

01 Электронные спектры поглощения нейтральных и заряженных молекулярных кластеров серебра

© М.В. Столярчук, А.И. Сидоров

Университет ИТМО,
197101 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: maxim.stolyarchuk@corp.ifmo.ru

Поступила в редакцию 13.02.2018 г.
В окончательной редакции 16.05.2018 г.

В рамках теории функционала плотности (DFT) промоделированы структурные, энергетические и оптические свойства заряженных и нейтральных молекулярных кластеров (МК) серебра Ag_n ($n = 2-5$). Показано, что электронный спектр поглощения нейтральных МК смещен в сторону меньших энергий по сравнению с заряженными. Силы осцилляторов нейтральных МК в основном больше сил осцилляторов заряженных МК. Проведено сопоставление результатов моделирования с полученными ранее экспериментальными результатами для стекол с МК серебра.

DOI: 10.21883/OS.2018.09.46540.42-18

Введение

Субнаноразмерные молекулярные кластеры (МК) по своим свойствам занимают промежуточное положение между отдельными атомами, наночастицами и объемным состоянием вещества. Так, наличие квантоворазмерных эффектов у МК металлов, состоящих из нескольких атомов, определяет их свойства, подобные молекулярным: дискретный спектр энергетических уровней, отсутствие плазмонного резонанса и др. [1]. Оптические свойства МК металлов являются предметом экспериментальных и теоретических исследований из-за возможности их практических применений в качестве материалов для солнечной энергетики, устройств фотоники и сенсорики [2–4]. Молекулярные кластеры, состоящие из атомов элементов 11 группы (Cu, Ag, Au), диспергированные в различных средах, включая неорганические матрицы, обладают поглощением в видимой и УФ областях оптического спектра, а также флуоресцируют [5]. В отличие от макроскопического состояния вещества, где добавление или удаление нескольких электронов практически не вызывает изменений, в МК такое добавление или удаление оказывает существенное влияние на электронную структуру, что сказывается и на оптических свойствах.

На сегодняшний день существует значительное количество экспериментальных и теоретических работ, посвященных исследованию различных свойств изолированных МК серебра. Экспериментальные исследования МК серебра проводились в том числе с помощью фотоэлектронной спектроскопии [6] и оптической спектроскопии в цеолитах и твердых инертных газах [7–9]. Ряд теоретических работ был направлен на изучение равновесной (стабильной) геометрии основного состояния, энергетических и электронных свойств МК металлов [10–12]. В работе [13] методом нестационарного приближения локальной плотности (TDLDA) были изучены оптические свойства нейтральных МК. Позднее разными

группами были представлены исследования нейтральных МК серебра с применением нестационарной теории функционала плотности с иными функционалами [8,14]. В то время как свойства нейтральных МК обширно изучены различными теоретическими методами, наблюдается дефицит работ по изучению строения и оптических свойств заряженных МК металлов, в частности, по сравнению их энергетических свойств со свойствами нейтральных МК. Так, в работе [15] с помощью метода, основанного на формализме уравнений движений (ЕОМ–СС), рассматриваются возбужденные состояния нейтральных Ag_{2-4} и положительно заряженных Ag_{2-4}^+ .

Ранее нами было экспериментально показано [16], что в фототерморефрактивных стеклах, содержащих серебро и фотосенсибилизатор — ионы Ce^{3+} , серебро исходно находится в виде ионов и положительно заряженных МК. Такие стекла обладают чрезвычайно слабой люминесценцией в видимой области спектра при возбуждении УФ излучением. При воздействии на такие стекла интенсивного УФ излучения, попадающего в полосу поглощения ионов церия ($\lambda = 305-310$ nm), происходит фотоионизация Ce^{3+} с образованием в стекле свободных электронов. Электроны захватываются ионами Ag^+ и заряженными МК Ag_n^{q+} , что переводит часть заряженных МК в нейтральное состояние. При этом происходит существенное изменение спектров люминесценции и возбуждения люминесценции (рис. 1) и значительное увеличение интенсивности люминесценции стекол с МК серебра в видимой области спектра (см. вставку в рис. 1, а). Из рис. 1, б видно, что спектры возбуждения люминесценции структурированы, что указывает на наличие в стекле нескольких люминесцентных центров. Как было показано в работе [16], вклад в люминесценцию в данном случае вносят в основном атомы Ag^0 и нейтральные МК Ag_n ($n = 2-4$). Термообработка таких стекол при температуре, меньшей температуры стеклования, приводит к увеличению размера МК

