

文章编号: 1000-7032(2024)08-1380-11

超小尺寸银团簇:类分子结构模拟与吸收光谱计算

陈伟林¹, 黄谊平¹, 陈晓桐¹, 乔旭升^{1,2,3*}, 樊先平^{1,2*}

(1. 浙江大学材料科学与工程学院, 浙江 杭州 310058;

2. 浙江大学硅及先进半导体全国重点实验室, 浙江 杭州 310058;

3. 龙门实验室, 河南 洛阳 471000)

摘要: 基于密度泛函理论和含时密度泛函理论研究了多种带中性和正电荷的超小尺寸银团簇($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$)的几何结构、电子结构和吸收光谱特征。研究表明,超小尺寸银团簇的电子能级结构和吸收光谱受到团簇尺寸、对称性、开闭壳层以及电荷等多种因素的共同影响。平均结合能计算结果表明,中性超小尺寸银团簇尺寸的增大使其稳定性逐渐增强。但带正电荷的超小尺寸银团簇由于奇偶振荡现象的影响,使其在阴离子多面体网络中优势构型不一定为最低能量构型。该研究为辨认荧光玻璃中特定构型的银团簇的特征发光,构建了超小尺寸银团簇的几何结构、电子结构和吸收光谱数据集,也能为拓展超小尺寸银团簇在其他各类无机以及有机配体中的结构与光谱研究提供理论数据支撑。

关键词: 银团簇; 密度泛函理论; 含时密度泛函理论; 吸收光谱

中图分类号: O482.31

文献标识码: A

DOI: 10.37188/CJL.20240113

Ultrasmall Size Silver Clusters: Molecular-like Structural Simulation and Absorption Spectra Calculation

CHEN Weilin¹, HUANG Yiping¹, CHEN Xiaotong¹, QIAO Xusheng^{1,2,3*}, FAN Xianping^{1,2*}

(1. School of Material Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

2. State Key Laboratory of Silicon and Advanced Semiconductor Materials, Zhejiang University, Hangzhou 310058, China;

3. Longmen Laboratory of Luoyang, Luoyang 471000, China)

* Corresponding Authors, E-mail: qiaoxus@zju.edu.cn; fanxp@zju.edu.cn

Abstract: In this work, the geometric structures, electronic structures, and absorption spectra of various neutral and positively charged ultrasmall size silver clusters ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$), have been investigated using density functional theory and time-dependent density functional theory. The simulation results demonstrate that the electronic energy level structures and absorption spectra of the ultrasmall size silver clusters are influenced by multiple factors, including size, symmetry, open-shell and closed-shell systems, and electric charges of clusters. Furthermore, average binding energy calculations indicate that an increase in the size of neutral ultrasmall size silver clusters results in a gradual enhancement in their stability. However, positively charged ultrasmall size silver clusters are subject to the parity oscillations phenomenon, which means that the dominant configuration in the anionic polyhedral network is not necessarily the lowest-energy configuration. This study has led to the construction of a database of the geometrical structures, electronic structures, and absorption spectra of ultrasmall size silver clusters. This dataset has been created to identify the characteristic luminescence of ultrasmall size silver clusters in specific configurations in fluorescent glasses. Furthermore, the database will provide theoretical support data for expanding the structural and spectroscopic studies of ultrasmall size silver clusters in other types of inorganic as well as organic ligands.

Key words: silver clusters; density functional theory; time-dependent density functional theory; absorption spectra

收稿日期: 2024-04-13; 修订日期: 2024-05-13

基金项目: 国家自然科学基金(52172008)

Supported by National Natural Science Foundation of China(52172008)

1 引言

近年来,由几个到几十个 Ag 原子或 Ag^+ 离子组成的银团簇 ($[\text{Ag}_m]^{n+}$),因其具有量子限域效应决定的类分子能级结构和类分子高效荧光,且其价态较易控制,原材料成本也较低,因此作为低阈值荧光活性中心,被认为是综合性能优于铜、金和铂等其他贵金属团簇的选择^[1-3],在最近几十年间广泛应用于 LED 照明^[4]、医用抗菌^[5]、生物荧光检测^[6-7]、光催化^[8]、光存储^[9-10]等领域。然而,超小尺寸的荧光银团簇极易接受电子并聚集长大形成银纳米颗粒而失去荧光活性,因而实际应用过程中,常需要掺杂有机或无机配体来改善其稳定性^[7,11-13]。因此,为了获得稳定性好且荧光活性强的 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇,对自由状态下的银团簇结构及其光谱性质展开研究显得尤为重要^[14-15]。

关于超小尺寸 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇结构的研究,可以追溯到 20 世纪 70 年代, Ozin 和 Huber^[16]首次通过光诱导块体扩散-聚集实验,制备了氩气稳定的 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇 ($m=2\sim 5$)。之后, Fedrigo 等^[17]利用高能离子束轰击金属靶材后经过透镜减速冷却的方式,收集嵌入氩气稳定的 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇 ($m=2\sim 21$),并成功测量了其在 2.5~6.2 eV 能量范围内的光学吸收光谱。除气相制备方法外,用于稳定银团簇的配体还包括 DNA^[7]、沸石^[18]、聚合物^[19-20]和无机玻璃基质(如硼酸盐^[21]、磷酸盐^[22-23]、氟氧化物^[24]体系玻璃)等。研究学者^[21]采用三维原子探针技术可以初步统计出无机玻璃网络中小尺寸的银团簇(原子数小于 20)相对比例。在室温条件下,即使相同聚合度的小尺寸银团簇也存在着诸多不同的构型,团簇光谱与其电子结构密切相关,而团簇的电子结构又受到尺寸的量子限域效应、外界电场以及团簇空间点群等诸多因素的共同影响。另一方面,玻璃网络中存在的大量阴离子多面体以及环状和笼型网络结构。在电荷补偿作用下,小尺寸银团簇主要以带正电荷或中性的形式存在,同时存在诸多不同的构型。显然,这些因素都会造成实验难以直接观测小尺寸银团簇的特征构型和发光行为。随着计算机的发展和学科交叉的深入,近年来理论计算为 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇结构和光谱学研究打开了新的机会之窗。

在过去几十年间,大量学者采用含时密度泛函理论 (Time-dependent density functional theory, TDDFT) 对中性小尺寸银团簇的结构和光谱进行

