

Cu 纳米团簇发光性能的调控研究

李丹丹, 姜泳, 姚涛, 孙治湖, 韦世强

(中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029)

摘要:报道了通过硫醇配体实现 Cu 纳米团簇发光特性的调控. 光致发光谱(PL)显示, 在初始合成的 2-巯基-5-正丙烷基嘧啶(MPP)包覆的 Cu 纳米团簇溶液中逐渐增加十二硫醇($C_{12}SH$)的浓度, Cu 纳米团簇主发光峰的波长从 623 nm 逐渐蓝移到 584 nm. 质谱结果显示, 在配体交换过程前后, Cu 纳米团簇中 Cu 原子数目保持不变, 但随加入的 $C_{12}SH$ 的浓度增加, $C_{12}SH$ 逐渐取代原有的 MPP 配体. 通过 X 射线吸收精细结构(XAFS)技术进一步研究了溶液中发生配体交换过程的 Cu 纳米团簇的原子结构变化. 结果表明, 随着 $C_{12}SH$ 浓度的增加, 金属特征的 Cu—Cu 配位消失, Cu—S 键长从 0.228 nm 缩短到 0.224 nm, 同时 Cu—S 之间的电荷转移增多, $C_{12}SH$ 的刻蚀使得 Cu 纳米团簇的原子构型由初始的四面体排布展开为“—S—Cu—S—”一维链状结构, 导致团簇整体发生金属性到共价性的转变, 从而引起光致发光和吸收波长的显著蓝移.

关键词: Cu 纳米团簇; 光致发光; 配体交换; X 射线吸收精细结构(XAFS)

中图分类号: O614.81 **文献标识码:** A doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2015.05.003

引用格式: Li Dandan, Jiang Yong, Yao Tao, et al. Tuning the fluorescence property of copper nanoclusters[J].

Journal of University of Science and Technology of China, 2015, 45(5):359-365.

李丹丹, 姜泳, 姚涛, 等. Cu 纳米团簇发光性能的调控研究[J]. 中国科学技术大学学报, 2015, 45(5): 359-365.

Tuning the fluorescence property of copper nanoclusters

LI Dandan, JIANG Yong, YAO Tao, SUN Zhihu, WEI Shiqiang

(National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China)

Abstract: A study on tuning the fluorescence property of Cu nanoclusters by thiol ligands was presented. The photoluminescence (PL) measurements show that the luminescent wave-length of Cu nanoclusters capped by 2-mercapto-5-n-propylpyrimidine (MPP) is gradually blue-shifted from 623 nm to 584 nm, with increasing concentrations of dodecanethiol ($C_{12}SH$) added into the solution. The added thiol ligands, as suggested by mass spectra, do not change the number of Cu atoms in the clusters, but replace some of the original MPP ligands. X-ray absorption fine structure (XAFS) spectra reveal that with the increment of $C_{12}SH$ ligands, the Cu—Cu bonds disappear, the Cu—S bond length is contracted from the original 0.228 nm to 0.224 nm, and the charge transfer from Cu to S is enhanced. Moreover, the etching effect of $C_{12}SH$ ligands leads to the change of atomic configuration of the Cu cores from the tetrahedron-alike structure to the chain-like structure of —S—Cu—S—. As a result, the electronic features of the Cu clusters show a

收稿日期:2015-04-16;修回日期:2015-05-12

基金项目:国家自然科学基金(11135008, 11175184)资助.

作者简介:李丹丹,女,1990年生,硕士.研究方向:纳米团簇材料. E-mail: ldd721@mail.ustc.edu.cn

通讯作者:孙治湖,博士/副研究员. E-mail: zhsun@ustc.edu.cn

metallic-to-covalent transition, resulting in the blue-shift of the luminescence and optical absorption wavelengths.

Key words: Cu nanocluster; photoluminescence; ligand exchange; X-ray absorption fine structure (XAFS)

