

Функционализация наночастиц золота длинноцепочечными тиол - и аминокислотными лигандами: исследование локальной атомной и электронной структуры связи лиганд-золото

**С.А. Сучкова, О.Е. Положенцев, Н.Ю. Смоленцев, А.А. Гуда,
В.Л.Мазалова, К.Граф, Э. Рюль, И.Н.Щербаков, А.В.Солдатов**

Введение

Функционализация поверхности наночастиц золота продолжает вызывать все больший интерес исследователей, поскольку функционализированные наночастицы получают потенциальное применение в катализе [2], в качестве чувствительных элементов [9], и в медицине [1]. Однако, остается множество проблем, которые препятствуют экстенсивному применению золотых наночастиц в биосоединениях. Наночастицы имеют поверхностную структуру и свойства поверхностной активности отличные от макрочастиц, что наделяет их склонностью к взаимному слипанию и агрегации. Для обеспечения стабильности частиц в органическом окружении удачно используется метод поверхностной модификации наночастиц. Применение в биологических средах требует формирования на поверхности наночастиц гидрофильных групп, через которые к ним далее могли бы присоединяться биологические молекулы. Одними из наиболее распространенных и удобных гидрофильных лигандов являются меркаптокислоты, сера соединяется с поверхностью наночастицы, а гидрофильная карбоновая группа, находящаяся над поверхностью наночастицы, обеспечивает растворимость в воде. Также потенциальными лигандами для функционализации наночастиц являются аминокислоты, в которых N-доноры соединяются с поверхностью [6]. Значительное внимание уделяется исследованию взаимодействия лигандов с поверхностью наночастиц, термической и химической стабильности стабилизированных наночастиц. Задача определения параметров локальной атомной и электронной структур при образовании связи донорных атомов лигандов с

поверхностью наночастиц является важной задачей физики конденсированного состояния.

Эксперимент

Образцы додециламина и 11-меркаптоундекановой кислоты были приобретены в Sigma-Aldrich. Наночастицы золота размером 2.2 ± 0.4 нм покрытые молекулами 11-меркаптоундекановой кислоты были подготовлены модифицированными методами, описанными в литературе [4; 7; 8]. На рисунке 1 приведены изображения ТЕМ наночастиц.

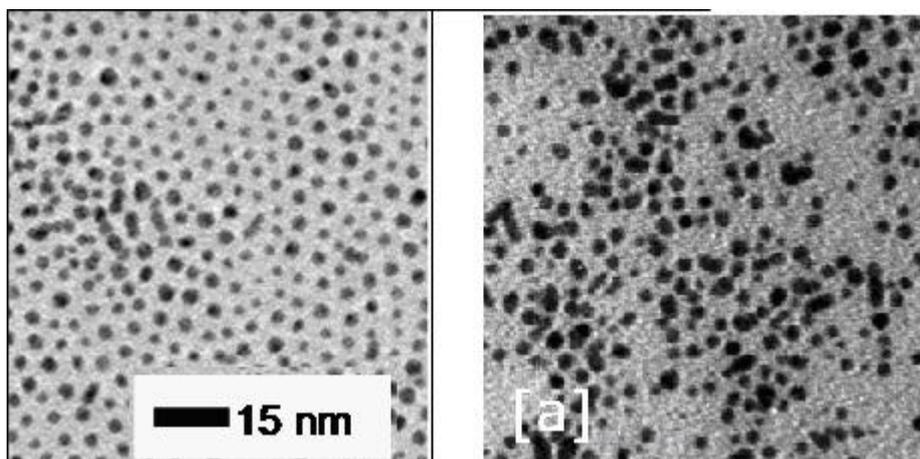


Рис. 1. – Наночастицы золота покрытые молекулами 11-меркаптоундекановой кислоты (слева) и додециламина (справа).

Спектры рентгеновского поглощения S K-края наночастиц золота, функционализированных молекулами 11-меркаптоундекановой кислоты, а также свободной 11-меркаптоундекановой кислоты, (XANES) были измерены на линии BW1 синхротронного центра HASYLAB – DESY (Гамбург, Германия). Спектры рентгеновского поглощения наночастиц золота, функционализированных молекулами додециламина, а также свободного додециламина, были измерены на линии U49/2-PGM-1 синхротронного центра HZB- BESSY (Берлин, Германия).

