

团簇——构造新世界的超原子*

郭宇¹ 刘志锋² 赵纪军^{1,†}

(1 大连理工大学物理学院 大连 116024)

(2 内蒙古大学物理科学与技术学院 呼和浩特 010021)

2022-07-28 收到

† email: zhaojj@dlut.edu.cn

DOI: 10.7693/wl20220807

Superatom clusters as building blocks of new matter

GUO Yu¹ LIU Zhi-Feng² ZHAO Ji-Jun^{1,†}

(1 Department of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

(2 School of Physical Science and Technology, Inner Mongolia University, Hohhot 010021, China)

摘要 团簇是介于微观原子、分子与宏观凝聚态之间的物质结构新层次,具有确定的原子数量和精确可控的几何与电子结构。某些特定的稳定团簇具有类似单个原子的特性,因此可看作“超原子”进行功能精确可控的材料组装与器件设计。文章以富勒烯团簇、金属掺杂 Si/Ge 团簇、八面体 $[M_6E_8]$ 团簇和 As 团簇为例,重点介绍近年来团簇组装结构的实验和理论研究进展,探讨团簇组装对团簇物理、化学性质的调控作用,并对本领域存在的问题与发展思路进行了展望。

关键词 团簇, 超原子, 组装结构, 物性调控

Abstract A cluster is a new type of microscopic material with properties that lie between atoms, molecules and macroscopic condensed matter. It has a definite number of atoms as well as a precise and controllable geometric and electronic structure. Some special clusters can be regarded as “superatoms” because their properties are similar to individual atoms, which can provide infinite possibilities for material assembly and device design at the atomic level. Taking fullerene clusters, metal-doped Si/Ge clusters, octahedral $[M_6E_8]$ clusters and As clusters as representatives, this perspective focuses on the recent experimental and theoretical studies of cluster-assembled structures, discusses the manipulation of their physical and chemical properties, and presents some prospects on the current challenges and future directions in this field.

Keywords cluster, superatom, cluster assembly, properties manipulation

* 国家自然科学基金(批准号: 12004065, 11964023, 91961204, 11874097)资助项目, 中央高校基本科研业务费资助项目(批准号: DUT22RC(3)009), 内蒙古自治区杰出青年基金培育项目(批准号: 2021JQ01), 内蒙古自治区青年科技英才支持计划(批准号: NJYT-20-B02)

1 引言

团簇是由几个至几个原子组成的相对稳定的微观聚集体,具有确定的原子组成、几何构型与电子结构。作为物质结构新层次,团簇的研究有助于理解从微观原子、分子向宏观凝聚态的物质演化规律,也为我们探索零维体系的新奇特性提供了理想平台。对于小尺寸团簇,每增减一个原子,团簇的基态结构就会发生重构,并伴随着物理、化学性质的显著变化。因此,科学家尝试利用团簇在原子组成和原子数目的连续可变性,实现团簇性能在原子尺度上的精准调控,并将团簇作为基元自下而上地构造新材料和新器件。

由于团簇与原子的电子轨道在能级壳层结构和空间形状分布上的相似性,可以将团簇看作“超原子”,即某些团簇具有与元素周期表中单个原子相似的电子结构和化学性质。Castleman课题组报道了 Al_{13} 、 $[\text{Al}_{13}]^-$ 和 Al_{14} 团簇在气相反应中分别展现出类似卤素原子、惰性原子和碱土金属原子的特征^[1, 2],而 $[\text{Al}_7]$ 团簇具有多价特性^[3],从实验上验证了超原子的概念。研究表明,通过调节团簇的尺寸、原子组成及电荷态,完全有可能模拟出元素周期表中的部分元素^[4-6]。

自元素周期表发现以来,科学家一直将原子作为构造物质的基本单元。团簇超原子的发现将常规的二维元素周期表拓宽到了第三个维度,亦即以“团簇元素”代替常规元素来组成新物质。广义而言,团簇元素的电子结构和化学性质甚至并不一定非得类同于周期表上已有的元素,只要团簇内部存在足够强的化学键合,在一定条件下自身能够稳定存在,都有可能成为新物质的构造基元。由于团簇元素、结构和性质的可调性,三维元素周期表上可能的团簇元素从理论上来讲是无穷多的,这就为原子水平的材料设计和精准的物质性调控提供了无限可能。

近年来,团簇领域学者从理论与实验两方面对团簇组装体系进行了大量的尝试,取得了一定的进展。本文将分别介绍富勒烯团簇、金属掺杂

Si/Ge团簇、八面体 $[\text{M}_6\text{E}_8]$ 团簇和As团簇组装材料的结构和物理、化学性质,并从理论设计的角度展望团簇组装体系的发展前景和所面临的挑战。

2 富勒烯团簇组装

富勒烯团簇组装在发展具有受控的尺寸和可调控性能的纳米结构方面引起了广泛关注^[7-9]。1990年Huffman等人通过直流电弧放电法合成了混合形貌结构的 C_{60} 固体,开创了富勒烯组装结构研究的先河^[10]。目前,国内外很多研究组在构筑稳定的 C_{60} 纳米组装材料方面进行了大量的研究,发展了经典自组装法、模板法、气相沉积法,化学吸附和Langmuir-Blodgett膜技术等方法^[11]。富勒烯分子经过自组装形成的微纳米结构,因其独特的共轭 π 电子结构,有可能带来新的性质和应用。与平面电子受体相比,组装结构拥有重组能量低、正向电子传递和反向电子传递较快、高载流子迁移率等特性,在场效应晶体管和太阳能电池等下一代有机电子设备中具有广泛的应用前景。

