

УДК: 544.77

## Расчет спектров поглощения комплексов серебра с тиолятами

А. А. Буглак<sup>1,a</sup>, В. А. Помогаев<sup>2,3</sup>, А. И. Кононов<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Санкт-Петербургский государственный университет, физический факультет,  
Россия, 198504, г. Санкт-Петербург, Петергоф, ул. Ульяновская, д. 1

<sup>2</sup> Томский государственный университет, физический факультет,  
Россия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 36

<sup>3</sup> Национальный университет Кёнбук, Колледж естественных наук, химический факультет,  
Южная Корея, 1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701

E-mail: <sup>a</sup> andreybuglak@gmail.com

Получено 18.11.2018, после доработки — 23.01.2019.

Принято к публикации 24.01.2019.

Лиганд-защищенные металлические нанокластеры (НК) в последнее время привлекают значительный интерес исследователей со всего мира в силу своих уникальных физико-химических свойств и возможности широкого применения в науке о материалах. НК благородных металлов, защищенные тиолятами, интересны в том числе своей долгосрочной стабильностью. Детальная структура большинства металлических НК, стабилизированных лигандами, неизвестна из-за отсутствия данных рентгеноструктурного анализа. Теоретические расчеты с использованием подходов квантовой химии являются в этой связи перспективным способом определения структуры и электронных свойств НК. Так, поиск теоретического метода, не требующего больших вычислительных затрат и достаточно корректно предсказывающего структуру и электронные спектры поглощения НК, представляется важной задачей. В данной работе мы сравниваем эффективность различных теоретических методов оптимизации геометрии и расчета спектров поглощения для комплексов серебра с тиолятами. Мы показали, что оптимизация геометрии тиолят-защищенных НК с помощью метода теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка согласуется с данными метода RI-CC2. Кроме того, мы сравнили спектры поглощения комплексов, полученных различными методами: EOM-CCSD, RI-CC2, ADC(2) и TDDFT. Показано, что спектры поглощения, рассчитанные с использованием *ab initio* метода ADC(2), согласуются со спектрами, полученными с помощью методов EOM-CCSD и RI-CC2. Функционал CAM-B3LYP плохо воспроизводит спектры поглощения комплексов серебра с тиолятами. Тем не менее спектры, полученные с помощью глобального гибридного мета-GGA функционала M062X, достаточно хорошо согласуются с результатами, полученными методами ADC(2), EOM-CCSD и RI-CC2. TDDFT расчет электронного спектра поглощения с помощью функционала M062X представляется хорошим компромиссом из-за своих низких вычислительных затрат. В нашей предыдущей работе мы уже показали, что функционал M062X хорошо воспроизводит ADC(2) *ab initio* расчетные спектры поглощения, полученные для комплексов серебряных нанокластеров с азотистыми основаниями ДНК.

Ключевые слова: серебряные нанокластеры, тиолятные комплексы серебра, MP2, CC2, TDDFT, CAM-B3LYP, M062X

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант 16-13-10090.

UDC: 544.77

## Calculation of absorption spectra of silver-thiolate complexes

A. A. Buglak<sup>1,a</sup>, V. A. Pomogaev<sup>2,3</sup>, A. I. Kononov<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Faculty of Physics, Saint Petersburg State University,  
1 Ulyanovskaya st., Peterhof, Saint-Petersburg, 198504, Russia

<sup>2</sup> Faculty of Physics, Tomsk State University,  
36 Lenina pr., Tomsk, 634050, Russia

<sup>3</sup> Department of Chemistry and Green-Nano Materials Research Center,  
College of Natural Sciences, Kyungpook National University,  
1370 Sankyuk-dong, Buk-gu, Daegu 702-701, Republic of Korea

E-mail: <sup>a</sup> andreybuglak@gmail.com

Received 18.11.2018, after completion — 23.01.2019.

Accepted for publication 24.01.2019.

Ligand protected metal nanoclusters (NCs) have gained much attention due to their unique physico-chemical properties and potential applications in material science. Noble metal NCs protected with thiolate ligands have been of interest because of their long-term stability. The detailed structures of most of the ligand-stabilized metal NCs remain unknown due to the absence of crystal structure data for them. Theoretical calculations using quantum chemistry techniques appear as one of the most promising tools for determining the structure and electronic properties of NCs. That is why finding a cost-effective strategy for calculations is such an important and challenging task. In this work, we compare the performance of different theoretical methods of geometry optimization and absorption spectra calculation for silver-thiolate complexes. We show that second order Moller–Plesset perturbation theory reproduces nicely the geometries obtained at a higher level of theory, in particular, with RI-CC2 method. We compare the absorption spectra of silver-thiolate complexes simulated with different methods: EOM-CCSD, RI-CC2, ADC(2) and TDDFT. We show that the absorption spectra calculated with the ADC(2) method are consistent with the spectra obtained with the EOM-CCSD and RI-CC2 methods. CAM-B3LYP functional fails to reproduce the absorption spectra of the silver-thiolate complexes. However, M062X global hybrid meta-GGA functional seems to be a nice compromise regarding its low computational costs. In our previous study, we have already demonstrated that M062X functional shows good accuracy as compared to ADC(2) *ab initio* method predicting the excitation spectra of silver nanocluster complexes with nucleobases.

Keywords: silver nanoclusters, silver-thiolate complexes, MP2, CC2, TDDFT, CAM-B3LYP, M062X

Citation: *Computer Research and Modeling*, 2019, vol. 11, no. 2, pp. 275–286 (Russian).

The work was supported by the Russian Science Foundation, grant 16-13-10090.

## 1. Введение

Интерес к металлическим нанокластерам (НК), защищенным органическими лигандами и обладающими уникальными физико-химическими свойствами, неуклонно возрастает. Металлические НК имеют размер менее 2 нм [Taylor, Mroumpakis, 2017; Morera-Boado et al., 2017]. Оптически активные НК обладают сильной люминесценцией в видимой и ближней инфракрасной области [Sun, Sakka, 2013], которая позволяет НК находить применение в таких областях, как биоимиджинг, биосенсорика и детектирование биомолекул [Katz, Willner, 2004]. Среди большого разнообразия НК наиболее широко исследованы золотые (Au) НК из-за их химической устойчивости [Chakraborty, Pradeep, 2017]. Однако именно серебряные (Ag) кластеры демонстрируют наиболее высокий квантовый выход флуоресценции [Choi et al., 2012].

