金属团簇的超原子分子理论

刘立仁^{1,2}, 程龙玖³, 杨金龙^{2*}

1. 新疆师范大学物理与电子工程学院, 乌鲁木齐 830054

2. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026

3. 安徽大学化学化工学院, 安徽 230601

*通讯作者, E-mail: jlyang@ustc.edu.cn

收稿日期: 2017-10-13; 接受日期: 2017-12-24; 网络版发表日期: 2018-01-19

国家自然科学基金(编号: 21573001, 21688102, 21763024), 国家重点基础研究发展计划(编号: 2016YFA0200600), 新疆师范大学博士科研启动基金(编号: XJNBS1715)和新疆矿物发光材料及微结构实验室(编号: FG1201)资助项目

摘要 选取合适的金属团簇(超原子)作为结构基元, 进而组装形成新的团簇或晶体材料是团簇科学中一个有趣且充满挑战的课题, 受到了实验和理论研究者的广泛关注. 通过超原子组装这种“自下而上”的组装方式, 可以获得具有特定物理化学性质的新材料. 但是, 长久以来针对如何进行超原子组装并无清晰、统一的理论认识, 超原子组装基本等同于超原子的任意堆砌或拼接. 那么, 超原子能否像原子那样通过特定化学键形成分子或晶体? 超原子间如何成键? 超原子组装是否有一定模式可循? 为了回答这些问题, 我们提出了一个唯象理论: 超原子分子理论. 该理论的核心是构建超原子间的成键规则, 将涉及超原子的“超级化学键”概括为3种类型, 即超级共价键、超级杂化键和超级非键. 超原子可以通过超级化学键结合形成超原子分子或超原子晶体. 同时, 超原子分子理论指出, 超原子具有几何结构不同但电子结构相似的异构体, 这些异构体称为“等同超原子”. 等同超原子同样可以作为组装基元, 通过超级化学键进行结合. 另外, 针对包含复杂成键类型的团簇体系, 超原子分子理论概括出了两种超原子组装模式, 分别称为超原子网络和杂化超原子网络. 综上所述, 超原子分子理论包含了对超原子间成键规则的理解, 对超原子组装基元的思考以及对超原子组装模式的认识. 超原子分子理论的相关内容不仅可以为超原子组装提供系统的理论依据, 而且可以对特殊团簇结构的稳定性给出合理解释, 还可以为新型团簇的结构设计以及实验合成提供理论指导.

关键词 金属团簇, 化学键, 超价键, 超原子, 超原子分子理论

1 引言

团簇作为一种零维纳米材料以其丰富而奇特的物理化学性质, 受到了众多领域研究者的普遍关注. 按照组成元素来划分, 可以将团簇笼统地分为3类, 即金属

团簇、非金属团簇以及同时包含金属和非金属元素的复合团簇. 在团簇科学领域, 金属团簇是非常重要的分支, 也是团簇科学研究的起点.

在过去的半个世纪, 针对金属团簇开展了大量的实验和理论研究, 其中突破性的工作是Knight等^[1]的

引用格式: Liu L, Cheng L, Yang J. The superatomic molecule theory of metal clusters. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 143–153, doi: 10.1360/N032017-00167

Na团簇质谱实验. 该工作发现Na团簇质谱峰值对应原子数 $N=2, 8, 20, 40, 58, 92, \dots$ 等值, 随后这个序列被称为幻数序列.

Na团簇的幻数序列可以通过凝胶模型(Jellium model)得到较好的解释^[1]. 该模型将金属中均匀分布的原子核用均一正电背景描述, 电子在空间均一的正电背景下运动. 这种近似下, 通过求解体系的薛定谔方程可得到此时电子的轨道角动量分布, 即 $L=1S^2, 1P^6, 1D^{10}, 2S^2, 1F^{14}, 2P^6, \dots$. 凝胶模型的壳层电子结构结果可以较好对应Na团簇的幻数序列, 但是不能对应Na团簇质谱中的其他次强峰, 如 $N=12, 14, 26, 30, 34, 36, 38, 50$ 以及 54 等. 为了将这些值也包含到幻数序列中, Clemenger^[2]提出了将凝胶模型中的球形正电势替换为参数化的椭球型势. 这样修正以后的凝胶模型虽然可以包含更多的质谱峰值, 但却引入了无意义的调节参数.