Теория

Лиганды с функциональными свойствами аминов слабо взаимодействуют с поверхностью золотых наночастиц и сохраняют электронные свойства [3]. Напротив, лиганды с тиолами сильно

взаимодействуют с металлической поверхностью и вызывают значительное перераспределение заряда [11]. Согласно химическому принципу ЖМКО (жестких и мягких кислот и оснований), золото, будучи «мягким», предпочтительно реагирует со стороны S-конца с мягкими агентами, а серебро, будучи «твердым», предпочитает соединяться с N-конца с твердыми агентами. Длинноцепочечные алкантиолы являются традиционными стабилизирующими агентами для металлсодержащих коллоидных ядер, обычно они образуют самособирающиеся слои на металлической поверхности, и образуют высоко стабильные системы. Стабилизаторы алкиламины, которые слабее прикрепляются к металлическим ядрам по сравнению с тиолами, также привлекают внимание исследователей .

Теоретический анализ экспериментальных данных для исследования стабильности слоя золото-агент проводился на основе двух методов: метода конечных разностей в полном потенциале для расчетов спектров рентгеновского поглощения, реализованного в программе FDMNES2009 [5], а также метода теории функционала электронной плотности Кона-Шема (DFT), реализованного в программном комплексе ADF2011 [10].

Геометрические структуры додециламина и 11-меркаптоундекановой кислоты были получены из свободной химической базы Chemspider.

Результаты и обсуждение

Геометрическая структура в месте соединения лигандов с наночастицами золота была исследована на основе анализа спектров рентгеновского поглощения XANES за K-краем S для 11-меркаптоундекановой кислоты и за K-краем N для додециламина. Структурные формулы 11-меркаптоундекановой кислоты и додециламина изображены на рис. 2.

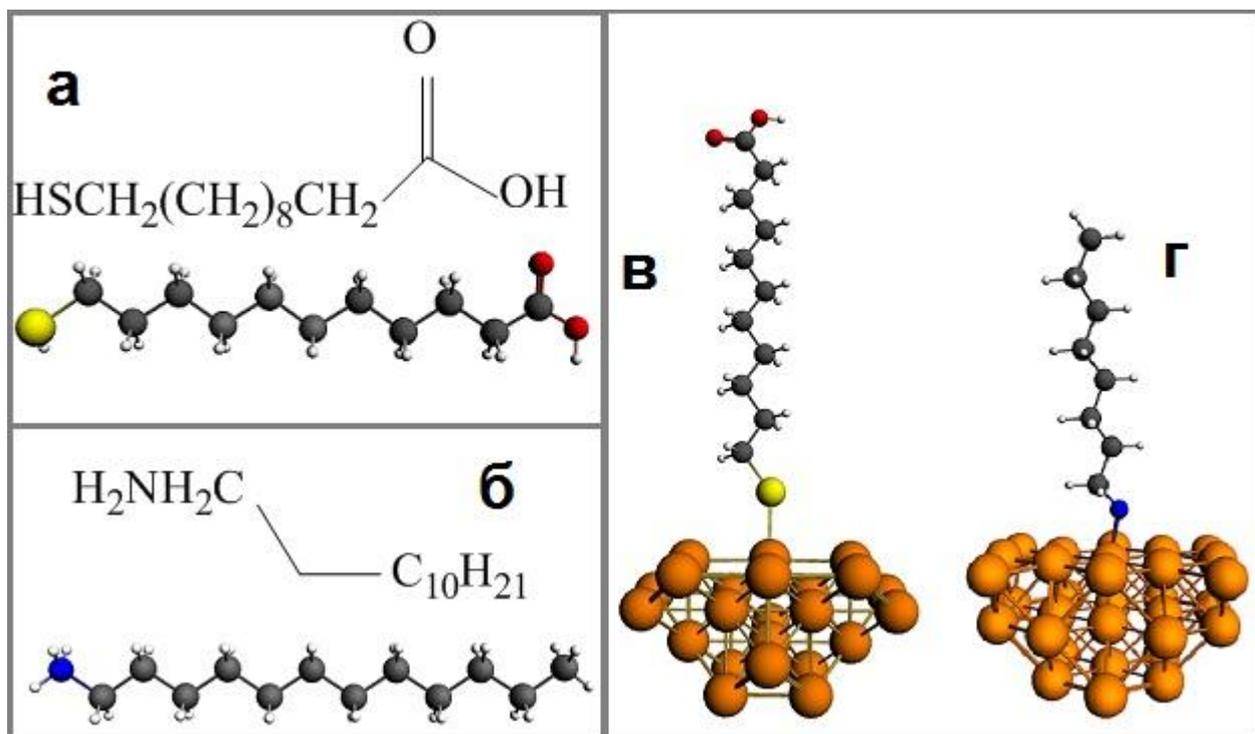


Рис. 2. а - 11-меркаптоундекановая кислота, б – додециламин, в и г – поверхностная часть наночастицы золота функционализированной 11-меркаптоундекановой кислотой и, соответственно, додециламином.