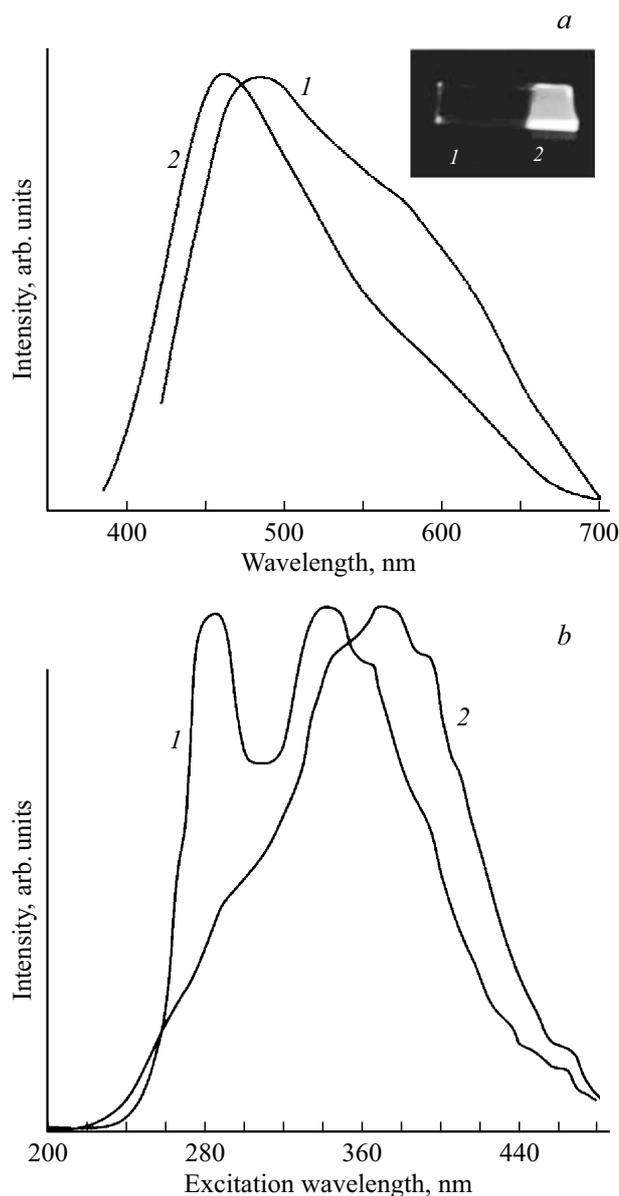


Рис. 1. Нормированные спектры люминесценции (*a*) и возбуждения люминесценции (*b*) заряженных (*1*) и нейтральных (*2*) МК серебра в фототерморелаксационном стекле. *a* — длина волны возбуждения люминесценции 350 нм. *b* — длина волны люминесценции 570 нм. На вставке — фотография люминесценции фототерморелаксационного стекла с областями, содержащими заряженные (*1*) и нейтральные (*2*) МК серебра. Длина волны возбуждения 365 нм.

(увеличению n) и их концентрации за счет термической диффузии атомов серебра, что также влияет на спектры люминесценции и их интенсивность [17]. Таким образом, появляется возможность управлять спектрально-люминесцентными свойствами фототерморелаксационных стекол. В связи с этим возникает ряд вопросов, имеющих как научное, так и прикладное значение. В частности, как влияют зарядовое состояние и размеры МК серебра на их спектрально-люминесцентные свойства? Кроме

того, представляет интерес выяснение того, какой вклад вносят в люминесценцию в видимой области спектра МК серебра с различным количеством атомов.