了广泛的研究^[25-35]。例如, Kaining 和 Donald^[28]采用密度泛函理论 (Density functional theory, DFT) 方法计算了 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇 ($m=1\sim 7, n=-1, 0, 1$) 的结构性质。Bonačić-Koutecký 等^[25-27]对小尺寸 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇的研究优化了一系列的有效核势 (Effective core potential, ECP), 并利用 DFT 以及各类波函数方法对中性和正一价银团簇开展了结构模拟和光谱计算。Rabilloud 等^[29-30]在针对 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇的 TDDFT 研究中,强调在描述占据轨道和虚拟轨道之间的空间重叠很小的 Rydberg 激发和电荷转移激发时,在校正函数中加入一定量的长程 Hartree-Fock 交换项至关重要,且使用纯泛函会严重低估激发能。目前,无论是实验工作还是理论计算工作,主要着重于对中性银团簇的结构和光谱性质进行大量的研究。然而,实际应用过程中,超小尺寸的银团簇需掺杂在有机或无机配体中来维持其稳定性。因此,银团簇易与配体发生电荷转移,形成各种价态的银团簇结构,且不同价态的几何结构、电子结构和吸收光谱均不一样。更为重要的是,围绕不同价态的带电小尺寸银团簇的异构体及其光谱学研究^[25-26, 32, 34-35]不充分,且其确切构型和构效关系的讨论存在较大争议。因此,进一步开展中性和带电的小尺寸银团簇的结构和光谱学研究,对完善阴离子配体环境中特征构型银团簇的光谱学研究非常关键。

为此,本文基于密度泛函理论和含时密度泛函理论计算了不同尺寸、不同电荷和不同构象的银团簇 ($[\text{Ag}_m]^{n+}, m=2\sim 8, n=0\sim 2$) 的几何结构、能级特征和吸收光谱。

2 材料计算方法

2.1 具体计算步骤

为了深入了解超小尺寸银团簇的微观结构和光谱学性质,本工作在基于动能密度依赖泛函的 $r^2\text{SCAN-3c}$ ^[36]集成方法及 def2-SVP^[37]基组基础上,对于不同点群的中性和带正电荷的超小尺寸银团簇 ($[\text{Ag}_m]^{n+}, m=2\sim 8, n=0\sim 2$) 进行 DFT 计算。首先,通过 ORCA 5.0.3^[38]程序在上述基组条件下对精度下对开壳层(双重态)和闭壳层(单重态)的 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇进行结构优化,并在同等精度下进行频率计算,频率分析校验得到的 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇的构型均无虚频。

随后,基于优化后的结构,采用 Amesp^[39]计算程序在 TPSSh-D3BJ^[40-42]泛函及 x2c-TZVPPall^[37]基

组精度下,以及结合 sfxc2c1e 方法^[43]来考虑相对论效应,对优化后的 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇结构进行 TDDFT 计算。分析了 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇的基态能量、能级结构以及覆盖 200~800 nm 波段的跃迁能级和振子强度,并统计了振子强度大于 0.01 的跃迁能级,以高斯展宽的方式绘制成吸收光谱。吸收光谱经由高斯展宽的函数表达式如下:

$$A(E) = \sum_i f_i \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_i)^2}{2\sigma^2}}, \quad (1)$$

其中, $A(E)$ 是在能量 E 处的吸收强度, E_i 是第 i 个跃迁能级的能量, f_i 是第 i 个吸收峰的振子强度, σ 是高斯展宽的标准差,即本文所使用的拓

宽参数。文中绘制吸收光谱所使用的拓宽参数为 $\sigma=0.1$ 。

2.2 模拟参数确定

基于上述获得的计算结果,将优化后的 Ag_2^0 团簇的键长与已有实验测试^[44]得到的键长进行比较,按照表 1,并依据误差百分比=理论键长/实验键长 $\times 100\%-100\%$,计算理论键长的误差百分比。在 ORCA 中, def2-SVP 和 def2-TZVP^[37]采用 def2-ECP^[25-26],而两者所搭配的 def/J 辅助基组大小不同,后者搭配的辅助基组更大。除包含色散校正在内的集成方法 $r^2\text{SCAN-3c}$ 外,对其余泛函方法均添加了 D3BJ^[41-42]校正。

表 1 不同泛函基组条件下结构优化后得到和实验测得^[44]的 Ag_2^0 键长及其理论键长的误差百分比

Tab. 1 The bond length of Ag_2^0 obtained after structure optimization under different functional basis sets, as compared to the experimentally measured values, and the percentage error of their theoretical bond lengths nm

泛函方法	def-SVP 基组	误差百分比	def2-TZVP 基组	误差百分比
PBE	0.257 70	1.817%	0.257 54	1.754%
BLYP	0.260 63	2.975%	0.260 52	2.932%
TPSS	0.256 21	1.229%	0.256 04	1.116%
$r^2\text{SCAN-3c}$	0.253 90	0.3161%	0.253 73	0.2489%
PBE0	0.257 91	1.900%	0.257 70	1.817%
B3LYP	0.260 03	2.738%	0.259 74	2.623%
TPSSh	0.256 49	1.339%	0.256 32	1.272%
Experiment ^[44]			0.253 10	

由表 1 可知, BLYP^[45]和 B3LYP^[46]对键长的描述与实验值差距最大,而 $r^2\text{SCAN-3c}$ 得到的结果最优,且基组对结构优化的影响比泛函的影响要更小。其中,相比于同类型纯泛函,含有一定比例的 Hartree Fork 成分的杂化泛函 PBE0^[47]、B3LYP、TPSSh^[40-42]等,计算得到的键长普遍偏长。与普通泛函和杂化泛函相比,基于动能密度依赖泛函结构优化得到的键长值与实验数据更加接近,也与 Kaining 和 Donald 等^[28]的计算结果基本一致。计算结果还发现,采用集成方法 $r^2\text{SCAN-3c}$ 进行结构优化得到的键长值 0.253 90 nm,与实验测量值^[44]0.253 10 nm 非常接近,同时基组大小对其结果影响也很小,其计算效率也远高于 TPSS-D3BJ 方法。因此,考虑到计算精度、计算效率和成本问题,本文选取 $r^2\text{SCAN-3c}/\text{def2-SVP}$ 方法对 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇进行结构优化和频率分析。此外,由于纯泛函会低估能隙大小,因而采用 TPSSh-D3BJ 配合更高精度的 x2c-TZVPPall 基组计算基态能量和吸收光谱。

3 结果与讨论

3.1 银团簇几何构型特征

对于银团簇 $[\text{Ag}_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$,图 1 列出了得到的所有无虚频团簇的几何结构和空间点群。此外,图 1 中的黄色区域和红色区域的渐变色带均说明 $[\text{Ag}_m]^{n+}$ 团簇的键长在 2.3~3.3 区间内发生变化。图 1 中, Ag_2 在中性及带正电荷的情况下结构均为线性的 $D_{\infty h}$ 群。与之相反, Ag_2^{2+} 由于存在库伦斥力作用不能稳定存在。

Jahn-Teller^[48]效应是一类几何学畸变,其描述了当一个非线性分子或离子处于简并的电子结构状态时,为了降低总能量,分子或离子会通过几何失衡畸变的方式,使简并能级发生分裂。因此, Jahn-Teller 效应会使原本高对称性的分子或离子发生几何畸变,从而降低总能量。比如, Ag_3^0 最低能量构型为 C_{2v} 对称性的钝角三角形,而 Ag_3^{1+} 和 Ag_3^{2+} 则为 D_{3h} 和 C_s 对称性的锐角三角形。 Ag_4^0 的最低能量构型为具有 D_{3h} 的菱形平面结构,在 Ag_4^{1+} 中则更加倾向于形成 D_{2d} 或 C_{2v} 点群的 Y 形异构