Значительный интерес представляют НК благородных металлов, защищенные тиолятными лигандами. Это отчасти обусловлено их долговременной стабильностью, что, в свою очередь, позволяет использовать их в качестве строительных блоков при конструировании систем с заданными функциями [Morera-Boado et al., 2017]. В настоящее время комплексы серебра с тиолятами и с аминокислотами изучаются во многих лабораториях как теоретически, так и экспериментально [Toh et al., 2014; Siriwardana et al., 2015; Cao et al., 2018]. Предполагается, что в белковых матрицах нанокластеры серебра стабилизируются остатками цистеина [Le Guevel et al., 2011; Sych et al., 2018]. Хотя состав лиганд-защищенных нанокластеров и может быть проанализирован с использованием метода масс-спектропии [Wu et al., 2009], их подробная структура остается неизвестной. В этом отношении особый интерес представляет квантово-химическое моделирование комплексов «серебро–лиганд» [Mitric et al., 2007; Zhu et al., 2008; Soto-Verdugo, 2010; Wu et al., 2012; Samanta et al., 2012; Yang et al., 2013; Ramazanov, Kononov, 2016; Sanader et al., 2014; Ramazanov et al., 2016]. Было показано, что оптические свойства комплексов «серебро–тиолят» можно варьировать путем создания комплексов с различным количеством электронов, заключенных в ядре кластера [Gell et al., 2013]. Следует отметить, что в большинстве теоретических исследований используется метод нестационарной теории функционала плотности (TDDFT) при расчете оптических переходов [Mitric et al., 2007; Tabarin et al., 2008; Zhu et al., 2008; Soto-Verdugo, 2010; Kulesza et al., 2011; Wu et al., 2012; Samanta et al., 2012; Yang et al., 2013; Ramazanov, Kononov, 2016; Sanader et al., 2014]. Между тем хорошо известно, что TDDFT может значительно ошибаться при расчете энергии состояний, связанных с переносом заряда, что делает данный подход непригодным для точного моделирования электронных спектров. С другой стороны, применение высокоточных *ab initio* методов ограничено системами среднего размера. В этой связи найти низкочастотный метод расчета комплексов «тиолят–серебро» является важной и сложной задачей.

В этой статье мы изучали характеристики различных теоретических методов, предсказывающих геометрию комплексов «серебро–тиолят». Затем мы сравнили эффективность различных методов при вычислении спектров поглощения комплексов тиолятов с серебром.

## 2. Модели и методы

Геометрия всех комплексов была оптимизирована с использованием метода теории возмущений Меллера–Плессе второго порядка (MP2), реализованного в программном пакете Orca v.3.0 [Neese, 2012], а также с использованием приема разложения единицы и метода связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (RI-CC2) [Christiansen et al., 1995] в программном пакете Turbomole v.7.2 [Furche et al., 2014]. Для MP2 оптимизации геометрии использовался базисный набор def2-TZVP. Для оптимизации RI-CC2 использовался базисный набор def2-TZVP(P). Электронные спектры поглощения тиолят-серебряных комплексов были рассчитаны в Turbomole с использованием метода алгебраического диаграммного построения второго порядка ADC(2) [Schirmer, 1982] и базиса def2-QZVP/P [Weigend, Ahlrichs, 2005]. Также спектры поглощения рассчитывались с использованием метода RI-CC2 и базиса def2-SVP

для атомов водорода, def2-QZVP для атомов углерода и серы и def2-QZVPP для атомов серебра. Кроме того, спектры рассчитывались методом уравнений движения для связанных кластеров с учетом однократных и двукратных возбуждений (EOM-CCSD) [Stanton, Bartlett, 1993]. Расчет спектров электронного поглощения с использованием функционалов M062X [Zhao, Truhlar, 2008] и CAM-B3LYP [Yanai et al., 2004] был выполнен в программах Gaussian v.09 и Orca v.3.0 соответственно.

### 3. Сравнение различных методов оптимизации геометрии

На первом этапе мы изучали эффективность различных методов оптимизации геометрии. Для этого мы сравнивали геометрию, полученную методами RI-CC2 и MP2, для комплексов  $[\text{Ag}_3\text{Th}_2]^{-1}$  и  $[\text{Ag}_4\text{Th}_3]^{-1}$ , где Th означает  $-\text{SCH}_3$  лиганд.

Значения длин связей и валентных углов для  $[\text{Ag}_4\text{Th}_3]^{-1}$  представлены на рис. 1. Геометрические параметры оптимизации MP2 и RI-CC2 схожи, но отличаются в случае треугольника Ag1–S2–Ag2. Длины связей треугольника составляют 2,46 Å для MP2 и 3,14 Å для RI-CC2, а валентный угол равен 80,8° для MP2 и 57,3° для RI-CC2.