Методика моделирования

Геометрия и оптические свойства МК серебра исследовались в рамках теории функционала плотности (DFT) с применением программного пакета Amsterdam Density Functional (ADF2014.11) [18]. Уравнения Кона–Шэма решались с использованием градиентно-обобщенного обменно-корреляционного функционала PBE [19] вместе с трехэкспоненциальным базисным набором орбиталей слэтеровского типа с включением двух поляризационных функций (TZ2P). Молекулярные кластеры исследовались в вакуумном приближении. В то же время необходимо принимать во внимание, что в силикатных стеклах МК серебра располагаются вблизи структурных дефектов сетки стекла, что может оказывать влияние на их свойства, в частности приводить к уширению спектра, изменению амплитуды спектральных полос и их сдвигу по спектру. Все исследуемые структуры подвергались геометрической оптимизации с последующим колебательным анализом, целью которого было установление наличия мнимых частот. Отсутствие мнимых частот свидетельствует, что найденная стационарная точка отвечает минимуму потенциальной энергии. Системы с открытой электронной оболочкой рассматривались в рамках неограниченного по спине формализма. Расчет возбужденных состояний производился с использованием теории функционала плотности, зависящей от времени (TDDFT) [20] на уровне CAM-B3LYP/QZ4P. Как было показано в [21], ранжированный (range-separated) функционал CAM-B3LYP [22] аккуратнее описывает асимптотическое поведение обменно-корреляционного потенциала, что позволяет корректнее рассчитать вертикальный спектр электронных возбуждений МК переходных металлов.

Результаты и обсуждение

Равновесные геометрии МК и их энергетические свойства

Наиболее стабильные геометрические структуры после оптимизации приведены на рис. 2 вместе с длинами межатомных связей. Расчет проводился методом PBE/TZ2P. Полученные равновесные структуры находятся в хорошем согласии с результатами большинства предыдущих исследований [11,12]. Длина связи Ag_2 составила 2.572 Å, что близко к экспериментальному значению 2.533 Å [23]. Для Ag_3 наблюдается эффект Яна–Теллера [24], вследствие чего МК является не равносторонним треугольником (D_{3h}), а представляет собой равнобедренный треугольник (C_{2v}). Для рассматриваемых нейтральных МК Ag_n характерна плоская

Таблица 1. Точечная группа симметрии Γ , основное состояние, среднее межатомное расстояние r_e (Å), энергия связи в пересчете на атом E_b/n (eV/atom), энергетический промежуток НОМО–LUMO E_g (eV) для МК $Ag_n^{0,+}$, рассчитанные методом PBE/TZ2P

МК	Ag_n					Ag_n^+				
	Γ	Состояние	r_e	E_b/n	E_g	Γ	Состояние	r_e	E_b/n	E_g
Ag_2	$D_{\infty h}$	$1\Sigma_g^+$	2.57	0.88	2.05	$D_{\infty h}$	$2\Sigma_g^+$	2.73	0.89	0.56
Ag_3	C_{2v}	$2B_2$	2.76	0.87	0.28	D_{3h}	$1A_1$	2.69	1.55	3.01
Ag_4	D_{2h}	$1A_g$	2.74	1.15	0.84	D_{2h}	$2B_{1u}$	2.76	1.48	0.34
Ag_5	C_{2v}	$2A_1$	2.72	1.25	0.36	D_{2d}	$1A_1$	2.78	1.53	1.96

структура. Для катионных МК Ag_n^+ переход между двумерной и трехмерной структурой наблюдается при $n = 5$. В этом случае плоская трапецевидная структура Ag_5^+ с симметрией C_{2v} преобразуется в ромбовидную (D_{2d}). Из приведенных на рис. 2 данных видно, что с увеличением количества атомов длины связи Ag–Ag нейтральных МК увеличиваются и приближаются к экспериментальному значению межатомного расстояния для массивного металлического серебра (2.89 Å) [25]. Нейтральные МК, за исключением Ag_3 , образуют более компактную структуру по сравнению с заряженными (см. также табл. 1). Для оценки термодинамической стабильности нейтральных и заряженных МК была использована энергия связи на атом E_b/n для МК Ag_n^q , которая определяется как

$$E_b/n = [(n - 1)E(Ag) + E(Ag^q) - E(Ag_n^q)]/n,$$

где $E(Ag_n^q)$ — полная энергия МК, $E(Ag)$ и $E(Ag^q)$ — энергии отдельного атома и иона, $q = 0, +1$ — заряд.

Рассчитанные значения E_b/n представлены в табл. 1. Энергии связи в пересчете на один атом для МК с четным числом атомов больше, чем соответствующие величины для случая нечетного числа атомов. Помимо этого, энергия связи E_b/n постепенно возрастает с увеличением количества атомов в МК и приближается к когезивной энергии объемного серебра, которая равна 2.95 eV [25]. Однако Ag_4^+ менее стабилен, чем Ag_3^+ , что свидетельствует о большей стабильности катионных МК с закрытой электронной оболочкой (с нечетным количеством атомов). Полученные данные показывают, что рассматриваемые катионные МК более стабильны по сравнению с нейтральными.