2.1 富勒烯的自组装

最近,郑健团队在常压下利用掺杂聚合-剥离两步法,成功制备了单层二维聚合 C_{60} 单晶(图1(a)),它是由 C_{60} 在平面上通过C-C键相互共价键合形成规则的拓扑结构^[12],拥有大约1.6 eV的带隙。由于不对称成键结构,单层聚合 C_{60} 中每个 C_{60} 单元被拉伸成方向一致的椭球形,使其具有显著的平面各向异性,如各向异性声子模式和电导率。此外,由于其独特的共轭碳结构、团簇基超晶格和多孔骨架结构,这种二维团簇材料在超导、量子计算、自旋输运、信息及能量存储、催化等领域具有潜在应用价值。

内嵌富勒烯是富勒烯的一类重要衍生物,由于内嵌原子、离子或团簇的电荷转移到碳笼上而导致许多新奇的特性,内嵌富勒烯组装的微纳米结构已有不少研究。2008年,Akasaka课题组首次报道了内嵌富勒烯衍生物 $\text{La}@\text{C}_{82}(\text{Ad})$ 纳米棒,它是排列良好的一维纳米结构,具有p型场效

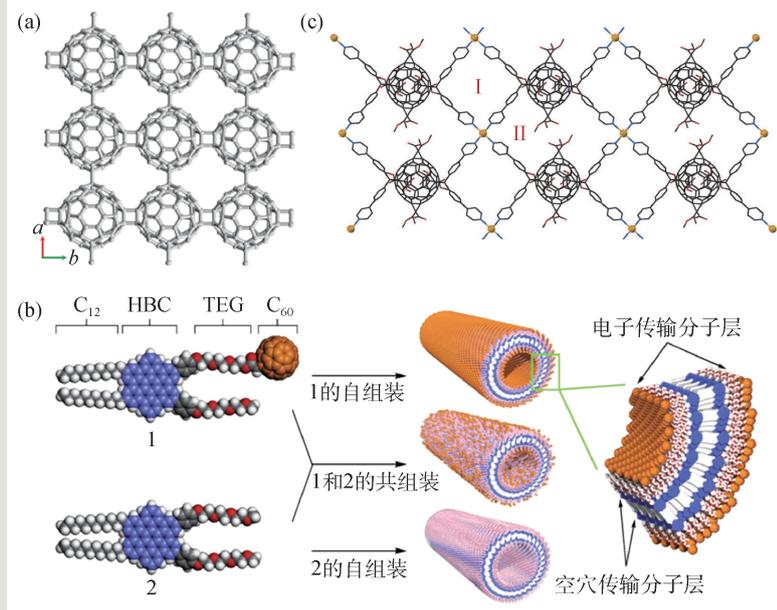


图1 (a)C₆₀组装的准四方相的单晶结构^[12]; (b)1和2共组装的纳米管的形成以及1纳米管的壁结构的示意图^[16], 该纳米管包含C₆₀簇(橙色)的电子传输层和 π 堆积的HBC单元的空穴传输石墨状层(蓝色), 其中1为HBC衍生物与C₆₀的组装体, 2为没有连接C₆₀的HBC衍生物; (c)非配位的富勒烯充当二维金属有机框架结构^[24]

应晶体管特性^[13]。利用内嵌富勒烯, Li等人设计了室温下双端单金属富勒烯(Sc₂C₂@Cs(hept)-C₈₈, hept代表七边形)器件, 实现了在室温下的存储逻辑操作。通过在单金属富勒烯结上施加 ± 0.8 V的低电压, 发现在不同偶极态之间的数字信息可以被可逆地原位编码和存储, 并且使用顺序运算循环在单分子水平上演示了14个基本布尔逻辑运算。理论计算发现, 非易失性记忆行为来自于富勒烯笼中[Sc₂C₂]基团的偶极重新取向^[14]。最近, 宋凤麒等人将原子制造技术与单分子器件工艺结合, 研究了一系列单团簇的电输运物理与器件。他们在Gd@C₈₂团簇中观察到了电控的偶极矩切换和单分子铁电效应, 是原子尺度存储和逻辑器件的原型^[15]。

2.2 富勒烯与其他材料的共组装

富勒烯可以与其他材料共组装, 实现在分子层面上的杂化设计, 进而形成自组装后的杂化材料。其中, 一维结构的富勒烯超分子共组装体因其应用前景而广受关注。Takeuchi等人报道了由

卟啉聚合物辅助的超分子自组装可控形成的、由面心立方结构的纳米板组成的单晶C₆₀微球^[16, 17]。实验上还报道了将酞菁锌C₆₀两亲衍生物作为供体—受体组装成极性溶剂中有序的一维纳米管的过程。与单体相比, 该系统显示出更快的电子传递, 酞菁单元和C₆₀的分子间力使其电荷分离态的寿命延长了6个数量级^[18, 19]。如图1(b)所示, 作为另一种供体—受体系统, 由一端含长链烷烃侧链的六苯并蔻(HBC)分子和另一端含C₆₀的三甘醇(TEG)形成的纳米管, 场效应电荷载流子迁移率测量结果显示, 由于特殊的同轴结构, 空穴迁移率为 $9.7 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 电子迁移率为 $1.1 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, 并且在光照下表现出光伏响应特

性^[16]。另外, 该组件的优点是可以优化p/n异质结和双极性载流子传输特性, 从而提高光伏输出中的开路电压。总之, 这些混合系统的优点之一是可以保留富勒烯的光电特性。