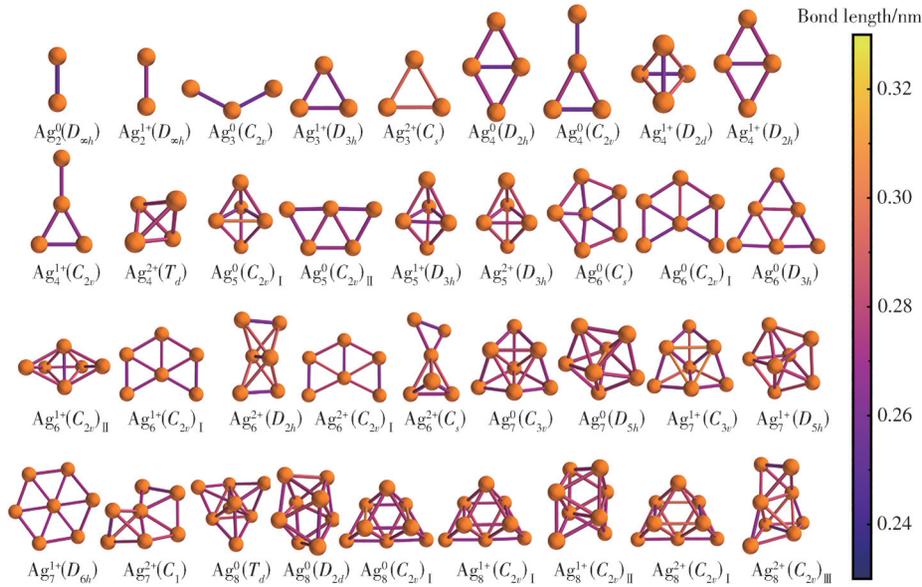


图 1 银团簇 ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$) 的几何结构和点群, 用渐变色表现键长差异

Fig. 1 Geometry structures, point group of silver clusters ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$), using gradient colors to represent the difference of bond length

体。 Ag_4^{2+} 易形成高对称性的 T_d 构型。造成这种构型变化的原因是, $Ag_4^{2+}(D_{2h})$ 的平面构型中央存在唯一虚频, 即其为一个过渡态, 容易向立体构型发生转变。 Ag_5^0 的最低能量构型为 C_{2v} 对称性的三角双锥结构, 这与早期 Bonačić-Koutecký^[26-27] 的研究中发现的平面梯形构型不同。为了进一步确认 Ag_5 的构型, 对其电荷进行调控, 结果表明其最低能量构型均为 D_{3h} 对称性的三角双锥构型, 而非平面梯形构型, 这一计算结果与 Zhao 等^[49] 的结果相符。 Ag_6^0 的最低能量构型为五角锥构型的 C_s 点群构型, 在误差允许的较宽松点群判别条件下, 也可以认为是 C_{5v} 点群, 这与 Bonačić-Koutecký 的研究结果一致^[25]。 Ag_6^0 的其他两种异构体属于 C_{2v} 和 D_{3h} 点群, 而 Ag_6^{1+} 和 Ag_6^{2+} 的 D_{3h} 存在虚频, 不能稳定存在。 Ag_7^0 和 Ag_7^{1+} 的最低能量构型对称性均为 C_{3v} , 另一异构体为 D_{5h} 对称性的五角双锥构型, 而在 Ag_7^{2+} 中这两种异构体均不能稳定存在。 Ag_8^0 的最低能量构型是高对称性的 T_d 立体构型, 其次是对称性较低的 D_{2d} 构型。当 Ag_8^0 失去电子后无法继续维持 T_d 和 D_{2d} 的高对称性, 倾向于形成较低对称性的 C_{2v} 点群构型。

随后, 对图 1 中展示 的每个团簇计算平均键长, 绘制了如图 2 所示的散点图。图 2 中同种电荷数的团簇用相同颜色区分。仅团簇的尺寸和电荷相同时, 形状不同代表空间点群结构不一样。由图 2 可知, 对于 Ag_2 和 Ag_3 , 电荷对其平均键长的影

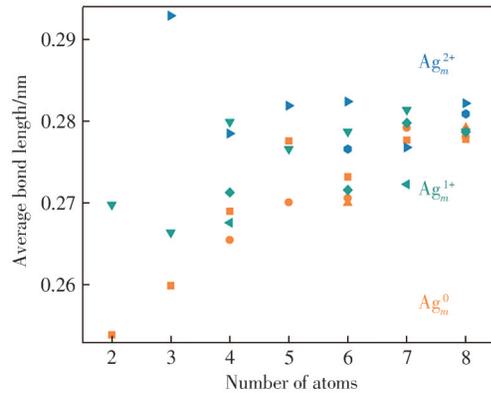


图 2 银团簇 ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$) 的平均键长和尺寸。同种电荷数用相同颜色区分, 橙色 $n=0$, 绿色 $n=1$, 蓝色 $n=2$ 。仅团簇的尺寸和电荷相同时, 形状不同代表空间点群结构不一样

Fig. 2 Average bond length and size of silver clusters ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$). Different charge states are distinguished by different colors: orange for $n=0$, green for $n=1$, and blue for $n=2$. Only for clusters with the same size and charge, different shapes represent different spatial point group structures

响要比大尺寸团簇更加明显。造成这种现象的原因主要是, 当 Ag_2 或 Ag_3 失去电子时, 相较于更大尺寸的团簇, 每个原子的平均电荷数更大, 且其可能发生构型转变的形式少, 原子所受的平均斥力大, 其平均键长更长。随着尺寸的增大, 部分结构在 Jahn-Teller 效应下, 可能会向对称性更高的构型发生转变, 这类团簇平均键长不一定增加。

3.2 结合能和相对稳定性

进一步研究银团簇 ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$) 的最低能量构型的能量特点, 通过以下公式计算银团簇的平均结合能:

$$E_b/m = (nE_1^+ + (m - n)E_1 - E_m^{n+})/m, \quad (2)$$

E_1 、 E_1^+ 和 E_m^{n+} 分别是银原子、银离子和银团簇 $[Ag_m]^{n+}$ 的总能量。当银团簇为中性 ($n=0$) 时, 其平均结合能则简化成以下形式:

$$E_b/m = (mE_1 - E_m)/m, \quad (3)$$

计算得到无虚频的中性和带电荷银团簇的结合能, 统计自旋多重度、平均键长、DFT 能量、相对能量, 如补充文件中表 S1 所示。表 S1 中自旋多重度的值为 1 和 2, 分别对应闭壳层和开壳层结构。并通过中性银团簇的最低能量构型记为 0 eV, 计算其余同尺寸的银团簇与其差值, 来获得相对能量。基于补充文件中表 S1 中不同价态的银团簇, 提取最低能量构型的结合能, 绘制成图 3 所示曲线。