Количество валентных электронов в МК влияет на энергетическую стабильность за счет изменения электронной плотности. Энергетический промежуток E_g отражает энергию, необходимую для переноса электрона с высшей занятой молекулярной орбитали (НОМО) на низшую вакантную молекулярную орбиталь (LUMO) и характеризует кинетическую стабильность системы. Как отмечалось ранее, системы с открытой оболочкой рассчитывались спин-поляризованным методом. Для систем с открытой электронной оболочкой E_g относится к энергетическому зазору между α -НОМО и β -LUMO.

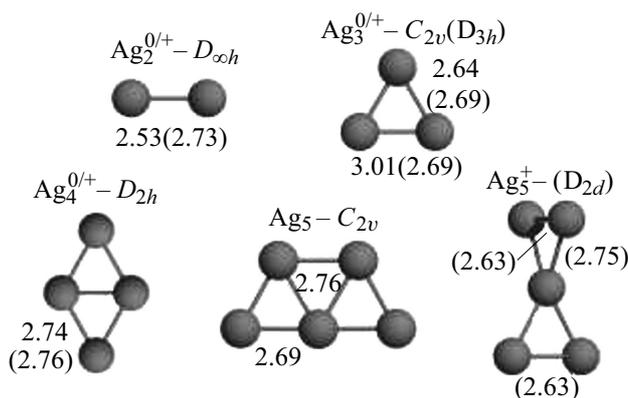


Рис. 2. Наиболее стабильные конфигурации $Ag_n^{0,+}$ ($n = 2-5$), рассчитанные методом PBE/TZ2P. Длины связей приведены в ангстремах. В скобках указаны длины связей для заряженных МК.

Из табл. 1 видно, что значения энергетического зазора E_g осциллируют с изменением размера МК. Максимумы наблюдаются для систем со спаренными электронами. При этом граничные орбитали нейтральных МК лежат выше по сравнению с соответствующими орбиталями катионных МК.

Электронные спектры поглощения МК

Оптический спектр поглощения может быть охарактеризован энергией электронных переходов и их силой осциллятора. При расчетах дискретный спектр уширялся с учетом распределения Лоренца с параметром полуширины $\gamma = 60$ meV. Электронные переходы были проанализированы в рамках занятых и виртуальных молекулярных орбиталей, которые участвуют в переходе между основным и возбужденным состояниями (табл. 2). На рис. 3 приведены спектры поглощения нейтральных и катионных МК в УФ и видимой областях спектра. Рассчитанные энергии перехода и силы осциллятора хорошо согласуются с известными экспериментальными данными для МК серебра в матрицах инертных газов [8] и результатами теоретических расчетов для нейтральных МК [22,24].

Спектр Ag_2 характеризуется двумя основными пиками поглощения, за которые отвечают переходы с

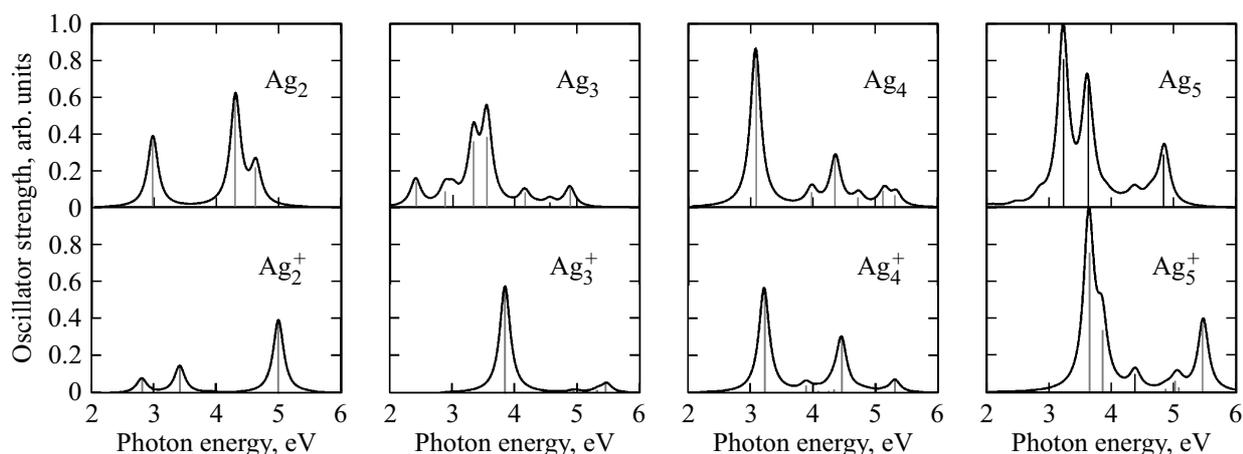


Рис. 3. Электронные спектры поглощения нейтральных и заряженных МК Ag_n , рассчитанные методом CAM-B3LYP/QZ4P.

