

doi: 10.3969/j.issn.0490-6756.2020.06.015

L-半胱氨酸配位合成 CdTe 量子点的理论研究

陈晓¹, 罗惠², 李来才²

(1. 四川文理学院 化学化工学院, 达州 635000; 2. 四川师范大学 化学与材料科学学院, 成都 610066)

摘要: 本文利用密度泛函理论,研究了 L-半胱氨酸及 L-胱氨酸在 CdTe 上的吸附特征. 优化之后分别得到了四种稳定的吸附构型,计算了它们的吸附能、电荷密度、前沿分子轨道以及紫外可见吸收光谱等. 研究发现:L-半胱氨酸在 CdTe 上的吸附能较大、紫外可见光吸收较强,说明 L-半胱氨酸在 CdTe 上的吸附较稳定,容易产生分子荧光,而 L-半胱氨酸转化为 L-胱氨酸之后,吸附稳定性降低、紫外可见光吸收强度减弱. 该研究为 L-半胱氨酸配体合成的 CdTe QDs 荧光材料用于生物体内 H₂O₂和葡萄糖的检测提供了理论支撑.

关键词: 密度泛函理论; L-半胱氨酸; 碲化镉量子点; 表面吸附

中图分类号: O623.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 0490-6756(2020)06-1116-05

The oretical study on the synthesis of CdTe quantum dots by L-cysteine coordination

CHEN Xiao¹, LUO Hui², LI Lai-Cai²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Sichuan University of Arts and Science, Dazhou 635000, China;
2. College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

Abstract: In this paper, the adsorption characteristics of L-cysteine and L-cystine on CdTe was studied by using the density functional theory. Four stable adsorption configurations were optimized, and their adsorption energies, charge densities, frontier molecular orbits and UV-Vis spectra were calculated. It is found that, when the L-cysteine is adsorbed on CdTe, the adsorption energy is large and the absorption to UV-Vis light is strong, indicating that the adsorption of L-cysteine on CdTe is stable and easy to produce molecular fluorescence. After L-cysteine is converted into L-cystine, the adsorption stability is decreased and the absorption intensity to UV-Vis light is weakened. This study provides theoretical support for the application of L-cysteine mediated synthesis of CdTe QDs fluorescence material in the detection of H₂O₂ and glucose in biochemical analysis.

Keywords: Density functional theory; L-cysteine; CdTe QDs; Surface adsorption

1 引言

量子点(QDs)是一种新型无机纳米材料,由于其吸收范围广、发射范围窄、可调谐、量子产率高、光稳定性好等特点,在光学设备、生物传感和分析

检测等领域引起了人们的日益关注^[1-2]. 在分析检测方面,有研究者提出了一种基于生物分子介导合成的发光量子点用于无标记检测生物分子的新方法^[3],其原理是量子点的信号强度与生物分子的含量密切相关. 例如,多肽被用于仿生合成

收稿日期: 2020-04-20

基金项目: 四川文理学院科研项目(2019PT011Y)

作者简介: 陈晓(1993-),女,四川万源人,硕士研究生,主要从事应用量子化学研究. E-mail: 1003505199@qq.com

通讯作者: 李来才. E-mail: lil@mail@163.com

CdZnTeS 量子点,用于高度敏感的检测蛋白酶^[4];以二硫醇为表面配体制备的 CdTe/CdS 量子点具有较高的量子产率和较好的稳定性,用于简便有效的检测碱性磷酸酶^[5];将甲基丙烯酸磷酰胺基功能寡核苷酸与水溶性硫化镉锌壳/硫化锌壳量子点(CdZnS/ZnS QDs)结合之后,合成了 DNA 传感器,用于无标记 DNA 检测^[6];透明质酸功能化的 MoS₂量子点作为荧光探针检测透明质酸酶^[7].

