# 合肥研究院在团簇结构研究中取得进展

作者：writer 来源：中国科学院

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/3200.html

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

合肥研究院在团簇结构研究中取得进展。对物质结构的掌握为理解和改善物质性能提供了根本条件，因而结构研究在科学研究中具有举足轻重的作用。近期，中国科学院合肥物质科学研究院固体物理研究所研究员伍志鲲课题组与美国卡耐基梅隆大学教授金荣超合作，通过精选配体，构筑适当的团簇间/内弱相互作用力，生长出高质量的单晶，成功解析出Au144(SR)60团簇的结构(图1)。该团簇由144个金原子(Au)和60个保护性巯基配体(SR)构成，其结构此前困扰科学界多年，是金纳米团簇结构研究的“ 圣杯 ”。在此基础上，科研人员通过变温实验，揭示了金属具有优异热延展性的微观机理。相关成果发表在《科学进展》(Science Advances)上，论文第一作者为助理研究员闫楠。

众所周知，金子在通常情况下是黄色的，但在150多年前(1857年)，英国著名科学家法拉第却合成了鲜艳的酒红色金溶胶(显色的物质实际上是与块体金中原子堆积方式一样的金纳米粒子，也称为金纳米晶)。这种酒红色的金激起了人们的兴趣，也开启了纳米粒子研究的时代。为什么金溶胶是红色的?在溶液中单个金原子如何堆叠生长成金纳米晶?从单个金原子到金纳米晶结构和性能如何衍变?这些问题激发了人们的研究热情，但也长期困扰着人们。介于金原子与金纳晶间的金纳米团簇为理解这些问题提供了理想材料，特别是处于从纳米团簇向纳米晶转变“ 临界尺寸 ”附近的纳米团簇(纳米晶)，更受到了特别青睐。然而，对其结构的解析却是极具挑战性的课题。

早在1996年，美国的Whetten教授等人便报道了处于临界尺寸的一个团簇Au144，由于当时合成技术和表征条件的限制，未能确定该团簇的精确组成结构。经过十多年的努力，2009年金荣超小组确定该团簇由144个金原子(Au)和60个保护性巯基配体(SR)构成。同年芬兰的Lopez-Acevedo等人在参照金属原子数目相近的Pd(钯)145结构基础上，提出了Au144(SR)60的多层核壳结构模型，可是这一模型一直没有被实验证实。甚至有研究表明，Au144(SR)60的晶体由多种晶型混合而成，不可能通过X-射线衍射得到单晶结构。因而Au144(SR)60的结构似乎成为一个不解之谜。

近日，固体所研究人员利用单晶X-射线衍射解出了Au144(SR)60的结构(图1)，证实了该团簇由三壳层(Au12-Au42-Au60)的金属内核和表面30个SR-Au-SR的“ 订书钉 ”结构单元构成(图2)，并揭示出团簇间/内存在弱相互作用力(图3)，为他们提出的团簇间/内弱相互作用力在晶体生长过程中起重要作用的观点提供了有力证据，也为后续高难度的金属纳米团簇/纳米晶的单晶生长提供了借鉴和参考。

此外，研究人员还通过变温单晶X-射线衍射发现，Au144(SR)60团簇中不同长度的金-金键具有不同的变温伸缩性，其中键长为2.88埃的金-金键(与块体金中键长类似)相对于其它键长的金-金键来说，具有更好的热延展性(图4)，从化学键角度解释了金属相对于其他常见固体具有更好热延展性的原因。

概括起来，这项工作具有以下重要意义：一是解析出Au144(SR)60的结构，解决了一个富有挑战性并长期困扰科学界的难题;二是揭示团簇间/内的弱相互作用在团簇单晶生长中起重要作用，为后续富有挑战性的单晶生长提供了参考;三是为金属相对于其它常见固体具有较好的热延展性提供了微观解释;四是为理解Au144结构与性能的关联提供了基础条件。

Au144(SR)60结构的成功解析归功于以下多个原因：“ 动力学控制和热力学选择 ”策略的提出(J. Am. Chem. Soc., 2011, 133,
9670)、后续合成经验的积累，促成了Au144(SR)60的高质量合成;“ 制备薄层色谱 ”分离技术(Nat. Commun., 2015, 6, 9667等)的引入，为Au144(SR)60的提纯提供了高效、廉价的手段;课题组近年来在团簇结构研究方面开展了系列工作(Nat. Commun., 2017, 8, 14739等)，对单晶的生长规律有了新的认识并积累了单晶生长的经验。最后由闫楠获得高质量单晶并成功解析，相关成果发表在《科学进展》上(Science Advances, 2018, 4, eaat7259))。