0 引言

金属纳米团簇是近几年得到蓬勃发展的一类特殊纳米材料体系,具有独特的原子空间构型和奇异的物理化学性质,呈现出分离的电子能级和类分子的特性,如最高占据-最低未占据电子能级的跃迁、光致荧光效应、光谱可调谐性和高催化活性等,在光学、催化、生物、能源等领域具有广阔的应用前景^[1-2].金属纳米团簇超小的尺寸(小于 2 nm)加上较好的荧光性能使得它们非常适用于生物标记^[3],因此越来越多的研究集中在探索金属纳米团簇的发光性能上^[4-6].同时它们复杂的应用环境也对发光波长的可调性提出了更高的要求,使如何实现金属纳米团簇的光学可调性成为一个重要的研究方向.通过改变金属团簇的合成条件制备发光波长可调的纳米团簇成为了实现这一目标的常用途径^[7-8].例如,Yuan 等^[7]通过改变还原剂的加入量来控制还原速率,得到尺寸不同的 Ag 纳米团簇以发射出不同颜色的荧光;Shen 等^[8]采用星状的 PG-b-PAA 作为模板合成最大发光波长随激发波长可调的 Ag 纳米团簇;Li 等^[9]利用带有硫醚尾基的多聚物配体在光还原反应条件下制备出了具有不同发光波长的 Au 纳米团簇.目前对 Au, Ag, Pt 等贵金属纳米团簇的研究已经相对比较成熟^[10-12],而由于 Cu 金属固有的化学活泼性,对它的制备要困难得多,致使对 Cu 纳米团簇的研究还不够深入.

近年来对 Cu 纳米团簇合成和性质的研究取得了一些进展^[13-15].如 Wei 等^[13]利用 2-巯基-5-正丙烷基嘧啶(MPP)作为表面活性剂,通过湿化学还原法合成 Cu₈ 为主的纳米团簇,它们发出 425 和 593

nm 两种波长的荧光,并在氧的电化学还原中表现出了较高的催化活性.Jia 等^[14]用过量的谷胱甘肽刻蚀 Cu 纳米晶合成 1.3 nm 左右的水溶性 Cu 团簇,该 Cu 纳米团簇在乙醇中会沉淀并表现出了聚集诱导的光致发光(PL)增强效应.上述合成的 Cu 纳米团簇都具有较好的发光性能,荧光量子产额都比较高(~20%),但仍然缺乏有效的手段来调节 Cu 纳米团簇的 PL 波长.许多研究表明,金属纳米团簇表面覆盖的配体壳层会影响它们的几何和电子结构^[16-17],从而影响光学性质(图 1).因此通过配体交换反应可望获得组成或性质不同的纳米团簇,为实现 Cu 纳米团簇发光性能的调控提供一个可能的途径.

本文拟通过液相化学反应法合成 2-巯基-5-正丙烷基嘧啶(MPP)包覆的 Cu 纳米团簇,再加入不同量的十二硫醇(C₁₂SH)与它们进行配体交换,调控 Cu 纳米团簇的 PL 发光波长.然后利用 UV-vis 吸收谱、质谱和 X 射线吸收精细结构(XAFS)等探测技术,对配体交换前后 Cu 纳米团簇组成和结构的变化进行研究,分析发光性能改变的原因.

1 实验

1.1 Cu 纳米团簇的制备

Cu 纳米团簇的合成由文献^[13]的方法修正得到.0.075 g Cu(NO₃)₂ 和 0.408 g 四辛基溴化铵(TOAB)溶于 75 mL 乙醇,在 80 °C 恒温下搅拌 30 min.待溶液冷却后在冷柜里 6 °C 加入 0.229 8 g MPP,在氩气流下剧烈搅拌反应 6 h 后加入 0.141 g 硼氢化钠(溶于 15 mL 乙醇中),然后继续反应 7 h.离心分离出沉淀并用乙醇洗涤几次,得到纯 MPP

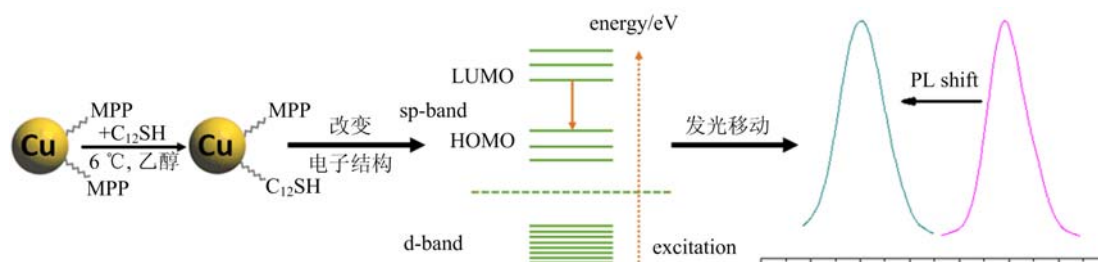


图 1 调控 Cu 纳米团簇发光波长的方法及原理示意图

Fig. 1 Illustration of tuning emission wave-length of Cu nanoclusters

包覆的原始 Cu 纳米团簇. 把制得的样品分成三份, 把其中两份分别分散到 25 mL 乙醇中, 各加入不同量的 $C_{12}SH$ 配体 (MPP/ $C_{12}SH$ 比例分别为 4:1 和 4:2), 在冷柜里 6 °C 和氩气流下搅拌反应 12 h, 离心分离出沉淀并用乙醇洗涤几次 (具体参数见表 1), 再将沉淀分别分散到乙醇中以供进一步使用. 为了表示统一, 将未加入 $C_{12}SH$ 配体的样品标记为 MPP/ $C_{12}SH$ =4:0.