以Na团簇为开端, 实验先后发现具有幻数电子数的所有金属团簇都非常稳定, 化学性质上类似于单个原子, 后来称作超原子(superatom)^[3]. 2004和2005年两篇关于Al团簇超原子的报道使得超原子, 这个最早在半导体异质结研究中提出的概念^[4], 在团簇领域得到极大推广^[5,6]. 其中39个价电子的 Al_{13} 团簇与卤素原子一样具有较高的绝热电子亲和能, 极易得1个电子形成40电子闭壳层结构, 因此被称为超卤素原子. 另外, 超碱金属原子、磁性超原子、惰性气体超原子等均有报道^[7-9]. 从20世纪90年代开始, 寻找化学性质与元素周期表中单一原子类似的超原子成为团簇研究领域的热点^[10].

既然超原子具有与原子类似的电子结构和化学性质, 那么其能不能像原子形成分子甚至晶体那样, 形成超原子分子(superatomic molecule)或超原子晶体(superatomic crystal)? 事实上, 以团簇/超原子作为组装基元, 设计和合成团簇/超原子组装材料是理论和实验研究者长久关注的课题^[7,11-14]. 但是, 此前多数的研究工作针对超原子如何组装并没有清晰的认识, 超原子组装大多是超原子间的任意拼接或堆砌. 众所周知, 原子是通过不同类型的化学键结合形成分子或晶体的. 那么, 如何理解超原子间的化学键成为超原子组装的关键问题. 传统的化学键理论能否直接用来描述团簇或超原子间的相互作用? 超原子成键有哪些新的特点? 超原子组装是否有一定模式可循? 为了回答这些

问题, 这里介绍一个我们发展的唯象理论即: 超原子分子理论. 该理论是对超原子间成键类型、超原子组装基元以及超原子组装模式等内容的系统认识.

2 超原子分子理论

2.1 超原子间的化学键

自19世纪下半叶以来, 人们均是通过化学键来描绘化学结构. 有关化学键的多种理论从不同层面对分子乃至晶体的结构和稳定性给出了解释. 根据化学键理论, 原子间成键分为很多类型, 如共价键、杂化键、离子键、金属键和非键等. 介于超原子与原子的相似性, 我们提出了超级价键模型(super valence bond, SVB model), 指出超原子可以通过共用若干价电子和原子核形成离域的超级化学键^[15]. 同样的, 超原子间形成的超级化学键也可以分为超级共价键、超级杂化键、超级非键等多种类型.

2.1.1 超级共价键

超原子同时共用若干电子和原子核可以形成超级共价键(super covalent bond). 以棒状 Li_{10} 和 Li_{14} 团簇为例^[16], Li_{14} 可以看作是2个10中心7电子(10c-7e)球形超原子通过共用6个原子核组成(图1(a)). 这里10c-7e超原子具有类似F原子的价电子壳层结构(s^2p^5), 可看作类F超原子. Li_{14} 团簇电子结构上类似 F_2 分子(图2), 可看作是含超级共价键的超分子, 其中的超级共价键由两个超原子通过共用6个原子核和1个电子形成. 同理, 如图1(b)所示的 Li_{10} 团簇可看作由两个7c-5e超原子(超级N原子)通过共用4个原子核和3对价电子(对应三重键)组成的超分子.

超级共价键不仅存在于纯金属团簇, 在配体包覆金属纳米团簇中同样存在. 典型例子是 $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇^[16]. $Au_{38}(SR)_{24}$ 团簇具有含双二十面体 Au_{23} 金核, 以及9个 $Au_n(SR)_{n+1}$ 配体保护基团. 每个配体保护基团通过Au-SR键定域 Au_{23} 核中的一个价电子, 从而使 Au_{23} 核中剩下14个离域价电子. 为了更直观地分析金属核的电子结构, 直接用 Au_{23}^{+9} 金核作为研究对象. 我们指出该金核由两个13c-7e的二十面体结构单元通过共用3个原子核形成, 在化学键类型上 Au_{23}^{+9} 金核类似于 F_2 (图3)^[17]. 考虑配体后进行电子结构分析与直接分析 Au_{23}^{+9} 金核的结果是一致的^[17], 后面其他具有配体保

图1 超原子组成超分子结构拆解^[15]. (a) Li_{10} ; (b) Li_{14} (网络版彩图)

图2 Li_{14} 和 F_2 分子比较图^[15]. (a) Kohn-Sham分子轨道对比; (b, c) Li_{14} 和 F_2 分子成键分析(网络版彩图)

护的例子也类似。

类似的例子还有 $[\text{Au}_{20}(\text{PPhpy}_2)_{10}\text{Cl}_4]^{2+}$ 纳米团簇^[18]。该团簇的 Au_{20}^{+6} 金核同样具有14个价电子, 由两个11c-7e的结构单元通过共用两个原子核形成。我们认为 Au_{20}^{+6} 金核是由超原子通过超级共价键结合形成的超分子, 其键合类型也与 F_2 类似(图4)^[19]。

