

ЛЮМИНОФОРЫ КЛАСТЕРОВ СЕРЕБРА НА ОЛИГОНУКЛЕОТИДНОЙ МАТРИЦЕ: БЛИЗКИ ЛИ МЫ К ПОНИМАНИЮ ДЕТАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ?

Рамазанов Р.Р., Вдовичев А.А., Сыч Т.С., Кононов А.И.

Санкт-Петербургский государственный университет, Россия, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб. д.7-9, +7(812)4289971, r.ramazanov@spbu.ru

Кластеры серебра, стабилизированные органическими лигандами, в частности с помощью ДНК-матрицы, в настоящее время находят применение в сенсорных технологиях, в технологиях биоимиджинга, нанофотоники и других областях в качестве высокоэффективных квантовых точек в видимом диапазоне спектра излучений. Несмотря на широкое применение ДНК-стабилизированных люминофоров, природа их возбужденных состояний, а также их пространственная структура остаются в области дискуссий широкого круга исследователей [1].

Наши недавние исследования показали, что использование сравнительного подхода, включающего компьютерное моделирование и люминесцентную спектроскопию гомогенного раствора люминофоров, позволяет для конкретной олигонуклеотидной матрицы выделить основные электронные особенности, получаемых на ней люминесцентных комплексов, сформулировать базовые представления об их строении [2]. Для моделирования равновесной структуры комплекса олигонуклеотида и кластера серебра в водно-ионном окружении применялся комбинированный метод молекулярной динамики и квантовой химии, реализованный в программе CP2K. Затем проводился расчет электронного спектра возбуждения и спектра поляризации люминесценции для равновесных конфигураций изолированных кластеров серебра и комплексов этих кластеров с ближайшим окружением ДНК-матрицы с использованием теории функционала плотности, мета-гибридного функционала M06-2x в программе Turbomole.

Сравнение расчетных спектроскопических характеристик и экспериментальных, позволило определить наиболее вероятную пространственную структуру изучаемых люминофоров. В результате было показано, что: 1) кластеры серебра, люминесцирующие в видимом диапазоне от 400 до 700 нм, могут быть составлены из 3-6 атомов в разной степени окисления; 2) в низкоэнергетические возбужденные состояния люминофоров вносят вклад состояния с переносом заряда, охватывающие азотистые основания ДНК; 3) люминофор представляет из себя супрамолекулярный комплекс нитевидного кластера серебра и связанных с ним азотистых оснований ДНК.

1. Lu Y., Chen W. Sub-Nanometre Sized Metal Clusters: From Synthetic Challenges to the Unique Property Discoveries. // Chem. Soc. Rev. 41, 2012, 3594–3623

2. 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. 7, 2016, 3560–3566.