



UNIVERSITÀ  
DEGLI STUDI  
FIRENZE

FLORE

## Repository istituzionale dell'Università degli Studi di Firenze

### **Chemical enhancement in the SERS spectra of indigo: DFT calculation of the Raman spectra of indigo-Ag14 complexes**

Questa è la Versione finale referata (Post print/Accepted manuscript) della seguente pubblicazione:

*Original Citation:*

Chemical enhancement in the SERS spectra of indigo: DFT calculation of the Raman spectra of indigo-Ag14 complexes / Ricci M.; Becucci M.; Castellucci E.M.. - In: VIBRATIONAL SPECTROSCOPY. - ISSN 0924-2031. - STAMPA. - 100:(2019), pp. 159-166. [10.1016/j.vibspec.2018.12.001]

*Availability:*

This version is available at: 2158/1161870 since: 2019-07-16T10:10:08Z

*Published version:*

DOI: 10.1016/j.vibspec.2018.12.001

*Terms of use:*

Open Access

La pubblicazione è resa disponibile sotto le norme e i termini della licenza di deposito, secondo quanto stabilito dalla Policy per l'accesso aperto dell'Università degli Studi di Firenze (<https://www.sba.unifi.it/upload/policy-oa-2016-1.pdf>)

*Publisher copyright claim:*

(Article begins on next page)

# Chemical enhancement in the SERS spectra of indigo: DFT calculation of the Raman spectra of indigo-Ag<sub>14</sub> complexes

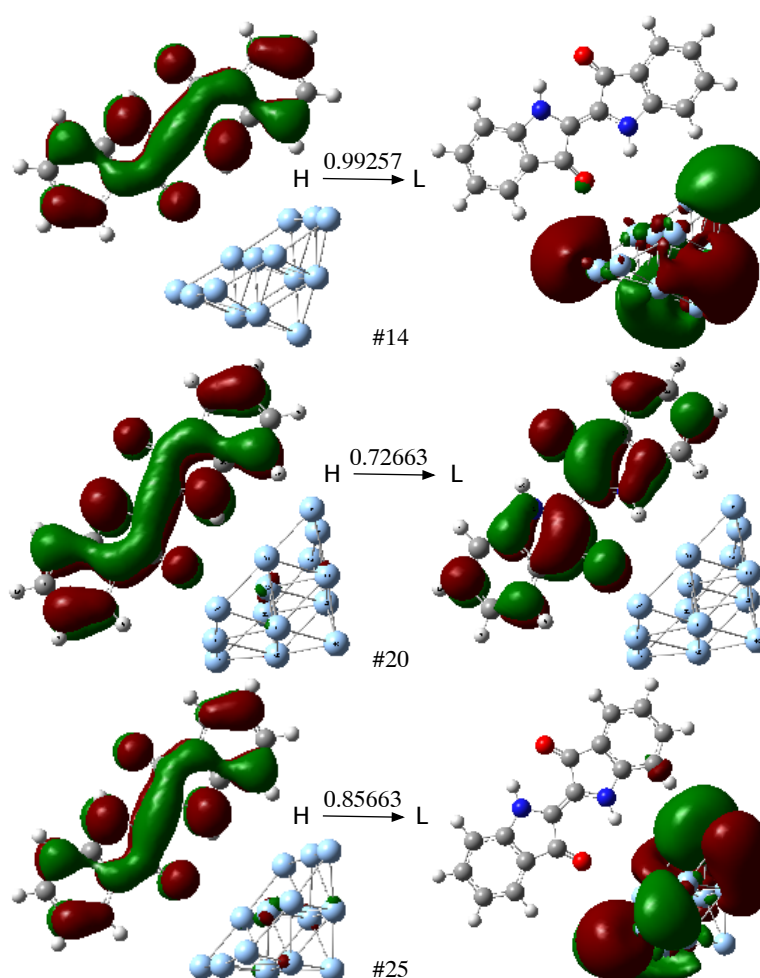
Marilena Ricci<sup>a,b</sup>, Maurizio Becucci<sup>a,b,c,1</sup>, Emilio M. Castellucci<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Department of Chemistry 'Ugo Schiff', University of Florence, Scientific Campus, via della Lastruccia 3-13, 50019-Sesto F.no, Italy