2.3 富勒烯组装成金属有机框架体系

自金属有机框架(MOF)被Yaghi和Kitagawa等人报道以来^[20, 21], 这类具有超高空隙和稳定结构的材料吸引了极大关注, 其中不乏基于富勒烯的组装结构。2002年, Sun等人报道了一种类似MOF骨架的二维C₆₀-卟啉组装结构^[22], 其中Pb²⁺将吡啶基卟啉连接成无限的层状结构, 层间间距为12.1 Å, C₆₀插在层间充当支柱。2013年, Peng等人设计并合成了一种新的富勒烯衍生物, 该衍生物具有两对苯基吡啶基, 与位于反式位置的两个甲基碳原子相连, 并用于组装与富勒烯相连的二维MOF组装体^[23]。二维层包含两种类型的孔, 非配位的富勒烯分子充当二维MOF层之间的支柱, 并位于相邻层的两个I型孔的中心(图1(c))。类似的组装结构还有2016年Beuerle等人报道的

几种二维的类MOF结构富勒烯组装体^[24]。2017年，他们又在Ca²⁺、Cu²⁺或Cd²⁺离子的存在下，通过两种C₆₀衍生的十二酸与不同的烷基间隔基聚合，合成了4种不同三维结构的金属—富勒烯骨架^[25]。

3 Si/Ge 团簇组装

硅是微电子工业中重要的半导体材料，随着C₆₀的发现，笼状Si团簇作为硅基纳米材料的构造基元也引起了人们的研究兴趣。实验上，可以通过激光蒸发、超声喷注、溅射等多种制备方法合成金属掺杂的硅基团簇，利用分子自组装技术、Langmuir—Blodgett膜技术以及纳米加工技术可使材料组装丰富多彩^[26]。然而，纯Si团簇因为sp³杂化带来的悬挂键致使它们具有较强的表面活性，故而难以像碳笼一样通过sp²杂化形成稳定的笼状结构，所以不适合作为组装结构单元。人们为了得到稳定的Si笼团簇，借鉴金属掺杂富勒烯的经验进行了许多尝试^[27—32]。结果表明，在Si笼结构

中引入适当过渡金属(TM)掺杂原子来饱和硅团簇的悬挂键，不仅有效稳定了Si笼结构，还大大改变和丰富了Si笼团簇的电子结构和性质，诱导出超导、磁性等特性，从而成为一种具有应用前景的功能材料。

3.1 TM@Si₁₂ 团簇组装

Kumar等人^[27, 28]对一系列的过渡金属掺杂Si团簇的理论研究发现，单个金属原子掺杂的Si团簇体系有几种比较典型的结构：六棱柱结构、对称的八面体立方结构、二十面体类富勒烯结构、Frank—Kasper(FK)多面体结构。这些内嵌金属原子的Si笼团簇具有较高的稳定性，且团簇内原子间相互作用比较弱，使得它们非常适合作为结构基元去构建团簇组装材料。Sen等人^[33]把3d、4d、5d的过渡金属原子嵌入Si₁₂六棱柱的中心，发现所有过渡金属原子都不同程度地增强了Si₁₂的稳定性。刘志锋等人以六棱柱型V@Si₁₂团簇为构建基元，组装设计了两种能在室温下保持较强铁磁耦合

的二维本征铁磁体(图2(a))，发现其铁磁序具有室温稳定性。此外，他们还探究了应力对磁耦合效应的影响，发现应变对磁序的调控主要取决于V—V的反铁磁耦合与Si—V的铁磁耦合之间的竞争^[34]。以上研究表明，不同金属掺杂的Si笼团簇表现出不同的物理特性，对基元进行合理的重组、裁剪、修饰和组装，有望设计出具有特定功能的团簇组装材料，对于探索它们在微电子、光电领域的应用具有重要意义。

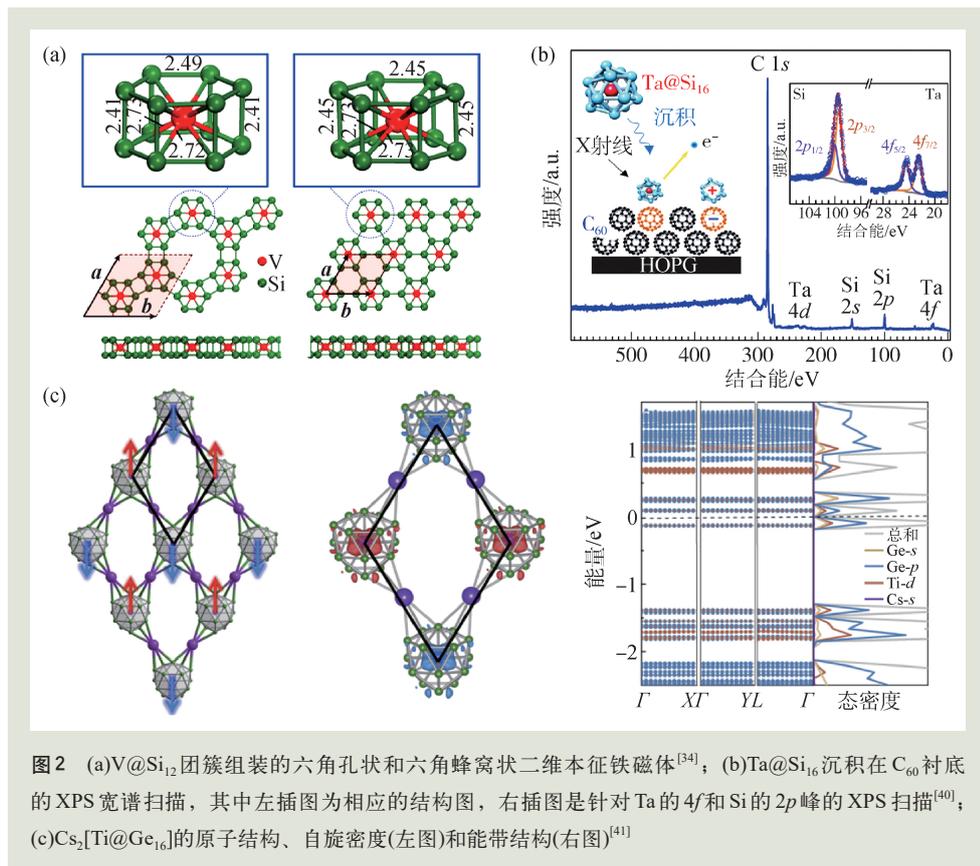


图2 (a)V@Si₁₂团簇组装的六角孔状和六角蜂窝状二维本征铁磁体^[34]；(b)Ta@Si₁₆沉积在C₆₀衬底的XPS宽谱扫描，其中左插图分别为相应的结构图，右插图是针对Ta的4f和Si的2p峰的XPS扫描^[40]；(c)Cs₂[Ti@Ge₁₆]的原子结构、自旋密度(左图)和能带结构(右图)^[41]