表 1 Cu 纳米团簇合成参数及相应的吸收峰位置、最大发光峰位置

Tab.1 Synthesis parameters, absorption and fluorescence peaks of copper clusters

样品	MPP /mg	$C_{12}SH$ / μL	UV-vis 吸收峰 /nm	光致发光峰 /nm
4:0	76.60	0	335, 370, 448	623
4:1	76.60	30	305, 363	607
4:2	76.60	60	295, 355	584

1.2 表征

Cu 纳米团簇的基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF) 是在 Bruker Autoflex III 质谱仪上测得的, 使用反-2-[3-(4-叔丁基苯基)-2-甲基-2-亚丙烯基]丙二腈 (DCTB) 为基质, 它能有效抑制碎片的产生. 基质与样品物质的量比例为 1:1 000, 质量测量范围为 500~1 500 u (避免基质在 465 u 的峰). UV-vis 吸收谱测试采用日本岛津 SOLID3700 仪器进行, 测试波长范围为 240~800 nm, 利用乙醇溶液进行基底扣除. PL 谱测量在 Jobin Yvon 公司的 JY Fluorolog-3-Tou C 荧光光谱测试仪上进行, 激发波长为 365 nm, 波长测量范围 450~800 nm. Cu 的 K 边 XAFS 在北京同步辐射装

置 (BSRF) 1W1B 实验站上测量, 储存环的能量为 2.5 GeV, 最大电流为 250 mA. XAFS 实验数据的分析和拟合分别使用的是 IFEFFIT 软件包中的 Athena 和 Artemis 模块^[18].

2 结果与讨论

图 2(a) 所示为 $C_{12}SH$ 配体加入前后的 Cu 团簇样品在 365 nm 激发光下的归一化 PL 谱, 发光波长的归纳见表 1. 3 个样品在 600 nm 附近都有一个很强的发光峰, 这和 Gui 等^[15] 制备的 Cu_6 纳米团簇在光激发下发出 600 nm 的荧光一致. 对于未加入 $C_{12}SH$ 的 Cu 团簇样品, 最大发光波长为 623 nm (表 1), 而加入 $C_{12}SH$ 进行配体交换后, 随着 $C_{12}SH$ 加入量的增加, PL 发光峰发生蓝移, 在 MPP/ $C_{12}SH$ 为 4:1 和 4:2 时, 最大发光波长分别蓝移至 607 和 584 nm.

图 2(b) 为 3 个样品的 UV-vis 吸收谱, 它们在 295~450 nm 之间均有多个吸收峰 (表 1), 这是由 Cu 纳米团簇离散能级的带间跃迁引起的^[13], 来源于其电子能级结构的类分子性质^[19-21]. UV-vis 吸收谱中并没有出现 Cu 纳米粒子在 550 nm 附近的表面等离子体共振特征峰^[22-23], 说明样品中并没有形成较大的 Cu 纳米颗粒. 事实上, 我们曾用 TEM 电镜对样品进行了测量, 但即使在高分辨下也观察不到明显的 Cu 纳米颗粒. 随着加入的 $C_{12}SH$ 配体比例的增多, UV-vis 吸收峰 (335 和 370 nm) 和 PL 发光波长均有轻微的蓝移.

质谱是研究纳米团簇最理想的手段之一, 能给出团簇的尺寸和组成信息. 图 3 给出了加入 $C_{12}SH$ 配体前后, Cu 团簇样品的 MALDI-TOF 质谱在