На рисунке 2в,г изображены геометрические структуры, полученные в результате геометрической оптимизации методом теории функционала электронной плотности, состоящие из кластера золота и молекулы лиганда. Геометрическая оптимизация проводилась методом DFT с обменно-корреляционным функционалом GGA-D3: BLYP-D3 и базисным набором TZP. Сродство золота и серы на основании теории ЖМКО подтверждается получением равновесной геометрии, в которой образована направленная химическая связь Au-S длиной 2.5 Å, длинноцепочечная молекула выстраивалась перпендикулярно к поверхности кластера золота.

Прочность химической связи, образуемой между ионом серы 11-меркаптоундекановой кислоты и ионом золота может быть оценена с помощью расчета электронной заселенности перекрывания молекулярных орбиталей (индекс химической связи) методом DFT. Этот параметр был рассчитан для связи Au-S в зависимости от длины связи с обменно-корреляционным функционалом GGA-D3: BLYP-D3 и базисным набором

DZ. На рисунке 3 (слева) приведены графики зависимости рассчитанных значений индекса связи и энергии связи.

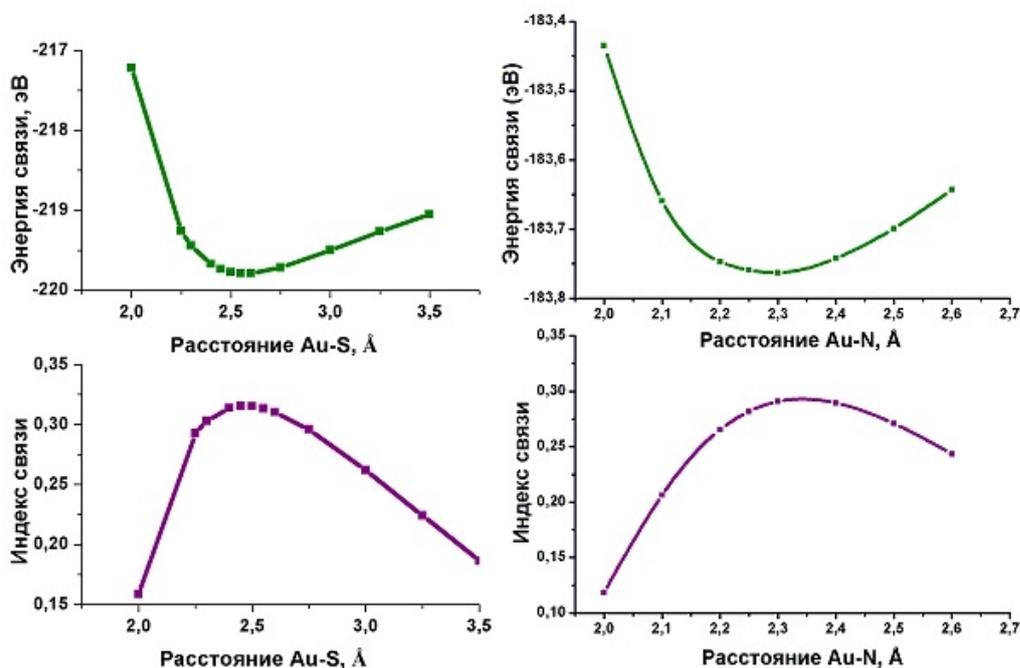


Рис. 3. – Индекс химической связи Au-S (а) и Au-N (б) в зависимости от расстояния между ионами S и Au (N и Au), а также энергии связи, рассчитанные методом DFT.

Видно, что минимуму энергии соответствует структура, в которой ионы S и Au образуют связь длиной 2.5 Å. При этой энергии связи наблюдается максимальное значение электронного заряда перекрывания молекулярных орбиталей ионов Au и S.

Сопоставление экспериментальных и рассчитанных теоретических спектров XANES за К-краем S для 11-меркаптоундекановой кислоты и за К-краем N для додециламина, рассчитанных методом конечных разностей, приводится на рис. 4, 5. Данная методика исследования успешно была применена к исследованию динамики наноразмерной атомной и электронной структуры рутениевого катализатора [12] и материалов для возобновляемых источников тока [13].