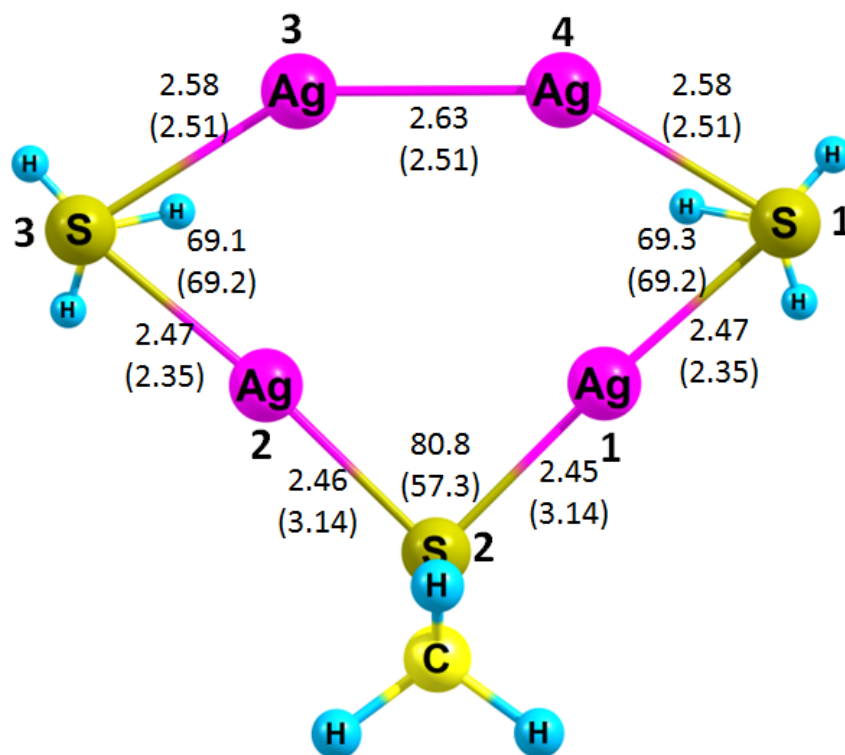


Рис. 1. Геометрия комплекса  $[\text{Ag}_4\text{Th}_3]^{-1}$ , оптимизированного в рамках метода MP2/def2-TZVP. Геометрические параметры RI-CC2/def2-TZVP(P) оптимизации указаны в скобках

Мы также сравнили эффективность различных методов при расчете геометрии комплекса  $[\text{Ag}_3\text{Th}_2]^{-1}$  (рис. 2). Различие геометрий, полученных методами MP2 и RI-CC2, заметно, хотя и менее выражено по сравнению с комплексом  $[\text{Ag}_4\text{Th}_3]^{-1}$ . Значения валентных углов различаются: величина угла Ag1–S2–Ag2 равна 75,4° для RI-CC2 и 82,7° для MP2 (таблица 1). Таким образом, мы продемонстрировали, что геометрические параметры комплексов «серебро-тиоляты», рассчитанные методом MP2, незначительно отличаются от геометрических параметров, рассчитанных методом RI-CC2. Мы можем заключить, что использовать метод MP2 для оптимизации комплексов серебра с тиолятами возможно с целью экономии компьютерного времени.

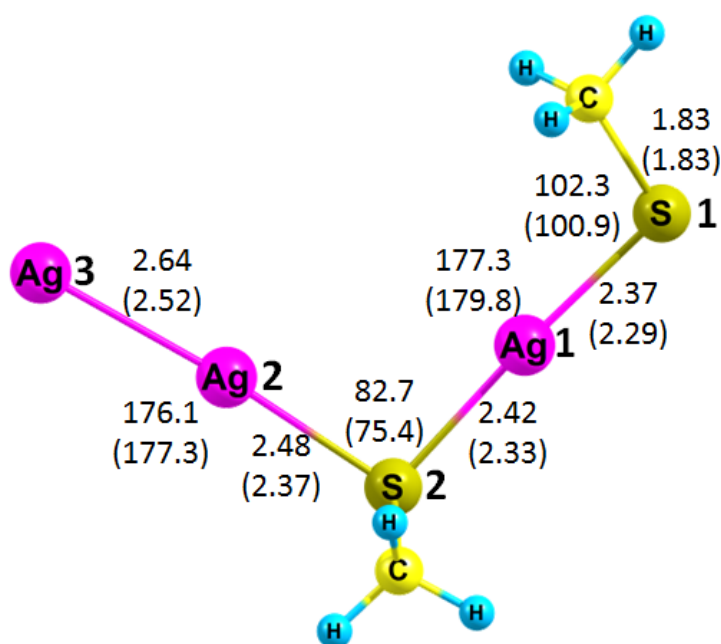


Рис. 2. Геометрия комплекса  $[\text{Ag}_3\text{Th}_2]^+$ , оптимизированная методом MP2/def-2TZVP. Параметры RI-CC2/def2-TZVP(P) оптимизации указаны в скобках

Таблица 1. Геометрические параметры комплекса  $[\text{Ag}_3\text{Th}_2]^+$ , оптимизированного методом MP2/def2-TZVP и RI-CC2/def2-TZVP(P)

Длина связи, Å	C1–S1	S1–Ag1	Ag1–S2	S2–C2	S2–Ag2	Ag2–Ag3
MP2	1.829	2.373	2.415	1.831	2.481	2.636
RI-CC2	1.832	2.286	2.327	1.833	2.372	2.517
Валентный угол, °	C1–S1–Ag1	S1–Ag1–S2	Ag1–S2–Ag2	S2–Ag2–Ag3	Ag2–S2–C2	
MP2	102.3	177.3	82.7	176.1	101.3	
RI-CC2	100.9	179.8	75.4	177.3	102.3	
Двугранный угол, °	Ag1–S2–Ag2–Ag3		Ag3–Ag2–S2–C2		S1–Ag1–S2–C2	
MP2	–148.1		–46.0		–166.4	
RI-CC2	–136.5		–35.3		–139.2	

#### 4. Расчет спектров поглощения

Мы сравнили эффективность различных теоретических методов расчета спектров оптического поглощения комплексов серебра с тиолятами. Чтобы найти наиболее точный метод, мы сравнили данные различных *ab initio* подходов: EOM-CCSD, RI-CC2 и ADC(2). Мы также вычислили спектры комплексов с помощью TD-M06-2X и TD-CAMB3LYP. Мы изучили эффективность всех вышеперечисленных методов с использованием небольшого комплекса «серебро–тиолят», а именно  $[\text{Ag}_2\text{Th}]^+$  (рис. A1).

Мы обнаружили, что электронные переходы, рассчитанные с использованием методов EOM-CCSD, RI-CC2 и ADC (2), согласуются друг с другом (таблица A1), особенно в том случае, когда базисный набор def2-QZVP использовался для углерода и серы, def2-QZVPP использовался для серебра и def2-SVP использовался для водорода. Таким образом, результаты метода EOM-CCSD с вышеупомянутым гибридным базисным набором (метод I) использовались как референсные. Первый переход в спектре поглощения  $[\text{Ag}_2\text{Th}]^+$  имеет длину волны 402 нм,

с силой осциллятора, равной 0.6. Второй референсный метод — это RI-CC2, с тем же гибридным базисным набором. III референсный метод представляет собой метод ADC(2) с тем же базисом def2-SVP[H]/def2-QZVP[C, S]/def2-QZVPP [Ag].