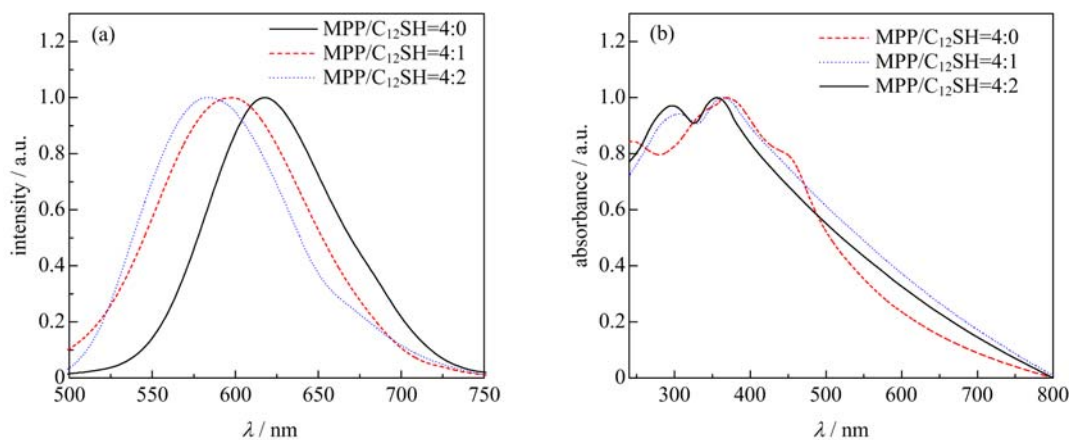


图 2 $C_{12}SH$ 配体交换前后 3 个样品的 PL 谱 (a) 和 UV-vis 吸收谱 (b)

Fig. 2 Photoluminescence (a) and UV-visible absorption (b) spectra of Cu clusters before and after addition of $C_{12}SH$ ligands

540~1 300 u 范围内的结果,1 300 u 以上没有明显的质量峰. 初始样品中丰度最大的质量峰在 $m/z \approx 932$ u 处,对应的 Cu 纳米团簇组成为 Cu_5M_4 (M 代表 MPP). 其他的各峰分别表示 Cu_4M_2 ($m/z = 563$ u), Cu_5M_3 ($m/z = 780$ u) 和 Cu_6M_5 ($m/z = 1 149$ u), 这些成分含量较少或者是激光解离出来的碎片^[5,24]. 当加入 C_{12}SH 后, $\text{MPP}/\text{C}_{12}\text{SH} = 4 : 1$ 的样品最强的质量峰在 $m/z \approx 1 005$ u 处, 对应组成为 $\text{Cu}_5\text{M}_3\text{LNa}$ (L 代表 C_{12}SH), 较弱的峰 Cu_6MLNa ($m/z = 758.5$ u) 为碎片, 其他的峰对应 Cu_5M_4 , Cu_4M_2 和 Cu_6M_5 , 应该由于加入的 L 量较少, 配体交换不完全所残留下来的. 随着加入 C_{12}SH 量的增加, $\text{MPP}/\text{C}_{12}\text{SH} = 4 : 2$ 时, 最高的质量峰在 $m/z \approx 1 031$ u 处, 对应成分为 $\text{Cu}_5\text{M}_2\text{L}_2\text{H}$, 其他的峰分别为 Cu_4L_2 ($m/z = 658$ u), Cu_6MLNa ($m/z = 759.5$ u), $\text{Cu}_5\text{M}_3\text{L}$ ($m/z = 983$ u) 和 $\text{Cu}_6\text{M}_3\text{L}_2$ ($m/z = 1 252$ u), 含量较少或者是碎片峰. 质谱结果显示, $\text{MPP}/\text{C}_{12}\text{SH}$ 分别为 4 : 0, 4 : 1 和 4 : 2 的 Cu 团簇样品中, 主要成分分别为 Cu_5M_4 , $\text{Cu}_5\text{M}_3\text{L}$ 和 $\text{Cu}_5\text{M}_2\text{L}_2$, 表明加入 C_{12}SH 后, 它们会取代部分 MPP 配体, 但不改变 Cu 团簇的原子个数, 与以前的文献报道相一致^[25]; 并且, 随着 C_{12}SH 加入量的增多, 被取代的 MPP 配体的量也增多. 由此可见, 加入 C_{12}SH 配体后引起的 PL 发光和 UV-vis 吸收峰的蓝移不是因为团簇尺寸的变化, 而是由于 Cu 纳米团簇结构的变化.

为了获得 C_{12}SH 配体诱导 Cu 纳米团簇结构转变的信息, 我们测量了 Cu 纳米团簇的 Cu K 边 XAFS 谱, 包括 X 射线吸收近边结构 (XANES) 和扩展 X 射线吸收精细结构 (EXAFS) 谱. 图 4(a) 为 XANES 谱, 作为参考, 铜箔 (Cu foil) 和 CuS , Cu_2S 粉末标样的谱图也一并在图中作出. 从 XANES 谱中, 我们能够得到一些明确的信息. 首先, 3 个样品的 XANES 谱都与标样 Cu foil 和 CuS 的对应谱线截然不同, 而比较接近于 Cu_2S 的谱线, 意味着 Cu 原子在其中既非完全 0 价, 也非完全 +2 价, 而相对接近于 +1 价. 其次, 随加入的 C_{12}SH 量的不同, Cu 团簇的电子结构发生了明显的变化. 未加入 C_{12}SH 的样品, XANES 谱在吸收边附近的 8 984 eV 处出现一个微弱的吸收肩峰, 并在边后的 8 998 和 9 007 eV 处, 还出现两个明显的吸收峰. 这一特征与 Cu foil 的特征吸收峰位置 (8 984, 8 996.5, 9 005 eV) 较为接近, 而且整个谱线线型也展示出类似于 Cu