最近,有研究者通过 L-半胱氨酸配体介导合成了 CdTe QDs 荧光材料^[8]. 该量子点荧光材料有明显的红色荧光色,若在 H₂O₂ 存在下,L-半胱氨酸会被 I⁻ 催化氧化成 L-胱氨酸,然而 L-胱氨酸不是 CdTe QDs 合成的良好配体,从而导致荧光效应减弱. 该仿生合成材料有望用于生物体内的 H₂O₂ 和葡萄糖的可视检测. 目前关于 L-半胱氨酸配位合成 CdTe 量子点研究侧重于实验研究,相关理论研究报道较少. 本文旨在通过理论计算,从吸附能、键长、前沿分子轨道、电子构型等方面探究 L-半胱氨酸和 L-胱氨酸在基底 CdTe 上的吸附稳定性以及发光性能.

2 计算方法

本文采用密度泛函理论(DFT)^[9-11]进行分子结构优化,在 Gaussian09 软件中采用混合 M05 方法进行. 对于 Cd 和 Te 原子,采用 LANL2DZ 基组^[12]. 对于 C、H、O、S 原子,采用 6-31+G* 基组^[13]. 频率分析表明,最优结构是一个稳定的最小点,没有虚频率.

对于荧光激发波长,则采用含时密度泛函理论(TDDFT)^[14-15]在基态优化的结构下计算基态到一批激发态的激发能和振子强度,把每个跃迁根据这两个量用高斯函数展宽,再把所有跃迁进行叠加,即得到 UV-Vis 光谱图. 吸附能定义为:

$$E_{\text{ads}} = E_{\text{adsorbate}} + E_{\text{cluster}} - E_{\text{adsorbate/cluster}}$$

$E_{\text{adsorbate}}$ 为游离被吸附物质的能量, E_{cluster} 为裸簇的能量, $E_{\text{adsorbate/cluster}}$ 为吸附后的簇的总能量. 因此, E_{ads} 正值越大,吸附能越高.

3 计算结果与讨论

3.1 稳定吸附构型的吸附能与键长分析

我们选择了合适的(CdTe)_n簇作为模型,研究了 L-半胱氨酸(L-Cysteine)及 L-胱氨酸(L-Cystine)在 CdTe QDs 上的吸附. 考虑计算效率,选取(CdTe)_n($n=6,9$)进行优化. 我们尝试了点、线、面等不同的吸附位点,发现当(CdTe)_n($n=6$)吸附 L-Cysteine 和 L-Cystine 时,只有 Cd 原子点位能生成稳定的吸附结构. 当(CdTe)_n($n=9$)吸附 L-Cysteine 和 L-Cystine 时,Cd 原子点位和面位点均能生成稳定的吸附结构. 这些簇的结构如图 1 所示. 吸附能和部分表征参数如表 1 所示.

表 1 L-Cysteine 及 L-Cystine 分别在(CdTe)_n($n=6,9$)上的吸附能及键长 r

Tab. 1 Adsorption energies and bond lengths of L-Cysteine and L-Cystine on (CdTe)_n($n=6,9$)

构型	吸附能/ (kcal/mol)	键长 $r/\text{\AA}$	构型	吸附能/ (kcal/mol)	键长 $r/\text{\AA}$
A1	54.30	2.529	B1	8.77	3.045
A2	64.70	2.506	B2	21.04	2.950
A3	62.39	2.501	B3	5.66	2.991
A4	69.75		B4	3.27	