<sup>b</sup>also at Department of Photonics, Saint Petersburg Electrotechnical University, Ul. Professora Popova 5, 197376-St. Petersburg, Russia

<sup>c</sup>also at European Laboratory for Non Linear Spectroscopy (LENS), University of Florence, Scientific Campus, via N. Carrara 1, 50019-Sesto F.no, Italy

## 1. Supplementary Information



**Fig S1.** NTO relevant orbitals and transitions for the calculated excited states #14, #20 and #25 of the edge-on complex: examples of charge-transfer (CT): #14 and #25 and  $\pi \rightarrow \pi^*$ : #20, transitions

<sup>1</sup>Corresponding author  
e-mail: maurizio.becucci@unifi.it

**Table S1:** Calculated static and pre-resonance, i.e., 475 and 690 nm, Raman spectra of indigo and indigo-Ag<sub>14</sub> edge-on complex

Indigo			indigo-Ag <sub>14</sub> edge-on					PED <sup>f</sup>	
Freq <sup>a</sup>	Intens <sup>b</sup>	Symm <sup>c</sup>	Freq <sup>a</sup>	static <sup>b</sup>	690nm <sup>b</sup>	475nm <sup>b</sup>	Symm <sup>d</sup>		Shift <sup>e</sup>
28,5	0,0	Au	33,6	0,3	0,8	184,1	A''	5,0	oop ring def
66,2	0,0	Bu	64,7	1,7	9,6	338,6	A'	-1,6	ip ring def
81,5	0,0	Au	83,0	2,0	14,7	331,1	A''	1,5	oop ring twist
94,0	3,0	Bg	97,2	5,3	35,3	235,6	A''	3,2	oop ring def
154,5	5,0	Bg	155,5	17,9	10,4	6160,8	A''	1,1	oop ring def
156,3	0,0	Au	160,0	4,3	3,9	1674,2	A''	3,7	oop ring twist
219,7	6,2	Ag	218,7	5,6	20,2	1406,8	A'	-1,0	ip C=O def+ring def
225,8	0,0	Au	228,5	1,5	0,9	114,4	A''	2,7	oop ring def
239,8	12,1	Ag	240,5	25,9	722,1	8604,5	A'	0,6	ip ring def
252,7	8,3	Bg	256,7	12,7	103,3	6275,3	A''	3,9	oop ring def
275,9	0,0	Bu	275,5	0,6	3,7	349,0	A'	-0,4	ip C=O def+ring def
296,2	14,8	Ag	296,8	16,1	22,1	646,9	A'	0,7	ip C=O def+ring def
372,7	0,0	Au	374,2	0,6	41,5	5603,6	A''	1,5	oop ring def
395,5	2,8	Bg	397,9	7,6	63,3	707,4	A''	2,4	oop ring def
416,3	0,0	Au	417,5	5,3	35,8	525,5	A''	1,3	oop ring def
446,8	9,4	Bg	451,9	9,7	31,1	3041,0	A''	5,1	oop ring def