энергией 3.09, 5.21 eV и силами осцилляторов 0.39 и 0.6 соответственно (рис. 3). По своей природе данные полосы поглощения описываются преимущественно вкладами электронных конфигураций НОМО ($10\sigma_g^+$) \rightarrow ЛУМО ($10\sigma_u^+$) (96%) и НОМО \rightarrow ЛУМО-1 ($6\pi_u$) (87%) соответственно (табл. 2). Для других рассматриваемых МК в наиболее интенсивных переходах также принимают участие пограничные молекулярные орбитали. На рис. 4 показано положение энергий и силы осцилляторов переходов с максимальной интенсивностью в зависимости от количества атомов в МК. Наиболее интенсивный переход для Ag_2^+ смещен в коротковолновую область по сравнению с переходами для Ag_2 . Сила осциллятора наиболее интенсивного перехода для нейтральных МК, за исключением Ag_3 , больше, чем для заряженных. С увеличением размера МК положение наиболее интенсивного перехода смещается на 0.15–0.7 eV в область меньших энергий. Для МК с нечетным количеством атомов сила осциллятора перехода с максимальной интенсивностью незначительно изменяется после удаления электрона. Данные результаты могут дать объяснение экспериментально полученным фактам, а именно увеличению интенсивности люминесценции в видимой области спектра и длинноволновому смещению спектров возбуждения при трансформации заряженных МК серебра в нейтральные. В настоящей работе подразумевалось, что интенсивность люминесценции пропорциональна силе осциллятора поглощения.

Представляет практический интерес на основании полученных результатов провести анализ, каков вклад в люминесценцию вносят различные МК для фиксированных длин волн возбуждения. Одним из перспективных применений люминесцентных стекол с МК серебра является спектральная даун-конверсия коротковолнового излучения в видимую область спектра в светодиодах белого свечения. Источниками УФ излучения в данном случае предполагается использовать излучающие полупроводниковые диоды с длинами волн излучения 365 nm

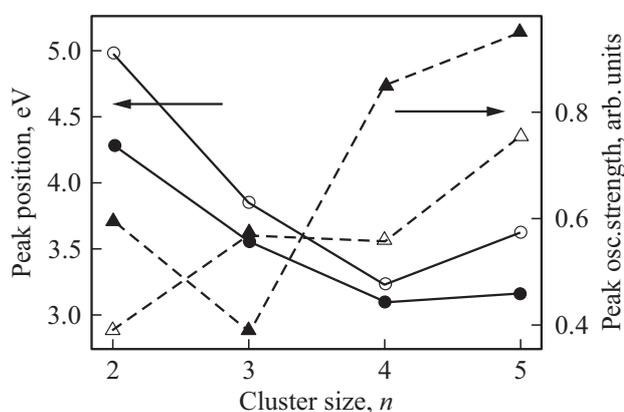


Рис. 4. Положение энергий и сил осцилляторов переходов с максимальной интенсивностью. Темные маркеры соответствуют нейтральным МК, светлые — заряженным.

($E = 3.39$ eV) и 405 nm ($E = 3.06$ eV). Такие диоды в настоящее время имеют мощность до нескольких ватт, они доступны и относительно дешевы. Вклад люминесценции ионов и атомов серебра, также присутствующих в стеклах, в данном случае не рассматривается, так как они имеют полосы возбуждения люминесценции в спектральном интервале 250–330 nm. Из рис. 3, 4 и табл. 2 следует, что для $\lambda = 365$ nm основной вклад в люминесценцию вносят МК Ag_3 ($f = 0.363$ и 0.386), Ag_4 ($f = 0.847$) и Ag_5^+ ($f = 0.697$). Незначительный вклад могут вносить заряженные МК Ag_2^+ ($f = 0.145$). Для длины волны 405 nm основной вклад в люминесценцию будут вносить МК Ag_2 ($f = 0.385$), Ag_4 ($f = 0.847$), Ag_4^+ ($f = 0.558$) и Ag_5 ($f = 0.947$). Отсюда следует, что для эффективной даун-конверсии излучения в светодиодах белого свечения при синтезе люминесцентных стекол с МК серебра и дальнейшей их обработке необходимо создавать условия, при которых в стекле будет формироваться максимальное количество МК серебра, отмеченных выше.