Использование различных базисных наборов вносит коррективы в расчетный спектр поглощения. Удивительно, но EOM-CCSD с наиболее продвинутом базисным набором aug-cc-pVTZ[C,S]/aug-cc-pVTZ-PP[Ag] дает сильный длинноволновый сдвиг даже по сравнению с aug-cc-pVDZ[C,S]/aug-cc-pVDZ-PP[Ag] (см. приложение А, таблица А1).

Наиболее подходящей методикой расчета в рамках теории функционала плотности является функционал M06-2X с базисом def2-SVP[H]/def2-TZVP[C,S]/def2-TZVPP[Ag]. Первый переход характеризуется длиной волны 401 нм и силой осциллятора 0.65, второй переход равен 359 нм, а соответствующая сила осциллятора ( $f_{osc}$ ) равна 0.26 (что согласуется со вторым переходом 359 нм (0.27) референтного метода I), третий переход равен 347 нм, что полностью согласуется с референтным методом II (348 нм и  $f_{osc} = 0.18$ ).

Далее мы рассмотрели другие комплексы «серебро–тиолят»  $[Ag_nTh_{(n-1)}]^{-1}$ . Комплексы с двумя захваченными электронами  $[Ag_3Th_2]^{-1}$ ,  $[Ag_4Th_3]^{-1}$  и  $[Ag_5Th_4]^{-1}$  были исследованы ранее с помощью TD-CAMB3LYP [Gell et al., 2013]. В этом исследовании мы добавили несколько новых комплексов «серебро–лиганд»:  $[Ag_2Th]^{-1}$ ,  $[Ag_2Th_2]^{-2}$  и  $[Ag_2Th_2A]^{-1}$ , где А соответствует формальдегиду. Мы вычислили электронные спектры комплексов с использованием высокоуровневых *ab initio* методов. Рассчитывались энергии первых пяти переходов в спектрах поглощения и соответствующие силы осцилляторов.

Результаты расчетов представлены в таблице 2. Все расчеты выполнялись на основе геометрии, оптимизированной методом RI-CC2. Расчеты, выполненные методами ADC(2) и RI-CC2, согласуются друг с другом, еще раз подтверждая адекватность выбора базисного набора def2-QZVP/P.

Таблица 2. Первые пять переходов в электронном спектре поглощения (в нм, силы осциллятора — в скобках) комплексов «серебро–тиолят» согласно методам RI-CC2, ADC(2) и M062X; оптимизация геометрии произведена методом RI-CC2/def2-TZVP(P)

Method/Basis set	$[Ag_2Th]^{-1}$	$[Ag_2Th_2]^{-2}$	$[Ag_3Th_2]^{-1}$	$[Ag_3Th_2A]^{-1*}$	$[Ag_4Th_3]^{-1}$	$[Ag_5Th_4]^{-1}$
<b>RI-CC2</b> /def2-SVP[H]/ def2-QZVP[C,S]/ def2-QZVPP[Ag]	394(0.476)	580(0.116)	383(0.462)	413(0.110)	585(0.021)	463(0.025)
	358(0.000)	570(0.115)	341(0.129)	390(0.031)	462(0.162)	438(0.123)
	352(0.152)	547(0.161)	326(0.163)	385(0.015)	457(0.178)	402(0.000)
	342(0.182)	448(0.010)	318(0.011)	365(0.002)	448(0.037)	386(0.004)
	329(0.003)	436(0.006)	313(0.022)	357(0.014)	387(0.000)	381(0.014)
<b>ADC(2)</b> / def2-QZVP/P	404(0.582)	577(0.205)	395(0.566)	427(0.095)	607(0.032)	473(0.037)
	362(0.000)	567(0.199)	348(0.211)	400(0.020)	475(0.273)	448(0.165)
	357(0.256)	540(0.185)	331(0.285)	396(0.016)	469(0.218)	411(0.000)
	346(0.307)	446(0.015)	323(0.021)	376(0.002)	456(0.029)	392(0.010)
	332(0.003)	439(0.010)	317(0.010)	366(0.019)	393(0.003)	387(0.004)
<b>RI-CC2</b> /def2-SVP[H]/ def2-TZVPD[C,S]/ def2-TZVPPD[Ag]	374(0.561)	595(0.245)	374(0.502)	406(0.118)	584(0.021)	459(0.027)
	346(0.005)	564(0.003)	333(0.100)	384(0.031)	453(0.027)	427(0.124)
	332(0.112)	521(0.086)	315(0.005)	380(0.017)	446(0.223)	398(0.000)
	323(0.000)	514(0.097)	313(0.146)	361(0.006)	438(0.146)	384(0.005)
	312(0.181)	411(0.076)	306(0.025)	351(0.015)	388(0.006)	372(0.024)
<b>M062X</b> /def2-TZVP/P	397(0.595)	509(0.163)	413(0.536)	484(0.000)	610(0.027)	462(0.046)
	368(0.206)	496(0.170)	380(0.144)	411(0.199)	469(0.184)	425(0.187)
	352(0.241)	372(0.599)	352(0.222)	374(0.072)	438(0.223)	363(0.005)
	329(0.021)	362(0.042)	313(0.002)	366(0.007)	423(0.032)	329(0.104)
	301(0.003)	351(0.009)	292(0.014)	354(0.019)	373(0.024)	322(0.001)
<b>CAM-B3LYP</b> /TZVP[H,C,S]/ LANLTZ[Ag]	406 (0.627)	551 (0.186)	388 (0.675)	439 (0.000)	487 (0.078)	383 (0.256)
	365 (0.300)	547 (0.189)	340 (0.302)	393 (0.173)	432 (0.296)	382 (0.081)
	361 (0.237)	476 (0.228)	333 (0.329)	375 (0.000)	402 (0.357)	324 (0.008)
	348 (0.094)	407 (0.009)	303 (0.021)	365 (0.031)	389 (0.035)	323 (0.230)
	305 (0.001)	401 (0.015)	281 (0.001)	340 (0.067)	360 (0.020)	306 (0.002)