465,3	0,0	Au	465,1	12,6	42,3	21691,5	A''	-0,3	oop NH def+ring def
473,4	2,7	Bg	479,2	7,7	288,2	3304,8	A''	5,8	oop NH def+ring def
498,0	0,0	Bu	498,3	0,9	32,6	1283,0	A'	0,3	ip ring def
531,0	83,6	Ag	531,2	146,4	1083,4	6634,6	A'	0,3	ip ring def+NC=CN def
546,0	0,0	Au	545,4	7,6	18,2	7712,8	A''	-0,5	oop ring def+CH, NH def
546,5	0,0	Bu	546,4	5,2	17,0	2211,1	A'	-0,1	ip ring def
546,9	0,4	Bg	551,1	1,4	14,6	3521,4	A''	4,2	oop NH, CH def+ring def
581,0	0,0	Bu	581,6	1,6	38,3	1868,4	A'	0,6	ip ring def+C=O def
583,2	8,8	Ag	584,6	19,8	657,2	10702,7	A'	1,4	ip ring def
658,7	98,6	Ag	659,6	57,2	1762,6	22610,0	A'	0,8	ip ring def
683,7	0,0	Au	686,7	7,5	40,5	15392,6	A''	3,0	oop ring def+CH def
687,2	0,0	Bu	687,8	5,7	137,1	5643,9	A'	0,5	ip ring def
698,2	0,9	Bg	702,8	10,9	30,5	1830,4	A''	4,6	oop CH def+ring def
732,8	3,5	Bg	731,6	5,5	19,3	9899,7	A''	-1,2	oop CH def+ring def
733,4	0,0	Au	733,6	8,7	45,8	1125,5	A''	0,3	oop CH def
742,9	92,2	Ag	743,7	53,1	4275,1	40145,9	A'	0,7	ip NC=CN def +ring def
749,8	0,0	Bu	751,0	9,7	11,5	183,9	A'	1,3	ip ring def
766,0	0,0	Au	770,2	4,7	0,7	2822,3	A''	4,2	oop CH def+ring def
771,1	4,3	Bg	778,8	7,8	40,3	3320,4	A''	7,6	oop CH def+ring def
830,9	7,1	Bg	830,8	1,3	16,0	9037,6	A''	-0,1	oop CH def+ring def
831,9	0,0	Au	832,0	4,5	84,6	3184,2	A''	0,1	oop CH def+ring def
837,6	51,2	Ag	838,6	36,9	1157,5	34751,5	A'	1,0	ip NC=CN def+ring def
847,2	0,0	Bu	849,4	8,2	2,2	679,5	A'	2,3	ip NC=CN def+ring def
913,9	1,9	Bg	913,0	1,3	7,3	8858,0	A''	-0,9	oop CH def
914,1	0,0	Au	917,1	22,6	227,0	8187,2	A''	3,1	oop CH def
916,2	9,6	Ag	917,2	16,0	305,3	21294,9	A'	1,0	ip CC=CC def+ring def
940,9	0,1	Bg	942,8	0,7	7,6	5939,6	A''	1,9	oop CH def
941,0	0,0	Au	943,6	1,8	22,0	5079,8	A''	2,6	oop CH def
998,4	0,0	Bu	998,0	6,6	10,3	461,7	A'	-0,4	ip CH def+ring def
1000,4	90,9	Ag	1000,1	74,6	522,5	17584,8	A'	-0,2	ip CH def+ring def
1048,1	0,0	Bu	1047,7	10,2	37,4	3501,0	A'	-0,4	ip NH def+ring def