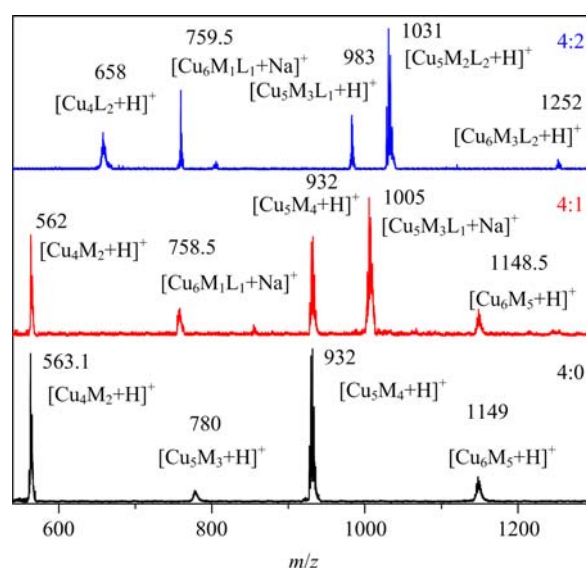


图 3 正离子探测模式下 3 个样品的 MALDI-TOF 质谱
Fig. 3 Representative MALDI-TOF mass spectrum of three samples detected in the positive-ion mode

foil 的金属性特征, 表明 MPP 包覆的 Cu 团簇仍然以金属特性为主. 当加入 $\text{MPP}/\text{C}_{12}\text{SH} = 4 : 1$ 的 C_{12}SH 后, Cu 团簇的 XANES 谱发生了明显的变化, 8 984 eV 处的吸收峰变得非常明显, 边后的两个吸收峰位置也发生了显著的移动, 分别移动到 8 993 和 9 009 eV 处. 此外, 还在吸收边附近的 8 989 eV 处出现了一个较明显的肩峰, 由于这个吸收峰对应于 Cu 的 1s 电子向费米面的跃迁, 即向未占据的空 4p 和 3d 杂化轨道的跃迁, 其强度增加表明有更多的空轨道, 也即意味着发生了明显的 $\text{Cu} \rightarrow \text{S}$ 电荷转移而使 Cu 团簇逐渐丧失金属性. 随着 C_{12}SH 的量继续增加至 $\text{MPP}/\text{C}_{12}\text{SH} = 4 : 2$, 这些特征进一步加强, 谱线的整体线型也完全偏离了 Cu foil 的金属性特征, 但与 CuS 特征谱线仍然差异较大, 说明最终并没有完全转变成 Cu 的硫化物.

更明确的结构信息可以通到对 EXAFS 进行定量分析得到. 图 4(b) 为对 Cu K 边 EXAFS 谱的 $k^3 \chi(k)$ 函数 (如内插图所示) 进行傅里叶 (FT) 变换后得到的 R 空间曲线. C_{12}SH 加入前的 Cu 团簇谱展示出一个对应于 Cu—S 配位的、位于 1.8 Å 附近的主峰, 和在主峰右侧的对应于 Cu—Cu 配位的肩峰. 然而, 随着 C_{12}SH 加入, 在 $\text{MPP}/\text{C}_{12}\text{SH} = 4 : 1$ 和 4 : 2 的样品 FT 曲线上, Cu—S 配位峰强度随 C_{12}SH 量的增加而增加, 而且其位置也向低 R 方向发生了明显的移动. 更为重要的是, 在二者的 FT 曲线上都观察不到 Cu—Cu 配位峰. 结合 XANES 谱