Таблица 2. Энергии E , длины волн λ и силы осцилляторов f наиболее интенсивных переходов, рассчитанные методом SAM-B3LYP/QZ4P, с указанием конфигураций в рамках молекулярных орбиталей

Кластер	Состояние	E , eV	λ , nm	f	Конфигурация перехода, %
Ag ₂	1 ¹ Σ _u ⁺	3.09	401	0.385	10σ _g ⁺ → 10σ _u ⁺ , 96%
	1¹Π_u	4.29	289	0.599	10σ _g ⁺ → 6π _u , 87%
	2 ¹ Π _u	4.62	268	0.108	5π _g → 10σ _u ⁺ , 86%
Ag ₂ ⁺	1 ² Σ _u ⁺	2.82	440	0.077	10ασ _g ⁺ → 10ασ _u ⁺ , 56%
	2 ² Π _u	3.42	362	0.145	9βσ _u ⁺ → 10βσ _g ⁺ , 42%
	2²Σ_u	4.99	248	0.390	9βσ _u ⁺ → 10βσ _g ⁺ , 54%
Ag ₃	2B ₂	2.41	514	0.144	10ασ _g ⁺ → 10ασ _u ⁺ , 42%
	4B₂	3.34	371	0.363	10ασ _g ⁺ → 6απ _u , 95%
					22ab ₂ → 30αa ₁ , 72%
Ag ₃ ⁺	1E'	3.85	322	0.568	22ab ₂ → 31αa ₁ , 47%
	2A''	5.53	224	0.353	28αa ₁ → 22ab ₂ , 40%
					12a' ₁ → 17e' ₁ , 94%
Ag ₄	1B_{1u}	3.10	400	0.847	12a' ₁ → 6a'' ₂ , 88%
	2B _{2u}	4.37	284	0.269	17b _{1u} → 24a _g , 95%
	4B _{3u}	5.68	218	0.199	23a _g → 17b _{2u} , 51%
Ag ₄ ⁺	2B_{1u}	3.22	385	0.558	23a _g → 11b _{3u} , 87%
	4B _{2u}	5.31	279	0.284	17ab _{1u} → 24αa _g , 62%
					10βb _{3g} → 17βb _{1u} , 25%
Ag ₅	4B₂	3.17	391	0.947	23αa _g → 17ab _{2u} , 22%
	5A ₁	3.55	349	0.589	23βa _g → 17βb _{2u} , 22%
					38ab ₂ → 46αa ₁ , 42%
Ag ₅ ⁺	1B₂	3.34	371	0.697	44βa ₁ → 45βa ₁ , 23%
	14E	4.58	271	0.484	38ab ₂ → 39ab ₂ , 22%
					38βb ₂ → 39ab ₂ , 20%
					38βb ₂ → 17βa ₂ , 49%
					22b ₂ → 24a ₁ , 93%
					7b ₁ → 29e, 38%
					22b ₂ → 30e, 37%

Примечание. Переходы с наибольшей интенсивностью выделены жирным шрифтом.

Выводы

В рамках теории функционала плотности проведено сравнение структурных, энергетических и оптических свойств заряженных и нейтральных молекулярных кластеров серебра Ag_n^q ($n = 2-5$, $q = 0, +1$). Электронные переходы нейтральных МК смещены в сторону меньших энергий по сравнению с катионными. Силы осцилляторов нейтральных МК превышают силы осцилляторов заряженных МК. Сопоставление результатов моделирования с полученными ранее экспериментальными результатами для стекол с МК серебра позволило объяснить эффекты, наблюдаемые в эксперименте, и выработать рекомендации для создания люминесцентных стекол с МК серебра для практических применений.

Работа выполнена при государственной финансовой поддержке Российского научного фонда (Соглашение № 14-23-00136).