1075,9	0,0	Bu	1077,0	8,2	114,3	5061,6	A'	1,2	ipCH def+ring def
1076,5	13,6	Ag	1078,2	13,9	166,0	26455,1	A'	1,7	ip CH def+ring def
1122,3	0,0	Bu	1121,3	5,0	236,6	10258,4	A'	-1,0	ip CH def+ring def
1132,8	13,9	Ag	1132,8	16,7	81,3	9471,6	A'	-0,0	ip CH def+ring def
1151,2	0,0	Bu	1149,7	28,2	60,1	1615,2	A'	-1,5	ip CH def+ring def
1164,6	162,8	Ag	1166,6	83,6	739,6	34869,8	A'	2,0	ip CH def+ring def
1166,8	0,0	Bu	1167,8	12,5	61,6	2966,6	A'	1,0	ip CH def+ring def
1195,2	206,3	Ag	1195,3	84,0	3824,7	16184,8	A'	0,1	ip NH, CH def+ring def
1225,2	359,4	Ag	1225,5	409,2	3507,6	123865,8	A'	0,4	ip CH def+ring def+NC=CN def
1237,0	0,0	Bu	1237,6	37,0	83,1	6785,3	A'	0,6	ip CH def+ring def+CN=NC def
1272,7	0,0	Bu	1273,7	9,2	32,6	883,8	A'	1,0	ip CH def+ring def
1300,3	344,8	Ag	1300,8	153,9	3468,4	48844,0	A'	0,6	ip NH, CH def+ring def
1314,0	0,0	Bu	1313,9	2,7	402,6	17818,2	A'	-0,0	ip CH def+ring def
1342,6	315,8	Ag	1342,5	261,9	9828,5	250315,1	A'	-0,1	ip CH def+ring def+NC=CN def
1358,4	55,0	Ag	1356,3	146,7	2581,9	73163,2	A'	-2,1	ip NC=CN def+CH, NH def
1396,6	0,0	Bu	1394,3	10,8	178,9	9533,1	A'	-2,3	ip NC=CN def+CH, NH def
1440,0	0,0	Bu	1441,6	18,5	431,4	6786,2	A'	1,5	ip CH def+ring def
1442,2	76,1	Ag	1444,1	41,5	3340,9	25630,1	A'	1,9	ip CH def+ring def
1466,8	51,7	Ag	1466,3	68,7	2112,5	37740,5	A'	-0,5	ip CH def+ring def
1467,3	0,0	Bu	1468,2	12,1	1052,7	30504,3	A'	1,0	ip CH def+ring def
1570,0	0,0	Bu	1571,1	35,9	72,0	29483,7	A'	1,1	ip CH def+ring def
1570,4	70,0	Ag	1571,9	34,5	103,7	84768,9	A'	1,5	ip CH def+ring def
1590,5	2477,0	Ag	1582,8	2770,6	27896,9	428292,1	A'	-7,7	ip ring def+CH, NH def+C=O, C=C stretch
1596,8	0,0	Bu	1593,8	133,5	492,0	11674,3	A'	-2,9	ip ring def+CH def
1624,4	1056,6	Ag	1617,0	1408,1	7733,7	92991,0	A'	-7,4	ip C=O, C=C stretch+ring def+CH, NH def
1653,7	0,0	Bu	1638,3	181,9	3931,2	158607,0	A'	-15,4	ip C=O, C=C stretch+ring def
1702,7	177,8	Ag	1693,7	713,0	14523,1	813862,2	A'	-9,0	ip C=O, C=C stretch+ring def