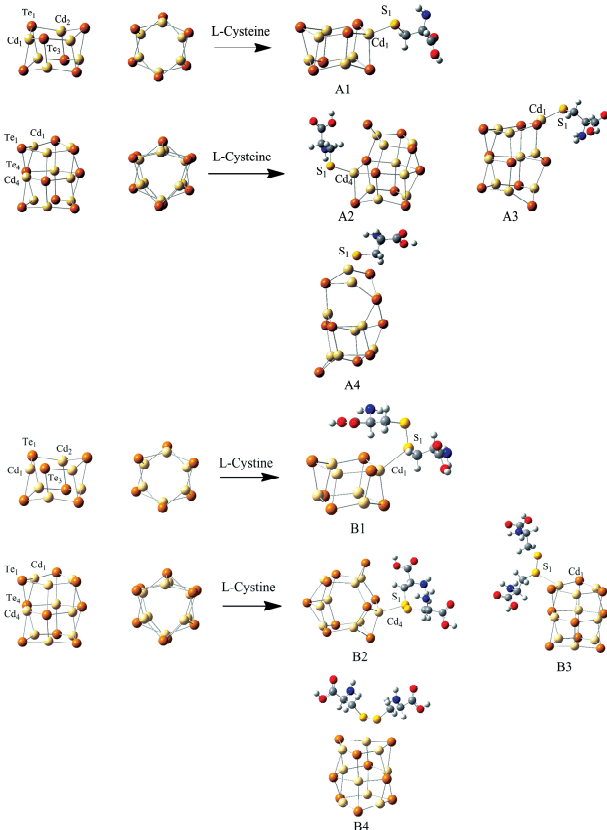


图 1 L-Cysteine 及 L-Cystine 分别在(CdTe)_n($n=6,9$)上的稳定吸附构型

Fig. 1 Stable adsorption configurations of L-Cysteine and L-Cystine adsorbed on (CdTe)_n($n=6,9$)

对 L-半胱氨酸吸附而言,A1 是(CdTe)₆上最稳定的吸附构型,吸附能为 54.30 kcal/mol (1 kcal/mol=4.186 kJ/mol),键长为 2.529 Å;A4

是(CdTe)₉上最稳定的吸附构型,吸附能为 69.75 kcal/mol. 对 L-胱氨酸吸附,B1 是(CdTe)₆上最稳定的吸附构型,吸附能为 8.77 kcal/mol,键长为 3.045 Å. B2 是(CdTe)₉上最稳定的吸附构型,吸附能为 21.04 kcal/mol,键长为 2.950 Å. 对比表中数据可知,相比于 L-半胱氨酸,L-胱氨酸在(CdTe)_n(n=6,9)上各个吸附位点的吸附能更小,键长更大,吸附构型不稳定. 说明 L-胱氨酸确实不是 CdTe QDs 合成的良好配体^[8].

3.2 稳定吸附构型的能级分析

为了比较 L-半胱氨酸、L-胱氨酸在(CdTe)_n上的吸附能力,我们分别研究了吸附之前底物与被吸附物的前沿分子轨道(图 2),以及吸附之后稳定吸附结构的前沿分子轨道(表 2).

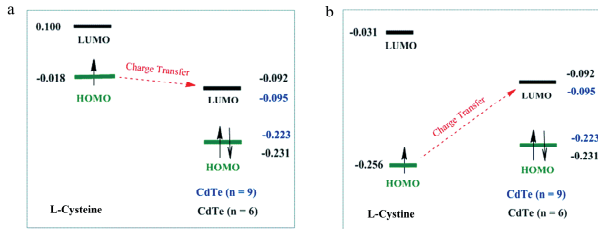


图 2 吸附之前 L-Cysteine、L-Cystine 和 (CdTe)_n (n=6,9) 的前沿分子轨道
Fig. 2 The frontier molecular orbitals of L-Cysteine, L-Cystine and (CdTe)_n (n=6,9) before adsorption

表 2 吸附之前(CdTe)_n (n=6,9) 以及吸附之后稳定结构的 HOMO (eV), LUMO (eV), 能隙值ΔE_q (eV)

Tab. 2 HOMO (eV), LUMO (eV) and ΔE_q (eV) of (CdTe)_n (n=6,9) before adsorption and stable structures after adsorption

	6 × 6	9 × 9	A1	A2	A3	A4	B1	B2	B3	B4
HOMO	6.28	6.07	3.29	3.53	3.52	3.27	6.30	5.60	5.93	5.99
LUMO	2.49	2.58	-0.210	0.27	0.20	0.23	2.46	2.60	2.44	2.52
ΔE _q	3.79	3.49	3.50	3.26	3.32	3.04	3.84	3.00	3.49	3.47