超级价键理论可以有效指导已有超原子进行组装。Koyasu和Tsukuda^[20]根据SVB模型将2个二十面体的 Al_{13} 超原子通过超级共价键的键合方式进行组装, 得到了 Al_{23}^- 超分子(图5(A)-b)。据第一性原理的计算结果, 两个 Al_{13} 超原子的1F和2P前线轨道的交叠成键形

图3 (a) Au_{23}^{+9} (左)与 F_2 (右)的Kohn-Sham分子轨道对比; (b) Au_{23}^{+9} 成键分析^[17] (网络版彩图)

图4 (a) $[\text{Au}_{20}(\text{PPhpy}_2)_{10}\text{Cl}_4]^{2+}$ 团簇结构; (b) Au_{20}^{+6} 金核结构拆解以及 Au_{20}^{+6} 金核与 F_2 分子轨道图^[19] (网络版彩图)

成了 Al_{23}^- 超分子。根据SVB模型, Al_{23}^- 超分子由两个 Al_{13}^{+4} (35e)的超原子组成, 具有70个价电子的 Al_{23}^- 可以拆解为 $\text{Al}_{23}^-(70\text{e})=2\times\text{Al}_{13}^{+4}(35\text{e})-3\text{Al}^{+3}$ 。有报道表明, Al_{13}^- 团簇具有很强的稳定性^[21], 但是具有100个价电子的 Al_{33}^- 团簇无法被球形势的凝胶模型解释, 因为在球形势场下的凝胶模型其幻数包含96和106, 并不包含100。此时, 依据SVB模型将3个 Al_{13} 团簇进行组合则

图5 (A) Al_{13}^- 团簇(a)和 Al_{23}^- 团簇(b)的结构示意图; (B) 优化得到的三聚体二十面体 Al_{33}^- 构型^[20] (网络版彩图)

可以很自然地得到 Al_{33}^- (100e)结构(图5(B)).

最近, 我们研究发现具有26个价电子的 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_3$ 团簇可以看作两个13e的超原子团簇之间形成了超级五重键($\sigma 2\pi 2\delta$)^[22], 其成键方式跟 V_2 分子类似(图6). 类似的, 具有30个价电子的 $\text{Li}_{18}\text{Mg}_3\text{Al}_2$ 团簇的电子结构跟 Re_2 分子类似, 也具有超级五重键, 进一步解释了Na质谱实验^[1]上观察到的26e和30e两个质谱峰的稳定性.

2.1.2 超级杂化键

除了形成常规超级共价键, 超原子在与其他原子、原子团或超原子相互作用时其超原子轨道能级还可以发生杂化形成超级杂化轨道进而成键, 称为超级杂化键(super hybrid bond). 我们最初通过四面体的 Li_8 团簇对超级杂化键进行了分析^[15]. 这里的 Li_8 团簇由中心四面体的 Li_4 和周围4个Li原子构成, 4个Li原子呈 T_d 对称性分布. 如图7所示, 理论分析证实 Li_8 团簇具有类似 CH_4 类型的杂化轨道, 是一个具有 sp^3 超级杂化键的超分子. 类似的, 4电子的 Ag_4 四面体也可以通过 sp^3 超级杂化键与4个配体形成超原子分子^[23]. Au_{20} 团簇与 Au_{17}^+ 团簇的成键方式可以看做 D^3S 超级杂化键^[24,25].

此外, Muñoz-Castro^[26]指出, 实验合成的 $[\text{Au}_6\{\text{Ni}_3(\text{CO})_6\}_4]^{2-}$ 团簇^[27]也是具有 sp^3 超级杂化键的超分子. 该团簇结构分为两部分, 一部分是中心的6个Au原子组成的团簇核结构(Au_6), 另外一部分是配体, 简化为 L_4 表示. 八面体的 Au_6 看作一个超原子, 那么6个s电子在超原子中的电子组态就是 $1s^2 1p^4$, 该超原子与4个配体

图6 $\text{Li}_{20}\text{Mg}_3$ 团簇(a)与 V_2 分子(b)的成键比较^[22] (网络版彩图)

片段 L_4 相互作用. 4个配体片段分处4个不同方向构成一个 T_d 场将 Au_6 围在中心(图8), 这样超原子的 $1s 1p$ 轨道在 T_d 晶体场的作用下发生轨道杂化, 形成了4条 sp^3 等性杂化轨道, 类似于 CH_4 分子, 如图9所示.