<sup>a</sup> cm<sup>-1</sup>; scaling factor 0.960 applied

<sup>b</sup> Raman activity in Å<sup>4</sup>/amu

<sup>c</sup> C<sub>2h</sub> point group

<sup>d</sup> C<sub>s</sub> point group

<sup>e</sup> Δ<sup>static</sup>(cm<sup>-1</sup>)

<sup>f</sup> Potential Energy Distribution; ip=in plane, oop=out-of-plane, def=bending, skeletal etc.

**Table S2:** Calculated static and pre-resonance, i.e., 475 and 690 nm, Raman spectra of indigo and indigo-Ag<sub>14</sub> surface-on complex

Indigo			indigo-Ag <sub>14</sub> surface-on					Shift <sup>e</sup>	PED <sup>f</sup>
Freq <sup>a</sup>	Intens <sup>b</sup>	Symm <sup>c</sup>	Freq <sup>a</sup>	static <sup>b</sup>	690nm <sup>b</sup>	475nm <sup>b</sup>	Symm <sup>d</sup>		
28,5	0,0	Au	33,5	6,8	11,9	122,2	A''	4,9	oop ring def
66,2	0,0	Bu	65,3	0,2	0,8	25,6	A'	-0,9	ip ring def
81,5	0,0	Au	84,2	2,0	25,6	135,2	A''	2,8	oop ring twist
94,0	3,0	Bg	96,0	7,3	29,8	110,2	A''	2,0	oop ring def
154,5	5,0	Bg	154,6	18,3	28,9	1741,0	A''	0,1	oop ring def
156,3	0,0	Au	157,9	3,5	125,3	936,0	A''	1,5	oop ring twist
219,7	6,2	Ag	219,3	5,4	9,2	354,0	A'	-0,4	ip C=O def+ring def
225,8	0,0	Au	225,7	5,3	127,2	2824,2	A''	-0,1	oop ring def
239,8	12,1	Ag	240,5	6,0	376,0	1231,3	A'	0,7	ip ring def
252,7	8,3	Bg	252,7	13,8	107,5	137,7	A''	-0,0	oop ring def
275,9	0,0	Bu	275,7	3,2	20,4	452,6	A'	-0,2	ip C=O def+ring def
296,2	14,8	Ag	296,8	13,4	20,8	1283,3	A'	0,7	ip C=O def+ring def
372,7	0,0	Au	369,7	32,8	100,7	5229,8	A''	-3,0	oop ring def
395,5	2,8	Bg	396,4	3,0	67,5	1613,3	A''	0,9	oop ring def
416,3	0,0	Au	416,3	2,7	118,2	22746,5	A''	-0,0	oop ring def
446,8	9,4	Bg	448,8	16,3	446,3	9227,2	A''	2,0	oop ring def
465,3	0,0	Au	459,3	42,5	61,6	28348,8	A''	-6,0	oop NH def+ring def
473,4	2,7	Bg	471,4	28,8	182,9	8457,3	A''	-2,1	oop NH def+ring def
498,0	0,0	Bu	498,4	0,3	6,4	24,9	A'	0,3	ip ring def
531,0	83,6	Ag	530,9	85,2	1.488,1	6035,8	A'	-0,1	ip ring def+NC=CN def
546,0	0,0	Au	545,0	5,3	94,0	772,7	A''	-0,9	oop ring def+CH, NH def
546,5	0,0	Bu	546,2	1,7	5,1	514,9	A'	-0,3	ip ring def
546,9	0,4	Bg	548,4	51,0	103,2	2938,0	A''	1,5	oop NH, CH def+ring def
581,0	0,0	Bu	581,4	9,7	29,4	1085,3	A'	0,4	ip ring def+C=O def
583,2	8,8	Ag	584,2	6,7	403,7	3740,6	A'	1,0	ip ring def
658,7	98,6	Ag	658,9	39,4	875,9	2057,3	A'	0,2	ip ring def
683,7	0,0	Au	686,9	2,7	330,2	1236,6	A''	3,2	oop ring def+CH def
687,2	0,0	Bu	688,1	1,1	2,6	316,7	A'	0,9	ip ring def
698,2	0,9	Bg	702,8	41,6	11,2	492,1	A''	4,6	oop CH def+ring def
732,8	3,5	Bg	733,1	1,7	30,9	442,4	A''	0,3	oop CH def+ring def
733,4	0,0	Au	734,6	20,1	123,4	864,3	A''	1,2	oop CH def
742,9	92,2	Ag	743,8	19,9	4.127,9	8828,9	A'	0,9	ip NC=CN def +ring def
749,8	0,0	Bu	750,6	4,2	18,4	142,0	A'	0,8	ip ring def
766,0	0,0	Au	769,7	5,1	8,2	2021,6	A''	3,6	oop CH def+ring def
