; Hutley, M.C., *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 4438-4443.
- (3) a) Arenas, J.F.; López Tocón, I.; Otero, J.C.; Marcos, J.I. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 9254-9261; b) Arenas, J.F.; López Tocón, I.; Centeno, S.P.; Soto, J.; Otero, J.C. *Vibr. Spectrosc.* **2002**, *29*, 147-154; c) Arenas, J.F.; Soto, J.; López Tocón, I.; Fernández, D.J.; Otero, J.C.; Marcos, J.I. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 7207-7216; d) Soto, J.; Fernández, D.J.; Centeno, S.P.; López Tocón, I.; Otero, J.C. *Langmuir* **2002**, *18*, 3100-3104; e) Arenas, J.F.; López-Tocón, I.; Castro, J.L.; Centeno, S.P.; López-Ramírez, M.R.; Otero, J.C. *J. Raman Spectrosc.* **2005**, *36*, 515-521; f) Centeno, S.P.; López Tocón, I.; Arenas, J.F.; Soto, J.; Otero, J.C. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14916-14922; g) Avila, F.; Fernández, D.J.; Arenas, J.F.; Otero, J.C., Soto, J. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4210-4212; h) Avila, F.; Ruano, C.; Lopez-Tocon, I.; Arenas, J.F.; Soto, J.; Otero, J.C. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 4213-4215.
- (4) Chenal, C; Birke, R.L.; Lombardi, J.R., *ChemPhysChem* **2008**, *9*, 1617-1623.
- (5) Huang, Y.-F.; Zhu, H.-P.; Liu, G.-K.; Wu, D.-Y.; Ren, B.; Tian, Z.-Q., *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 9244-9246.
- (6) Peticolas, W.L.; Strommen, D.P.; Lakshminarayanan, V. *J. Chem. Phys.* **1980**, *73*, 4185-4191.
- (7) Dunning, T. H. Jr.; Hay, P. J. in *Modern Theoretical Chemistry*, Schaefer III, H.F., Ed., Plenum, New York, 1976.
- (8) a) Hay, P. J.; Wadt, W. R. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 270-283; b) *ibid*, **1985**, *82*, 284-298; c) *ibid*, **1985**, *82*, 299-310.
- (9) Zhu, L.; Jonson, P. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 2322-2331.
- (10) a) Zhao, L.; Jensen, L.; Schatz, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 2911-2919; b) Wu, D.-Y.; Ren, B; Tian, Z.-Q. *ChemPhysChem* **2006**, *7*, 619-628; c) Morton, S.M.; Jensen, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4090-4098.
- (11) Por lo tanto, la energía CIS/LanL2DZ para el estado S₁ de pirazina (ref. 4c) es 4.70 eV mientras que el valore experimental es de 3.83 eV (ref. 12).
- (12) Valley, N.; Greeneltch, N.; Van Duyne, R. P.; Schatz, G. C. A look at the origin and magnitude of the chemical contribution to the enhancement mechanism of

- surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS): Theory and Experiment *J. Phys. Chem. Lett.* **2013**, *4*, 2599-2604.
- (13) Morton, S.M.; Silverstein, D. W.; Jensen, L. Theoretical studies of plasmonics using electronic structure methods. *Chem. Rev.* **2011**, *111*, 3962-3994.
- (14) J.F. Arenas, M.S. Wolley, I. López-Tocón, J.C. Otero, J.I. Marcos, *J. Chem. Phys.* **112**, 7669 (2000).
- (15) a) J.F. Arenas, J. Soto, I. López-Tocón, D.J. Fernández, J.C. Otero, J.I. Marcos, *J. Chem. Phys.* **116**, 7207 (2002). b) J.F. Arenas, I. López-Tocón, J.L. Castro, S.P. Centeno, M.R. López-Ramírez, J.C. Otero, *J. Raman Spectrosc.* **36**, 515 (2005). c) S.P. Centeno, I. López-Tocón, J. Roman-Perez, J.F. Arenas, J. Soto, J.C. Otero, *J. Phys. Chem. C* **116**, 23639 (2012).
- (16) J. F. Arenas, D.J. Fernández, J. Soto, I. López-Tocón, J.C Otero, *J. Phys. Chem. B*, **107**, 13143 (2003).
- (17) L. Cui, D.W. Wu, A. Wang, B. Ren, Z.Q. Tian, *J. Phys. Chem. C* **114**, 16588 (2010).
- (18) A. Otto, J. Billmann, J. Eickmans, U. Ertürk, C. Pettenkofer, *Surf. Sci.* **138**, 319 (1984).
- (19) D.M. Kolb, *Angew. Chem. Int. Ed.* **40**, 1162 (2001).
- (20) X.F. Lin, B. Ren, Z.L. Yang, G.K. Liu, Z.Q. Tian, *J. Raman. Spectrosc.* **36**, 606 (2005).
- (21) a) V.M. Shalaev, A.K. Sarychev, *Phys. Rev. B.* **57**, 13265 (1998). b) E. Ringe, B. Sharma, A.I. Henry, L.D. Marks, R.P. Van Duyne, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 4110 (2013).
- (22) Q. J. Huang, X. F. Lin, Z. L. Yang, J. W. Hu and Z. Q. Tian, *J. Electroanal. Chem.*, 2004, **563**, 121.
- (23) R. Aroca, Surface-enhanced vibrational spectroscopy, John Wiley & Sons Ltd., Chichester, 2006.
- (24) J. Roman-Perez, C. Ruano, S. P. Centeno, I. López-Tocón, J. F. Arenas, J. Soto, J. C. Otero, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 2718.
- (25) Ver por ejemplo, N. Nilius, T. M. Wallis and W. Ho, *Science*, 2002, **297**, 1853.
- (26) Ver por ejemplo, G. Mills, B. Wang, W. Ho and H. Metiu, *J. Chem. Phys.*, 2004, **20**, 7738.