基于中心超原子在 T_d 场中形成 sp^3 杂化轨道的认识, 通过调节配体和价电子数可以改变轨道杂化类型. 如在 $[\text{Au}_6\text{L}_3]^{2-}$ 的基础上减掉2个电子, 则会形成 $[\text{Au}_6\text{L}_3]^0$ 团簇, 具有 sp^2 杂化轨道, 类似 BH_3 分子. 进一步减去配体和电子可以形成具有 sp 杂化类型的 $[\text{Au}_6\text{L}_2]^{2+}$, 类似 BeH_2 . 除了设计不同类型的杂化键超分子外, 还可以

图 7 Li_8 团簇和 CH_4 分子的结构(a)、分子轨道(b)及成键(c)对比^[15] (网络版彩图)

图 8 $[\text{Au}_6\{\text{Ni}_3(\text{CO})_6\}_4]^{2-}$ 团簇结构^[26]. 黄色表示 Au_6 , 其余为配体 L_4 (网络版彩图)

图 9 $[\text{Au}_6\{\text{L}_4\}_4]^{2-}$ 团簇与 CH_4 分子的杂化轨道对比图^[26] (网络版彩图)

将拥有超级杂化键的超原子进行组装, 进而形成具有超级杂化键的组装结构, 如图10所示.

由已有超级杂化键实例分析可知, 超原子在配位场的影响下可以发生轨道杂化进而形成超级杂化键. 超级杂化键可以通过改变配位场及价电子数进行调节. 在超级杂化键中, 超原子以外的原子核提供配位

图 10 超级杂化键组装示意图^[26] (网络版彩图)

场. 因此, 杂化超原子成键只共享电子而不共享原子核, 如果共享原子核会引起配位场的改变. 超级杂化键对应只共享价电子、不共享原子核的情况. 那么, 超原子成键有没有只共享原子核、不共享价电子的情况?

2.1.3 超级非键

分子轨道理论中, 分子轨道由分子中原子轨道波函数通过线性组合形成, 组合后可形成成键轨道和反键轨道. 如果组成分子轨道的原子轨道空间对称不匹配, 原子轨道没有有效重叠, 则所得的分子轨道叫做非键轨道. 同时, 引入键级的概念来判断原子-原子间化学键的强弱, 键级越大化学键越强, 键级越小结合力越弱, 键级为零则不成键. 经典的键级定义是成键电子数和反键电子数的差值除以2. 按照这个定义, 若两个He原子结合则键级为零不能成键. 对于超原子, 超级价键模型指出超原子间可以通过共享电子和原子核成键. 其中包含了一种特殊情况, 即只共享原子核、不共享电子. 这种情况超出了原有化学键理论描述的范畴, 这里姑且将其称为“超级非键”(super non-bonding).

超级非键在金属团簇领域是普遍存在的. 2003年, 实验上报了具有金字塔结构的 Au_{20} 团簇^[28]. 该团簇以奇特的金块体结构特征以及高稳定性吸引了研究者

的普遍关注. King等^[29]分析认为, Au_{20} 中 d^{10} 电子定域在Au原子周围, 每个Au贡献一个s电子成键. 20个电子形成10个4中心2电子(4c-2e)键. 之后Zubarev等采用AdNDP方法^[30]对 Au_{20} 团簇进行了成键分析^[31]. 分析得出, Au_{20} 团簇中确实存在10个4c-2e键. 其中金字塔4个顶角的4c-2e键电子占据数为1.72e, 中间的6个4c-2e键的电子占据数为1.98e, 如图11所示. 从图11可以看出, 每个4c-2e键都可以看作是一个4c-2e超原子, Au_{20} 团簇可以看作是10个4c-2e超原子通过超级非键结合形成的超原子网络. 超级非键为超原子组装, 尤其是2电子、8电子的超原子组装提供了理论依据. 在此之前, 对类惰性气体超原子的组装一直都没有合理的对策.

超级非键的这种结合方式在配体包覆金属纳米团簇, 尤其是配体包覆的金团簇中显得更为普遍. 不久前, 实验合成了满足结构演化公式 $\text{Au}_{8n+4}(\text{SR})_{4n+8}$, $n=3\sim6$ 的系列纳米团簇^[32]. 这些团簇的金核部分具有相同的结构特征, 即 Au_4 四面体构成的双螺旋结构, 如

图 11 Au_{20} 团簇中的4c-2e超原子^[31] (网络版彩图)