从图 2a 中可以看出,吸附前,无论是(CdTe)₆ 还是(CdTe)₉,L-半胱氨酸的 HOMO 能量都要比它们的 LUMO 能量大,这有利于 L-半胱氨酸向(CdTe)_n(n=6,9)的电子转移,可以预测它们之间的电子相互作用较强. 然而,从图 2b 中可以看出,无论是(CdTe)₆还是(CdTe)₉,L-胱氨酸的 HOMO 能量值都比它们的 LUMO 能量要小,这表明从 L-胱氨酸向(CdTe)_n(n=6,9)的电子转移可能受到阻碍,相互作用可能较弱. 从表 2 中可以看出,L-

半胱氨酸吸附之后,稳定吸附物的 HOMO 能级与 LUMO 能级均大幅度降低,稳定吸附构型的能隙值也有明显降低. 而 L-胱氨酸吸附之后,稳定吸附物的 HOMO 能级和 LUMO 能级升降变化不明显,且稳定吸附构型的能隙值降低得也不如 L-半胱氨酸的多. 以上分析可以看出,L-半胱氨酸吸附在(CdTe)_n(n=6,9)上的稳定构型的ΔE_q较小,说明 L-半胱氨酸内部的垂直跃迁能较小,有利于分子内部电子的激发,从而更容易产生分子荧光.

3.3 稳定吸附构型的电子结构分析

为了进一步比较 L-半胱氨酸、L-胱氨酸与(CdTe)_n(n=6,9)之间的电子相互作用强弱,我们列出了吸附之前(CdTe)_n(n=6,9)的净电荷值及吸附之后各种稳定构型的净电荷值(表 3),以及稳定吸附构型的电子密度图(图 3).

表 3 吸附之前(CdTe)_n (n=6,9) 的净电荷值及吸附之后各种稳定构型的净电荷值

Tab. 3 Net charge values of (CdTe)_n (n=6,9) before adsorption and stable structures after adsorption

构型	q	构型	q	构型	q	
6 × 6	Cd ₁ =0.24	A1	S=-0.51 Cd ₁ =0.50	B1	S ₁ =0.37 Cd ₁ =0.43	
	Te ₁ =-0.24	A2	S=-0.10 Cd ₄ =0.45	B2	S ₁ =0.48 Cd ₄ =0.35	
	9 × 9	Cd ₁ =0.10 Cd ₄ =0.37	A3	S=0.20 Cd ₁ =0.36	B3	S ₁ =0.42 Cd ₁ =0.30
		Te ₁ =-0.24 Te ₄ =-0.33	A4	S=0.14 Cd ₁ =0.26 Te ₁ =-0.36	B4	S=0.07 Cd ₁ =0.22 Te ₁ =-0.30

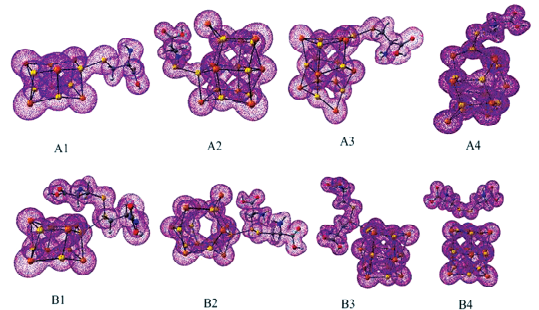


图 3 L-半胱氨酸和 L-胱氨酸在(CdTe)_n (n=6,9) 上的稳定吸附构型的电子密度图
Fig. 3 The electron density maps of stable adsorption structures of L-Cysteine and L-Cystine on (CdTe)_n (n=6,9)

对比表 3 中数据可看出,L-半胱氨酸和 L-胱氨酸吸附之后,净电荷值都有明显变化,其中 Cd 原子的净电荷值增加,而 Te 原子的净电荷值减

小,但是 L-半胱氨酸吸附之后的净电荷变化值比 L-胱氨酸的更大. 由此可进一步验证, L-半胱氨酸与基底之间的电子相互作用确实比 L-胱氨酸的强. 从图 3 可以看出,无论是吸附在 $(\text{CdTe})_6$ 还是 $(\text{CdTe})_9$ 上, L-半胱氨酸与基底之间都存在电子云的重叠,可说明它们产生了一定程度的电子相互作用,而 L-胱氨酸与基底之间的电子云有相互靠近的趋势,但看不出明显的重叠,说明其与基底之间的电子相互作用较弱. 以上可进一步说明, L-半胱氨酸在 $(\text{CdTe})_n$ ($n = 6, 9$) 上的吸附比 L-胱氨酸的更稳定.