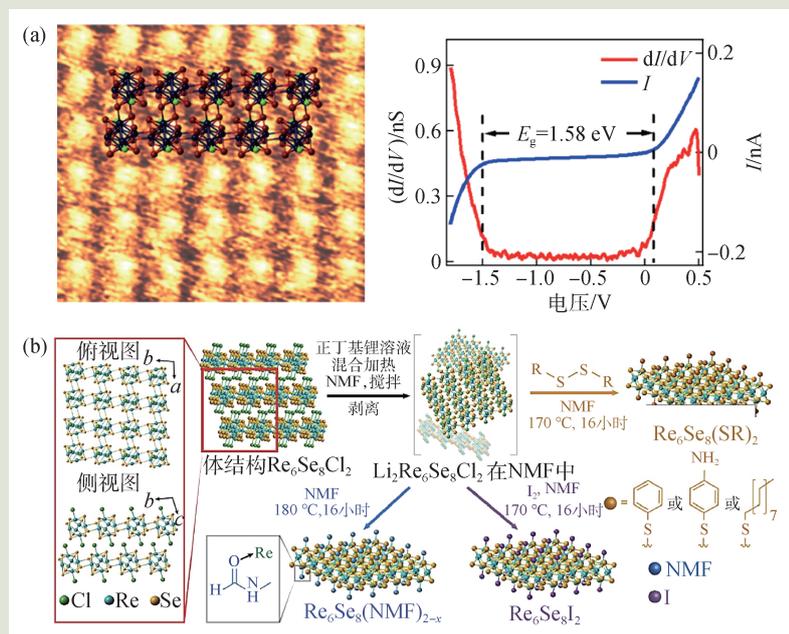


图3 (a)二维 $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ 组装结构的扫描隧道显微镜图像(左图)和扫描隧道谱(右图),右图中蓝色为 $I-V$ 曲线,红色为 $dI/dV-V$ 曲线,价带顶和导带底用黑色虚线表示,带隙为 $1.58\text{ eV}^{[45]}$; (b) $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2$ 的晶体结构及Li插层活化层状 $\text{Re}_6\text{Se}_8\text{Cl}_2^{[47]}$

3.2 TM@Si₁₆/Ge₁₆团簇组装

除TM@Si₁₂团簇外, TM@Si₁₆笼状团簇也引起了较多关注。到目前为止, 已经实现了FK多面体结构TM@Si₁₆的宏量合成^[35]。在Beck通过实验证实TM@Si₁₆团簇的独特稳定性^[36]之后, Koyasu等人采用质谱和阴离子光电子能谱选择性地合成和分析了类卤素的[Sc@Si₁₆]⁻, 类稀有气体的Ti@Si₁₆和类碱金属性的[V@Si₁₆]⁺^[37]。实验表明, 沉积在高取向热解石墨衬底(HOPG)和C₆₀修饰的HOPG表面上的[Ta@Si₁₆]⁺, 都表现出强有力的热稳定性和化学稳定性^[38]。

郭平课题组通过第一性原理计算对Ta@Si₁₆团簇自组装二维晶格的结构稳定性、磁性及电子性质以及光催化行为进行了研究^[39], 发现简单六角密堆积晶格、复式六角蜂窝晶格、Ta@Si₁₆/石墨烯二维阵列及Ta@Si₁₆/C₆₀二维界面都比自由的Ta@Si₁₆团簇更稳定, 并且对于C₆₀支撑的Ta@Si₁₆二维界面, 所有结构都表现出特定的铁磁或反铁磁的磁有序特性, 居里温度可达到294 K, 表明了使用Ta@Si₁₆超原子作为团簇组装材料构造单元

的巨大潜力。另外, 有研究者考察了自由Ta@Si₁₆团簇和HOPG支撑的Ta@Si₁₆团簇的稳定性和电子结构, 结果表明Ta@Si₁₆团簇物理吸附在HOPG上, 保留了其自身的笼状结构, X射线光电子能谱(XPS)分析表明(图2(b)), 类碱性的Ta@Si₁₆和n型C₆₀衬底之间存在电荷转移, 进而保持了Ta@Si₁₆超原子的稳定性^[40]。

赵纪军课题组通过研究34种超原子笼形团簇的性质和二聚体相互作用, 提出了设计弱相互作用团簇作为材料组装构造基元的准则^[41]。如图2(c)所示, Ti@Ge₁₆团簇被筛选为候选单元, 其组装的三维和二维体系有利于六角晶体的形成。这种超原子组装的晶体表现出半导体特性, 禁带宽度

随体系维数的增加而减小。插入金属原子(如Cu、Ag、Cs)时有利于团簇之间形成强化学键合, 进而获得稳定的二维超原子晶格。能带结构计算表明, Cs插入Ti@Ge₁₆团簇二维晶格可以形成具有强关联电子特性的反铁磁莫特绝缘体, 这一发现预示了对超原子组装材料进行能带调控的无限前景。