图12(a)所示. 由图12可知, 在 $\text{Au}_{28}(\text{SR})_{20}$ 团簇中, 4c-2e的四面体2电子超原子通过超级非键结合形成 Au_7 结构单元, 两个这样的 Au_7 结构单元构成了该团簇的 Au_{14}^{+6} 的金核结构. 对于 $\text{Au}_{36}(\text{SR})_{24}$ 团簇, 3个4c-2e超原子通过超级非键结合形成三聚体 Au_4 结构单元, 两个这样的结构单元构成了该团簇的 Au_{20}^{+8} 金核结构. 同理, 对于 $\text{Au}_{44}(\text{SR})_{28}$ 团簇, 4个4c-2e超原子通过超级非键结合形成四聚体 Au_4 的结构单元, 两个这样的结构单元构成了该团簇的 Au_{26}^{+10} 金核结构. 最后是 $\text{Au}_{52}(\text{SR})_{32}$ 团簇, 5个4c-2e超原子通过超级非键结合形成五聚体 Au_4 的结构单元, 两个这样的结构单元构成了该团簇的

图 12 从不同角度展示 $\text{Au}_{8n+4}(\text{SR})_{4n+8}$, $n=3\sim6$ 团簇的结构演化形式^[32]. (a, b) 四面体共顶点螺旋生长; (c~e) 立方八面体穿插; (f, g) FCC晶格的各向异性生长(网络版彩图)

Au_{32}^{+12} 金核结构. 类似这种2电子超原子通过超级非键结合的例子还有很多, 在后文关于组装模式的介绍中还会遇到.

除上述2e超原子通过超级非键进行组装外, 还有8e超原子通过超级非键组装的例子. 1981年Briant等^[33]已经合成了8电子的 $[\text{Au}_{13}(\text{PMe}_2\text{Ph})_{10}\text{Cl}_2](\text{PF}_6)_3$ 团簇. 近年, Shichibu等^[34]合成了具有8个价电子的 $[\text{Au}_{13}(\text{dppe})_5\text{Cl}_2]^{3+}$ 团簇. 随后, 他们又合成了8价电子 Au_{13} 的组装结构 $[\text{Au}_{25}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SC}_n\text{H}_{2n+1})_5\text{Cl}_2]^{2+}$ 团簇^[35]. 该团簇具有16个价电子, 从结构上看是由两个8电子 Au_{13} 超原子通过共用一个原子核结合而成, 是一个典型的8电子超原子通过超级非键组装的例子. 另外, 如果将8电子 Au_{13} 超原子看作组装基元, 不仅可以组装成二聚体结构, 还可以进一步组装成三聚体. Nobusada等^[36]首先利用密度泛函理论预测了8电子 Au_{13} 超原子三聚体团簇的存在, 最近Jin等^[37]在实验上合成了 Au_{13}^{5+} 三聚体的 $[\text{Au}_{37}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_{10}\text{X}_2]^+$, 其结构如图13所示. 对于惰性气体的金超原子, 由于具有几何结构闭壳层核电子结构闭壳层的双重稳定性, 通常认为它们很难组装. 超级非键突破了键级为零不成键的理论限制, 为该类超原子组装提供了理论依据.

上述3种超级化学键概括了常见的超原子-超原子结合方式. 其中超级共价键的主要特征是超原子-超原子间同时共用若干原子核和价电子, 超级杂化键则是超原子-超原子/原子团之间只共用价电子成键, 而超级非键则对应超原子-超原子间只共用原子核的情况. 除了上述3种超级化学键外, 我们还可以尝试探索更多类型的超级化学键用以构造新型超原子分子, 如考虑是否存在超级极性键或超级多中心键, 如果存在能否用来构造极性超原子分子等.

2.2 新的组装基元: 等同超原子

以超原子作为组装基元、以超价键模型为组装方式, 可以合理且有效地获得新的组装体系. 但目前实验合成的超原子数目并不多, 这在很大程度上限制了超原子组装体系的构建. 为此我们提出了等同超原子概念^[38], 即超原子在保持电子结构基本不变的情况下可以有不同的几何结构, 这些异构的超原子被称为等同超原子. 等同超原子可以作为组装基元形成超分子, 甚至等同超分子. 等同超原子概念的提出可以解除超原子对几何结构的限制, 为寻找更多的团簇组装基元

开辟新的空间.

首先来看由等同超原子到等同超分子, 以实验合成的 $\text{Ag}_{32}(\text{DPPE})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_{24}^{2-}$ 团簇^[39]为例. $\text{Ag}_{32}(\text{DPPE})_5(\text{SC}_6\text{H}_4\text{CF}_3)_{24}^{2-}$ 中的 Ag_{22}^{12+} 内核具有10个价电子, 可以看作一个超分子, 该超分子由两个 $13\text{c}-5\text{e}$ 的 Ag_{13}^{8+} 结构单元通过共用4个原子核组成. 这里的两个结构完全不同的 Ag_{13}^{8+} 单元就是一对等同超原子(超级N原子), 它们通过超级共价键形成了类 N_2 分子的 Ag_{22}^{12+} 超原子分子(图14).

