

新闻中心

- 头条新闻
- 科研进展
- 工作动态
- 媒体视角

您现在的位置：首页 > 新闻中心 > 科研进展

## 固体所发现第四种晶相最密排列方式

发表日期：2017-04-10

作者：甘自保

【打印】 【小中大】 【关闭】

近期，固体所伍志鲲研究员课题组与国内多个单位合作，在金属纳米团簇结构研究中取得重要进展，发现了一种新的晶相最密排列方式，相关研究结果以“The fourth crystallographic closest packing unveiled in the gold nanocluster”为题发表在*Nature communications* (*Nature Commun.* **2017**, *8*, 14739)<sup>[1]</sup>上。

金属纳米团簇可看作超小的金属纳米粒子（对金纳米团簇来说，尺寸一般小于3纳米），由于其特殊的尺寸范围、确定的组成结构、独特的物理化学性能及潜在应用前景吸引了广大科研工作者的兴趣，尤其是团簇的内部结构（即单个团簇中各个原子的排列、键合方式）一直是人们关注的焦点。在过去几年里，伍志鲲研究员课题组围绕金纳米团簇的结构开展了系统研究，并取得了一系列重要进展，如首次证实金属纳米团簇（粒子）中存在类似于有机分子一样的“结构同分异构”现象，揭示两个“结构同分异构体”在催化性能、稳定性、光学性能等方面存在显著差异 (*Nature Commun.* **2015**, *6*, 9667) <sup>[2]</sup>；揭示金纳米团簇中18电子超原子结构的的存在以及金纳米团簇的结构影响金的化合价等 (*J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138*, 10425-10428) <sup>[3]</sup>；发现了荧光金纳米团簇Au<sub>24</sub>与荧光相关联的两个结构特征 (*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11567-11571) <sup>[4]</sup>等等。但以上的研究仅局限于金纳米团簇的内部结构，实际上金纳米团簇的外部结构（团簇粒子整体在晶体中的排列，晶相排列）也是值得关注的一个方面。此前国际上提及金属纳米团簇晶相排列的研究报道仅有两例（一例是Rongchao Jin 教授小组报道的fcc晶相排列，见*Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 6694-6697<sup>[5]</sup>；另一例是伍志鲲研究员小组报道的4H晶相排列，见*Chem. Commun.* **2016**, *52*, 12036-12039<sup>[6]</sup>）。在金纳米团簇单晶中是否还存在其它晶相排列方式？特定的排列方式是否会影响团簇的一些性能？

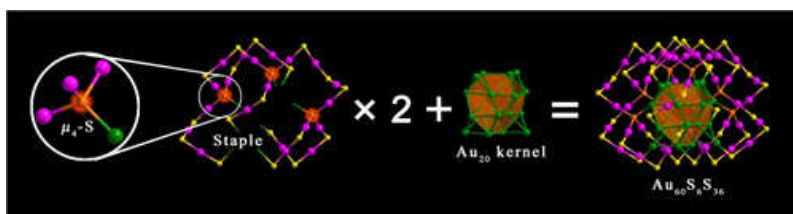


图1. Au<sub>60</sub>S<sub>6</sub>(SCH<sub>2</sub>Ph)<sub>36</sub>纳米团簇的结构剖析简图（不同键合方式的Au和S原子以不同颜色显示，C和H原子略去）。

针对这些问题，课题组科研人员甘自保博士和博士生陈积世等进行了深入探索。研究人员通过高温诱导的配体交换方法，在金纳米团簇表面引入硫原子，首次合成了一种新的金属纳米团簇—Au<sub>60</sub>S<sub>6</sub>(SCH<sub>2</sub>Ph)<sub>36</sub>，并通过单晶X-射线衍射解析了其结构。有意思的是该纳米团簇由一个fcc结构的Au<sub>20</sub>内核和两个超大的Au<sub>20</sub>S<sub>3</sub>(SCH<sub>2</sub>Ph)<sub>18</sub>长钉（staple）组成，并且在这两个长钉中，发现了6个四面体配位的μ<sub>4</sub>-S（此配位方式在Au-S界面尚属首次发现，见图1）。非常有趣的是Au<sub>60</sub>团簇粒子在晶体中沿[001]方向按“ABCDEF”序列重复堆垛，并呈左手螺旋状排列（沿[001]方向观察），被命名为6HLH排列（见图2）。这种排列是继1979年Novgorodova等人在块体Ag中发现第三种晶相最密排列方式（4H，参见*Zap. Vses. Mineral. Obschch.* **1979**, *108*, 552-563），时隔38年后发现的一种新的晶相最密排列方式（前两种为熟知的fcc和hcp排列）。

