

УДК: 544.77

Структурная модель флуоресцентных кластеров золота и серебра

А. А. Вдовичев, Р. Р. Рамазанов^а, А. И. Кононов

Санкт-Петербургский государственный университет,
физический факультет,
Россия, 198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская 1
E-mail: ^а r.ramazanov@spbu.ru

Получено 11 ноября 2014 г.,
после доработки 11 февраля 2015 г.

Данная работа посвящена систематическому исследованию равновесных конфигураций кластеров золота и серебра размером от 2 до 9 атомов. Для найденных самых низких по энергии конфигураций проводится расчет электронных спектров возбуждения. Все расчеты проводятся в рамках теории функционала плотности (ТФП) с использованием гибридного функционала B3LYP и псевдопотенциала LANL2DZ. На основании анализа полученных электронных спектров возбуждения делается попытка подтвердить предположение, что небольшие кластеры серебра и золота, способные к люминесценции, могут образовываться только в присутствии стабилизирующей матрицы. Авторы показывают, что без стабилизации в растворе образуются «плоские» и «сферические» конфигурации, спектры которых не соответствуют экспериментальным спектрам возбуждения люминесценции для комплексов «ДНК-кластер».

Ключевые слова: кластеры серебра и золота, ДНК, электронный спектр возбуждения, ТФП

Structural model of gold and silver fluorescent clusters

A. A. Vdovichev, R. R. Ramazanov, A. I. Kononov

Department of Physics, St. Petersburg State University, Ulyanovskaya St., 1, St. Petersburg, 198504, Russia

Abstract. — Present work is dedicated to systematic study of equilibrium configurations of gold and silver clusters in size from 2 to 9 atoms. To the lowest energy configurations is performed calculation of electronic excitation spectra. All calculations are carried out within the framework of density functional theory (DFT) using the hybrid B3LYP functional and ECP LANL2DZ. Based on the analysis of the received electronic excitation spectra we try to confirm the assumption that small gold and silver clusters, capable of luminescence can be produced only in the presence of a stabilizing template. The authors show that without stabilization in the solution formed “flat” and “spherical” configuration whose spectra do not correspond to the experimental luminescence excitation spectra for DNA cluster complexes.

Keywords: silver and gold clusters, DNA, electronic excitation spectra, DFT

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2015, vol. 7, no. 2, pp. 263–269 (Russian).

Введение

Малого размера кластеры благородных металлов находят широкое применение в различных прикладных задачах. В биологии и медицине для визуализации различных процессов в клетке или различных морфологических структур, применяемых, например, для диагностики генетических заболеваний, используют флуоресцентные метки. С недавнего времени для этих целей стали использовать химически стабильные биосовместимые флуоресцентные метки с высокой яркостью на основе кластеров серебра, стабилизированных ДНК-матрицей [Xu et al., 2010; Yu et al., 2007; Zhang et al., 2005]. Оказалось, что кластеры серебра, сформированные на коротких олигонуклеотидах разного состава, обладают люминесценцией с большим квантовым выходом, покрывающей весь видимый диапазон спектра [Wilcoxon et al., 2006]. Широкий спектральный диапазон, высокая яркость и повышенная фотостабильность получаемых флуоресцентных меток в совокупности с простотой варьирования стабилизирующей матрицы делают их весьма привлекательными биомаркерами для использования в люминесцентной спектроскопии одиночных молекул, а также в качестве источников излучения одиночных фотонов в квантовой оптике и других нанотехнологических приложениях.

Несмотря на успехи в области синтеза различных люминесцентных меток на основе кластеров серебра, на сегодняшний день не существует оформленных теоретических представлений об их структуре (размере и форме), о влиянии стабилизирующей матрицы ДНК, а также нет удовлетворительной модели, описывающей их электронные возбужденные состояния. С точки зрения последних физических представлений в металлических кластерах с количеством атомов до 10 штук, размеры которых сопоставимы с длиной волны де Бройля электрона ($\sim 0.01\text{--}1$ нм), проявляются квантово-размерные эффекты, заключающиеся в появлении вместо непрерывной плотности электронных состояний, характерной для металлических структур с кристаллической решеткой, дискретных энергетических уровней. Надо отметить, что это ключевой момент, который в значительной степени обуславливает важное отличие кластеров от наночастиц — наличие в кластерах флуоресценции.