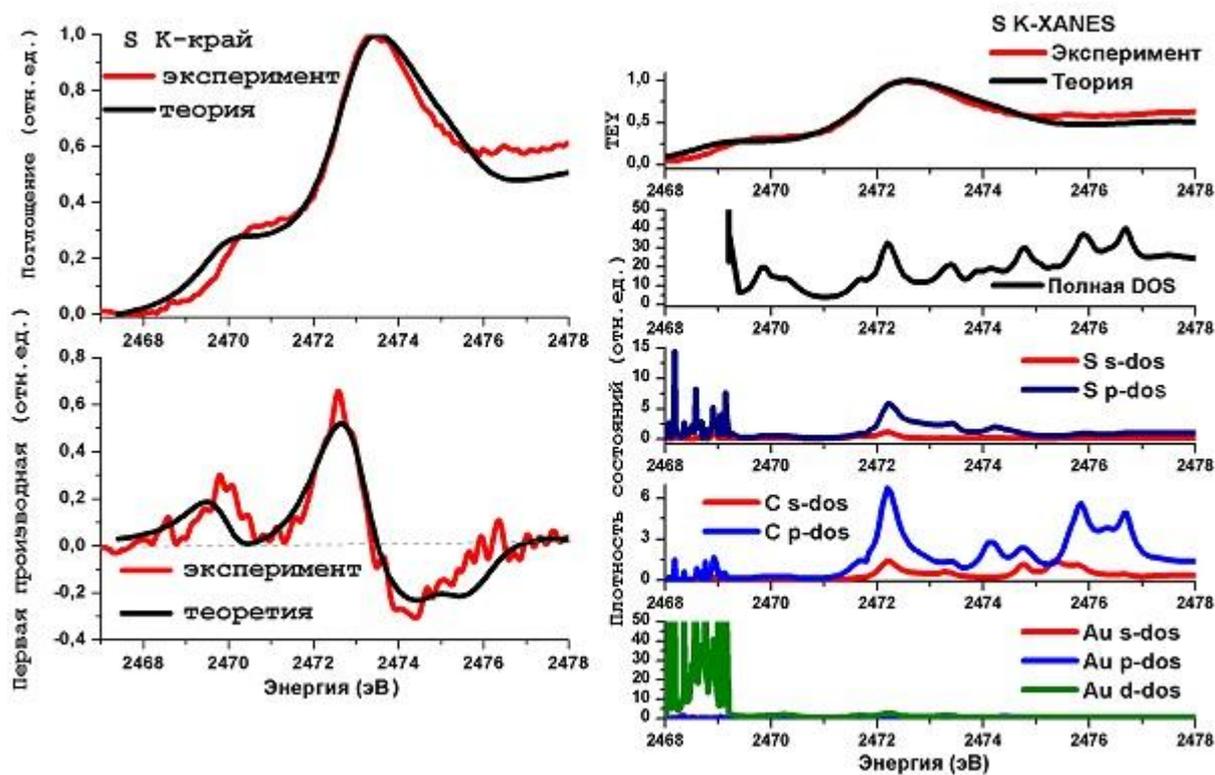


Рис. 4 – Экспериментальный и рассчитанный нормализованные спектры рентгеновского поглощения за S K-краем для 11-меркаптоундекановой кислоты, связанной с наночастицей золота. Справа приведены полная и частичные плотности электронных состояний.

Теоретический спектр для 11-меркаптоундекановой кислоты, связанной с наночастицей золота, согласуется с экспериментальным по форме спектра, положению особенностей и их интенсивностям. Сопоставление первых производных приведено для более тонкого анализа положения основных пиков.