上述研究得到国家自然科学基金、中科院合肥研究院十三五重点规划、固体所所长基金等的大力支持。该工作中粉末变温XRD测试由合肥研究院强磁场科学中心研究员张蕾协作完成。

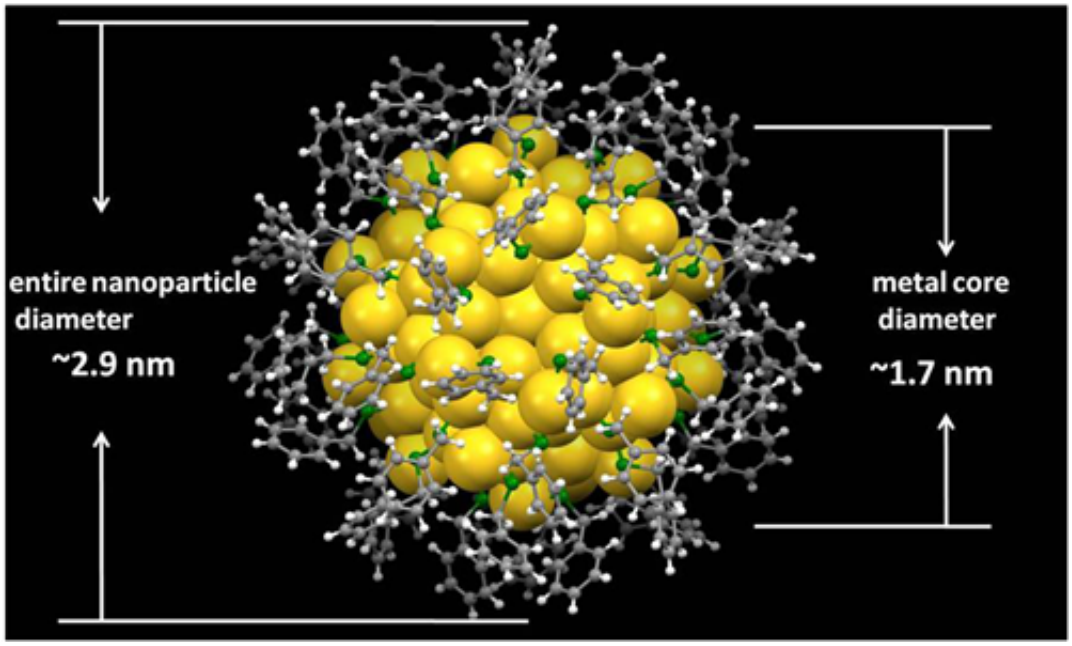



图1.
Au144(SR)60纳米团簇的整体结构(黄色：金原子;绿色：硫原子;灰色：碳原子;白色：氢原子)。

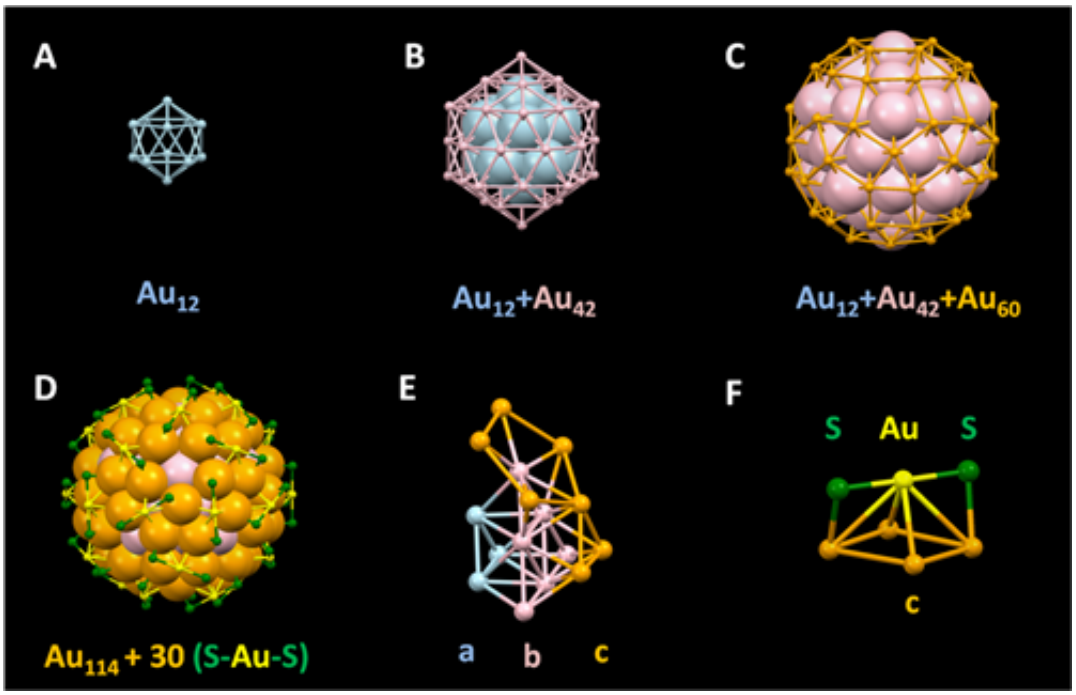



图2. Au144(SR)60纳米团簇的结构分析：(A)Au12内核(浅蓝色)，(B)Au42中间层(粉色)，(C)Au60外层(橙色)，(D)最外层30个S-Au-S，组成“订书钉”(黄色：金原子;绿色：硫原子)，(E)三层Au114核的解剖结构，(F)表面单个S-Au-S“订书钉”排列方式。