Согласно общепринятым моделям делокализованные электроны в металлической структуре кластерных образований (даже для кластеров размером не больше 3 атомов) определяют гигантские резонансы в спектрах поглощения электромагнитной энергии — плазмонный резонанс. Многие исследователи отдают предпочтение этой теории, когда возникает вопрос о природе оптических свойств малых металлических кластеров. Согласно этой концепции, при анализе спектров поглощения кластеров полагают, что некоторый незначительный вклад в сечение фотопоглощения дает дискретный спектр, который представляет собой набор линий поглощения различной интенсивности (учитывающий только статическое взаимодействие между электронами). Основной же вклад от 60 до 90 % от полного сечения фотопоглощения вносит гигантский дипольный резонанс, возникающий при учете корреляционного динамического взаимодействия между делокализованными электронами. В этой концепции практически не рассматривается возможность появления флуоресценции за счет ядерной релаксации возбужденного состояния с последующим испусканием фотона. Действительно, плазмонный резонанс имеет сугубо электронную природу, а экспериментально наблюдаемая широкая резонансная линия в поглощении наночастиц объясняется затуханием плазмонных колебаний электронной плотности.

Мы придерживаемся другой концепции, в которой малые кластеры серебра можно рассматривать в рамках спектральной теории молекулярных красителей. Согласно этой концепции кластерные люминофоры имеют дискретный спектр поглощения, а широкая полоса поглощения объясняется негомогенным уширением в условиях различного окружения одного типа кластера и принципиально негомогенным по составу раствором кластеров. Это явно подтверждается при рассмотрении экспериментальных спектров возбуждения люминесценции на определенной длине волны, в которых видна более разрешенная структура спектра. Кроме того, известно, что в спектрах возбуждения люминесценции комплексов «ДНК-кластер» выделяются

одиночные низкоэнергетические полосы большой интенсивности наряду с очень слабыми по интенсивности переходами более высокой энергии, а также собственные полосы поглощения ДНК в районе 4–5 эВ [O'Neill et al., 2011]. Столь сложная структура спектров вряд ли может быть объяснена в рамках теории плазменных колебаний электронной плотности.

Предлагаемая нами модель люминесцирующих кластеров позволяет рассматривать эти системы в рамках современной квантово-химической теории, одночастичных представлений и в приближении «супермолекулы». Электронные спектры возбуждения небольших кластеров серебра безотносительно их способности к синглетной люминесценции и без учета стабилизирующего окружения уже рассматривались ранее в рамках теории функционала плотности (ТФП). В работе [Harb et al., 2008] сравнивали расчетные электронные спектры с экспериментальными, полученными для кластеров серебра размером от 4 до 22 атомов, стабилизированных в твердотельной аргоновой матрице. Расчеты проводились с использованием обменно-корреляционного функционала BP86 и с использованием релятивистского остоного псевдопотенциала LANL2DZ (28 остовных электронов). Результаты показали хорошее соответствие рассчитанных спектров экспериментальным, особенно для структур размером менее 12 атомов серебра. Позднее в работе [Harb et al., 2009] авторы исследовали влияние размера используемого эффективного остоного псевдопотенциала на качество электронного спектра возбуждения кластеров разных размеров. Было выявлено, что для структур размером меньше 8 атомов, в которых возбужденные состояния в основном связаны с возбуждением s-электронов, достаточно использования стандартного размера псевдопотенциала LANL2DZ, учитывающего 28 остовных электронов. В еще более поздней работе [Lescoutre et al., 2011] авторы улучшили спектральное разрешение спектров поглощения отдельных кластеров серебра, поместив их в твердотельную неоновую матрицу, а затем провели сравнение с теоретическими электронными спектрами возбуждения для структур от 1 до 9 атомов. Расчеты также проводились в рамках ТФП с использованием гибридного обменно-корреляционного функционала B3LYP, который, по мнению авторов, хорошо подходит для расчета оптических свойств и других благородных металлов. Для описания атомов серебра использовался эффективный псевдопотенциал остова def2-TZVP, учитывающий 28 остовных электронов. В результате авторы получили хорошее соответствие теории и эксперимента, не противоречащее предыдущим экспериментальным исследованиям в аргоновой матрице.