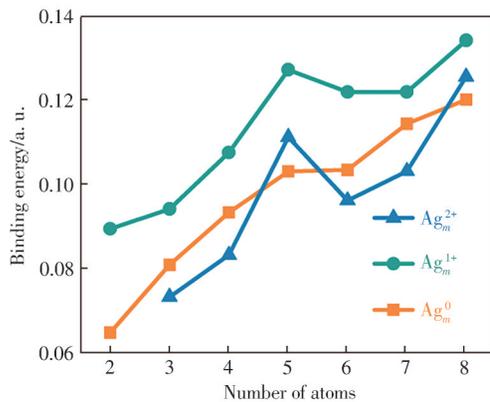


图 3 银团簇 ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$) 的最低能量构型的平均结合能。同种电荷数用相同颜色区分, 橙色- $n=0$, 绿色- $n=1$, 蓝色- $n=2$

Fig. 3 Average binding energy of the lowest energy structures of silver clusters ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$). Different charge states are distinguished by different colors: orange for $n=0$, green for $n=1$, and blue for $n=2$

由图 3 可知, 正一价和中性的银团簇最低能量构型结合能的变化趋势与 Bonačić-Koutecký^[25] 研究中得到的平均结合能变化趋势一致。随着中性银团簇尺寸的增加, 其平均结合能呈现上升趋势, 这说明银团簇的稳定性逐渐增强。根据洪特规则, 含有电子数为偶数的闭壳层结构的平均结合能要高于含有电子数为奇数的开壳层结构, 使得带正电荷的 $[Ag_m]^{n+}$ 团簇平均结合能变化存在奇偶振荡现象。此外, 图 3 显示 $[Ag_m]^{n+}$ 团簇最低能量构型, 尺寸小于 5 之前, 结合能呈上升趋势, 而在

Ag_5^{n+} 和 Ag_6^{n+} 之间结合能则出现下降, 这表明 Ag_6^{n+} 和 Ag_7^{n+} 的最低能量构型不如 Ag_5^{n+} 和 Ag_8^{n+} 稳定。可以认为, 在含有大量阴离子配体环境中, 由更小尺寸银团簇自发团聚形成的 Ag_6^{n+} 和 Ag_7^{n+} , 其优势构型不一定是最低能量构型。

3.3 能级结构及吸收光谱

为了构建超小尺寸银团簇的结构-光谱性质之间的构效关系, 本文计算了银团簇 ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$) 的吸收光谱, 并统计了开壳层体系的单占据分子轨道 (Singly occupied molecular orbital, SOMO) 能级/闭壳层体系能量最高的占据分子轨道 (Highest energy occupied molecular orbital, HOMO) 能级和开壳层体系的 SOMO+1 能级/闭壳层体系的最低未占据分子轨道 (Lowest energy unoccupied molecular orbital, LUMO) 能级能量^[50]。开壳层体系中, 计算模拟采用同一套单电子占据轨道 SOMO, 因此用 SOMO 来近似代替 HOMO, SOMO+1 和 SOMO 的能隙近似代替 HOMO-LUMO Gap。以该方法统计了开闭壳层体系最高占据分子轨道与最低未占据分子轨道之间的能隙 (HOMO-LUMO Gap), 统计了吸收光谱中主要吸收峰的峰位, 如补充文件表 S2 所示。

根据前线轨道理论可知, HOMO-LUMO 能隙以及两轨道之间正向重叠成键程度, 即重叠积分 $\langle \text{HOMO} | \text{LUMO} \rangle$ 的值, 决定了 HOMO 中电子向 LUMO 进行电荷转移 (Charge transfer, CT) 的难易程度。开壳层体系银团簇的电子结构中包含半充满的 HOMO 和 LUMO, 能够作为受体接受电子或作为供体给出电子, 因此更加容易发生电荷转移跃迁。在超小尺寸银团簇中, 能隙大小会影响电荷转移过程。窄能隙银团簇可能具有更宽的吸收光谱范围, 可增强光诱导的电荷转移, 同时有助于提高光吸收效率和电荷转移效率。图 4 展示了不同 HOMO-LUMO 能隙与团簇尺寸及电荷之间的关系。如图 4, $[Ag_m]^{n+}$ 团簇的 HOMO-LUMO 能隙存在奇偶振荡现象, 与图 3 计算结果相一致, 但并未表现出明显的尺寸依赖关系。

进一步统计了吸收光谱中振子强度大于 0.1 的跃迁能级, 并根据归属的占据和非占据分子轨道能级, 以分析吸收光谱中主要峰位的来源。轨道能级如图 5 所示, 200~800 nm 波段的吸收光谱如图 6 所示。补充文件中表 S2 中性团簇 Ag_m^0 异构体的主要吸收峰位能够反映实验光谱 (图 S1) 中

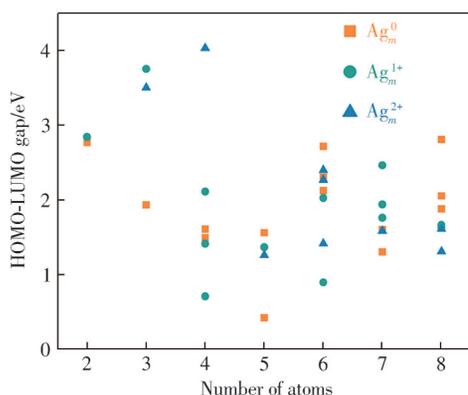


图 4 银团簇 ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$) HOMO-LUMO gap。同种电荷数用相同颜色区分, 橙色- $n=0$, 绿色- $n=1$, 蓝色- $n=2$ 。仅团簇的尺寸和电荷相同时, 形状不同代表空间点群结构不一样

Fig. 4 The HOMO-LUMO gap of silver clusters ($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$). Different charge states are distinguished by different colors: orange for $n=0$, green for $n=1$, and blue for $n=2$. Only for clusters with the same size and charge, different shapes represent different spatial point group structures

