



FRANCESCO MUNIZ-MIRANDA

PH.D. IN ATOMIC AND MOLECULAR SPECTROSCOPY

M.SC. IN CHEMISTRY

POST-DOCTORAL FELLOW AT GHENT UNIVERSITY (UGENT),

CENTER FOR MOLECULAR MODELING (CMM), BELGIUM

F.MUNIZMIRANDA@GMAIL.COM

FRANCESCO.MUNIZMIRANDA@UGENT.BE

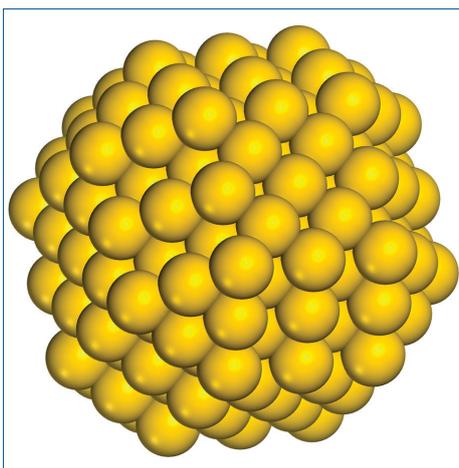
CLUSTER METALLICI: UNO STUDIO TD-DFT

Nanoparticelle, il cui nucleo metallico sia di dimensioni inferiori ai 2 nm, vengono di solito chiamati nanocluster ed hanno delle proprietà peculiari. Questa definizione è giustificata perché nanoparticelle di maggiori dimensioni possono avere bande plasmoniche, mentre i nanocluster hanno solo deboli proprietà metalliche, con risposte optoelettroniche interpretabili con l'approccio TD-DFT.

Solitamente le particelle con nucleo (core) metallico di dimensioni inferiori ai 2 nm sono chiamate nanocluster, e mostrano un comportamento intermedio tra quello molecolare e quello di nanoparticelle più grandi, dal momento che non hanno una significativa risonanza plasmonica e mostrano *band-gap* finiti.

Questi nanocluster possono anche avere proprietà ottiche tipicamente molecolari, come l'emissione di fluorescenza, con potenziali applicazioni sia in optoelettronica che in biomedicina [1], specialmente per nanocluster il cui nucleo metallico è composto da atomi di oro o argento. La maggior parte dei nanocluster di metalli nobili è ricoperta da leganti organici come fosfine e tioli, che mantengono le dimensioni su scala nanometrica (o al limite anche subnanometrica) ed impediscono la formazione di particelle più grandi per aggregazione. I leganti che proteggono il core metallico svolgono un ruolo importante a livello strutturale, ma a volte anche per quanto concerne il comportamento elettronico.

Gli sviluppi della chimica computazionale permettono adesso di studiare questi sistemi e predire o interpretare dati sperimentali che sarebbero altrimenti di difficile razionalizzazione e comprensione. I calcoli basati sulla Teoria del Funzionale della



Densità (DFT) rappresentano probabilmente il miglior compromesso tra accuratezza e fattibilità computazionale e, inoltre, l'estensione dipendente dal tempo (TD) ai calcoli DFT consente di indagare gli stati elettronici eccitati per prevedere ed analizzare gli spettri ottici di questi sistemi. Per cluster più piccoli (meno di 30 atomi di metallo) sono impiegabili funzionali ibridi generici e *range-separated* [2-4], spesso ritenuti più accurati dei funzionali

“puri” (LDA, GGA, etc.) nell'interpretare le proprietà optoelettroniche. Su nanocluster di tipo Au₁₁ sono stati eseguiti anche calcoli accurati degli stati elettronici eccitati per cercare di comprendere se le bande osservate siano dovute al trasferimento di carica o ad interazioni di stacking tra legante e metallo, come ipotizzato inizialmente, oppure piuttosto se siano dovuti a fenomeni di altro genere. È stato mostrato che le transizioni siano dovute principalmente a stati localizzati sul core di oro, mentre i leganti hanno effetti molto secondari [5]. Questo è illustrato nella Fig. 1: gli spettri TD-DFT dei leganti PPh₃ (chiamati L), sono molto diversi da quelli del core Au₁₁ (chiamato GIC), mentre tutti questi modelli (B-E) sono assai simili tra loro. Il modello più semplificato (pannello B), di fatto privo della parte organica dei leganti, è già da