不同等同超原子结合可以形成几何结构不同但电子结构相似的超分子, 我们称作等同超分子. 例如, 实

图13 $[\text{Au}_{37}(\text{PPh}_3)_{10}(\text{SR})_{10}\text{X}_2]^+$ 团簇结构^[37]. 黄色表示Au, 红色表示S, 蓝色表示P, 绿色表示X=Cl、Br (网络版彩图)

图14 Ag_{22}^{12+} 团簇和 N_2 分子的分子轨道对比^[38] (网络版彩图)

验合成的 $\text{Au}_{20}(\text{PPhpy}_2)_{10}\text{Cl}_4^{2+}$ 和 $\text{Au}_{30}\text{S}(\text{StBu})_{18}$ 团簇^[18,40]就是典型的实例. 其中在 $\text{Au}_{20}(\text{PPhpy}_2)_{10}\text{Cl}_4^{2+}$ 中的 Au_{20}^{6+} 核已经被证明是一个由两个 Au_{11}^{4+} 超原子结合形成的超分子(超级 F_2 分子). 同理可以证明, 在 $\text{Au}_{30}\text{S}(\text{StBu})_{18}$ 中的 Au_{20}^{6+} 同属类 F_2 分子, 但这里组成超分子的 Au_{11}^{4+} 超原子结构与此前不同, 我们把两个不同团簇中结构不同的 Au_{20}^{6+} 超分子核称作等同超分子(图15).

2.3 超原子组装模式

复杂团簇体系往往包含多种成键方式和组装基元. 分析和总结不同的组装模式有助于理解和预测新的团簇结构. 这里介绍两种组装模式, 即超原子网络(superatom network, SAN)和杂化超原子网络(hybrid superatom network, HSAN).

我们提出了SAN模式^[41]解释 $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$ 、 $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$ 和 $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$ 团簇^[42-44]的电子结构稳定性, 即超原子-超原子间通过配体原子连接形成稳定的超原子网络体系(图16). 这种模式下, 超原子除了通过配体连接以外, 还可以通过超级非键连接形成超原子网络, 正如前面提到的金字塔型 Au_{20} 那样.

事实上, 一种更普遍的超原子网络是超原子间先通过超级非键组成一个小的超原子网络体系, 然后这些小的超原子网络再经由配体连接形成更大的网络体系, 介于这种情况的复杂性和普遍性我们这里将其称作杂化超原子网络(HSAN)^[45]. HSAN模式下形成的团簇有 $\text{Au}_{28}(\text{S-c-C}_6\text{H}_{11})_{20}$ ^[46]、 $\text{Au}_{36}(\text{SCH}_2\text{Ph-}^i\text{Bu})_8\text{Cl}_{20}$ ^[47]、 $\text{Au}_{40}(\text{O-MBT})_{24}$ 、 $\text{Au}_{52}(\text{TBBT})_{32}$ ^[48]、 $[\text{Au}_{24}(\text{C}\equiv\text{CPh})_{14}$

$(\text{PPh}_3)_4]^{2+}$ ^[49]以及 Au_{28} 、 Au_{36} 、 Au_{60} 、 Au_{68} 、 Au_{72} 等^[32,50](部分团簇的HSAN模式结构图如图17所示).

图15 (a) 由等同超原子到等同超分子示意图; (b) $\text{Au}_{20}(\text{PPhpy}_2)_{10}\text{Cl}_4^{2+}$ 团簇结构拆解; (c) $\text{Au}_{30}\text{S}(\text{StBu})_{18}$ 结构拆解^[38](网络版彩图)

图16 超原子网络模式^[41], 其中黄褐色四面体表示2e超原子, 两个2e超原子通过配体连接形成超原子网络. (a) $\text{Au}_{18}(\text{SR})_{14}$ 团簇; (b) $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$ 团簇; (c) $\text{Au}_{24}(\text{SR})_{20}$ 团簇(网络版彩图)

图17 HSAN模式下的团簇结构拆解^[45]. (a) $\text{Au}_{28}(\text{S-c-C}_6\text{H}_{11})_{20}$ 团簇; (b) $\text{Au}_{36}(\text{SCH}_2\text{Ph-}^i\text{Bu})_8\text{Cl}_{20}$ 团簇; (c) $\text{Au}_{40}(\text{O-MBT})_{24}$ 团簇; (d) $\text{Au}_{52}(\text{TBBT})_{32}$ 团簇(网络版彩图)