\* A = O=CH<sub>2</sub>; Th = S-CH<sub>3</sub>



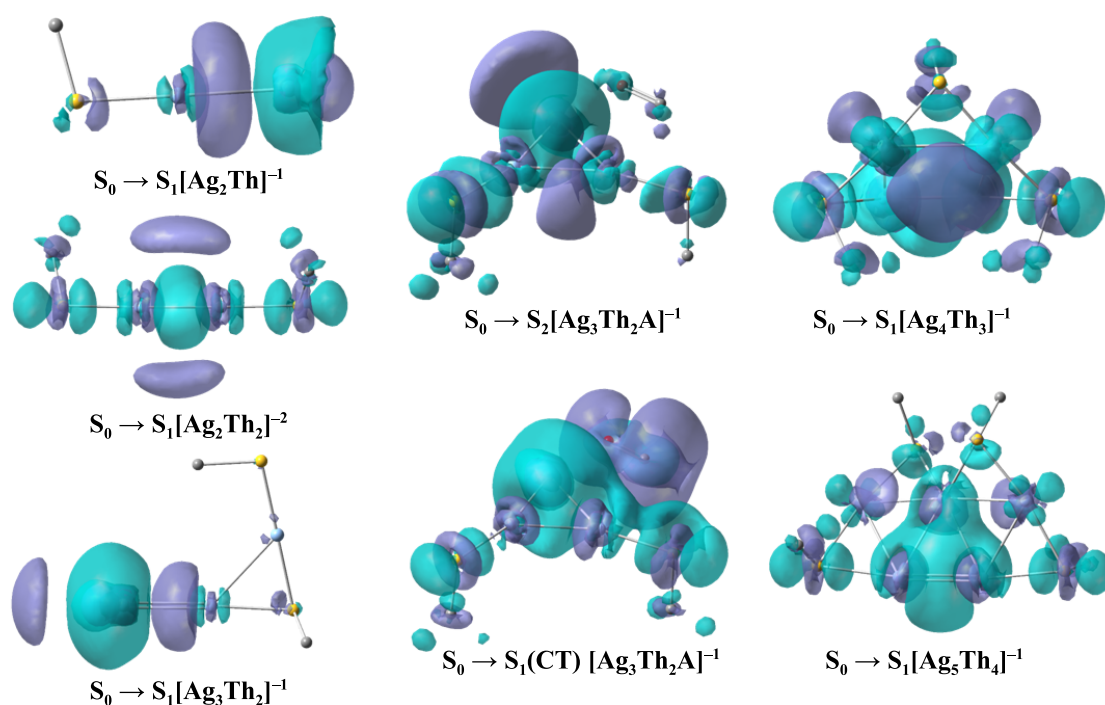


Рис. 3. Разница электронной плотности (РЭП) для переходов  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow S_2$  в спектрах поглощения комплексов тиолятов с серебром (темные лиловые области иллюстрируют положительные направления переноса заряда)

В случае  $[\text{Ag}_2\text{Th}]^{-1}$  результаты согласуются для всех четырех методов: RI-CC2, ADC(2), M062X и CAM-B3LYP. CAM-B3LYP использовался с базисным набором, аналогичным тому, который использовался в статье [Gell et al., 2013]. Первый переход в спектре  $[\text{Ag}_2\text{Th}]^{-1}$  находится на 390 нм, затем наблюдается переход с переносом заряда в области 346–362 нм. Отметим, что оба функционала, CAM-B3LYP и M062X, не показывают этот переход с переносом заряда и нулевой силой осциллятора. Мы изобраили карты разности электронной плотности (РЭП) на рис. 3. РЭП отражает переход электронов с занятых на вакантные молекулярные орбитали, рассчитанный методом M062X (рис. 3).

Оба метода, RI-CC2 и ADC(2), дают аналогичные спектры для комплекса  $[\text{Ag}_2\text{Th}_2]^{-2}$ . Первый переход расположен на 577 нм согласно ADC(2) и на 580 нм согласно RI-CC2. Однако функционал M062X не может точно воспроизвести этот спектр: первый переход расположен при 492 нм. Функционал CAM-B3LYP воспроизводит первый переход при 551 нм, что очень близко к значениям, полученным с использованием *ab initio* методов.

Все методы хорошо воспроизводят спектр поглощения  $[\text{Ag}_3\text{Th}_2]^{-1}$ , однако в случае M062X первый переход демонстрирует небольшой bathochromic shift по сравнению с RI-CC2 и ADC(2): 406 нм (0.557), 383 нм (0.462) и 395 нм (0.566) соответственно. CAM-B3LYP правильно воспроизводит этот первый переход со значением 388 нм, однако несколько преувеличивает силу осциллятора перехода (0.675). Если к комплексу  $[\text{Ag}_3\text{Th}_2]^{-1}$  добавить формальдегид (А), M062X не воспроизводит спектр поглощения: первый переход при 475 нм имеет нулевую силу осциллятора. То же самое верно для метода CAM-B3LYP: первый переход при 439 нм имеет нулевую силу осциллятора. Тем не менее спектры ADC(2) и RI-CC2 для  $[\text{Ag}_3\text{Th}_2\text{A}]^{-1}$  согласуются друг с другом. Если не рассматривать первый переход в спектрах DFT поглощения  $[\text{Ag}_3\text{Th}_2\text{A}]^{-1}$ , то доминирующий переход хорошо воспроизводится и в M062X (405 нм), и в CAM-B3LYP (393 нм), если сравнивать с RI-CC2 (406–413 нм). На рис. 3 представлены две первые полосы поглощения: самое низкое возбужденное состояние в основном представляет из себя переноса заряда с Ag на формальдегид, тогда как состояние  $S_2$  является продуктом перераспределения электронной плотности на каждом из фрагментов.