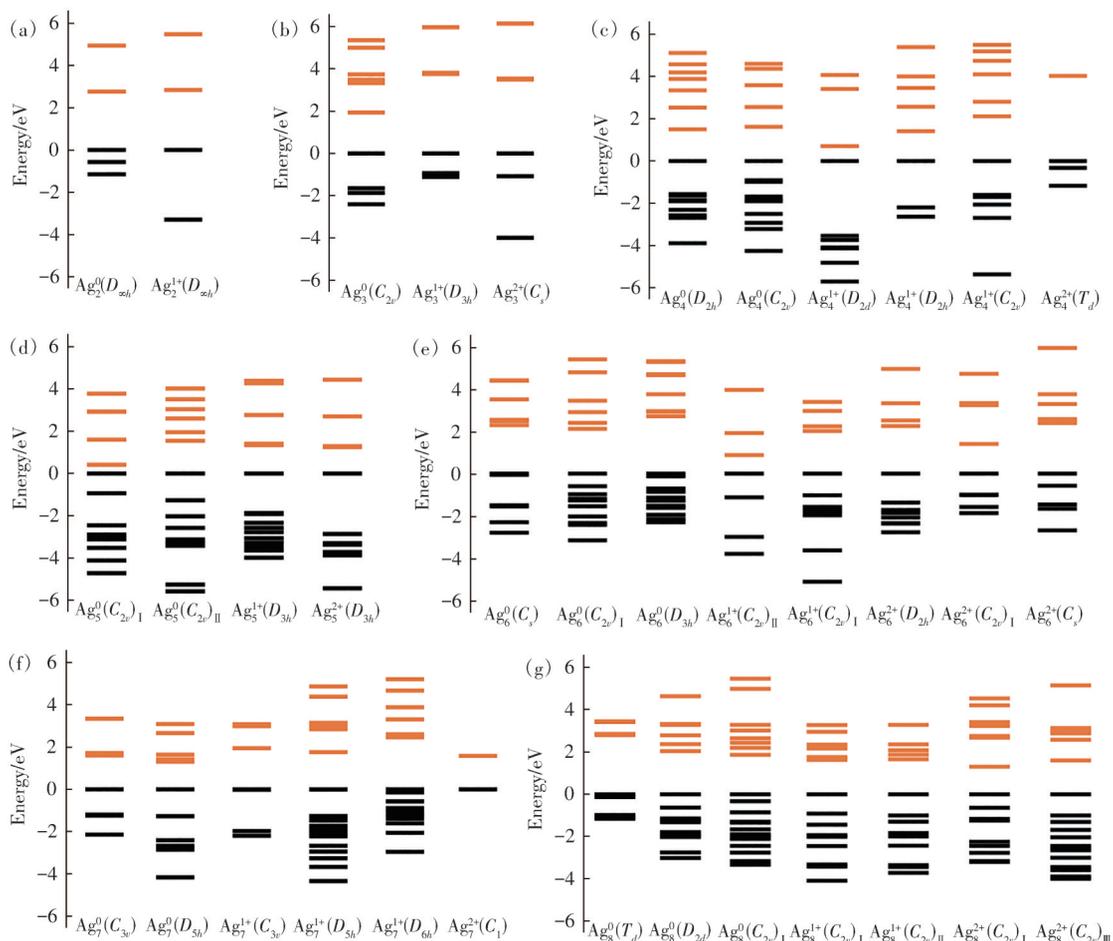


图 5 吸收光谱中产生主要峰位的占据(黑色)和非占据(橙色)轨道能级, 其中 HOMO 值设为 0 eV

Fig. 5 The energy level of occupied (black) and unoccupied (orange) molecular orbitals, which lead to the main peaks in the absorption spectra. The value of HOMO was set to 0 eV

出现的主要吸收峰, 进一步说明了 TDDFT 计算的可靠性。图 6(a) 展示了 Ag_2^0 吸收光谱, 两个主要的吸收峰分别位于 398 nm 和 250 nm 附近, 这与 Fedrigo 和 Felix 等^[17,51]报道的氩气稳定超小尺寸银团簇的实验光谱中的特征吸收峰相符, 如补充文件图 S1。当 Ag_2^0 失去电子时, 图 6(a) 显示其吸收光谱发生显著变化, 原先 398 nm 处的吸收峰则劈裂成两个, 且整体呈现蓝移趋势。 Ag_3^0 具有 3 个主要的吸收峰, 且在带正电荷的情况下, 平面三角形构型由钝角转变为锐角, 对称性提高能隙增大, 使其吸收峰蓝移, 如图 5(b) 和图 6(b)。 Ag_4^0 的最低能量构型 D_{2h} 具有 3 个以上吸收峰, 相对峰位和补充文件中实验光谱图 S1 相吻合。对于 Ag_7^0 构型的 C_{3v} 和 D_{5h} 这两种点群结构的谱峰形状和相对峰位, 与实验图 S1 基本相符, 均在 310~370 nm 范围内呈现宽泛的谱峰。由图 6(g) 和补充材料中实验光谱图 S1 可知, 仅 Ag_4 和 Ag_8 存在 T_d 和 D_{2d} 对称性的立体构型, 其吸收光谱包含相邻的两个吸收

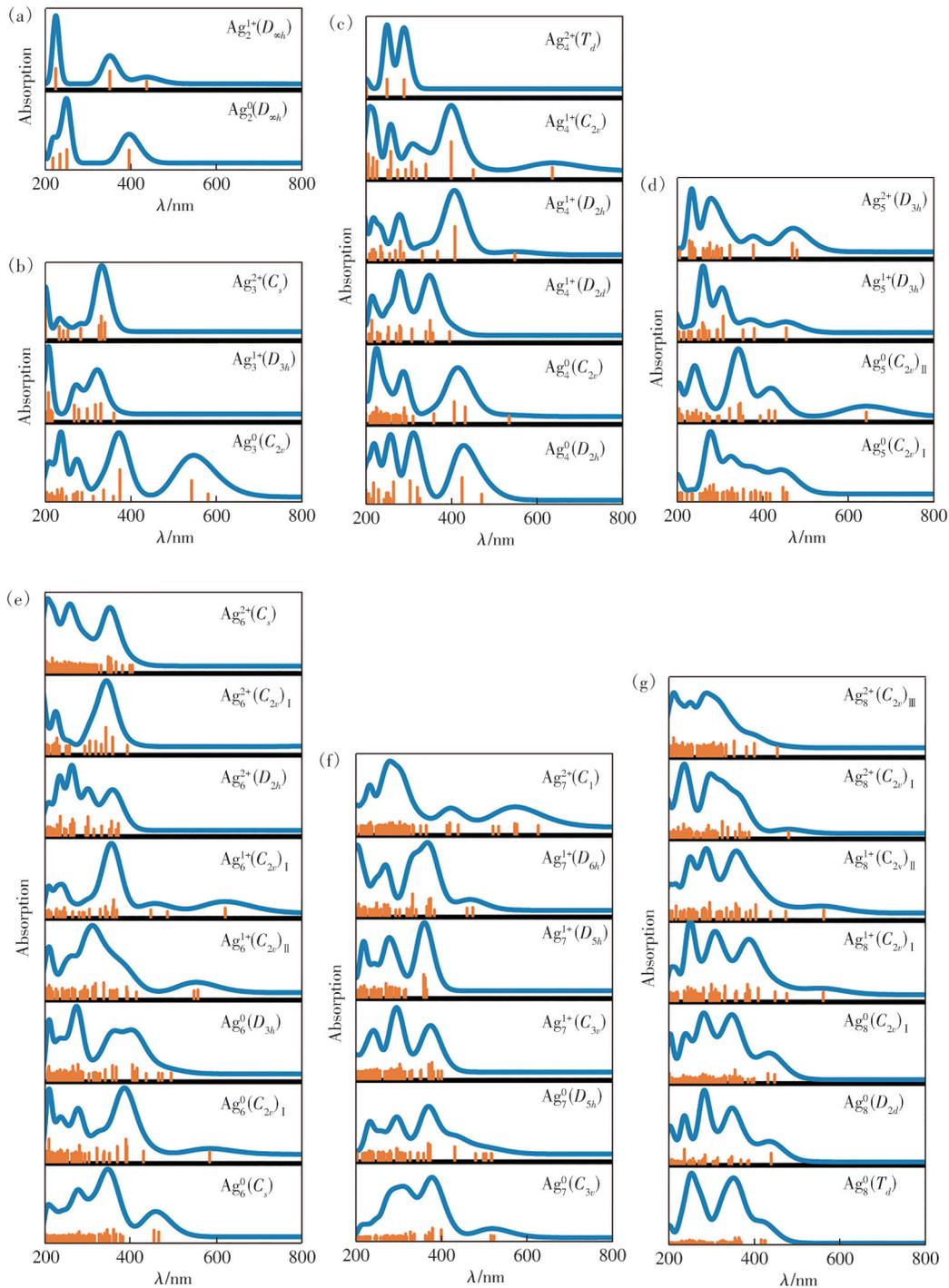


图6 银团簇($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$)的吸收光谱(蓝线)和跃迁能级(橙线)