3.4 稳定吸附构型的荧光激发波长与吸收强度

为了探究荧光激发波长与吸附构型的稳定程度之间的关系,我们计算了各种稳定吸附构型在紫外可见光区的吸收情况,最大吸收波长如表 4 所示,紫外可见吸收光谱如图 4 所示.

表 4 各种稳定吸附构型对紫外可见光的最大吸收波长 λ
Tab. 4 The maximum absorption wavelength of each stable adsorption configuration to UV-Vis light

构型	λ/nm	构型	λ/nm
A1	390	B1	386
A2	455	B2	407
A3	418	B3	429
A4	404	B4	410

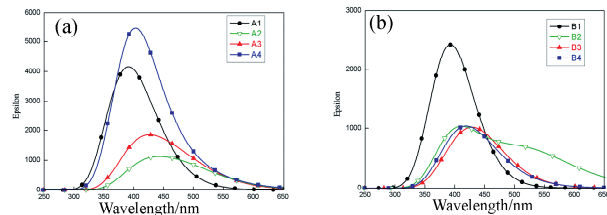


图 4 L-半胱氨酸和 L-胱氨酸在 $(\text{CdTe})_n$ ($n=6, 9$) 上的稳定吸附构型的紫外可见光谱图

Fig. 4 UV-Vis spectra of stable adsorption configurations of L-Cysteine and L-Cystine on $(\text{CdTe})_n$ ($n=6, 9$)

由表 4 可知, $(\text{CdTe})_n$ ($n=6, 9$) 吸附 L-半胱氨酸所有稳定吸附物荧光激发波长: 390~455 nm; $(\text{CdTe})_n$ ($n=6, 9$) 吸附 L-胱氨酸所有稳定吸附物荧光激发长: 386~429 nm. 在图 4 中,若横向比较,可以看出无论是 $(\text{CdTe})_6$ 还是 $(\text{CdTe})_9$, 在同一吸附位点, L-半胱氨酸吸附之后在最大吸收波长处对光的吸收强度都要比 L-胱氨酸的大得多;若纵向比较,可以看出,仅对 L-半胱氨酸在 $(\text{CdTe})_9$ 上吸附而言, A4 构型是 $(\text{CdTe})_9$ 上最稳定的吸附构

型,其在最大吸收波长处对光的吸收强度又比 A2、A3 构型的都要大;仅对 L-胱氨酸在 $(\text{CdTe})_9$ 上的吸附而言, B2 是最稳定的吸附构型且其在最大吸收波长处对光的吸收强度比 B3、B4 构型的都略大.

由此可见,无论是 $(\text{CdTe})_n$ ($n=6, 9$) 上同一位点吸附不同的物质还是 $(\text{CdTe})_n$ ($n=6, 9$) 上不同位点吸附同一种物质,对紫外可见光的吸收程度与吸附构型的稳定程度之间均存在一定的相关性,即吸附构型最稳定,其在最大吸收波长处对光的吸收强度也最大. 此外,我们观察到 L-半胱氨酸 CdTe QDs 的最大吸收波长大约是 455 nm, 与实验值 570 nm^[8] 相比有一些偏差,可能存在部分能量损失.

4 结 论

本文采用密度泛函理论,研究了 L-半胱氨酸和 L-胱氨酸在 $(\text{CdTe})_n$ ($n=6, 9$) 上的吸附特征. L-半胱氨酸能吸附在 CdTe QDs 上且吸附较稳定, L-胱氨酸在 CdTe QDs 上吸附稳定性较差. 通过电子密度、能级以及紫外可见吸收光谱分析可得出: L-半胱氨酸吸附之后对光的吸收更强,更容易吸收光能而产生分子荧光效应,而 L-胱氨酸在 $(\text{CdTe})_n$ ($n=6, 9$) 上的吸附稳定性很差,对光的吸收也很弱,与实验中的结论符合. 该研究为 L-半胱氨酸配位合成的 CdTe QDs 荧光材料用于生物体内 H_2O_2 和葡萄糖的检测提供理论支撑.