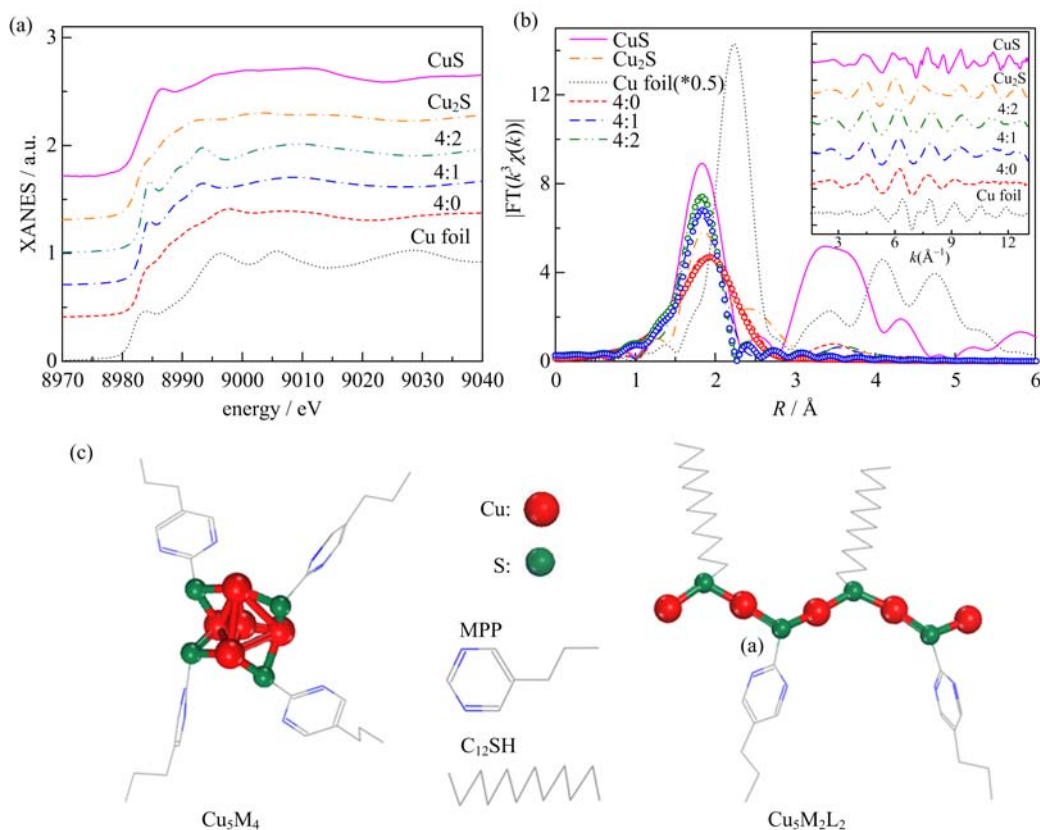


图 4 Cu 团簇结构研究: Cu 团簇和标样 Cu foil, Cu₂S 和 CuS 的 (a) 归一化 XANES 曲线, (b) 对 EXAFS $k^3 \chi(k)$ 函数进行傅里叶变换后得到的 R 空间结构函数 (插图为对应的 $k^3 \chi(k)$ 谱); (c) 配体诱导结构转变示意图

Fig. 4 Studying on the structure of Cu clusters: (a) Normalized Cu K-edge XANES spectra of Cu clusters and the references of Cu foil, Cu₂S and CuS powder. (b) Fourier transformed curves of the EXAFS $k^3 \chi(k)$ data as shown in the inset. (c) Diagram of ligand-exchange caused structure transformation of Cu nanoclusters

结果表明, C₁₂SH 与 MPP 配体交换后导致 Cu 纳米团簇的原子和电子结构发生了较大的变化, 尤其是导致初始 MPP 包覆的 Cu 团簇中发生明显的 Cu→S 电荷转移, 进而导致 Cu 团簇金属性特征的消失. 为了获得定量的结构信息, 我们通过最小二乘法对图 4(b) 中的傅里叶变换曲线进行了拟合, 圆圈表示拟合曲线, 所得结构参数列于表 2 中, 其中的 R 因子表示曲线吻合的程度. 拟合中对于 C₁₂SH 加入前的谱线同时考虑了 Cu—S 和 Cu—Cu 配位, 但对于加入 C₁₂SH 后的样品并没有考虑 Cu—Cu 配位, 因为在它们的 FT 曲线上看不到 Cu—Cu 配位峰. 由表 2 可知, 配体交换前 Cu 纳米团簇中的 Cu—Cu 键长为 2.57 Å, 键配位数为 2.9, Cu—S 键长为 2.28 Å, 配位数为 1.5. 加入 MPP/C₁₂SH = 4 : 1 和 4 : 2 的 C₁₂SH 后, Cu—S 键长分别缩短为 2.26 和 2.24 Å, 配位数则分别增加为 1.8 和 2.2, 同时它们的无序

度也略有增加.