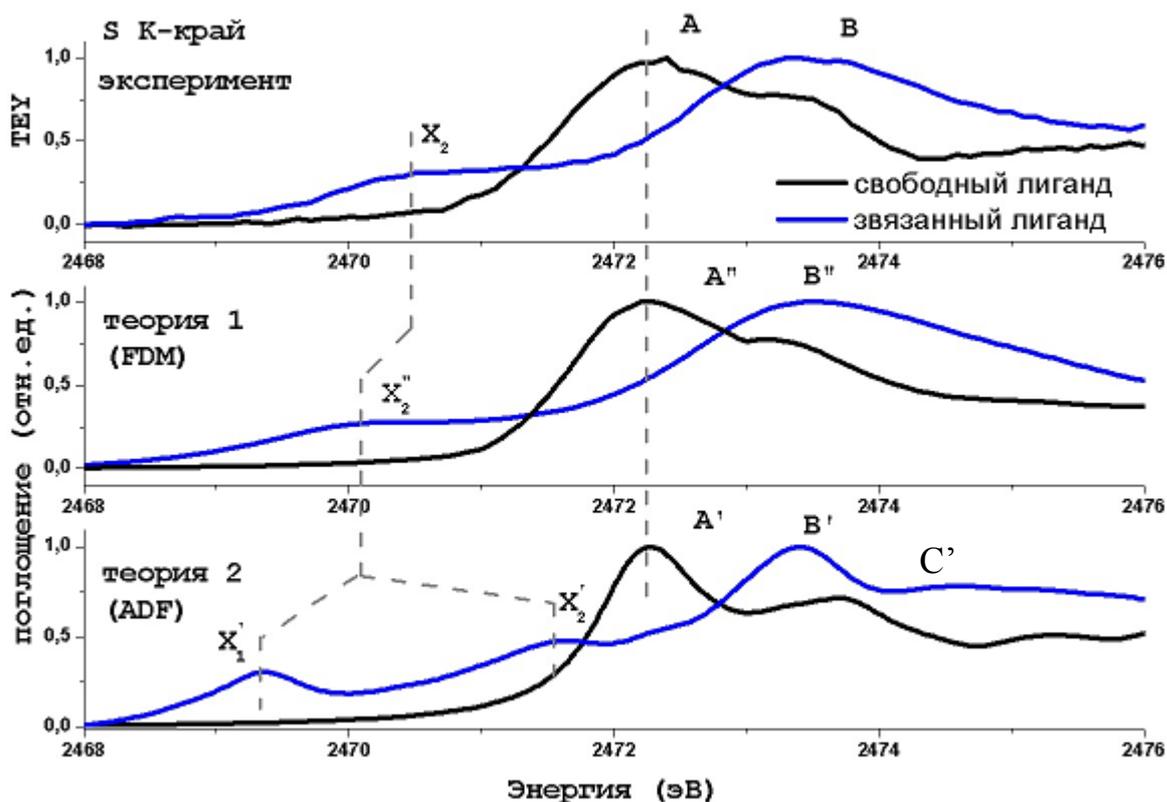


Рис. 5 – Сопоставление экспериментальных и рассчитанных (теория 1 – методом конечных разностей, теория 2 – в рамках DFT) нормализованных спектров рентгеновского поглощения за S K-краем для чистой 11-меркаптоундекановой кислоты и связанной с наночастицей золота.

Теоретические спектры, приведенные на рисунке 5, для чистой 11-меркаптоундекановой кислоты и полученной в результате квантовохимических расчетов модели структуры молекулы, связанной с наночастицей золота, согласуются с экспериментальными по форме спектра, положению особенностей и их интенсивностям.

Анализ парциальных плотностей состояния, дающих вклад в спектр поглощения для лиганда, связанного с наночастицей золота, приведен на рис. 4(справа). Из анализа, а также сопоставления с формой спектра рентгеновского поглощения за S K-краем видно, что вклад в основной максимум обусловлен p-состояниями серы и p-состояниями углерода, вклад в предкраевую особенность обусловлен d-состояниями золота с примесью s-состояний серы.

Более детальное исследование электронной структуры было осуществлено с помощью моделирования теоретических XANES-спектров в рамках DFT-расчетов. На рисунке 5(теория 2 ADF) приведено сопоставление экспериментальных спектров XANES за К-краем S для свободного лиганда и лиганда, связанного с кластером золота, и рассчитанных в рамках DFT. Рассчитанный в рамках DFT спектр для лиганда, связанного с наночастицей золота имеет выраженные предкраевые особенности X'_1 и X'_2 .

Особенность X'_1 обусловлена переходами на МО, которая сформирована практически полностью из АО атомов золота кластера.

Для спина А:

4.74% 6 s (спин А) и 4.90% 6 s (спин В) атома 48 Au,

4.27% 6 p:y (спин А) и 4.59% 6 p:y (спин В) атома 48 Au,

3.65% 6 p:y (спин А) и 3.92% 6 p:y (спин В) атома 4 Au и др.,

и лишь 1.07% 3 p:y (спин А) и 1.17% 3 p:y (спин В) атома 1 S;

Характер формирования особенности X'_2 схож с особенностью X'_1 . Молекулярная орбиталь, переходы на которую описывают формирование пика X'_2 , в основном сформирована из атомных орбиталей атомов золота наночастицы. Однако же, эти атомы занимают другие позиции.