3 结论

本文介绍了超原子分子理论涵盖的三方面内容, 即超原子成键类型、超原子组装基元以及超原子组装模式. 这三个方面的内容有一定的独立性. 在超原子成键类型方面, 灵活应用已有的3种超级化学键可以有效且合理地组装得到新的团簇结构, 也可以应用这些超级化学键来解释特殊团簇结构的稳定性. 在组装基元方面, 依据等同超原子概念可以设计更多的组装基元, 为超原子组装提供更多的备选材料. 在组装模式方面, 可以参考已有的组装模式来设计新的超原子组装体系, 也可以重新合成的特殊团簇结构来归纳新的组装

模式. 这三方面的内容又是互相联系互为补充的, 如等同超原子可以尝试通过不同的超级化学键进行结合, 相同的化学键也可以连接不同的等同超原子从而演化出新的组装模式.

本文总结了超原子分子领域的进展, 证明了团簇可以通过超级化学键形成多种多样的超原子分子. 既然超原子可以组装成超原子分子, 我们相信同样也可以组装超原子形成超原子晶体, 这是下一步的研究重点. 随着研究的不断深入以及理论应用的不断扩展, 相信超原子分子理论也会得到补充和完善, 更好地为新型团簇的结构设计、组装以及合成提供系统的理论依据.

参考文献

- 1 Knight WD, Clemenger K, de Heer WA, Saunders WA, Chou MY, Cohen ML. *Phys Rev Lett*, 1984, 53: 510
- 2 Clemenger K. *Phys Rev B*, 1985, 32: 1359–1362
- 3 de Heer WA. *Rev Mod Phys*, 1993, 65: 611–676
- 4 Inoshita T, Ohnishi S, Oshiyama A. *Phys Rev Lett*, 1986, 57: 2560–2563
- 5 Bergeron DE, Castleman AW, Morisato T, Khanna SN. *Science*, 2004, 304: 84–87
- 6 Bergeron DE, Roach PJ, Castleman AW, Jones NO, Khanna SN. *Science*, 2005, 307: 231–235
- 7 Reber AC, Khanna SN, Castleman AW. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 10189–10194
- 8 Reveles JU, Clayborne PA, Reber AC, Khanna SN, Pradhan K, Sen P, Pederson MR. *Nat Chem*, 2009, 1: 310–315
- 9 Luo Z, Grover CJ, Reber AC, Khanna SN, Castleman AW Jr.. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 4307–4313
- 10 Luo Z, Castleman AW. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2931–2940
- 11 Khanna SN, Jena P. *Phys Rev Lett*, 1992, 69: 1664–1667
- 12 Perez A, Melinon P, Dupuis V, Jensen P, Prevel B, Tuaillon J, Bardotti L, Martet C, Treilleux M, Broyer M, Pellarin M, Vaille JL, Palpant B, Lerme J. *J Phys D-Appl Phys*, 1997, 30: 709–721
- 13 Claridge SA, Castleman AW, Khanna SN, Murray CB, Sen A, Weiss PS. *ACS Nano*, 2009, 3: 244–255
- 14 Qian M, Reber AC, Ugrinov A, Chaki NK, Mandal S, Saavedra HM, Khanna SN, Sen A, Weiss PS. *ACS Nano*, 2009, 4: 235–240
- 15 Cheng L, Yang J. *J Chem Phys*, 2013, 138: 141101
- 16 Qian H, Eckenhoff WT, Zhu Y, Pintauer T, Jin R. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 8280–8281
- 17 Cheng L, Ren C, Zhang X, Yang J. *Nanoscale*, 2013, 5: 1475–1478
- 18 Wan XK, Lin ZW, Wang QM. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14750–14752
- 19 Yuan Y, Cheng L, Yang J. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 13276–13282
- 20 Koyasu K, Tsukuda T. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 21717–21720
- 21 Hettich RL. *J Am Chem Soc*, 1989, 111: 8582–8588
- 22 Wang H, Cheng L. *Nanoscale*, 2017, 9: 13209–13213
- 23 Yan L, Cheng L, Yang J. *Chin J Chem Phys*, 2015, 28: 476–480
- 24 Cheng L, Zhang X, Jin B, Yang J. *Nanoscale*, 2014, 6: 12440–12444
- 25 Yan L, Cheng L, Yang J. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 23274–23278
- 26 Muñoz-Castro A. *Chem Sci*, 2014, 5: 4749–4754
- 27 Whoolery AJ, Dahl LF. *J Am Chem Soc*, 1991, 113: 6683–6685
- 28 Li J, Li X, Zhai HJ, Wang LS. *Science*, 2003, 299: 864–867