4 [M₆E₈]团簇组装

[M₆E₈]单元是传统无机材料的重要组成部分, 由金属原子(M)和硫族元素(E)组成八面体, [M₆E₈]单元所构成的Chevrel相具有超导性和铁磁性, 可通过高温高压合成制备^[42]。目前, 实验上可以将多功能、可调控超原子[M₆E₈]团簇单元用于组装新型功能材料, 进而表现出更多新奇的物理特性。

4.1 [Re₆Se₈]团簇组装

早在20世纪80年代, 人们首次将超原子团簇[Re₆Se₈]通过Cl连接, 组装成Re₆Se₈Cl₂材料^[43, 44]。这种材料的结构不像石墨烯那样由单层原子组成,

而是一种具有超晶格特征的“倾斜团簇的伪方格”。在这种超晶格中，团簇通过强共价键连接在一起，但各层之间的相互作用力很弱，使得可以在保持其原始结构的同时剥离出薄片材料。Roy课题组使用机械剥离法制备了厚度约15 nm的超薄片(图3(a))，发现该材料表现出半导体特性，带隙为1.58 eV，激子结合能为100 meV^[45]。同时，发现该材料可以通过Cl解离进行原位n型掺杂，使体系从半导体转变为金属，并在低温下存在超导转变，其临界温度约为8 K。

在二维材料上涂覆一些特定的配体分子或者团簇，使其吸附在组装结构的表面，可以调控体系的性质，拓展其在传感、纳米电子学、纳米制造和电化学等领域的应用。Roy等人采用特殊的化学修饰方法，对具有独特分层结构的单层二维半导体表面进行配体取代^[45, 46]，通过嵌入锂离子的方法制备出了单层的Re₆Se₈Cl₂二维纳米片，其结构由Re₆Se₈团簇相互交联，组装成极其稳定的一排平行四边形框架，并且外部被Cl配体覆盖，这些Cl原子不稳定，因此可以被取代。基于这种独特结构，可以通过将单层Re₆Se₈Cl₂二维纳米片和三甲基膦硅烷反应将部分的Cl配体替换为CN，同时保留Re₆Se₈团簇的整体结构，从而实现了二维材料的无损功能化修饰。

Roy课题组进一步开发了一种二维超原子Re₆Se₈Cl₂单层的位点选择性表面功能化方法^[47, 48]。如图3(b)所示，首先通过嵌入锂来活化层状Re₆Se₈Cl₂，然后在N-甲基甲酰胺(NMF)中剥离插层化合物Li₂Re₆Se₈Cl₂。加热产生的溶液消除了氯化锂，生成了单层Re₆Se₈(NMF)_{2-x}(x≈0.4)作为高质量的纳米薄片，其中每个团簇上的未配对电子通过自由基化学实现了共价表面官能化，最终制备出了4种表面功能化二维超原子材料：Re₆Se₈I₂、Re₆Se₈(SPh)₂、Re₆Se₈(SPhNH₂)₂和Re₆Se₈(SC₁₆H₃₃)₂。透射电子显微镜、化学分析和振动光谱结果表明，通过表面功能化，

二维Re₆Se₈材料的面内结构得以保留。

4.2 [Co₆E₈]团簇组装

八面体Co₆E₈作为另一种超原子团簇，可与立方Fe₈O₄组装形成晶体。其中，Co₆E₈(PEt₃)₆将电子转移到Fe₈O₄pz₁₂Cl₄和Fe₈O₄pz₁₂Br₄(pz代表吡唑啉)体系，使得组装体系更加稳定^[49]。另外，将二维WSe₂浸入到超原子Co₆E₈(PEt₃)₆溶液中，Co₆E₈(PEt₃)₆作为电子掺杂剂，可使WSe₂的空穴输运转变为电子输运，进而通过在沟道部分引入掺杂，制备出了WSe₂的p-n结^[50]。Khanna等人对超原子团簇Co₆E₈(PEt₃)₆在二维半导体WSe₂表面之间的电荷转移机制进行了系统的理论研究(图4(a))。他们发现Co₆E₈(PEt₃)₆能够向WSe₂提供多个电子，从而使其从p型半导体转变为n型半导体，从理论上支持了Co₆E₈(PEt₃)₆超原子体可用于掺杂调控原子级薄膜半导体。他们进一步发现，用CO配体取代PEt₃配体，可以在较宽范围内调控体系的电子特性^[51, 52]。

类似地，Co₆E₈(PEt₃)₆与C₆₀之间也会发生电子转移，促进形成稳定的组装体系，并展现出优异的物理性质。Roy课题组采用尺寸相当的受电子体团簇C₆₀与富电子体团簇Co₆E₈(PEt₃)₆作为基