Металлические кластеры серебра на ДНК получают путем восстановления ионов серебра, преимущественно связанных с атомами азотов ароматических колец нуклеотидов. Многие исследователи полагают, что металлические кластеры должны быть стабилизированы именно в этих местах связывания. Однако недавние теоретические исследования группы Гвинн [Soto-Verdugo et al., 2010] выявили наличие крайне слабых длинноволновых полос в спектрах поглощения комплексов небольших кластеров серебра с азотистыми основаниями, связанных по атомам азотов. Расчеты проводились в рамках ТФП с использованием гибридного функционала rPBE. Эти длинноволновые полосы имеют природу электронных переходов с переносом заряда. Такие переходы не могут служить источником сильной синглетной люминесценции, наблюдаемой в эксперименте, а следовательно, вопрос о местах связывания люминесцирующих кластеров на ДНК остается открытым.

Следуя практике расчетов предыдущих исследователей, в нашей работе мы проводим систематическое исследование геометрических и электронно-возбужденных состояний равновесных конфигураций небольших нейтральных кластеров золота и серебра размером от 2 до 9 атомов в рамках ТФП с использованием гибридного функционала B3LYP и релятивистского эффективного псевдопотенциала LANL2DZ. Такой уровень квантово-химической теории достаточно хорошо зарекомендовал себя в предыдущих исследованиях. В работе мы пытаемся ответить на вопрос о том, способны ли без дополнительной стабилизации образовываться конфигурации кластеров серебра, собственные спектры которых соответствуют экспериментальным спектрам возбуждения люминесценции для комплексов «ДНК-кластер».

Модели и методы

Один из главных вопросов, который следует поставить при изучении кластерных люминофоров, — какова роль стабилизирующей матрицы? В эксперименте для получения определенного типа люминесценции в качестве стабилизирующей матрицы используют различные последовательности коротких олигонуклеотидов. Это означает, что существует прямое соответствие между типом кластера и нуклеотидной матрицей, с которой он специфически связан. Можно внести следующие допущения:

- 1) во-первых, будем считать, что матрица ДНК никоим образом не влияет на конечную структуру кластера, а только специфически связывается с его равновесной конфигурацией;
- 2) во-вторых, будем считать, что собственная электронная конфигурация кластера определяет его специфические спектральные свойства. Отметим, что это косвенно подтверждается, когда люминесценцию комплексов «ДНК-кластер» возбуждают на длинах волн, где у ДНК нет собственного поглощения.

Всё вышесказанное позволяет в первом приближении рассматривать образование кластеров и их спектральные характеристики без учета дополнительных ограничений со стороны нуклеотидной матрицы. Однако это касается только франк-кондоновских вертикальных электронных переходов, потому что релаксацию возбужденного состояния кластеров без учета ДНК рассматривать нельзя.

Согласно принятой модели, в работе проводились оптимизация геометрических параметров кластеров золота и серебра и расчет электронных спектров возбуждения для полученных равновесных конфигураций в рамках теории функционала плотности (ТФП) и нестационарной теории функционала плотности (НТФП). Расчеты проводились в газовой фазе в программном пакете GAMESS US [Gordon et al., 2005]. Для расчетов использовались обменно-корреляционный гибридный функционал B3LYP и эффективный псевдопотенциал LANL2DZ (Los Alamos National Laboratory 2 double ζ). Было построено более 200 различных начальных конфигураций для кластеров золота и серебра в программе AVOGADRO [Marcus et al., 2012], которые затем использовались при оптимизации геометрических параметров по энергии. При построении начальных конфигураций учитывались следующие структурные ограничения:

- начальное расстояние между связанными атомами должно быть не больше 2,7 Å, расстояние должно быть меньше удвоенного среднего радиуса 5S оболочки;
- каждый атом может образовывать от одной до пяти связей;
- начальные геометрии должны быть максимально разнообразны.

Из полученных оптимизированных геометрий для серебра и золота были отобраны наиболее стабильные изомеры, то есть изомеры с самой низкой энергией. Далее для них были проведены расчеты электронных спектров возбуждения, при этом для каждой равновесной конфигурации рассчитывалось 20 электронных переходов.