- 29 King RB, Chen Z, Schleyer PVR. *Inorg Chem*, 2004, 43: 4564–4566
- 30 Zubarev DY, Boldyrev AI. *Phys Chem Chem Phys*, 2008, 10: 5207–5217
- 31 Zubarev DY, Boldyrev AI. *J Phys Chem A*, 2009, 113: 866–868
- 32 Zeng C, Chen Y, Iida K, Nobusada K, Kirschbaum K, Lambright KJ, Jin R. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 3950–3953
- 33 Briant CE, Theobald BRC, White JW, Bell LK, Mingos DMP, Welch AJ. *J Chem Soc Chem Commun*, 1981, 201
- 34 Shichibu Y, Konishi K. *Small*, 2010, 6: 1216–1220
- 35 Shichibu Y, Negishi Y, Watanabe T, Chaki NK, Kawaguchi H, Tsukuda T. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 7845–7847
- 36 Nobusada K, Iwasa T. *J Phys Chem C*, 2007, 111: 14279–14282
- 37 Jin R, Liu C, Zhao S, Das A, Xing H, Gayathri C, Xing Y, Rosi NL, Gil RR, Jin R. *ACS Nano*, 2015, 9: 8530–8536
- 38 Liu L, Li P, Yuan LF, Cheng L, Yang J. *Nanoscale*, 2016, 8: 12787–12792
- 39 Yang H, Wang Y, Zheng N. *Nanoscale*, 2013, 5: 2674–2677
- 40 Yang H, Wang Y, Edwards AJ, Yan J, Zheng N. *Chem Commun*, 2014, 50: 14325–14327
- 41 Cheng L, Yuan Y, Zhang X, Yang J. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 9035–9039
- 42 Reilly SM, Krick T, Dass A. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 741–745
- 43 Zhu M, Qian H, Jin R. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 7220–7221
- 44 Zhu M, Qian H, Jin R. *J Phys Chem Lett*, 2010, 1: 1003–1007
- 45 Liu L, Yuan J, Cheng L, Yang J. *Nanoscale*, 2017, 9: 856–861
- 46 Chen Y, Liu C, Tang Q, Zeng C, Higaki T, Das A, Jiang D, Rosi NL, Jin R. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 1482–1485
- 47 Yang S, Chai J, Song Y, Kang X, Sheng H, Chong H, Zhu M. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10033–10035
- 48 Zeng C, Chen Y, Liu C, Nobusada K, Rosi NL, Jin R. *Sci Adv*, 2015, 1: e1500425
- 49 Wan XK, Xu WW, Yuan SF, Gao Y, Zeng XC, Wang QM. *Angew Chem*, 2015, 127: 9819–9822
- 50 Xu WW, Li Y, Gao Y, Zeng XC. *Nanoscale*, 2016, 8: 7396–7401

The superatomic molecule theory of metal clusters

Liren Liu^{1,2}, Longjiu Cheng³, Jinlong Yang^{2*}

¹ College of Physics and Electronic Engineering, Xinjiang Normal University, Urumqi 830054, China

² Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale and Synergetic, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

³ School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

*Corresponding author (email: jlyang@ustc.edu.cn)

Abstract: Using special metal clusters (superatoms) as superatomic building blocks for hierarchically assembled materials allows these properties to be incorporated into designer materials with tailored properties. But how to assemble the superatoms to form materials is a critical problem, and no clear understanding until now. The assembly of the superatoms is basically equivalent to superatoms stacking. So, can superatoms, like atoms, form crystal by a particular chemical bond? How to bond between superatoms? Are there any strategy models for superatom assembly? To answer those questions, a phenomenological theory named the superatomic molecule theory is introduced which contains understandings of the chemical bonds between superatoms, the building blocks and the assembly strategies. The chemical bonds between the superatoms can be classified into three types, including the super covalent bond, the super hybrid bond and the super non-bonding. A new perspective for the building blocks named isospueratom is introduced, which point out that the isomers of the superatoms can be chosen indiscriminately as building blocks. In addition to assembling superatoms by super valence bonds, other two superatom assembly strategies named superatom network and hybrid superatom network are included. In summary, the superatomic molecule theory contains the understanding of the bonds between superatoms, the thinking of the building blocks, and the consideration on strategies of the superatom assembly. The superatomic molecule theory cannot only be used as the theoretical basis of the superatom assembly, but also be used to understand the stabilities of some special cluster, and provides theoretical guidance for the new clusters design and synthesis.

Keywords: metal cluster, chemical bond, super valence bond, superatom, superatomic molecule theory

doi: [10.1360/N032017-00167](https://doi.org/10.1360/N032017-00167)