表 2 Cu 纳米团簇对 Cu K 边的 EXAFS 进行拟合所得的结构参数

Tab. 2 The structural parameters of Cu clusters fitting for Cu K-edge EXAFS spectra

样品	化学键	键长/Å	配位数	无序度/ 10^{-3} Å	R 因子
Cu foil	Cu—Cu	2.55 ± 0.01	12 ^a	8.6 ± 0.5	0.002
CuS	Cu—S	2.27 ± 0.01	4 ^a	4.6 ± 0.3	0.013
4 : 0	Cu—S	2.28 ± 0.02	1.5 ± 0.3	6.2 ± 0.5	0.003
	Cu—Cu	2.57 ± 0.03	2.9 ± 0.4	1.1 ± 1.0	
4 : 1	Cu—S	2.26 ± 0.01	1.8 ± 0.2	5.7 ± 1.0	0.018
4 : 2	Cu—S	2.24 ± 0.01	2.2 ± 0.2	5.5 ± 1.0	0.002

【注】 a 表示拟合中固定不变的参数

综合 MALDI-TOF 质谱和 XAFS 结果, 我们提出如图 4(c) 所示的 C₁₂SH 加入前后的结构示意图. C₁₂SH 加入前的初始 Cu 团簇样品以 Cu₅M₄ 为主,

它由 5 个 Cu 原子和 4 个 MPP 配体组成,有 1 个 Cu 原子不与 MPP 中的 S 原子相连,而余下的 4 个 Cu 原子排成四面体形状,每个 Cu 原子通过桥接的方式连接两个 S 原子,这样的结构得到的理论平均 Cu—S 配位数为 1.6,平均 Cu—Cu 配位数为 4,与 EXAFS 拟合给出的结果(1.5 和 2.9)比较接近.此外,由于 Cu₄ 四面体的中心插入了 1 个 Cu 原子,引起了 Cu—Cu 键的较大扭曲,导致得到的 Cu—Cu 无序度较大.加入 C₁₂SH 配体后,由于硫醇对金属原子的刻蚀作用^[26-27],使以金属性为主的 Cu 原子变成以离子状态为主,这样初始的四面体结构逐渐被破坏,变成如图所示的类似链状的结构.在这种结构中,Cu—S 之间形成类似于硫醇对 Au 团簇刻蚀所形成的 Au(I)—S 多聚物^[28],有明显的电荷从 Cu 原子转移到 S 原子,发生金属性到共价性的转变,导致 Cu—S 之间的共价键增强,键长缩短.随着 C₁₂SH 加入量的增多,更多的 C₁₂SH 取代了 MPP 的配位,由于 C₁₂链具有比 MPP 中的嘧啶环更强的夺电子能力,致使这一转变趋势更为明显.伴随这一电子结构的显著改变,其光学性质,如光致发光和吸收波长,也发生了明显的改变,Cu—S 之间更多的电荷转移导致它们的波长都向短波长方向发生移动.

3 结论

通过引入 C₁₂SH 配体与原有 Cu 团簇发生刻蚀反应和与原 MPP 配体进行配体交换的方法,调控了 Cu₅ 纳米团簇的光致发光波长,从 623 到 584 nm 可调. UV-vis 吸收谱、MALDI-TOF 质谱以及 XAFS 谱的结果分析表明,C₁₂SH 配体引入前后 Cu 团簇中的 Cu 原子数和配体总数保持不变,但 Cu 原子的排布发生了明显的变化,从原始的四面体排布变成类似于链状的结构.团簇原子结构的变化引起了电子结构发生变化,Cu—S 之间的电荷转移增多,整体发生金属性到共价性的转变,导致光致发光和吸收波长都发生了明显的蓝移.

参考文献(References)