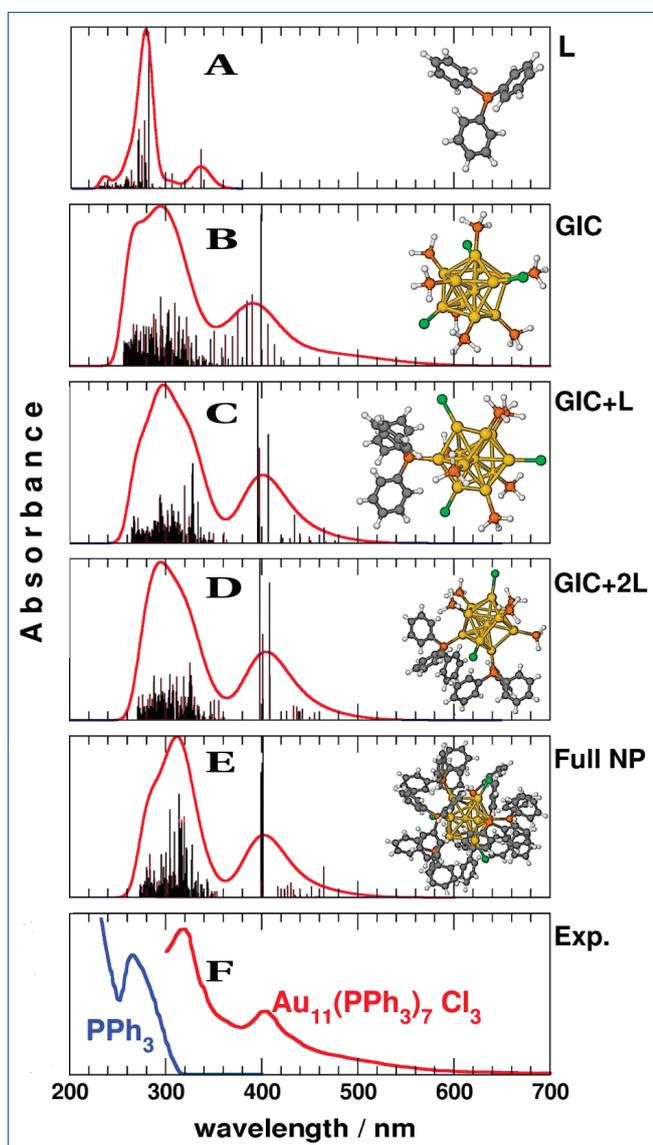


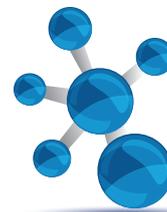
Fig. 1 - Spettri simulati (vedi [5]) nei pannelli A, B, C, D, E; spettro sperimentale nel pannello F: L=ligand, GIC=Gold Inner Core, NP=nanoparticle

solo in grado di riprodurre lo spettro sperimentale (pannello F) con accettabile accuratezza, a dimostrazione che il ruolo giocato dai leganti organici può essere considerato trascurabile.

Studi recenti hanno anche mostrato come nanocluster di argento e oro possano avere comportamenti ottici piuttosto diversi. Infatti, i nanocluster di oro spesso hanno una bassa emissione di fluorescenza, mentre quelli di argento spesso sono molto luminescenti [6-9]. Questo diverso compor-

tamento limita l'uso di nanocluster di oro (che sono più biocompatibili) in campi applicativi, come ad esempio la fototerapia.

Combinando oro e argento in un singolo nanocluster si può in linea di principio ottenere un oggetto che tenga insieme il meglio di entrambe le categorie. Wang *et al.* [10] hanno prodotto due diverse miscele di nanocluster $Ag_nAu_{25-n}^{2+}$ ("nanoleghe") con diversi metodi di sintesi. Un prodotto (prodotto II) aveva un contenuto di argento maggiore dell'altro (prodotto I), con una quantità significativa di $Ag_{13}Au_{12}^{2+}$, e mostrava una resa quantica di fluorescenza 200 volte maggiore del nanocluster Au_{25} , mentre il prodotto I no. I calcoli TD-DFT [11] mostrano uno scenario complesso: sono state calcolate molte possibili locazioni di atomi Ag e Au nelle 25 posizioni atomiche, per tenere conto dei diversi possibili stereoisomeri associati ad ogni diversa stechiometria (cioè rapporto Au/Ag). Si è osservato che le transizioni elettroniche $S_1 \leftarrow S_0$ sono di tipo HOMO \rightarrow LUMO quando la posizione centrale è occupata da un atomo d'argento, quando invece l'atomo centrale è Au le transizioni elettroniche $S_1 \leftarrow S_0$ hanno carattere HOMO \rightarrow LUMO+1. Inoltre queste transizioni hanno significativa forza dell'oscillatore (cioè, probabilità di avvenire) solo quando le transizioni sono del primo tipo. Poiché l'emissione di fluorescenza è essenzialmente dovuta ad una transizione dallo stato S_1 verso S_0 , la sua probabilità dipende principalmente dalla forza dell'oscillatore nell'assorbimento elettronico $S_1 \leftarrow S_0$. L'aumento della resa quantica di fluorescenza nel prodotto II non risulta dovuto al 13° atomo di Ag di per sé, né alla possibilità di collocare più atomi di argento rispetto agli atomi di oro, quanto al fatto che un maggiore contenuto di argento aumenta le possibilità di avere un atomo Ag nella posizione centrale. Sopra una certa soglia (incidentalmente, quando il contenuto in Ag supera quello in Au) questo diventa particolarmente probabile, dal momento che alcune posizioni periferiche sono particolarmente preferite dagli atomi di oro. Ciò consente di stabilizzare lo stato virtuale LUMO (localizzato principalmente sull'atomo centrale), consentendo una significativa emissione di fluorescenza $S_0 \leftarrow S_1$.