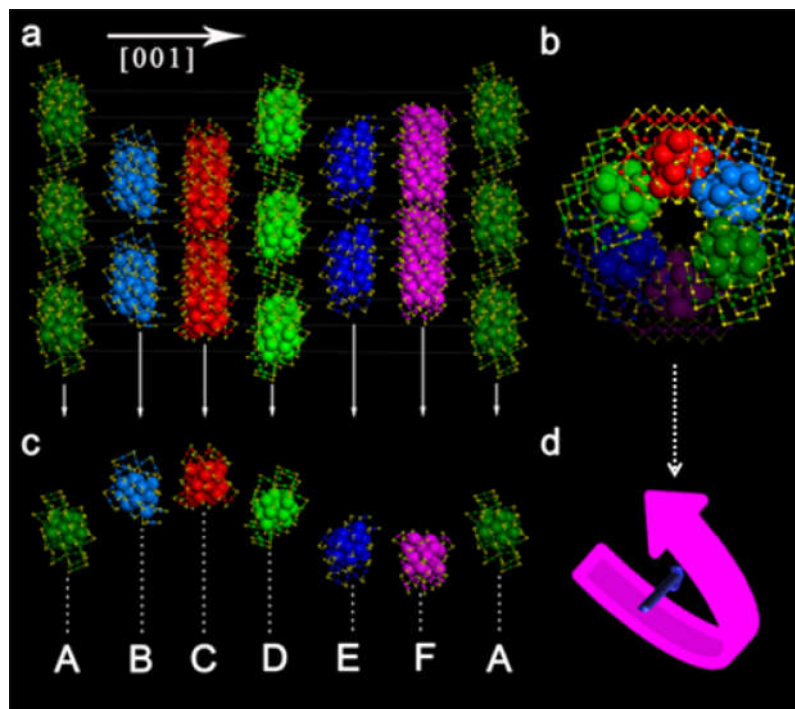


图2. 6HLH排列的  $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$  纳米团簇。(a) 沿 [001] 方向的堆垛序列, (b) 螺旋中心团簇粒子的正视图, (c) 螺旋中心团簇粒子的侧视图, (d) 左螺旋示意图 (注意: 为了更好示意6HLH排列, 不同平面内的Au原子以不同颜色显示, 进一步的细节见*Nat. Commun.*, 2017, 8, 14739)。

伍志鲲研究员等人前期工作已经表明, 金纳米团簇的组成和内部结构是影响金纳米团簇荧光的重要因素 (*Nano Lett.* **2010**, *10*, 2568<sup>[7]</sup>; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 11567-11571<sup>[4]</sup>等)。此次他们发现新的晶相排列也显著影响金纳米团簇的荧光特性 (见图3), 这为固态金属纳米团簇的荧光 (可能还可推至其它性能) 调控提供了一种新的思路。如审阅论文的评委指出, 这一工作为相关材料的晶相排列研究 (包括晶相排列-性能关联) 提供了启发和借鉴, 对推动相关研究的开展具有重要意义。

上述研究得到了国家自然科学基金、中科院等的资助。

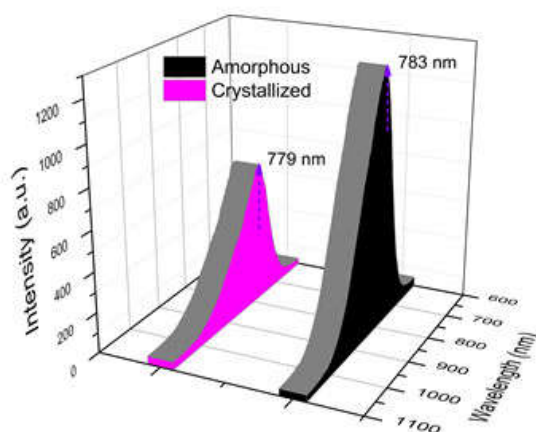


图3.  $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$  纳米团簇的固态光致发光光谱。

文章链接:

[1] <http://www.nature.com/articles/ncomms14739?shunter=1489658586817>

[2] <http://www.nature.com/ncomms/2015/151020/ncomms9667/full/ncomms9667.html>

[3] <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jacs.6b07178>

[4] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201606661/abstract>

[5] <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201601947/abstract?>

[6] <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2016/cc/c6cc06108g#!divAbstract>

[7] <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/nl101225f>



皖ICP备050001008中国科学院固体研究所 版权所有

地址：安徽省合肥市蜀山湖路350号

邮编：230031 电话：0551-65591415 传真：0551-65591434