Результаты

В результате квантово-химических расчетов было выявлено, что в свободном состоянии, то есть при отсутствии влияния окружения ДНК, из более 200 начальных конфигураций атомов золота и серебра образуется достаточно ограниченное количество стабильных «плоских» и «сферических» структур. На рисунке 1 представлены наиболее низкие по энергии равновесные конфигурации кластеров золота. Наиболее низкие по энергии конфигурации золота и серебра обладают сходными закономерностями в симметрии, однако немного отличаются в длине равновесных связей. Например, в структуре Ag_2 длина связи $l = 2.72$ Å, а в структуре Au_2 $l = 2.65$ Å. Как для золота, так и для серебра самые низкие по энергии конфигурации, содержащие более 5 атомов, обретают не плоскую, а пространственную симметрию. Такие результаты хорошо согласуются с результатами предыдущих теоретических исследований для кластеров серебра [Harb et al., 2008, 2009].

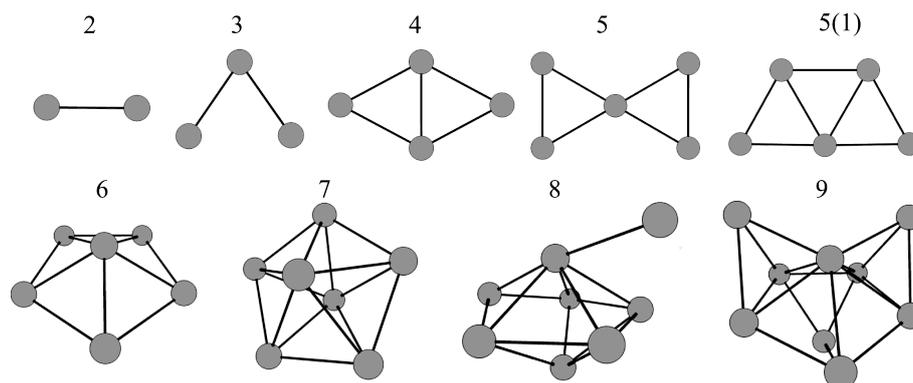


Рис. 1. Наинизшие по энергии равновесные конфигурации кластеров золота от 2 до 9 атомов. Изомеры 5 и 5(1) незначительно отличаются по энергии, всего лишь на 0.02 эВ, поэтому вынесены в общий список

Анализ электронных спектров возбуждения, изображенных на рисунках 2 и 3, выявил достаточно сложную зависимость от числа атомов в кластере. Однако как для золота, так и для серебра начиная с 3 атомов можно наблюдать широкий диапазон поглощения — от 0,5 до 5 эВ, хотя полосы золота немного смещены в красную область на 0,5–1 эВ.

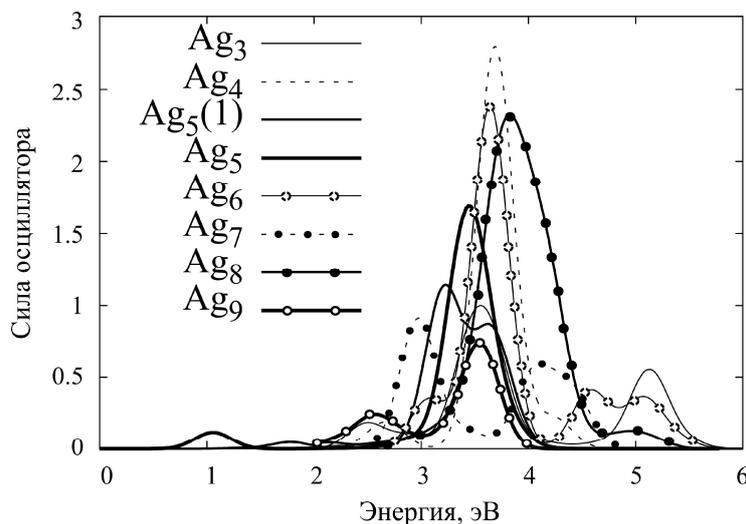


Рис. 2. Электронные спектры возбуждения для равновесных конфигураций кластеров серебра размером от 3 до 9 атомов

Надо отметить отсутствие сильноинтенсивных низкоэнергетичных полос поглощения в видимом диапазоне спектра для обоих металлов. С другой стороны, из области спектроскопии молекулярных красителей известно, что есть эмпирически установленный факт: сильноинтенсивной полосе люминесценции обязательно соответствует сильноинтенсивная полоса поглощения. Качественно это объясняется сохранением порядка величины и направления дипольного момента перехода, а также симметрии и четности электронных молекулярных орбиталей, участвующих в электронном переходе. В процессе ядерной релаксации возбужденного состояния характер дипольного момента электронного перехода, который пропорционален интенсивности полосы поглощения, сильно не меняется.