Спектры  $[\text{Ag}_4\text{Th}_3\text{A}]^{-1}$ , рассчитанные с помощью RI-CC2, ADC(2) и M062X, согласуются друг с другом. Согласно RI-CC2 первый переход расположен на 585 нм, на 607 нм согласно ADC(2) и 610 нм согласно M062X. В спектре RI-CC2 преобладает переход при 457 нм (0.178), этот доминирующий переход находится на 469 нм (0.218) в спектре ADC(2). По сравнению с ADC(2) и RI-CC2 наблюдается гипсохромный сдвиг в спектре поглощения M062X для этого перехода: 430 нм (0.229). CAM-B3LYP не удается воспроизвести первый переход, поскольку он расположен при длине волны 487 нм (0.078). В спектре CAM-B3LYP преобладает переход при 402 нм (0.357), который гипсохромно смещен по сравнению с другими методами.

Первый переход в спектре  $[\text{Ag}_5\text{Th}_4]^{-1}$  находится на 463 нм (0.025), на 473 нм (0.037) и на 451 нм (0.049) согласно RI-CC2, ADC(2) и M062X соответственно. Как видно, первый переход M062X имеет длинноволновый сдвиг по сравнению с ADC(2) и RI-CC2. В спектре  $[\text{Ag}_5\text{Th}_4]^{-1}$  преобладает переход при 438 нм (0.123) согласно RI-CC2. Этот преобладающий переход гипсохромно сдвинут в случае M062X: 416 нм (0.196). В этом случае CAM-B3LYP также не может предсказать спектр комплекса, так как его первый переход находится на 383 нм (0.256).

Таким образом, ADC(2) можно использовать для вычисления спектров поглощения комплексов «серебро–лиганд» в качестве альтернативы более дорогостоящим методам, например RI-CC2. Использование теории функционала плотности, а именно функционал M062X, также возможно, однако подходить к этому следует с определенной осторожностью. CAM-B3LYP с базисом LANL TZ для серебра и TZVP для остальных атомов H, C, O и S (такой же метод использовался в работе [Gell et al., 2013]) не смог воспроизвести спектры двух из шести комплексов.

## 5. Заключение

Мы сравнили эффективность различных теоретических методов оптимизации геометрии для комплексов «серебро–тиолят». Мы показали, что метод MP2 дает геометрии, которые хорошо согласуются с геометриями, оптимизированными на более высоком уровне теории, в частности методом RI-CC2.

Мы сравнили спектры поглощения комплексов «серебро–тиолят», рассчитанные различными методами: EOM-CCSD, RI-CC2, ADC(2) и DFT. Спектры, рассчитанные с использованием метода ADC(2), соответствовали спектрам, полученным с помощью EOM-CCSD и RI-CC2. В некоторых случаях DFT не удалось воспроизвести спектры поглощения комплексов «серебро–лиганд», полученных на более высоком уровне теории. Однако глобальный гибридный мета-GGA функционал M062X, по-видимому, является хорошим компромиссом, учитывая его низкие вычислительные затраты. В нашем предыдущем исследовании мы уже показали, что функционал M062X показывает высокую точность по сравнению с методом ADC(2), предсказывавшим спектры возбуждения комплексов нанокластеров серебра с нуклеотидами [Maksimov et al., 2017].

## Список литературы (References)

- Cao Y., Guo J., Shi R., Waterhouse G. I. N., Pan J., Du Z., Yao Q., Wu L. Z., Tung C. H., Xie J., Zhang T. Evolution of thiolate-stabilized Ag nanoclusters from Ag-thiolate cluster intermediates // Nat. Commun. — 2018. — Vol. 9, No. 1. — P. 2379.
- Chakraborty I., Pradeep T. Atomically Precise Clusters of Noble Metals: Emerging Link between Atoms and Nanoparticles // Chem. Rev. — 2017. — Vol. 117, No. 12. — P. 8208–8271.
- Choi S., Dickson R. M., Yu J. Developing luminescent silver nanodots for biological applications // Chem. Soc. Rev. — 2012. — Vol. 41, No. 5. — P. 1867–1891.
- Christiansen O., Koch H., Jørgensen P. The second-order approximate coupled cluster singles and doubles model CC2 // Chem. Phys. Lett. — 1995. — Vol. 243, No. 5–6. — P. 409–418.