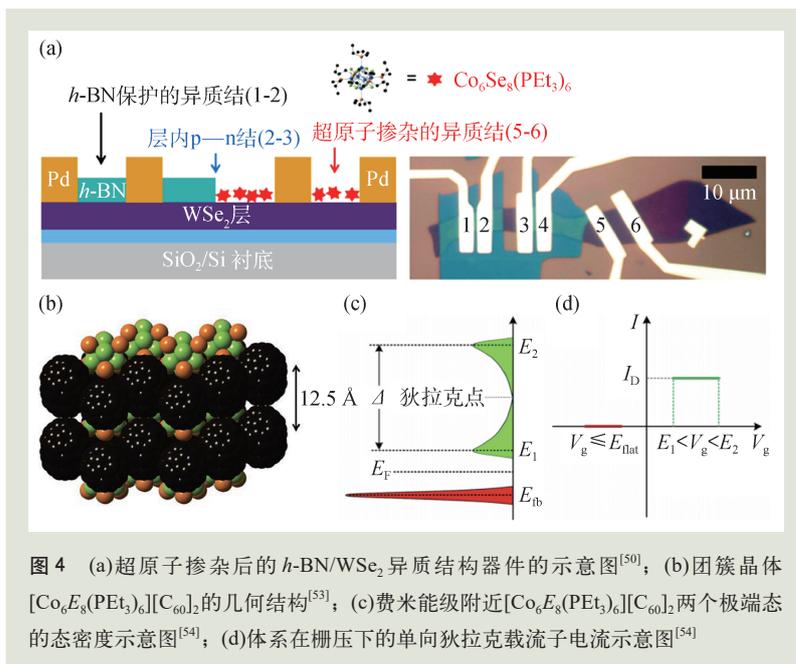


图4 (a)超原子掺杂后的h-BN/WSe₂异质结构器件的示意图^[50]；(b)团簇晶体[Co₆E₈(PEt₃)₆][C₆₀]₂的几何结构^[53]；(c)费米能级附近[Co₆E₈(PEt₃)₆][C₆₀]₂两个极端态的态密度示意图^[54]；(d)体系在栅压下的单向狄拉克载流子电流示意图^[54]

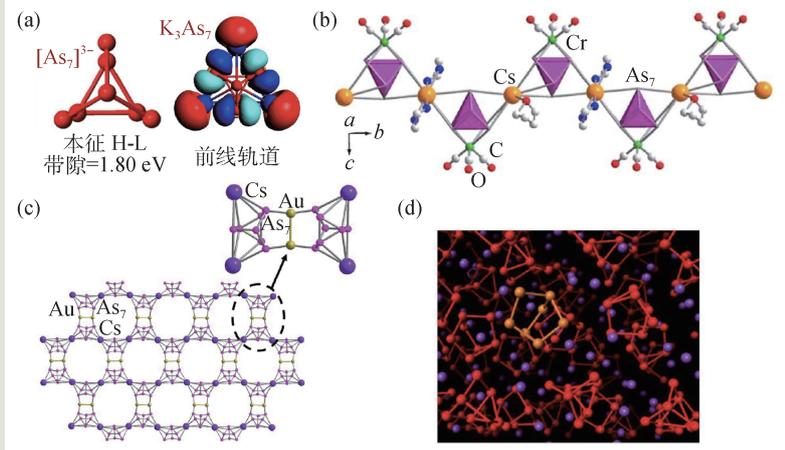


图5 (a)零维 $[As_7]^{3-}$ 的结构(左图)和 K_3As_7 团簇的结构及其前线轨道(右图)^[56]; (b)一维 $[K-crypt]_2[As_7Cr(CO)_3Cs_3]$ 的组装结构^[57]; (c)沿 a 轴由 Cs^+ 连接的 $[Au_2(As_7)_2]^{4-}$ 二维蜂窝状层状结构^[56]; (d) $[Cs_3][As_7]$ 的三维组装材料^[56]

元^[53], 合成了具有 CdI_2 离子构型的有序二元团簇组装晶体 $[Co_6E_8(PEt_3)_6][C_{60}]_2$, 如图4(b)所示。鉴于其独特的分级结构特征, 刘志锋与赵纪军等人^[54]采用第一性原理电子结构计算和紧束缚模型分析, 在该团簇晶体中确定了两个分居费米能级两侧且具有团簇和能量分离特征的极端电子态——价带中的平带和导带中的超原子狄拉克态。其中, 超原子固体中的 $Co_6Se_8(PEt_3)_6$ 团簇由于近似孤立的团簇环境形成了类分子能级的平带; C_{60} 团簇由于具有类石墨烯的蜂窝层状结构特征, 形成超原子狄拉克态。与传统的狄拉克半金属不同, $[Co_6Se_8(PEt_3)_6][C_{60}]_2$ 本征属性为具有能隙的半导体, 因此该组装材料有望解决无带隙狄拉克态与微电子器件对材料带隙要求之间的矛盾。基于平带和狄拉克态共存的事实, 他们进一步提出了构建狄拉克场效应器件/整流器的设想。由于极端电子态的独特能量分布特征(图4(c)), 此类器件可实现单向狄拉克载流子传输(图4(d))。这一研究结果拓宽了人们对团簇组装材料新奇演生物性的认识, 同时也为新奇量子态的设计提供了新思路——以团簇组装材料而非原子材料为研究平台。

5 As_n 团簇组装

$[As_7]^{3-}$ 团簇具有1.8 eV的能隙, 可以与多种金属原子相连组装成结构各异、性质丰富的材料。

Castleman团队在实验上发现As与K在分子束中形成 As_nK_m 团簇^[55, 56], 其中 As_6K_3 和 As_7K_3 质谱的峰值表明这些团簇是稳定的。电子结构分析表明, As_7K_3 的电离势为5.07 eV, 而 As_6K_3 的电离势仅为3.96 eV, 因此 As_7K_3 是一种更稳定的超原子(图5(a))。另外, $[As_7]^{3-}$ 和 $[As_{11}]^{3-}$ 超原子团簇可与碱金属构建成一维、二维和三维结构(图5(b)–(d))。 $[As_7]^{3-}$ 与碱金属相连组装成的一维体系可通过改变化学计量比使结构由线性变成螺旋形, 如图5(b)所示^[57]。使用