Некоторые наибольшие значения вклада для спина А:

6.34% 6 p:x (спин А) и 6.56% 6 p:x (спин В) атома 45 Au,

3.62% 6 p:y (спин А) и 3.55% 6 p:y (спин В) атома 58 Au,

3.15% 6 p:y (спин А) и 3.77% 6 p:y (спин В) атома 44 Au,

2.64% 2 s (спин А) и 2.51% 2 s (спин В) атома 33 H, и вклады от АО других атомов золота и водорода.

Также есть вклад 1.50% 3 p:x атома 1 S.

Главный максимум V' формируется в результате переходов на несколько МО всей системы. Одна из этих МО, имеющая номер 1026A (индексы _А для спина и _В для спина В) в обозначениях неприводимых представлений группы симметрии структуры, присвоенных в квантовомеханическом расчете, сформирована следующим образом. Помимо

атомных орбиталей атомов золота (большей частью это 7 s Au), значительный вклад в формирование МО вносят атомы молекулы лиганда:

5.97% 3 p:x (спин А) и 4.47% 3 p:x (спин В) атома 1S,
4.52% 2 p:x (спин А) и 3.57% 2 p:x (спин В) атома 9 С,
3.93% 1 s (спин А) и 3.28% 1 s (спин В) атома 33 Н,
2.21% 2 p:x (спин А) и 1.60% 2 p:x (спин В) атома 29 С,
2.02% 2 p:y (спин А) и 1.51% 2 p:y (спин В) атома 38 С, и другие значения.

Еще одна МО главного максимума В' имеет номер 1022А (в обозначениях неприводимых представлений группы симметрии структуры). Она сформирована преимущественно из АО атомов молекулы:

7.86% 2 p:x (спин А) и 7.38% 2 p:x атома 9 С,
4.58% 3 p:x (спин А) и 5.59% 3 p:x атома 38 С,
3.50% 3 p:x (спин А) и 4.09% 3 p:x атома 10 С,
3.19% 2 p:y (спин А) и 3.70% 2 p:y атома 34 С,
3.06% 3 p:x (спин А) и 3.59% 3 p:x атома 9 С,
3.00% 3 p:x (спин А) и 2.42% 3 p:x атома 1 S,

также присутствует вклад от АО атомов водорода и от 7 s АО атомов золота.

Таким образом, предкаревая особенность X'₁ обусловлена, главным образом, электронными переходами на МО, сформированную из не полностью заполненных АО 6 s золота и свободных 6 p золота, X'₂ – свободных 6 p золота и 2 s водорода, главный максимум В' – из двух МО 1026А и 1022А, которые, соответственно, складываются из уже преимущественно АО атомов молекулы лиганда, а именно: 1026А из 3 p серы и 2 p углерода, 1022А – из 2 p и 3 p углерода и 3 p серы.

Расчитанный в рамках DFT спектр для свободного тиолового лиганда имеет две значительные особенности А' и следующая за ней С'. В формировании пика А' участвуют МО 63А и 64А (в обозначениях неприводимых представлений группы симметрии структуры). МО 63А образуется в результате гибридизации АО 3 p:x, 3 p:z, 3 s и 3 d:z² атома серы,

2 p:x и 2 p:y следующих двух атомов углерода в цепочке молекулы за атомом серы, 1 s и 2 s некоторых атомов водорода, образующих связи с первыми после серы атомами углерода. Наиболее существенный вклад в образование МО 64А получается в результате гибридизации АО 3 p:x, 3 p:z, 4 p:x, 3 s, 3 d:x²-y² атома серы, 2 p:x, 2:z, 3 p:x, 2s следующего атома углерода за атомом серы, и некоторых атомов водорода.

В формировании пика С' участвуют МО 72А и 73А (в обозначениях неприводимых представлений группы симметрии структуры). МО 72А образуется при гибридизации 3 p:x орбитали атома S, 2 p и 3 p некоторых атомов углерода в цепочке, в том числе того, который образует связи с атомами кислорода, и АО некоторых атомов водорода. Орбиталь 73А образуется при гибридизации значительного числа атомных орбиталей атома серы, таких как 3 p:x, 3 p:z, 4 p:y, 4 p:z, 3 d:z², некоторых атомов углерода, ближайших к атому серы, в середине цепочки, и в конце, образующего связи с атомами кислорода.

Была проведена оценка индекса химической связи Au-N в зависимости от длины связи, образуемой между ионом азота додециламина и ионом золота с помощью расчета электронной заселенности перекрывания молекулярных орбиталей методом DFT с обменно-корреляционным функционалом GGA-D3: BLYP-D3 и базисным набором TZP. На рисунке 4б приведены графики зависимости рассчитанных значений индекса связи и энергии связи.