771,1	4,3	Bg	777,9	16,6	51,3	440,5	A''	6,7	oop CH def+ring def
830,9	7,1	Bg	832,3	17,3	7,4	2275,1	A''	1,4	oop CH def+ring def
831,9	0,0	Au	833,7	1,0	48,2	317,4	A''	1,8	oop CH def+ring def
837,6	51,2	Ag	838,7	29,4	862,3	10659,4	A'	1,1	ip NC=CN def+ring def
847,2	0,0	Bu	849,1	5,2	10,1	1131,7	A'	2,0	ip NC=CN def+ring def
913,9	1,9	Bg	915,6	39,6	75,6	19246,0	A''	1,7	oop CH def
914,1	0,0	Au	916,9	43,5	145,2	10830,0	A''	2,8	oop CH def
916,2	9,6	Ag	918,0	2,5	46,4	5217,4	A'	1,8	ip CC=CC def+ring def
940,9	0,1	Bg	945,5	0,2	7,3	2901,0	A''	4,7	oop CH def
941,0	0,0	Au	946,0	0,3	42,9	2344,2	A''	5,0	oop CH def
998,4	0,0	Bu	998,0	0,8	10,6	650,5	A'	-0,3	ip CH def+ring def
1000,4	90,9	Ag	1000,3	42,9	192,7	14690,5	A'	-0,0	ip CH def+ring def
1048,1	0,0	Bu	1047,1	11,1	33,5	1936,5	A'	-1,1	ip NH def+ring def
1075,9	0,0	Bu	1077,2	6,3	22,0	2482,9	A'	1,4	ipCH def+ring def
1076,5	13,6	Ag	1078,4	30,0	124,8	19492,2	A'	1,9	ip CH def+ring def
1122,3	0,0	Bu	1121,2	12,3	66,0	1651,8	A'	-1,1	ip CH def+ring def
1132,8	13,9	Ag	1133,8	9,4	109,9	1813,4	A'	1,0	ip CH def+ring def
1151,2	0,0	Bu	1150,4	10,5	23,0	1799,6	A'	-0,8	ip CH def+ring def
1164,6	162,8	Ag	1167,2	67,1	952,0	5311,3	A'	2,6	ip CH def+ring def
1166,8	0,0	Bu	1168,6	26,4	47,6	163,1	A'	1,7	ip CH def+ring def
1195,2	206,3	Ag	1195,1	65,0	3.574,7	4017,0	A'	-0,1	ip NH def+CH def+ring def
1225,2	359,4	Ag	1226,7	326,3	3.053,6	77041,0	A'	1,5	ip CH def+ring def+NC=CN def
1237,0	0,0	Bu	1238,4	24,4	83,3	1796,8	A'	1,3	ip CH def+ring def+CN=NC def
1272,7	0,0	Bu	1275,1	22,8	16,5	455,4	A'	2,4	ip CH def+ring def
1300,3	344,8	Ag	1301,3	170,3	4.867,7	12317,2	A'	1,0	ip NH def+CH def+ring def
1314,0	0,0	Bu	1314,1	8,4	19,7	3740,9	A'	0,1	ip CH def+ring def
1342,6	315,8	Ag	1344,3	222,0	782,2	51768,1	A'	1,8	ip CH def+ring def+NC=CN def
1358,4	55,0	Ag	1357,8	42,3	233,4	4053,7	A'	-0,5	ip NC=CN def+CH, NH def
1396,6	0,0	Bu	1395,0	15,2	20,6	1578,7	A'	-1,6	ip NC=CN def+CH, NH def
1440,0	0,0	Bu	1441,0	4,0	214,4	410,1	A'	1,0	ip CH def+ring def
1442,2	76,1	Ag	1443,1	44,8	1.896,2	998,0	A'	0,9	ip CH def+ring def
1466,8	51,7	Ag	1467,0	24,1	72,0	895,6	A'	0,2	ip CH def+ring def
1467,3	0,0	Bu	1467,5	58,6	60,3	8010,4	A'	0,2	ip CH def+ring def
1570,0	0,0	Bu	1568,7	31,2	318,7	4506,7	A'	-1,2	ip CH def+ring def
1570,4	70,0	Ag	1570,4	11,1	495,0	2085,4	A'	-0,0	ip CH def+ring def
1590,5	2477,0	Ag	1586,7	1327,6	33.013,1	260218,8	A'	-3,8	ip ring def+CH, NH def+C=O, C=C stretch
1596,8	0,0	Bu	1594,9	25,6	63,1	11582,2	A'	-1,9	ip ring def+CH def
1624,4	1056,6	Ag	1619,6	776,1	21.326,6	184826,5	A'	-4,8	ip C=O, C=C stretch+ring def+CH, NH def
1653,7	0,0	Bu	1641,0	26,6	628,1	6749,1	A'	-12,6	ip C=O, C=C stretch+ring def
1702,7	177,8	Ag	1696,0	77,1	2.270,9	347409,9	A'	-6,7	ip C=O, C=C stretch+ring def