Список литературы

- [1] Lu Y., Chen W. // Chem. Soc. Rev. 2012. V. 41. P. 3594. doi 10.1039/c2cs15325d
- [2] Zhang L., Wang E. // Nano Today. 2014. V. 9. P. 132. doi 10.1016/j.nantod.2014.02.010
- [3] Diez I., Ras R.H.A. // Nanoscale. 2011. V. 3. P. 1963. doi 10.1039/c1nr00006c
- [4] Chen L.-Y., Wang C.-W., Yuan Z., Chang H.-T. // Anal. Chem. 2015. V. 87. P. 216. doi 10.1021/ac503636j
- [5] Kuznetsov A.S., Tikhomirov V.K., Shestakov M.V., Moshchalkov V.V. // Nanoscale. 2013. V. 5. P. 10065. doi 10.1039/c3nr02798h
- [6] Ho J., Ervin K.M., Lineberger W.C. // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. P. 6987. doi 10.1063/1.459475
- [7] Kellerman R. // J. Chem. Phys. 1979. V. 70. P. 1562. doi 10.1063/1.437550
- [8] Lecoultrre S., Rydlo A., Buttet J., Felix C., Gilb S., Harbich W. // J. Chem. Phys. 2011. V. 134. P. 184504. doi 10.1063/1.3589357

- [9] *Ozin D.A., Hubert H.* // Inorg. Chem. 1978. V. 17. P. 155. doi 10.1021/ic50188a031
- [10] *Wang Y., Gong X.G.* // Eur. Phys. J. D. 2005. V. 34. P. 19. doi 10.1140/epjd/e2005-00103-0
- [11] *Gamboa G.U., Reber A.C., Khanna S.N.* // New J. Chem. 2013. V. 37. P. 3928. doi 10.1039/c3nj01075a
- [12] *Fournier R.* // J. Chem. Phys. 2001. V. 115. P. 2165. doi 10.1063/1.1383288
- [13] *Yabana K., Bertsch G.F.* // Phys. Rev. A. 1999. V. 60. P. 3809. doi 10.1103/physreva.60.3809
- [14] *Zhao G.F., Lei Y., Zeng Z.* // Chem. Phys. 2006. V. 327. P. 261. doi 10.1016/j.chemphys.2006.04.014
- [15] *Bonačić-Koutecký V., Pittner J., Boiron M., Fantucci P.* // J. Chem. Phys. 1999. V. 110. P. 3876. doi 10.1007/978-3-642-88188-6_36
- [16] *Игнатъев А.И., Никоноров Н.В., Сидоров А.И., Шахвердов Т.А.* // Опт. и спектр. 2013. Т. 114. С. 838; *Ignatév A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A.* // Opt. Spectrosc. 2013. V. 114. P. 769. doi 10.1134/s0030400x13030132
- [17] *Dubrovín V.D., Ignatiev A.I., Nikonorov N.V., Sidorov A.I., Shakhverdov T.A., Agafonova D.S.* // Opt. Mater. 2014. V. 36. P. 753. doi 10.1016/j.optmat.2013.11.018
- [18] ADF2014, Vrije Universiteit, Amsterdam, Netherlands. 2014. <http://www.scm.com>.
- [19] *Perdew P., Burke K., Ernzerhof M.* // Phys. Rev. Lett. 1996. V. 77. P. 3865. doi 10.1103/physrevlett.77.3865
- [20] *Gross E.K.U., Dobson J.F., Petersilka M.* in Topics in Current Chemistry. Springer, 1996. V. 181. P. 81. doi 10.1007/bfb0016643
- [21] *Rabilloud F.* // J. Phys. Chem. A. 2013. V. 117. P. 4267. doi 10.1021/jp3124154
- [22] *Yanai T., Tew D.P., Handy N.C.* // Chem. Phys. Lett. 2004. V. 393. P. 51. doi 10.1016/j.cplett.2004.06.011
- [23] *Simard B., Hackett P.A., James A.M., Langridge-Smith P.R.R.* // Chem. Phys. Lett. 1991. V. 186. P. 415. doi 10.1016/0009-2614(91)90201-j
- [24] *Boo D.W., Ozaki Y., Andersen L.H., Lineberger W.C.* // J. Phys. Chem. A. 1997. V. 101. P. 6688. doi 10.1021/jp9711353
- [25] *Kittel C.* Introduction to Solid State Physics. Wiley, 2004. 704 p.