- [1] Lu Y Z, Chen W. Sub-nanometre sized metal clusters: from synthetic challenges to the unique property discoveries [J]. *Chem Soc Rev*, 2012, 41(9): 3 594-3 623.
- [2] Li G, Jin R C. Atomically precise gold nanoclusters as new model catalysts [J]. *Acc Chem Res*, 2013, 46(8): 1 749-1 758.
- [3] Lesniak W, Bielinska A U, Sun K, et al. Silver/dendrimer nanocomposites as biomarkers: Fabrication, characterization, in vitro toxicity, and intracellular detection [J]. *Nano Lett*, 2005, 5(11): 2 123-2 130.
- [4] Kawasaki H, Yamamoto H, Fujimori H, et al. Surfactant-free solution synthesis of fluorescent platinum subnanoclusters [J]. *Chem Commun*, 2010, 46(21): 3 759-3 761.
- [5] Salorinne K, Chen X, Troff R W, et al. One-pot synthesis and characterization of subnanometre-size benzotriazolate protected copper clusters [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(14): 4 095-4 098.
- [6] Wen X M, Yu P, Toh Y R, et al. Fluorescence origin and spectral broadening mechanism in atomically precise Au₈ nanoclusters [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(21): 10 251-10 257.
- [7] Yuan X, Setyawati M I, Tan A S, et al. Highly luminescent silver nanoclusters with tunable emissions: cyclic reduction-decomposition synthesis and antimicrobial properties [J]. *Npg Asia Mater*, 2013, 5:e39;doi: 10.1038/am.2013.3.
- [8] Shen Z, Duan H W, Frey H. Water-soluble fluorescent Ag nanoclusters obtained from multiarm star poly (acrylic acid) as “molecular hydrogel” templates [J]. *Adv Mater*, 2007, 19(3): 349-352.
- [9] Li L, Li Z, Zhang H, et al. Effect of polymer ligand structures on fluorescence of gold clusters prepared by photoreduction [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(5): 1 986-1 992.
- [10] Zhu M, Lanni E, Garg N, et al. Kinetically controlled, high-yield synthesis of Au₂₅ clusters [J]. *J Am Chem Soc*, 2008, 130(4): 1 138-1 139.
- [11] Pei Y, Pal R, Liu C Y, et al. Interlocked catenane-like structure predicted in Au₂₄(SR)₂₀: Implication to structural evolution of thiolated gold clusters from homoleptic gold (I) thiolates to core-stacked nanoparticles [J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134(6): 3 015-3 024.
- [12] Ryu J H, Han S S, Kim D H, et al. Ligand-induced structural evolution of Pt₅₅ nanoparticles: Amine versus thiol [J]. *ACS Nano*, 2011, 5(11): 8 515-8 522.
- [13] Wei W T, Lu Y Z, Chen W, et al. One-pot synthesis, photoluminescence, and electrocatalytic properties of subnanometer-sized copper clusters [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(7): 2 060-2 063.
- [14] Jia X F, Li J, Wang E K. Cu nanoclusters with aggregation induced emission enhancement [J]. *Small*, 2013, 9(22): 3 873-3 879.
- [15] Gui R J, Sun J, Cao X L, et al. Multidentate polymers

- stabilized water-dispersed copper nanoclusters; Facile photoreduction synthesis and selective fluorescence turn-on response [J]. *Rsc Adv*, 2014, 4(55): 29 083-29 088.
- [16] Woehrle G H, Hutchison J E. Thiol-functionalized undecagold clusters by ligand exchange; Synthesis, mechanism, and properties [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(18): 6 149-6 158.
- [17] Xu Q Q, Dong X Y, Huang R W, et al. A thermochromic silver nanocluster exhibiting dual emission character [J]. *Nanoscale*, 2015, 7: 1 650-1 654.
- [18] Newville M. IFEFFIT: Interactive XAFS analysis and FEFF fitting [J]. *J Synchrotron Rad*, 2001, 8(2): 322-324.
- [19] Kawasaki H, Kosaka Y, Myoujin Y, et al. Microwave-assisted polyol synthesis of copper nanocrystals without using additional protective agents [J]. *Chem Commun*, 2011, 47(27): 7 740-7 742.
- [20] Vilar-Vidal N, Blanco M C, López-Quintela M A, et al. Electrochemical synthesis of very stable photoluminescent copper clusters [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114(38): 15 924-15 930.
- [21] Vázquez-Vázquez C, Bañobre-López M, Mitra A, et al. Synthesis of small atomic copper clusters in microemulsions [J]. *Langmuir*, 2009, 25(14): 8 208-8 216.
- [22] Mott D, Galkowski J, Wang L Y, et al. Synthesis of size-controlled and shaped copper nanoparticles [J]. *Langmuir*, 2007, 23(10): 5 740-5 745.
- [23] Salzemann C, Lisiecki I, Brioude A, et al. Collections of copper nanocrystals characterized by different sizes and shapes: Optical response of these nanoobjects [J]. *J Phys Chem B*, 2004, 108(35): 13 242-13 248.
- [24] Zhang H, Huang X, Li L, et al. Photoreductive synthesis of water-soluble fluorescent metal nanoclusters [J]. *Chem Commun*, 2012, 48(4): 567-569.
- [25] Meng X M, Xu Q, Wang S X, et al. Ligand-exchange synthesis of selenophenolate-capped Au₂₅ nanoclusters [J]. *Nanoscale*, 2012, 4(14): 4 161-4 165.
- [26] Shichibu Y, Negishi Y, Tsunoyama H, et al. Extremely high stability of glutathionate-protected Au₂₅ clusters against core etching [J]. *Small*, 2007, 3(5): 835-839.
- [27] Yuan X, Zhang B, Luo Z T, et al. Balancing the rate of cluster growth and etching for gram-scale synthesis of thiolate-protected Au₂₅ nanoclusters with atomic precision [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53(18): 4 623-4 627.
- [28] Menard L D, Xu H P, Gao S P, et al. Metal core bonding motifs of monodisperse icosahedral Au₁₃ and larger Au monolayer-protected clusters as revealed by X-ray absorption spectroscopy and transmission electron microscopy [J]. *J Phys Chem B*, 2006, 110(30): 14 564-14 573.