Questa previsione computazionale è stata poi verificata da esperimenti spettroscopici ultraveloci [12], confermando così il senso e l'efficacia di questo approccio TD-DFT per indagare sistemi come i nanocluster e le nanoleghe metalliche [13].

BIBLIOGRAFIA

- [1] S.V. Aradhya, M. Frei *et al.*, *Nat. Mater.*, 2012, **11**, 872.
- [2] C. Azarias, C. Adamo, A. Perrier, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 7737.
- [3] F. Muniz-Miranda, M.C. Menziani, A. Pedone, *Theor. Chem. Acc.*, 2016, **135**, 94.
- [4] F. Muniz-Miranda, D. Presti *et al.*, *Theor. Chem. Acc.*, 2016, **135**, 5.
- [5] F. Muniz-Miranda, M.C. Menziani, A. Pedone, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 18749.
- [6] H. Yang, J. Lei *et al.*, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 300.
- [7] X. Ren, Z. Chen *et al.*, *Chem. Commun.*, 2012, **48**, 9504.
- [8] I. Diez, R.H.A. Ras, *Nanoscale*, 2011, **3**, 1963.
- [9] X. Wang, S. Xu, W. Xu, *Nanoscale*, 2011, **3**, 4670.
- [10] S. Wang, X. Meng *et al.*, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, **53**, 2376.
- [11] F. Muniz-Miranda, M.C. Menziani, A. Pedone, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 10766.
- [12] M. Zhou, J. Zhong *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 18790.
- [13] M. Muniz-Miranda, F. Muniz-Miranda, A. Pedone, in *Metal Nanoparticles and Clusters*, F.L. Deepak (Ed.), Springer, Switzerland, 2018, pp. 55-87.

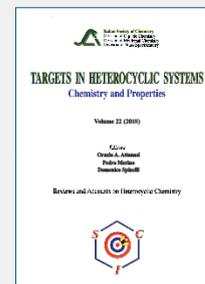
Metal Clusters: a TD-DFT Study

Nanoparticles with a metal core less than 2 nm in size are usually called nanoclusters, as they have very specific features. This definition is due to the fact that larger nanoparticles may show localized surface plasmon bands, whereas metal nanoclusters show little metallic properties, with optoelectronic features that can be described by the TD-DFT approach.

LIBRI E RIVISTE SCI

Targets in Heterocyclic Systems Vol. 22

È disponibile il 22° volume della serie "Targets in Heterocyclic Systems", a cura di Orazio A. Attanasi, Pedro Merino e Domenico Spinelli
http://www.soc.chim.it/it/libri_collane/th/s/vol_22_2018



Sono disponibili anche i volumi 1-21 della serie.

I seguenti volumi sono a disposizione dei Soci gratuitamente, è richiesto soltanto un contributo spese di € 10:

- G. Scorrano "La Storia della SCI", Edises, Napoli, 2009 (pp. 195)
- G. Scorrano "Chimica un racconto dai manifesti", Canova Edizioni, Treviso, 2009 (pp. 180)
- AA.VV. CnS "La Storia della Chimica" numero speciale, Edizioni SCI, Roma 2007 (pp. 151)
- AA.VV. "Innovazione chimica per l'applicazione del REACH" Edizioni SCI, Milano, 2009 (pp. 64)

Oltre "La Chimica e l'Industria", organo ufficiale della Società Chimica Italiana, e "CnS - La Chimica nella Scuola", organo ufficiale della Divisione di Didattica della SCI (www.soc.chim.it/riviste/cns/catalogo), rilevante è la pubblicazione, congiuntamente ad altre Società Chimiche Europee, di riviste scientifiche di alto livello internazionale:

- ChemPubSoc Europe Journal
- Chemistry A European Journal
- EURJOC
- EURJIC
- ChemBioChem
- ChemMedChem
- ChemSusChem
- Chemistry Open

- ChemPubSoc Europe Sister Journals
- Chemistry An Asian Journal
- Asian Journal of Organic Chemistry
- Angewandte Chemie
- Analytical & Bioanalytical Chemistry
- PCCP, Physical Chemistry Chemical Physics

Per informazioni e ordini telefonare in sede, 06 8549691/8553968, o inviare un messaggio a manuela.mostacci@soc.chim.it