Видно, что максимальное значение электронной плотности, сконцентрированное в области перекрывания орбиталей ионов Au и N, наблюдается для расстояния 2.3 Å.

Спектры за К-краем N свободного лиганда додециламина и связанного с наночастицей золота приведены на рисунке 6. К сожалению, не удалось получить спектры XANES с лучшей интенсивностью. Возможно, причиной этого служит низкая концентрация амина, поскольку на одну группу амина в молекуле приходится двенадцать метиловых групп.

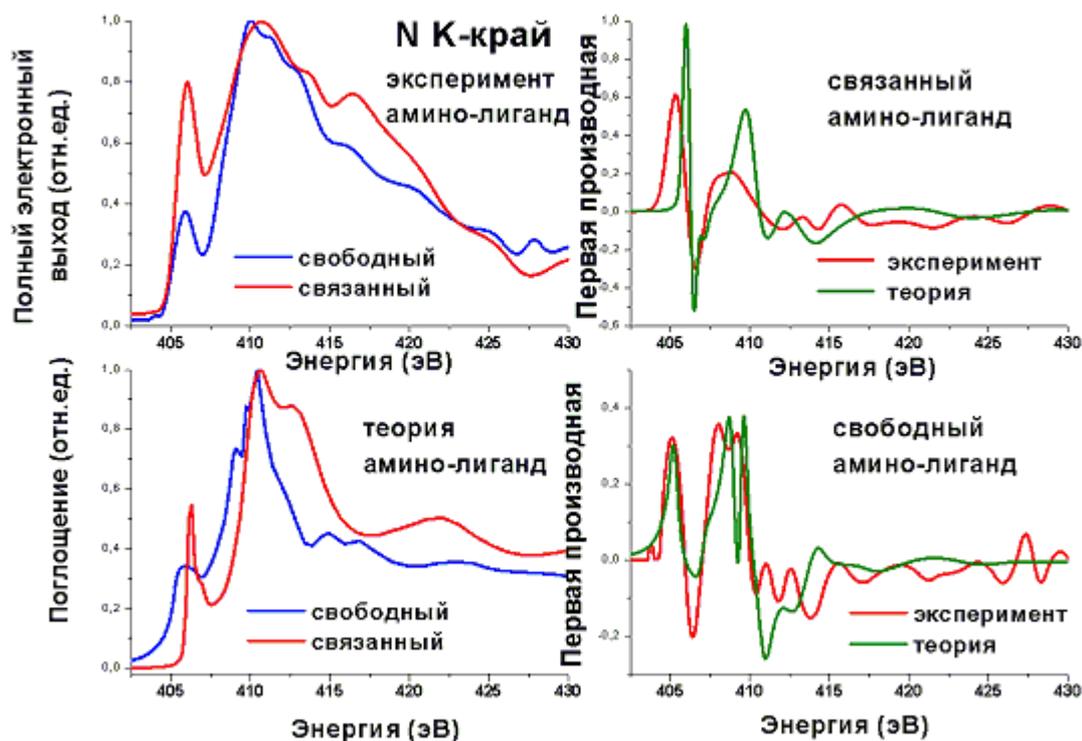


Рис. 6 – Сопоставление экспериментального и рассчитанного нормализованных спектров рентгеновского поглощения за N K-краем для свободного и связанного аминоклиганда. Также на рисунках в правой колонке приведены первые производные спектров.

Рассчитанные спектры находятся в хорошем согласии с экспериментальными, на рис.6(справа) приведен более детальный анализ характера особенностей на основании сравнения первых производных от спектров.

Заключение

Полученные в ходе работы данные позволяют сделать заключения локальной атомной и электронной структурах наночастиц золота в месте образования связи с тиол- и аминоклигандами, и об их прочности. С помощью геометрической оптимизации проведенной методом DFT были получены модели геометрической структуры, состоящие из кластера золота и молекулы лиганда. Анализ возможных длин химической связи Au-S и Au-N, проведенный с помощью квантовомеханических расчетов методом DFT, выявил равновесные геометрии для длин 2.5 Å и 2.3 Å,

соответственно. Этим длинам соответствуют максимальные значения индекса химической связи Au-S и Au-N. Хорошее согласие наблюдается при сопоставлении экспериментальных и теоретических спектров за S K-краем для свободной 11-меркаптоундекановой кислоты и связанной с наночастицей золота, и за N K-краем для свободного додециламина и связанного с наночастицей золота. Проведен анализ вклада парциальных плотностей электронных состояний в полную плотность для 11-меркаптоундекановой кислоты, связанной с наночастицей золота, и сопоставление с формой спектра рентгеновского поглощения за S K-краем. Показано, что вклад в основной максимум обусловлен p-состояниями серы и p-состояниями углерода, вклад в предкраевую особенность обусловлен d-состояниями золота с примесью s-состояний серы. Более детальный анализ осуществлен с помощью моделирования теоретических XANES-спектров в рамках DFT-расчетов.