Fig. 6 Absorption spectra(blue line) and transition states(orange lines) of silver clusters($[Ag_m]^{n+}$, $m=2\sim 8$, $n=0\sim 2$)

峰,与实验光谱图S1结果相符。

另一方面,从 Ag_4 、 Ag_5 、 Ag_6 、 Ag_7 、 Ag_8 的吸收光谱可知,随着电荷或尺寸的增加, D_{2d} 、 D_{5h} 、 D_{3h} 、 C_{2v} 、 C_{3v} 等对称性的构型,其主要吸收峰会发生蓝移(见图6和补充文件中实验光谱图S1)。这些吸收峰来源于占据与非占据轨道之间的跃迁行为。蓝移现象的产生是由于随着电荷和尺寸的增加,特

定构型的主要吸收峰中,参与跃迁贡献较大的占据与非占据轨道之间的能隙增大或轨道之间的重叠积分减小,导致谱峰蓝移。

从上述讨论中可以看出,计算得到的某些异构体的光谱具有非常相似的峰形和峰位。实验^[17,51]测量银团簇时,使用氩气稳定银团簇结构。Tol等^[34]利用远红外多光子解离光谱法和DFT计

算,研究了带正电的银团簇 Ag_m^+ ($m=3 \sim 13$) 的结构。研究表明,吸附在银团簇上的氩气会改变团簇异构体的能量顺序,导致银团簇振动频率发生微小偏移,进而影响其结构稳定性。因此,可以认为实验吸收光谱是多种银团簇异构体光谱的加权平均结果。

与金属块体不同,超小尺寸银团簇表现出类分子荧光特性。大多数荧光分子化合物通常涉及 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁或者 $n \rightarrow \pi^*$ 的跃迁激发,结合振动弛豫等无辐射跃迁过程,最终通过 $\pi^* \rightarrow \pi$ 或 $\pi^* \rightarrow n$ 等辐射过程产生荧光。以 Ag_4^{n+} 为例,利用 Multiwfn^[52] 和 VESTA^[53] 软件绘制了 HOMO 和 LUMO 的波函数等值面图,如图 7。除较高对称性的 D_{2d} 和 T_d 构型外, Ag_4^{n+} 的 HOMO \rightarrow LUMO 跃迁可以视为 $\pi \rightarrow \pi^*$ 或

$n \rightarrow \pi^*$ 跃迁,这与分子荧光机制一致。通过 Multiwfn^[52] 程序计算了图 7 中 Ag_4^{n+} 团簇 HOMO 和 LUMO 轨道间的模重叠积分 $\langle \text{HOMO} | \text{LUMO} \rangle$ 和质心距离,具体数值详见补充文件表 S3。结合图 5(c) 中 Ag_4^{n+} 团簇的能隙大小,可以看出图 7(f) 中的轨道重叠程度最小且能隙最大,从而使发生电荷转移的概率较低。相较 T_d 点群, D_{2d} 对称性较低,能隙较小,开壳层体系的 SOMO 能够提供和接受电子,轨道重叠程度大,表明其发生电荷转移的概率大。这一现象在吸收光谱中可以通过多种跃迁途径体现出来。 D_{2h} 和 C_{2v} 的 HOMO 和 LUMO 附近富集了允许跃迁的轨道能级,这使得其他不同轨道之间互相重叠的概率增大,提升了电荷转移跃迁概率。

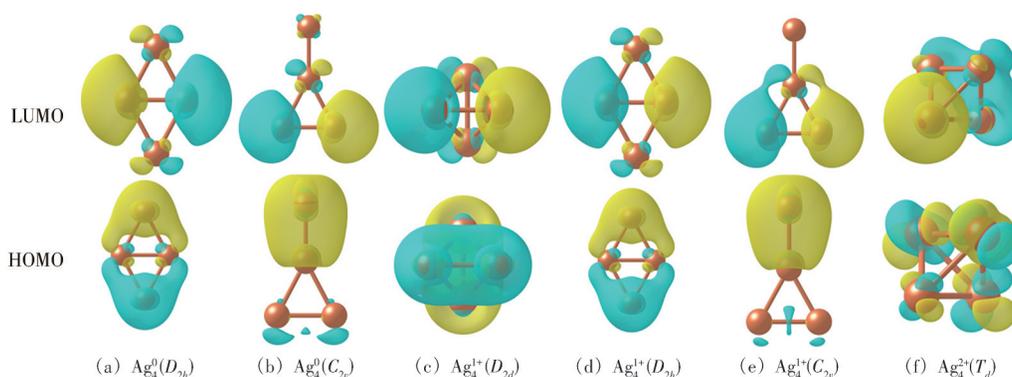


图 7 Ag_4^{n+} 的 HOMO 和 LUMO 的等值面图,黄色和蓝色代表波函数的正负,橙色为 Ag

Fig. 7 The isosurface graph of HOMO and LUMO for Ag_4^{n+} , with yellow and blue representing positive and negative wave functions and orange for Ag

4 结 论

本研究采用 DFT 和 TDDFT 这两种方法系统地研究了超小尺寸银团簇 ($[\text{Ag}_m]^{n+}$, $m=2 \sim 8$, $n=0 \sim 2$) 的几何结构、电子结构和吸收光谱特性,并获得如下结果:(1)通过搭配 7 种泛函和 2 种基组,分别对 Ag_2^0 进行结构优化和频率分析,并将模拟计算获得的键长与实验测量值进行对比。结果表明,含较小基组的 rSCAN-3c 方法得到的键长 (0.253 90 nm) 和实验值 (0.253 73 nm) 非常接近,为超小尺寸银团簇的结构模拟提供了相对效率高精度的研究参数。(2)研究分析了超小尺寸银团簇的最低能量构型和异构体的几何特征,分析了 Jahn-Teller 效应对某些超小尺寸银团簇的构型影响。研究表明,特定构型下小尺寸团簇的键长受到电荷影响比大尺寸团簇更加