<sup>a</sup> cm<sup>-1</sup>; scaling factor 0.960 applied

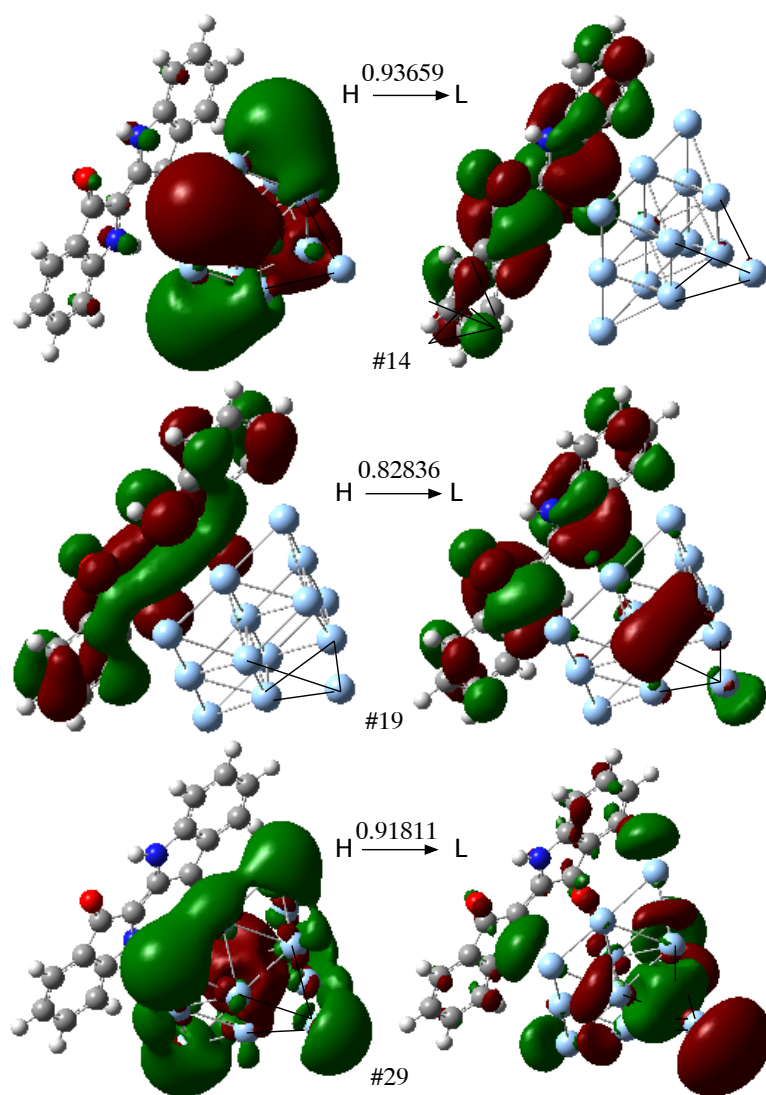
<sup>b</sup> Raman activity in Å<sup>4</sup>/amu

<sup>c</sup> C<sub>2h</sub> point group

<sup>d</sup> C<sub>s</sub> point group

<sup>e</sup> Δ<sup>static</sup>(cm<sup>-1</sup>)

<sup>f</sup> Potential Energy Distribution; ip=in plane, oop=out-of-plane, def=bending, skeletal etc.



**Fig S2.** NTO relevant orbitals and transitions for the calculated excited states #14, #19 and #29 of the surface-on complex: examples of charge-transfer (CT): #14,  $\pi \rightarrow \pi^*$  (in small part, mixed): #19 and intracuster (in small part, mixed): #29, transitions