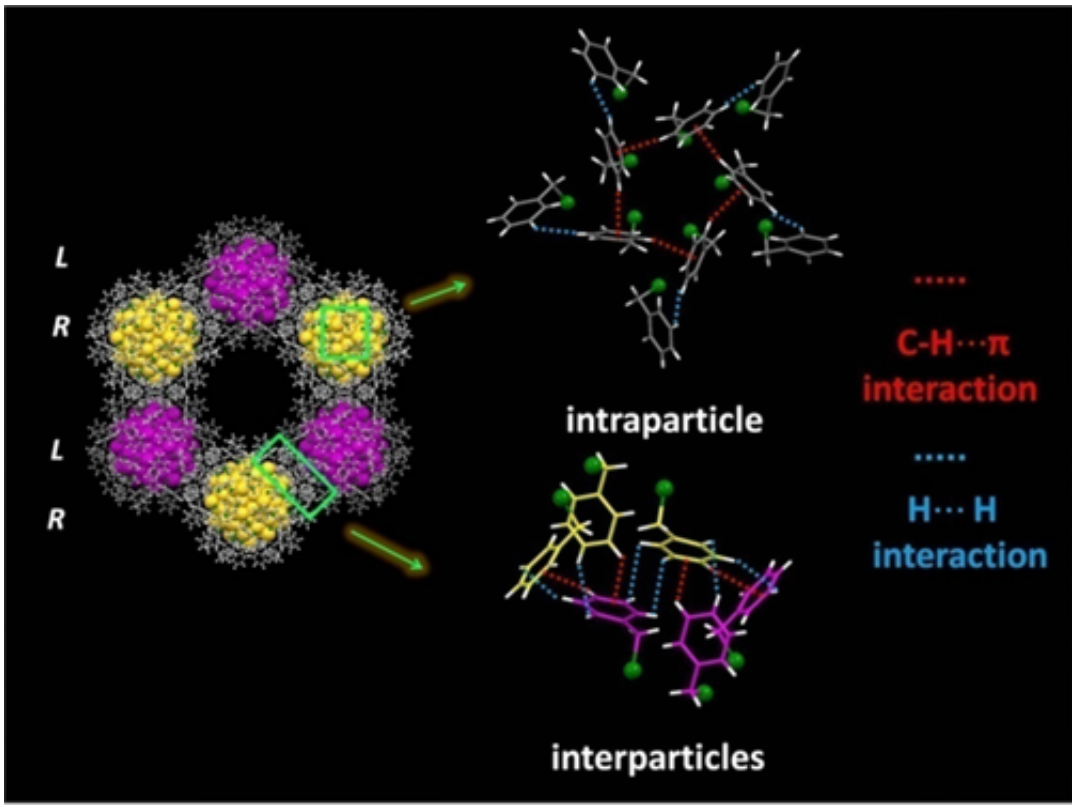



图3.团簇内/团簇间弱相互作用力：图左为不同手性构型的Au144(SR)60纳米团簇排布(不同手性构型的金原子分别用紫红色和黄色标记);图中右上为团簇内弱相互作用力(绿色：硫原子;灰色：碳原子;白色：氢原子);图中右下为团簇间弱相互作用力(绿色：硫原子;紫红色与黄色：不同手性构

型的碳原子;白色：氢原子);红色虚线为C-H···π作用力;蓝色虚线为H···H作用力。

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发