Capítulo VI. Conclusiones

Del trabajo realizado en esta Tesis se han obtenido las siguientes conclusiones:

- 1- La intensificación selectiva del modo 8a en los espectros SERS de análogos del benceno es clave para detectar la presencia de un mecanismo CT resonante (*propensity rule*), pero esta regla debe ser empleada con cautela, especialmente en el caso de moléculas de baja simetría. En el caso de la 3MP se ha comprobado que la intensificación producida por el este mecanismo se distribuye entre las dos vibraciones de tensión de anillo 8a y 8b.
- 2- La intensificación de estos dos modos es causada por factores Franck-Condon relacionados con el término A de Resonancia Raman y, por tanto, se confirma una vez más que las contribuciones Herzberg-Teller relacionadas con el acoplamiento vibrónico no tienen un papel relevante en el SERS de este tipo de moléculas. Este resultado es importante ya que se está invocando muy frecuentemente al acoplamiento vibrónico para explicar determinados resultados con un origen muy distintito, como puede ser la aparición de nuevas bandas de productos de reacción.
- 3- Se ha podido demostrar que la inexplicada eficiencia del potencial de electrodo en sintonizar las energías de los estados CT de un complejo superficial metal-adsorbato, se debe a dos contribuciones de diferente naturaleza ($G=SC=E_{CT}/E_V$): una debida a la sensibilidad de los estados CT con la carga superficial del metal (S), y otra debida a un mecanismo de ganancia capacitiva que ocurre en los sitios activos SERS localizados en la superficie de nanoestructuras metálicas (C), que cuantifica la habilidad del metal para convertir el potencial eléctrico macroscópico en exceso de carga superficial.
- 4- Esta conclusión se ha obtenido a partir de los espectros SERS de adenina registrados por el grupo de Tian y las estimaciones teóricas del efecto de un proceso de resonancia Raman (RR) que involucra al estado CT del complejo superficial metal-adsorbato (M-A).
- 5- Las pendientes $S=E_{CT}/q_{eff}$ cuantifican la dependencia de la energía de los estados CT del híbrido M-A con la densidad de carga atómica superficial q_{eff} y muestran una gran dependencia con el estado electrónico considerado, con la naturaleza del metal, la molécula y la estructura geométrica del híbrido y con las condiciones experimentales como el pH o el disolvente. Esto explica las

discrepancias encontradas entre las determinaciones experimentales de los valores de la ganancia G para sistemas o condiciones, en principio, comparables.