- Furche F., Ahlrichs R., Hättig C., Klopper W., Sierka M., Weigend F.* Turbomole // WIREs Comput. Mol. Sci. — 2006. — Vol. 4. — P. 91–100.
- Gell L., Kulesza A., Petersen J., Röhr M. I. S., Mitrić R., Bonačić-Koutecký V.* Tuning Structural and Optical Properties of Thiolate-Protected Silver Clusters by Formation of a Silver Core with Confined Electrons // J. Phys. Chem. C. — 2013. — Vol. 117, No. 28. — P. 14824–14831.
- Katz E., Willner I.* Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: synthesis, properties, and applications // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 2004. — Vol. 43, No. 45. — P. 6042–6108.
- Kulesza A., Mitrić R., Bonačić-Koutecký V., Bellina B., Compagnon I., Broyer M., Antoine R., Dugourd P.* Doubly charged silver clusters stabilized by tryptophan: Ag<sub>4</sub>(2+) as an optical marker for monitoring particle growth // Angew. Chem. Int. Ed. Engl. — 2011. — Vol. 50, No. 4. — P. 878–881.
- Le Guével X., Hötzer B., Jung G., Hollemeyer K., Trouillet V., Schneider M.* Formation of Fluorescent Metal (Au, Ag) Nanoclusters Capped in Bovine Serum Albumin Followed by Fluorescence and Spectroscopy // J. Phys. Chem. C. — 2011. — Vol. 115, No. 22. — P. 10955–10963.
- Maksimov D. A., Pomogaev V. A., Kononov A. I.* Excitation spectra of Ag<sub>3</sub>-DNA bases complexes: A benchmark study // Chem. Phys. Lett. — 2017. — Vol. 673. — P. 11–18.
- Mitrić R., Petersen J., Kulesza A., Bonačić-Koutecký V., Tabarin T., Compagnon I., Antoine R., Broyer M., Dugourd P.* Photoabsorption and photofragmentation of isolated cationic silver cluster-tryptophan hybrid systems // J. Chem. Phys. — 2007. — Vol. 127, No. 13. — P. 134301.
- Morera-Boado C., Hidalgo F., Noguez C.* On the stability of noble-metal nanoclusters protected with thiolate ligands // Europhys. Lett. — 2017. — Vol. 119. — P. 56002.
- Neese F.* The ORCA program system // Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. — 2012. — Vol. 2, No. 1. — P. 73–78.
- 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, No. 36. — P. 18681–18687.
- Ramazanov R. R., Sych T. S., Reveguk Z. V., Maksimov D. A., Vdovichev A. A., Kononov A. I.* Ag-DNA Emitter: Metal Nanorod or Supramolecular Complex? // J. Phys. Chem. Lett. — 2016. — Vol. 7, No. 18. — P. 3560–3566.
- Samanta P. K., Periyasamy G., Manna A. K., Pati S. K.* Computational studies on structural and optical properties of single-stranded DNA encapsulated silver/gold clusters // J. Mater. Chem. — 2012. — Vol. 22, No. 14. — P. 6774–6781.
- Sanader V., Mitrić R., Bonačić-Koutecký V., Bellina B., Antoine R., Dugourd P.* The nature of electronic excitations at the metal-bioorganic interface illustrated on histidine-silver hybrids // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2014. — Vol. 16, No. 3. — P. 1257–1261.
- Schirmer J.* Beyond the random-phase approximation: A new approximation scheme for the polarization propagator // Phys. Rev. A. — 1982. — Vol. 26. — P. 2395–2416.
- Siriwardana K., Wang A., Gadogbe M., Collier W. E., Fitzkee N. C., Zhang D.* Studying the Effects of Cysteine Residues on Protein Interactions with Silver Nanoparticles // J. Phys. Chem. C Nanomater Interfaces. — 2015. — Vol. 119, No. 5. — P. 2910–2916.
- 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. 195102–195110.
- Stanton J. F., Bartlett R. J.* The equation of motion coupled-cluster method. A systematic biorthogonal approach to molecular excitation energies, transition probabilities, and excited state properties // J. Chem. Phys. — 1993. — Vol. 98. — P. 7029–7039.
- Sun H. T., Sakka Y.* Luminescent metal nanoclusters: controlled synthesis and functional applications // Sci. Technol. Adv. Mater. — 2013. — Vol. 15, No. 1. — P. 014205.

- Sych T. S., Buglak A. A., Reveguk Z. V., Pmogaev V. A., Ramazanov R. R., Kononov A. I.* Which Amino Acids are Capable of Nucleating Fluorescent Silver Clusters in Proteins? // *J. Phys. Chem. C.* — 2018. — Vol. 122, No. 45. — P. 26275–26280.
- Tabarin T., Kulesza A., Antoine R., Mitrić R., Broyer M., Dugourd P., Bonacić-Koutecký V.* Absorption enhancement and conformational control of peptides by small silver clusters // *Phys. Rev. Lett.* — 2008. — Vol. 101, No. 21. — P. 213001.
- Taylor M. G., Mpourmpakis G.* Thermodynamic stability of ligand-protected metal nanoclusters // *Nat. Commun.* — 2017. — Vol. 8. — P. 15988.
- Toh H. S., Batchelor-McAuley C., Tschulik K., Compton R. G.* Chemical interactions between silver nanoparticles and thiols: a comparison of mercaptohexanol against cysteine // *Sci. China Chem.* — 2014. — Vol. 57, No. 9. — P. 1199–1210.
- Weigend F., Ahlrichs R.* Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2005. — Vol. 7, No. 18. — P. 3297–3305.
- Wu J., Fu Y., He Z., Han Y., Zheng L., Zhang J., Li W.* Growth Mechanisms of Fluorescent Silver Clusters Regulated by Polymorphic DNA Templates: A DFT Study // *J. Phys. Chem. B* — 2012. — Vol. 116, No. 5. — P. 1655–1665.
- Wu Z., Lanni E., Chen W., Bier M. E., Ly D., Jin R.* High yield, large scale synthesis of thiolate-protected Ag<sub>7</sub> clusters // *J. Am. Chem. Soc.* — 2009. — Vol. 131, No. 46. — P. 16672–16674.
- Yanai T., Tew D. P., Handy N. C.* A new hybrid exchange-correlation functional using the Coulomb-attenuating method (CAM-B3LYP) // *Chem. Phys. Lett.* — 2004. — Vol. 393, No. 1–3. — P. 51–57.
- Yang X., Gan L., Han L., Wang E., Wang J.* High-Yield Synthesis of Silver Nanoclusters Protected by DNA Monomers and DFT Prediction of their Photoluminescence Properties // *Angew. Chem. Int. Ed.* — 2013. — Vol. 52, No. 7. — P. 2022–2026.
- Zhao Y., Truhlar D. G.* The M06 suite of density functionals for main group thermochemistry, thermochemical kinetics, noncovalent interactions, excited states, and transition elements: two new functionals and systematic testing of four M06-class functionals and 12 other functional // *Theor. Chem. Acc.* — 2008. — Vol. 120, No. 1–3. — P. 215–241.
- Zhu M., Aikens C. M., Hollander F. J., Schatz G. C., Jin R.* Correlating the crystal structure of a thiol-protected Au<sub>25</sub> cluster and optical properties // *J. Am. Chem. Soc.* — 2008. — Vol. 130, No. 18. — P. 5883–5885.