$[As_7]^{3-}$ 或 $[As_{11}]^{3-}$ 团簇作为主要构建单元, 与 Cs^+ 和Au原子组合可以获得不同的二维薄片结构(图5(c))。在三维体系中, 通过将 $[As_7]^{3-}$ 团簇与 Cs^+ 和 K^+ 阳离子连接, 同时使用 Li^+ 和 K^+ 离子作为电荷平衡阳离子, 可以实现更丰富的几何形状(图5(d))。电子结构计算发现这类团簇组装材料可以表现为半导体特性, 并且带隙将会通过碱金属进行调控^[56, 58]: K_3As_7 带隙为1.30 eV, 调节后的 $(K-crypt)_{1.5}[As_7K_{1.5}]$ 和 $(K-crypt)[As_7K_2]$ (crypt指穴合物)的带隙分别为2.58 eV和1.98 eV^[59]; 由Cs和Rb连接并由K分隔的 As_7 二维薄片的带隙较大, 在1.97–2.08 eV之间。内建电场也可以调控As团簇组装体系的能带结构^[56]: 在 $[(Au_2)(As_7)_2]^{4-}$ 中, 由于没有相邻的离子产生内部电场, 静电势逐渐下降; 相反, 在二维 $Cs_4[(Au_2)(As_7)_2]$ 中, Cs离子产生了一个很大的内建电场, 恰好沿着前线轨道。

该课题组还合成了一系列由II B族金属Zn、Cd和Hg连接的 $[As_7]^{3-}$ 簇组成的材料, 以研究共价组装对能带的影响^[56]。合成的组装体系包括 $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ 、 $[Cd(As_7)_2]^{4-}$ 、 $[Hg_2(As_7)_2]^{4+}$ 和 $[HgAsAs_{14}]^{3-}$ 的零维组装体, 以及 $[Zn(As_7)_2]^{4-}$ 、 $[Cd(As_7)_2]^{4-}$ 和自由碱金属原子连接成的三维组装体。通过元素分析、能量色散X射线光谱和X射线衍射, 发现在含有Zn和Cd的体系中, 两个 $[As_7]^{3-}$ 单元由金属离子连接, 而在含有Hg的体系中, 两个 $[As_7]^{3-}$ 单元

由Hg-Hg或Hg-As二聚体连接,光学测量得到带隙范围为1.62—2.21 eV^[59]。通过配体与团簇间的电荷转移,可对[As₇]³⁻团簇组装体系的带隙进行调控:由于团簇电子结构的微小扰动以及金属羰基轨道和砷团簇的孤对电子轨道的紧密排列,[As₇Cr(CO₃)³⁻的带隙较[As₇]³⁻微小变化了0.10 eV。

6 总结与展望

随着现代社会对功能材料的需求与日俱增,团簇“超原子”的发现,使材料设计观念不再局限于传统的原子构造,其组装结构的多级特征为材料物理、化学性质的精准调控带来了新机遇。各种具有优异性能团簇“超原子”的不断发现,为新型功能材料的组装设计提供了丰富的备选基元,而原子制造技术的发展也使得团簇组装材料的实验制备成为可能。尽管团簇的研究工作还很有限,但已预示着团簇组装材料将在电子器件、信息存储、催化、光子器件等诸多领域有着广阔的应用空间。

团簇组装的研究仍然处于早期阶段,还面临着诸多挑战:(1)探寻新的优质“团簇元素”(低成本

且易于宏量合成),以满足组装过程中对基元自身完整性和稳定性的需求;(2)团簇组装过程中,团簇间的相互作用不能太强(以保证团簇完整性)也不能太弱(以保证组装结构的强度和稳定性),因此澄清团簇与团簇、团簇与环境的相互作用规律是未来面临的重要课题;(3)发展新的实验方法,提高组装材料的合成效率,进而精准制备出具有特定功能的团簇组装材料,是实验上面临的巨大挑战;(4)团簇组装材料新奇物性的探究是进一步激活和促进该领域发展的动力,特别是宏量团簇聚集在一起产生的演生效应将是未来团簇组装材料研究的重要课题。

与原子材料相比,团簇组装材料不仅在基元上具有丰富的可选择性,而且在物性上拥有多级结构调控的优势。根据需求导向,以团簇为基元组装获得特定功能材料,有望成为未来新材料研发的重要途径之一。我们期待在不远的将来,科学家能从理论和实验上,真正实现团簇组装材料研究的跨越式发展,用团簇“超原子”来构造物质新世界。

参考文献

- [1] Bergeron D E, Castleman Jr A W, Morisato T *et al.* *Science*, 2004, 304: 84
- [2] Bergeron D E, Roach P J, Castleman Jr A W *et al.* *Science*, 2005, 307: 231
- [3] Reveles J U, Khanna S, Roach P *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2006, 103: 18405
- [4] Castleman Jr A W, Khanna S N. *J. Phys. Chem. C*, 2009, 113: 2664
- [5] Zhao J, Du Q, Zhou S *et al.* *Chem. Rev.*, 2020, 120: 9021
- [6] Jena P, Sun Q. *Chem. Rev.*, 2018, 118: 5755
- [7] Rao C N R, Seshadri R, Govindaraj A *et al.* *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, 1995, 15: 209
- [8] Weaver J. *J. Phys. Chem. Solids*, 1992, 53: 1433
- [9] Mirkin C A, Caldwell W B. *Tetrahedron*, 1996, 52: 5113
- [10] Krätschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K *et al.* *Nature*, 1990, 347: 354
- [11] Bonifazi D, Enger O, Diederich F. *Chem. Soc. Rev.*, 2007, 36: 390
- [12] Hou L, Cui X, Guan B *et al.* *Nature*, 2022, 606: 507
- [13] Tsuchiya T, Kumashiro R, Tanigaki K *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, 130: 450
- [14] Li J, Hou S, Yao Y R *et al.* *Nat. Mater.*, 2022, <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01309-y>
- [15] Zhang K, Wang C, Zhang M *et al.* *Nat. Nanotechnol.*, 2020, 15: 1019
- [16] Yamamoto Y, Zhang G, Jin W *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2009, 106: 21051
- [17] Zhang X, Takeuchi M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 48: 9646
- [18] Guldi D M, Gouloumis A, Vázquez P *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 5811
- [19] Segura J L, Martín N, Guldi D M. *Chem. Soc. Rev.*, 2005, 34: 31
- [20] Kitagawa S. *Chem. Soc. Rev.*, 2014, 43: 5415
- [21] Tsuruoka T, Furukawa S, Takashima Y *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2009, 121: 4833
- [22] Sun D, Tham F S, Reed C A *et al.* *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2002, 99: 5088
- [23] Peng P, Li F F, Neti V S P K *et al.* *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2014, 53: 160
- [24] Kraft A, Roth P, Schmidt D *et al.* *Chem.-Eur. J.*, 2016, 22: 5982
- [25] Kraft A, Roger C, Schmidt D *et al.* *Chem.-Eur. J.*, 2017, 23: 15864
- [26] 梁文平, 杨俊林, 陈拥军等. 新世纪的物理化学: 学科前沿与展望. 北京: 科学出版社, 2004