Благодарности

Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации: соглашения 14.A18.21.1940 и 14.A18.21.1070, также при поддержке стипендии Президента Российской Федерации для обучения за рубежом в 2010/2011 учебном году. Расчёты проводились на вычислительных кластерах ЮГИНФО ЮФУ.

Литература:

1. Jensen, T. Electrodynamics of Noble Metal Nanoparticles and Nanoparticle Clusters [Текст] / T. Jensen, L. Kelly, A. Lazarides, G. Schatz // Journal of Cluster Science. - 1999. - Vol. 10. - №2. - P. 295-317.
2. Daniel, M.-C. Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology [Текст] / M.-C. Daniel, D. Astruc // Chemical Reviews. - 2003. - Vol. 104. - №1. - P. 293-346.

3. Esumi, K. Multilayer Formation Using Oppositely Charged Gold- and Silver-Dendrimer Nanocomposites [Текст] / K. Esumi, S. Akiyama, T. Yoshimura // *Langmuir*. - 2003. - Vol. 19. - №18. - P. 7679-7681.

4. Hernandez, S. C. Measuring the Size Dependence of the Magnetic Properties of Alkanethiol-Coated Gold Nanocrystals [Текст] / S. C. Hernandez // *MATERIALS • NNIN REU 2006 Research Accomplishments*. - 2006.

5. Joly, Y. X-ray absorption near-edge structure calculations beyond the muffin-tin approximation [Текст] / Y. Joly // *Physical Review B*. - 2001. - Vol. 63. - №12. - P. 125120.

6. Majzik, A. Functionalization of gold nanoparticles with amino acid, β -amyloid peptides and fragment [Текст] / A. Majzik [et al.] // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. - 2010. - Vol. 81. - №1. - P. 235-241.

7. Matoba, M. Preparation and Application of Odorless 1,3-Propanedithiol Reagents [Текст] / M. Matoba, T. Kajimoto, K. Nishide, M. Node // *Chemical and Pharmaceutical Bulletin*. - 2006. - Vol. 54. - №1. - P. 141-146.

8. Roux, S. Synthesis, Characterization of Dihydrolipoic Acid Capped Gold Nanoparticles, and Functionalization by the Electroluminescent Luminol [Текст] / S. Roux [et al.] // *Langmuir*. - 2005. - Vol. 21. - №6. - P. 2526-2536.

9. Shao, Y. Synthesis of gold nanoplates by aspartate reduction of gold chloride [Текст] / Y. Shao, Y. Jin, S. Dong // *Chemical Communications*. - 2004. - Vol. 0. - №9. - P. 1104-1105.

10. te Velde, G. Chemistry with ADF [Текст] / G. te Velde [et al.] // *Journal of Computational Chemistry*. - 2001. - Vol. 22. - №9. - P. 931-967.

11. Zhang, P. X-Ray Studies of the Structure and Electronic Behavior of Alkanethiolate-Capped Gold Nanoparticles: The Interplay of Size and Surface Effects [Текст] / P. Zhang, T. K. Sham // *Physical Review Letters*. - 2003. - Vol. 90. - №24. - P. 245502.

12. Альперович, И. Г. Сходимость метода теоретического моделирования спектров рентгеновского поглощения XANES за Ru L_{2,3}-краями в рамках теории функционала плотности (DFT) на примере

кристаллов $[Ru(NH_3)_6]^{3+}$ [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №1. – Режим доступа: <http://ivdon.ru/magazine/archive/n1y2012/616> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.

13. Положенцев, О.Е., Шаповалов, В.В, Гуда, А.А., Подковырина, Ю.С., Чайников, А.П., Бугаев, А.Л., Сухарина, Г.Б., Польш, А. и Солдатов, А.В. Динамика наноразмерной атомной структуры новых наноструктурированных конденсированных материалов для возобновляемых источников тока на основе нанокompозита $V_2O_5/Fe/LiF$ в цикле заряда-разряда [Электронный ресурс] // «Инженерный вестник Дона», 2012, №4. – Режим доступа: <http://www.ivdon.ru/magazine/archive/n4p2y2012/1465> (доступ свободный) – Загл. с экрана. – Яз. рус.