## Приложение А

Таблица А1. Первые три электронных перехода (в нм; сила осциллятора — в скобках) для  $[\text{Ag}_2\text{Th}]^{-1}$  комплекса. Оптимизация геометрии произведена методом RI-CC2/def2-TZVP(P)

Базис \ Метод	ЕоМ-CCSD	riCC2	M06-2X	ADC(2)
def2SVP [H] / def2TZVP [C,S] / def2TZVPP [Ag]		376.4 (0.62) 344.3 (0.00) 318.8 (0.18)	401.2 (0.65) 359.3 (0.26) 346.9 (0.17)	387.1 (0.67) 351.6 (0.00) 322.7 (0.26) 312.7 (0.23)
Def2SVP [H] / Def2TZVPD [C,S] / Def2TZVPPD [Ag]		381.6 (0.64) 352.2 (0.00) 321.7 (0.17) 309.9 (0.20)	406.3 (0.66) 371.2 (0.19) 348.2 (0.17)	
Def2SVP [H] / def2QZVP [C,S] / def2QZVPP [Ag]	401.8 (0.60) 358.6 (0.27) 352.8 (0.26)	398.0 (0.55) 361.7 (0.00) 347.7 (0.18)	457.5 (0.51) 410.5 (0.23) 400.6 (0.25)	409.0 (0.67) 367.9 (0.00) 351.7 (0.30) 342.9 (0.35)
SVP [H] / aug-cc-pVDZ [C,S] / aug-cc-pVDZ-PP [Ag]	416.8 (0.51) 380.8 (0.23) 375.6 (0.21)	419.9 (0.45) 388.8 (0.00) 377.0 (0.15) 369.3 (0.17)	493.8 (0.45) 440.6 (0.22) 431.9 (0.23)	436.1 (0.54) 405.8 (0.00) 387.4 (0.25) 379.0 (0.27)
SVP [H] / aug-cc-pVTZ [C,S] / aug-cc-pVTZ-PP [Ag]	527.3 (0.31) 490.3 (0.29) 486.8 (0.28)	411.9 (0.46) 380.9 (0.00) 371.6 (0.13) 365.0 (0.14)	475.1 (0.41) 437.9 (0.87) 428.8 (0.20)	424.3 (0.60) 389.5 (0.00) 377.8 (0.27) 370.7 (0.29)
SVP [H] / aug-cc-pVQZ [C,S] / aug-cc-pVQZ-PP [Ag]		407.6 (0.47) 376.8 (0.00) 369.2 (0.12) 363.2 (0.13)	481.3 (0.38) 443.6 (0.17) 434.5 (0.17)	418.1 (0.63) 381.1 (0.00) 373.3 (0.27) 367.1 (0.28)

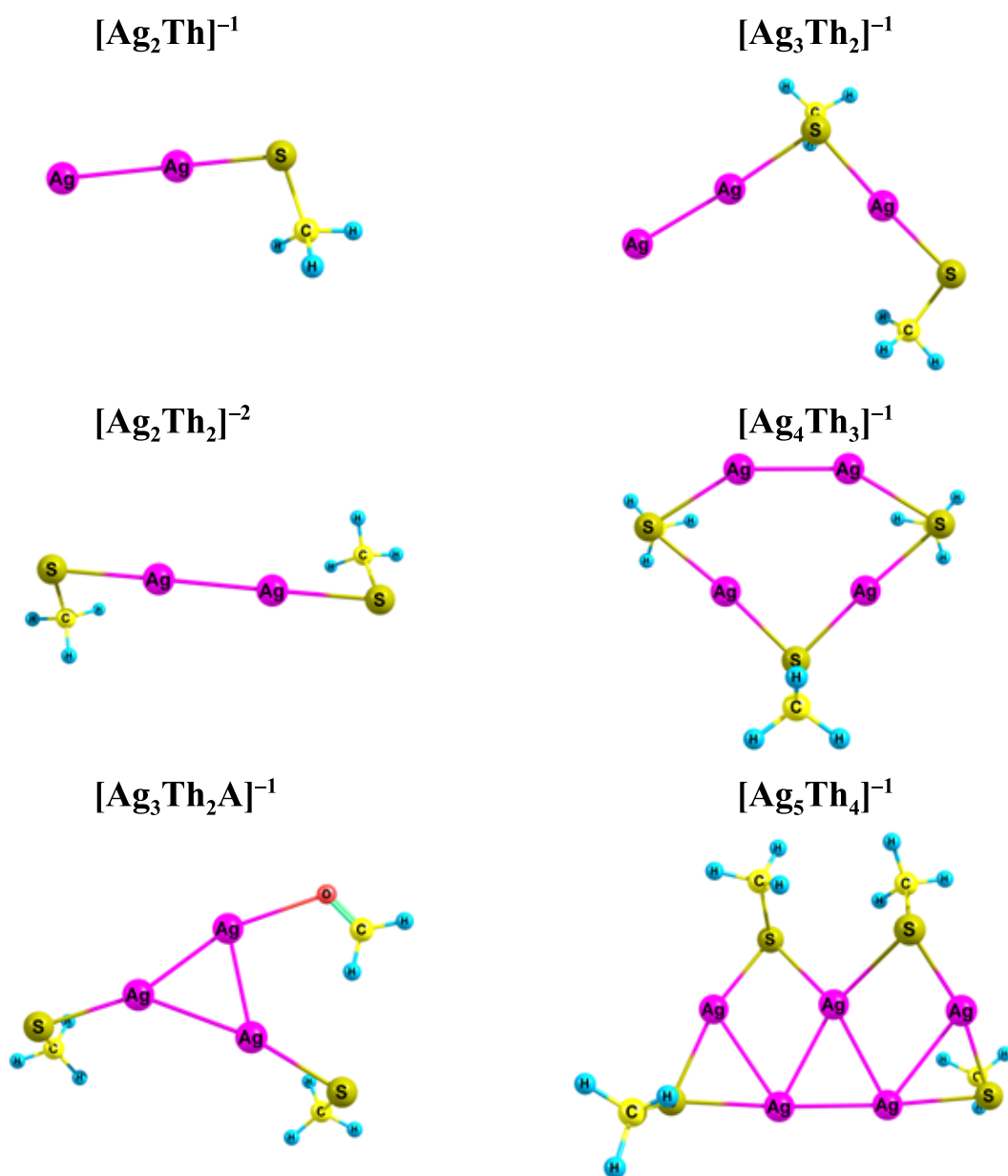


Рис. А1. Оптимизированная методом RI-CC2/def2-TZVP(P) геометрия комплексов тиолятов с серебром