明显。计算分析表明,中性和带电的银团簇在小于 5 之前平均结合能呈上升趋势,而在 Ag_5^{n+} 和 Ag_6^{n+} 之间最低能量构型的平均结合能出现下降,表明 Ag_6^{n+} 和 Ag_7^{n+} 的最低能量构型不如 Ag_5^{n+} 和 Ag_8^{n+} 稳定。可以认为,在含有大量阴离子的配体网络中,由更小尺寸银团簇自发团聚形成的 Ag_6^{n+} 和 Ag_7^{n+} ,其优势构型不一定是最低能量构型。(3)在 TPSSh-D3BJ/x2c-TZVPPall 精度下计算了开壳层和闭壳层的超小尺寸银团簇的吸收光谱。研究表明,电荷增加导致大部分构型的银团簇吸收光谱蓝移,开壳层单占据轨道能够促进电荷转移。构型对称性降低导致 HOMO-LUMO 能隙减小,促进电荷转移和轨道跃迁,使吸收峰宽化。因此,本文构建的超小尺寸银团簇的几何结构、电子结构和吸收光谱数据集,计算结果可为后续研发新型高

效荧光银团簇掺杂无机玻璃提供新的思路,也能为其他各类有机或无机稳定的超小尺寸银团簇研究提供可借鉴的理论方法。

本文补充文件和专家审稿意见及作者回复内容的下载地址:<http://cjl.lightpublishing.cn/thesisDetails#10.37188/CJL.20240113>.

参 考 文 献:

- [1] 赵琼琼, 袁伟, 杜鹃, 等. 近红外飞秒激光作用下金膜中的超快电子动力学 [J]. 发光学报, 2021, 42(11): 1787-1794.
ZHAO Q Q, YUAN W, DU J, *et al.* Ultrafast electron dynamics in gold films probed by near-infrared femtosecond laser [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2021, 42(11): 1787-1794. (in Chinese)
- [2] 游牧, 赵卫, 程光华, 等. 光敏玻璃在飞秒激光作用下的析晶 [J]. 激光技术, 2006, 30(1): 40-42, 46.
YOU M, ZHAO W, CHENG G, *et al.* Crystallization in PTR glass induced by irradiation of femtosecond lasers [J]. *Laser Technol.*, 2006, 30(1): 40-42, 46. (in Chinese)
- [3] TSIMVRAKIDIS K, KONIDAKIS I, STRATAKIS E. Laser-induced erasable and re-writable waveguides within silver phosphate glasses [J]. *Materials*, 2022, 15(9): 2983.
- [4] YAO D C, XU S, WANG Y G, *et al.* White-emitting phosphors with high color-rendering index based on silver cluster-loaded zeolites and their application to near-UV LED-based white LEDs [J]. *Mater. Chem. Front.*, 2019, 3(6): 1080-1084.
- [5] NASERI S, LEPRY W C, MAISURIA V B, *et al.* Development and characterization of silver-doped sol-gel-derived borate glasses with anti-bacterial activity [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 2019, 505: 438-446.
- [6] VOSCH T, ANTOKU Y, HSIANG J C, *et al.* Strongly emissive individual DNA-encapsulated Ag nanoclusters as single-molecule fluorophores [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2007, 104(31): 12616-12621.
- [7] YANG M, CHEN X, SU Y, *et al.* The fluorescent palette of DNA-templated silver nanoclusters for biological applications [J]. *Front. Chem.*, 2020, 8: 601621.
- [8] HAGIRI M, UCHIDA K, KAMO SASAKI M, *et al.* Preparation and characterization of silver orthophosphate photocatalytic coating on glass substrate [J]. *Sci. Rep.*, 2021, 11(1): 13968.
- [9] ROYON A, BOURHIS K, BELLEC M, *et al.* Silver clusters embedded in glass as a perennial high capacity optical recording medium [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(46): 5282-5286.
- [10] RYBALTOVSKY A O, EPIFANOV E O, SIGAEV V N, *et al.* Femtosecond laser fabrication of silver microstructures in nanoporous glasses [J]. *Photonics*, 2023, 10(9): 1055.
- [11] KUNWAR P, SOMAN P. Direct laser writing of fluorescent silver nanoclusters: a review of methods and applications [J]. *ACS Appl. Nano Mater.*, 2020, 3(8): 7325-7342.
- [12] WANG H, LIU S, ZHANG Y L, *et al.* Controllable assembly of silver nanoparticles induced by femtosecond laser direct writing [J]. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 2015, 16(2): 024805.
- [13] 王磊, 张栩, 王熠, 等. 飞秒激光永久光存储的发展及挑战 [J]. 中国激光, 2022, 49(10): 1002504.
WANG L, ZHANG X, WANG Y, *et al.* Femtosecond laser direct writing for eternal data storage: advances and challenges [J]. *Chin. J. Lasers*, 2022, 49(10): 1002504. (in Chinese)
- [14] 吴一, 徐铁峰, 沈祥, 等. 银纳米颗粒对掺铒铋酸盐玻璃光谱性质的影响 [J]. 发光学报, 2011, 32(7): 704-708.
WU Y, XU T F, SHEN X, *et al.* Effect of silver nanoparticles on spectroscopic properties of Er³⁺-doped bismuth glass [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2011, 32(7): 704-708. (in Chinese)
- [15] 张硕, 林健, 张文俊. Er³⁺/Yb³⁺共掺 TeO₂-WO₃-La₂O₃玻璃中银纳米晶的析出及发光性能 [J]. 发光学报, 2015, 36(3): 305-311.
ZHANG S, LIN J, ZHANG W J. Crystallization of Ag nanocrystallites and luminescence properties in Er³⁺/Yb³⁺ co-doped TeO₂-WO₃-La₂O₃ glasses [J]. *Chin. J. Lumin.*, 2015, 36(3): 305-311. (in Chinese)
- [16] HUBER H, MACKENZIE P, OZIN G A. Silver atoms and small silver clusters in ice and wax matrix supports [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1980, 102(5): 1548-1552.
- [17] FEDRIGO S, HARBICH W, BUTTET J. Collective dipole oscillations in small silver clusters embedded in rare-gas matrices [J]. *Phys. Rev. B*, 1993, 47(16): 10706-10715.