С другой стороны из правила Каша следует, что люминесцентным структурам должны соответствовать структуры, в электронных спектрах возбуждения которых наблюдаются наиболее интенсивные самые низкоэнергетичные полосы. Единственная структура, которая соответствует необходимым критериям из исследованных, — это структура из двух атомов золота или серебра (рис. 4).

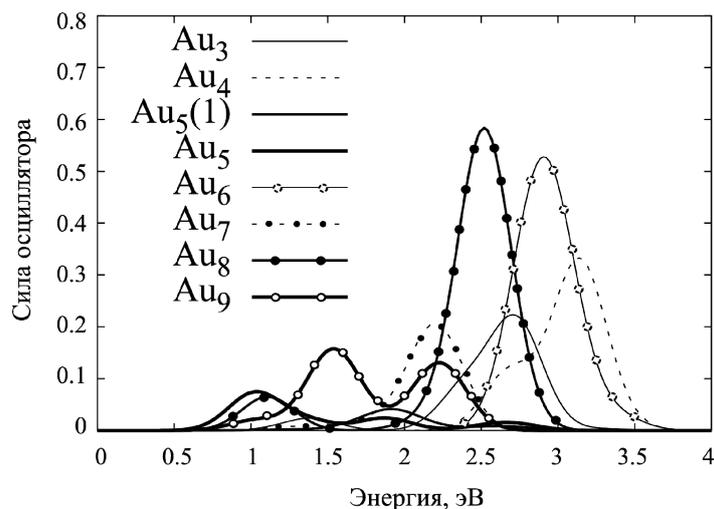


Рис. 3. Электронные спектры возбуждения для равновесных конфигураций кластеров золота размером от 3 до 9 атомов

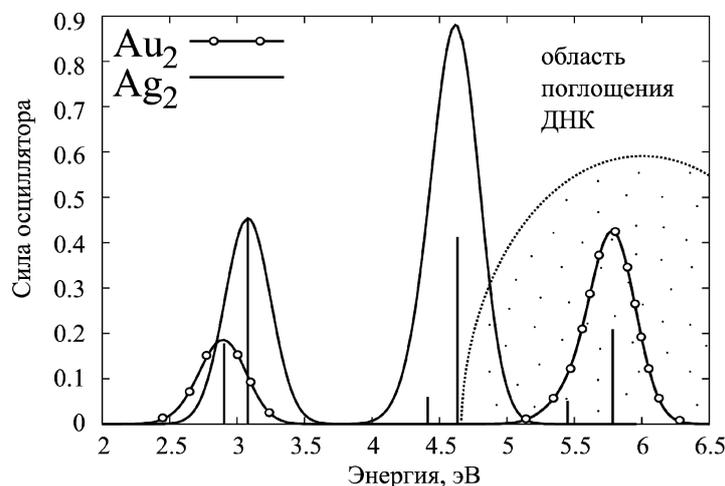


Рис. 4. Электронный спектр возбуждения для структур Au_2 и Ag_2 . Темной областью выделена область поглощения ДНК

Для этих структур характерны наличие интенсивной самой низкой по энергии полосы поглощения, а также отсутствие каких-либо иных сильных полос вплоть до области поглощения ДНК. Детальное рассмотрение МО, участвующих в длинноволновых электронных переходах, выявило, что они составлены из 5S орбиталей атомов серебра. Делокализованные 5S орбитали определяют ВЗМО и НСМО в электронной структуре, а следовательно, они определяют и характер возможной люминесценции и ее возбуждения. Дипольный момент перехода для самой длинноволновой полосы направлен вдоль связи между атомами металлов и обладает значительной величиной. Можно предположить, что увеличение цепочки атомов в одномерном направлении будет усиливать величину дипольного момента перехода, одновременно с тем сдвигая спектр в красную область и усиливая интенсивность. Ранее нами уже было высказано предположение, что люминесцентным структурам соответствуют «нитевидные» формы кластеров [Ramazanov et al., 2013]. Систематический поиск равновесных конфигураций для кластеров золота и серебра, покрывающий значительную часть конформационного пространства, не выявил наличие стабильных низкоэнергетичных «нитевидных» форм, способных к самопроизвольному образованию. Данный результат означает, что для исследования геометрического и электронного строения люминесцирующих кластеров серебра необходимо рассматривать металлические

люминофоры в комплексе с ДНК. По-видимому, матрица ДНК осуществляет ключевую функцию по стабилизации металлических кластеров, без которой невозможно получение их «нитевидной» формы.