- 6- Se ha podido relacionar los valores de las densidades de carga atómica de los modelos de híbridos $[M_n-A]^q$ utilizados en los cálculos teóricos con los potenciales eléctricos macroscópicos. Esta variable $q_{\text{eff}}=q/n$ ha permitido modelar el rango de potenciales de electrodo aplicados normalmente en experiencias SERS electroquímicas, por lo que han resultado ser una herramienta muy útil para estudiar el efecto del potencial eléctrico sobre la estructura electrónica del complejo superficial. El intervalo $q_{\text{eff}} = -0.33 / +0.33$ cubre aproximadamente el rango $\Delta E_V = 1.5$ V.
- 7- Las, hasta el momento, inexplicadas ganancias energéticas G de hasta 4 o 5 eV/V son fruto de la afortunada coincidencia de observar mediante el SERS las propiedades electrónicas de complejos superficiales M-A localizados en sitios especiales donde se acumula muy favorablemente la carga eléctrica y donde, además, se localizan más efectivamente los plasmones superficiales, principales responsables de la enorme intensificación SERS.
- 8- El papel del potencial de electrodo no se reduce a una mera contribución clásica electrostática, sino que es mucho más importante el efecto que tiene el exceso de carga superficial del metal sobre la estructura electrónica del híbrido metal-molécula, tanto en sus estados electrónicos fundamental como excitados, tengan o no carácter de transferencia de carga.
- 9- Los resultados teóricos indican la existencia de dos clases de híbridos cuando el metal está unido a moléculas cargadas, y que una u otra clase es seleccionada por el potencial de electrodo. El llamado P-híbrido ($q_{\text{eff}} \leq 0$) se caracteriza por ser un complejo superficial débil o fisisorbido, con estados CT_F metal-molécula ($M \rightarrow A$) muy sensibles a la carga del metal., El C-híbrido ($q_{\text{eff}} > 0$) está fuertemente enlazado o quimisorbido, y posee una estructura electrónica casi insensible al potencial, dando lugar a estados CT_R molécula-metal ($A \rightarrow M$).

- 10- La estructura electrónica dual de los complejos M-A con adsorbatos cargados sugiere mecanismos diferentes para los procesos de oxidación y reducción, lo que podría ser importante para entender mejor los complejos procesos electroquímicos, la adsorción o catálisis heterogénea y, muy especialmente, el campo de la electrónica molecular, proporcionando explicaciones alternativas a algunos resultados discutidos hasta ahora sobre la base de, por ejemplo, reorientación molecular.
- 11- Es muy difícil cuantificar los factores de intensificación en SERS a partir de un único espectro, ya que las bandas observadas pueden estar relacionadas con diferentes mecanismos de intensificación, e incluso una misma banda puede contener diferentes contribuciones. Para el caso concreto del SERS de piridina, se han encontrado tres clases diferentes de contribuciones que, además, son moduladas por el potencial de electrodo. El mecanismo no resonante, efectivo a largas distancias LR-SERS, domina a cargas superficiales positivas donde la piridina está fuertemente unida a la plata; a cargas neutras, un proceso de transferencia de carga fotoinducido CT-SERS es el responsable de la intensificación selectiva del modo 8a y, por último, a potencial negativos de electrodo, el espectro SERS está dominado por la intensificación del modo 9a debido a un proceso Raman resonante que involucra la excitación de plasmones metálicos superficiales (PL-SERS).
- 12- Esta última contribución PL-SERS es novedosa, ya que implica que los estados electrónicos localizados en el *metal* son los que determinan las intensidades relativas de las bandas vibracionales de la *molécula*, lo que ha dado origen a un nuevo tipo de reglas de selección SERS.
- 13- La dependencia de las energías calculadas de dos series de estados plasmónicos P_o y P_i con el tamaño del clúster metálico se ha corregido con el fin de obtener una dependencia exclusiva con la densidad de carga atómica q_{eff} . Esta corrección es muy importante ya que permite predecir la condición de resonancia hasta estos estados en un metal de tamaño constante.
- 14- Aparte de los cálculos de estructura electrónica, se han desarrollado toda una serie de nuevos programas que permiten predecir las frecuencias e intensidades de los espectros SERS en resonancia con uno o más estados electrónicos excitados.

Para finalizar se pueden extraer dos importantes conclusiones generales:

- Se confirma, en la línea de los trabajos anteriores de nuestro grupo, que la estructura electrónica del complejo superficial y su compleja dependencia con el potencial de electrodo es un factor determinante en los resultados SERS, por lo que estos espectros pueden llegar ser una poderosa herramienta para conocer las propiedades de la interfase metal-molécula y los fenómenos con ella relacionados, como electroquímica, catálisis heterogénea o conducción electrónica a escala molecular.
- Los cálculos teóricos de estructura electrónica son indispensables para analizar los resultados SERS. En este sentido, la metodología que hemos desarrollado para simular el efecto del potencial de electrodo en los cálculos mediante complejos lineales $[M_n-A]^q$ ha demostrado de nuevo su utilidad para profundizar en el conocimiento de estos fenómenos.