参考文献:

- [1] Hu P Y, Wang X, Wei L, *et al.* Selective recognition of CdTe QDs and strand displacement signal amplification-assisted label-free and homogeneous fluorescence assay of nucleic acid and protein [J]. *J Mater Chem B*, 2019, 7: 4778.
- [2] Chandan H R, Schiffman J D, Balakrishna R G. Quantum dots as fluorescent probes: Synthesis, surface chemistry, energy transfer mechanisms, and applications [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2018, 258: 1191.
- [3] He X, Ma N. Biomimetic synthesis of fluorogenic quantum dots for ultrasensitive label-free detection of protease activities [J]. *Small*, 2013, 9: 2527.
- [4] Mao G B, Cai Q, Wang F B, *et al.* One-step synthesis of rox-DNA functionalized CdZnTeS quantum dots for the visual detection of hydrogen peroxide

- and blood glucose [J]. *Anal Chem*, 2017, 89: 11628.
- [5] Mao G B, Zhang Q, Yang Y L, *et al.* Facile synthesis of stable CdTe/CdS QDs using dithiol as surface ligand for alkaline phosphatase detection based on inner filter effect [J]. *Anal Chim Acta*, 2019, 1047: 208.
- [6] Page L E, Zhang X, Chiu-Teh, *et al.* Synthesis and characterization of DNA-quantum dot conjugates for the fluorescence ratiometric detection of unlabelled DNA [J]. *Anal*, 2016, 141: 6251.
- [7] Gu W, Yan Y H, Zhang C L, *et al.* A one-step synthesis of water-soluble MoS₂ quantum dots via hydrothermal method as fluorescent probe for hyaluronidase detection [J]. *ACS Appl Mater Interface*, 2016, 8: 11272.
- [8] Hu P Y, Zhou R H, Wang D Y, *et al.* Cysteine mediated synthesis of quantum dots; mechanism and application in visual detection of hydrogen peroxide and glucose [J]. *Sens Actuators B Chem*, 2020, 308: 127702.
- [9] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648.
- [10] Lee C, Yang W T, Parr R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Phys Rev B*, 1988, 37: 785.
- [11] Miehlich B, Savin A, Stoll H, *et al.* Results obtained with the correlation energy density functionals of Becke and Lee, Yang and Parr [J]. *Chem Phys Lett*, 1989, 157: 200.
- [12] Legge F S, Nyberg G L, Peel J B. DFT calculations for Cu-, Ag-, and Au-containing molecules [J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105: 7905.
- [13] Domingo L R, ASáez J, Joule J A, *et al.* A DFT study of the [3+2] versus [4+2] cycloaddition reactions of 1, 5, 6-trimethylpyrazinium-3-olate with methyl methacrylate [J]. *J Org Chem*, 2013, 78: 1621.
- [14] Petersilka M, Gossmann U J, Gross E K U. Excitation energies from time-dependent density-functional theory [J]. *Phys Rev Lett*, 1996, 76: 1212.
- [15] Hu C P, Sugino O, Miyamoto Y. Modified linear response for time-dependent density-functional theory: application to Rydberg and charge-transfer excitations [J]. *Phys Rev A*, 2006, 74: 032508.

引用本文格式:

中文: 陈晓, 罗惠, 李来才. L-半胱氨酸配位合成 CdTe 量子点的理论研究[J]. 四川大学学报: 自然科学版, 2020, 57: 1116.

英文: Chen X, Luo H, Li L C. Theoretical study on the synthesis of CdTe quantum dots by L-cysteine coordination [J]. *J Sichuan Univ: Nat Sci Ed*, 2020, 57: 1116.