Заключение

В работе предложена структурная модель люминесцирующих кластеров серебра и золота, качественно и количественно учитывающая закономерности, наблюдаемые при экспериментальном изучении спектральных свойств этих структур. Систематический поиск равновесных конфигураций для кластеров золота и серебра размером от 2 до 9 атомов выявил образование стабильных «плоских» и «сферических» конфигураций. Анализ электронных спектров возбуждения для полученных равновесных структур в сравнении с экспериментальными спектрами возбуждения люминесценции [O'Neill et al., 2011] исключает возможность люминесценции в исследованных конфигурациях кластеров. Иными словами, для изучения металлических кластеров, обладающих необходимыми люминесцентными характеристиками, обусловленными особенностями электронного строения, необходимо рассматривать образование кластеров серебра или золота в присутствии стабилизирующей матрицы ДНК.

Список литературы

- Gordon M., Schmidt M. Advances in Electronic Structure Theory: GAMESS a Decade Later // Theory Appl. Comput. Chem.: First Forty Years 2005. — Vol. 41. — P. 1167–1189.
- Hanwell M. D., Curtis D. E., Lonie D. C., Vandermeersch T., Zurek E., Hutchison G. R. Avogadro: An advanced semantic chemical editor, visualization, and analysis platform // Journal of Cheminformatics. — 2012. — Vol. 4, no. 17.
- Harb M., Rabilloud F., Simon D. Optical absorption of silver clusters: A study of the effective potential core size // Chem. Phys. Lett. — 2009. — Vol. 476, no. 4–6. — P. 186–190.
- Harb M., Rabilloud F., Simon D., Rydlo A., Lecoultré S., Conus F., Rodrigues V., Félix C. Optical Absorption of Small Silver Clusters: Ag(*n*), (*n* = 4 – 22) // J. Chem. Phys. — 2008. — Vol. 129. — P. 194108–194117.
- Lecoultré S., Rydlo A., Buttet J., Félix C., Gilb S., Harbich W. Ultraviolet-visible absorption of small silver clusters in neon: Ag(*n*) (*n* = 1 – 9) // J. Chem. Phys. — 2011. — Vol. 134, no. 18. — P. 184504.
- O'Neill P. R., Gwinn E. G., Fygenon D. K. UV Excitation of DNA Stabilized Ag Cluster Fluorescence via the DNA Bases // J. Phys. Chem. C. — 2011. — Vol. 115. — P. 24061–24066.
- Ramazanov R. R., Kononov A. I. Excitation Spectra Argue for Threadlike Shape of DNA-Stabilized Silver Fluorescent Clusters // J. Phys. Chem. C. — 2013. — Vol. 117. — P. 18681–18687.
- Soto-Verdugo V., Metiu H., Gwinn E. The properties of small Ag clusters bound to DNA bases // J. Chem. Phys. — 2010. — Vol. 132, no. 19. — P. 195102.
- Wilcoxon J. P., Abrams B. L. Synthesis, Structure and Properties of Metal Nanoclusters // Chem. Soc. Rev. — 2006. — Vol. 35. — P. 1162–1194.
- Xu H., Suslick K. S. Sonochemical Synthesis of Highly Fluorescent Ag Nanoclusters // ACS Nano. — 2010. — Vol. 4. — P. 3209–3214.
- Yu J., Patel S. A., Dickson R. M. In Vitro and Intracellular Production of Peptide-Encapsulated Fluorescent Silver Nanoclusters // Angew. Chem., Int. Ed. — 2007. — Vol. 46. — P. 2028–2030.
- Zhang J., Xu S., Kumacheva E. Photogeneration of Fluorescent Silver Nanoclusters in Polymer Microgels // Adv. Mater. — 2005. — Vol. 17. — P. 2336–2340.