- [18] DE CREMER G, SELS B F, HOTTA J I, *et al.* Optical encoding of silver zeolite microcarriers [J]. *Adv. Mater.*, 2010, 22(9): 957-960.
- [19] KHATUN E, GHOSH A, CHAKRABORTY P, *et al.* A thirty-fold photoluminescence enhancement induced by secondary ligands in monolayer protected silver clusters [J]. *Nanoscale*, 2018, 10(42): 20033-20042.
- [20] SAHOO K, CHAKRABORTY I. Ligand effects on the photoluminescence of atomically precise silver nanoclusters [J]. *Nanoscale*, 2023, 15(7): 3120-3129.
- [21] ZHENG W Y, ZHOU B, REN Z J, *et al.* Fluorescence-phosphorescence manipulation and atom probe observation of fully inorganic silver quantum clusters: imitating from and behaving beyond organic hosts [J]. *Adv. Opt. Mater.*, 2022, 10(2): 2101632.
- [22] SAAD M, STAMBOULI W, MOHAMED S A, *et al.* Ag nanoparticles induced luminescence enhancement of Eu³⁺ doped phosphate glasses [J]. *J. Alloys Compd.*, 2017, 705: 550-558.
- [23] BAIA L, MURESAN D, BAIA M, *et al.* Structural properties of silver nanoclusters-phosphate glass composites [J]. *Vib. Spectrosc.*, 2007, 43(2): 313-318.
- [24] TIKHOMIROV V K, RODRÍGUEZ V D, KUZNETSOV A, *et al.* Preparation and luminescence of bulk oxyfluoride glasses doped with Ag nanoclusters [J]. *Opt. Express*, 2010, 18(21): 22032.
- [25] BONAČIĆ-KOUTECKÝ V, ČEŠPIVA L, FANTUCCI P, *et al.* Effective core potential-configuration interaction study of electronic structure and geometry of small neutral and cationic Ag_n clusters: predictions and interpretation of measured properties [J]. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98(10): 7981-7994.
- [26] BONAČIĆ-KOUTECKÝ V, PITTNER J, BOIRON M, *et al.* An accurate relativistic effective core potential for excited states of Ag atom: an application for studying the absorption spectra of Ag_n and Ag_n⁺ clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(8): 3876-3886.
- [27] BONAČIĆ-KOUTECKÝ V, VEYRET V, MITRIĆ R. *Ab initio* study of the absorption spectra of Ag_n (n=5-8) clusters [J]. *J. Chem. Phys.*, 2001, 115(22): 10450-10460.
- [28] DUANMU K N, TRUHLAR D G. Validation of methods for computational catalyst design: geometries, structures, and energies of neutral and charged silver clusters [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119(17): 9617-9626.
- [29] RABILLOUD F. Assessment of the performance of long-range-corrected density functionals for calculating the absorption spectra of silver clusters [J]. *J. Phys. Chem. A*, 2013, 117(20): 4267-4278.
- [30] RABILLOUD F. Description of plasmon-like band in silver clusters: the importance of the long-range Hartree-Fock exchange in time-dependent density-functional theory simulations [J]. *J. Chem. Phys.*, 2014, 141(14): 144302.
- [31] HARB M, RABILLOUD F, SIMON D, *et al.* Optical absorption of small silver clusters: Ag_n (n=4-22) [J]. *J. Chem. Phys.*, 2008, 129(19): 194108.
- [32] ZHAO G F, LEI Y, ZENG Z. Absorption spectra of small silver clusters Ag_n (n=4, 6, 8): a TDDFT study [J]. *Chem. Phys.*, 2006, 327(2-3): 261-268.
- [33] HUANG R W, WEI Y S, DONG X Y, *et al.* Hypersensitive dual-function luminescence switching of a silver-chalcogenolate cluster-based metal-organic framework [J]. *Nat. Chem.*, 2017, 9(7): 689-697.
- [34] VAN DER TOL J, JIA D W, LI Y J, *et al.* Structural assignment of small cationic silver clusters by far-infrared spectroscopy and DFT calculations [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19(29): 19360-19368.
- [35] FARSHAD M, PERERA D C, RASAIAH J C. Theoretical study of the stability, structure, and optical spectra of small silver clusters and their formation using density functional theory [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, 23(45): 25507-25517.
- [36] GRIMME S, HANSEN A, EHLERT S, *et al.* r²SCAN-3c: a “Swiss army knife” composite electronic-structure method [J]. *J. Chem. Phys.*, 2021, 154(6): 64103.
- [37] 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 [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7(18): 3297-3305.
- [38] NEESE F. Software update: the ORCA program system—version 5.0 [J]. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, 2022, 12(5): e1606.
- [39] ZHANG Y F. Ames version 1.1(dev) [CP/OL]. (2023-7-11)[2024-03-21]. <https://www.amesp.xyz/>.
- [40] TAO J M, PERDEW J P, STAROVEROV V N, *et al.* Climbing the density functional ladder: nonempirical meta-

- generalized gradient approximation designed for molecules and solids [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2003, 91(14): 146401.
- [41] GRIMME S, ANTONY J, EHRLICH S, *et al.* A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu [J]. *J. Chem. Phys.*, 2010, 132(15): 154104.
- [42] GRIMME S, EHRLICH S, GOERIGK L. Effect of the damping function in dispersion corrected density functional theory [J]. *J. Comput. Chem.*, 2011, 32(7): 1456-1465.
- [43] LI Z D, SUO B B, ZHANG Y, *et al.* Combining spin-adapted open-shell TD-DFT with spin-orbit coupling [J]. *Mol. Phys.*, 2013, 111(24): 3741-3755.
- [44] SIMARD B, HACKETT P A, JAMES A M, *et al.* The bond length of silver dimer [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1991, 186(4-5): 415-422.
- [45] 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(2): 785-789.
- [46] STEPHENS P J, DEVLIN F J, CHABALOWSKI C F, *et al.* *Ab initio* calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields [J]. *J. Phys. Chem.*, 1994, 98(45): 11623-11627.
- [47] ADAMO C, BARONE V. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: the PBE0 model [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, 110(13): 6158-6170.
- [48] BERSUKER I B. Jahn-Teller and pseudo-Jahn-Teller effects: from particular features to general tools in exploring molecular and solid state properties [J]. *Chem. Rev.*, 2021, 121(3): 1463-1512.
- [49] ZHAO J, LUO Y, WANG G. Tight-binding study of structural and electronic properties of silver clusters [J]. *Eur. Phys. J. D*, 2001, 14(3): 309-316.
- [50] BRADLEY J D, GERRANS G C. Frontier molecular orbitals. A link between kinetics and bonding theory [J]. *J. Chem. Educ.*, 1973, 50(7): 463.
- [51] FÉLIX C, SIEBER C, HARBICH W, *et al.* Fluorescence and excitation spectra of Ag₄ in an argon matrix [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1999, 313(1-2): 105-109.
- [52] LU T, CHEN F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *J. Comput. Chem.*, 2012, 33(5): 580-592.
- [53] MOMMA K, IZUMI F. VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data [J]. *J. Appl. Crystallogr.*, 2011, 44(6): 1272-1276.



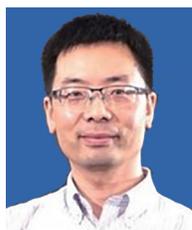
陈伟林(1998-),男,广东揭阳人,硕士研究生,2021年于浙江大学获得学士学位,主要从事银团簇掺杂荧光玻璃的第一性原理计算和分子动力学模拟的研究。

E-mail: 22126092@zju.edu.cn



樊先平(1963-),男,浙江金华人,博士,教授,博士生导师,2003年于法国雷恩第一大学获得博士学位,主要从事发光功能材料的教学与科研工作。

E-mail: fanxp@zju.edu.cn



乔旭升(1980-),男,河南洛阳人,博士,副教授,博士生导师,2007年于浙江大学获得博士学位,主要从事光子功能玻璃与玻璃陶瓷、微纳结构生物荧光标记材料、材料结构模拟与性能计算方面的教学与科研工作。

E-mail: qiaoxus@zju.edu.cn