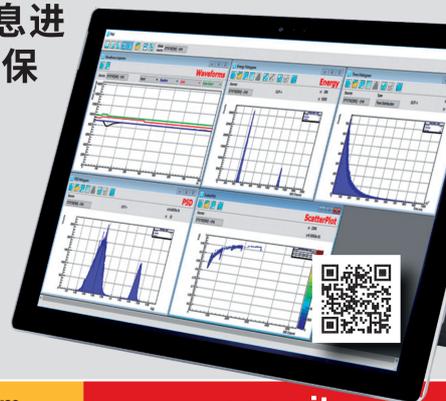
- [27] Kumar V. *Comput. Mater. Sci.*, 2006, 35: 375
- [28] Kumar V, Singh A K, Kawazoe Y. *Phys. Rev. B*, 2006, 74: 125411
- [29] Guo P, Ren Z Y, Yang A P *et al.* *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110: 7453
- [30] Khanna S, Rao B, Jena P *et al.* *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 373: 433
- [31] Khanna S, Rao B, Jena P. *Phys. Rev. Lett.*, 2002, 89: 016803
- [32] Rata I, Shvartsburg A A, Horoi M *et al.* *Phys. Rev. Lett.*, 2000, 85: 546
- [33] Sen P, Mitas L. *Phys. Rev. B*, 2003, 68: 155404
- [34] Liu Z, Wang X, Cai J *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2015, 119: 1517
- [35] Tsunoyama H, Akatsuka H, Shibuta M *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121: 20507
- [36] Beck S M. *J. Chem. Phys.*, 1989, 90: 6306
- [37] Koyasu K, Akutsu M, Mitsui M *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127: 4998
- [38] Nakaya M, Iwasa T, Tsunoyama H *et al.* *Nanoscale*, 2014, 6: 14702
- [39] Liu J, Guo P, Zheng J *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2020, 124: 6861
- [40] Shibuta M, Niikura T, Kamoshida T *et al.* *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, 20: 26273
- [41] Du Q, Wang Z, Zhou S *et al.* *Phys. Rev. Mater.*, 2021, 5: 066001
- [42] Zheng Z, Long J R, Holm R. *J. Am. Chem. Soc.*, 1997, 119: 2163
- [43] Corbett J D. *Pure Appl. Chem.*, 1984, 56: 1527
- [44] Leduc L, Perrin A, Sergent M. *Acta Crystallogr. Sect. C-Cryst. Struct. Commun.*, 1983, 39: 1503
- [45] Zhong X, Lee K, Choi B *et al.* *Nano Lett.*, 2018, 18: 1483
- [46] Choi B, Lee K, Voevodin A *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140: 9369
- [47] He S, Evans A M, Meirzadeh E *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, 144: 74
- [48] Liu Q, Zhang Q, Shi W *et al.* *Nat. Chem.*, 2022, 14: 433
- [49] Turkiewicz A, Paley D W, Besara T *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, 136: 15873
- [50] Yu J, Lee C H, Bouilly D *et al.* *Nano Lett.*, 2016, 16: 3385
- [51] Chauhan V, Reber A C, Khanna S N. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, 19: 31940
- [52] Reber A C, Khanna S N. *npj Comput. Mater.*, 2018, 4: 1
- [53] Roy X, Lee C H, Crowther A C *et al.* *Science*, 2013, 341: 157
- [54] Li C, Han S, Liu Z *et al.* *Phys. Rev. B*, 2022, 105: 115132
- [55] Castleman A W, Khanna S N, Sen A *et al.* *Nano Lett.*, 2007, 7: 2734
- [56] Mandal S, Reber A C, Qian M *et al.* *Accounts Chem. Res.*, 2013, 46: 2385
- [57] Mandal S, Qian M, Reber A C *et al.* *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115: 23704
- [58] Qian M, Reber A C, Ugrinov A *et al.* *ACS Nano*, 2010, 4: 235
- [59] Mandal S, Reber A C, Qian M *et al.* *Dalton Trans.*, 2012, 41: 12365

CAEN 高性能DAQ软件, 适用CAEN所有数字化仪设备

CoMPASS: 多参数DAQ软件, 专为物理应用开发!

软件用户界面友好, 可用于控制CAEN所有的DPP算法。可以设置采集参数, 同时显示不同功能的图表和直方图, 还可以组建多板同步系统。可以将不同通道、能量、PSD和时间等信息进行事件关联, 最终形成谱图, 用户也可以选择保存并输出数据文件以便后期离线处理。

- 兼容 DPP 采集, 包括 DPP-PHA、DPP-PSD 和 DPP-QDC
- 多个设备同时控制
- 可视化波形图、能谱、时间谱、PSD谱和TOF谱
- 支持不同系列数字化仪的多板同步
- 不同通道间的时间关联



官方授权代理商(中国):
北京中检维康电子技术有限公司

www.phyclover.com
电话: 86-10-88026700
邮箱: info@phyclover.com

www.caen.it
Small details... Great differences