[Highlight]

doi: 10.3866/PKU.WHXB201605161

www.whxb.pku.edu.cn

含有平面五配位碳的二维材料

杨金龙

(中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

碳(C)作为一种常见而又重要的元素,可以灵活的采取四面体 sp^3 、平面 sp^2 或者直线 sp 的杂化方式同自身或者其他元素形成化学键,进而形成具有不同几何结构的分子和材料。除了这三种常见的杂化成键方式,1970年著名的化学家Hoffmann提出C还可以采取平面四配位的成键方式¹,即C和四个原子相连并处于同一个平面上。Hoffmann同时提出可以利用 σ 电子给体或者 π 电子受体来稳定平面四配位C。在这一策略的启发下,理论化学家们设计出很多含有平面四配位C的分子,其中有些已经在实验上被合成出来。除了平面四配位,Schleyer等人^{2,3}通过量子力学计算发现在一些分子中C还可以采取平面五配位甚至平面六配位的成键方式。这些发现引领了平面C的研究热潮。

材料的性质和它的结构有着很紧密的关系。因此,如果能把这些反常规的平面C成键方式引入到材料当中去,设计一些具有特殊几何结构的新材料,有望带来一些独特的性质。在这一思路的指引和石墨烯等二维材料研究热潮的启发下,最近南京师范大学李亚飞课题组和美国波多黎各大学陈中方教授⁴合作,通过密度泛函理论计算设计

出一种新颖的无机二维材料: Be_5C_2 。在 Be_5C_2 单层材料中,每个C原子和周围的5个铍(Be)原子相连形成化学键,并且这5个C—Be键处于近似同一个平面上,因此 Be_5C_2 单层材料中每个C原子都是近似的平面五配位C。通过使用适应性自然密度划分(ssAdNDP)方法对 Be_5C_2 单层材料的化学成键进行分析,表明它是一个全部由多中心离域键构成的二维体系。 Be_5C_2 单层材料具有很高的热力学和动力学稳定性。全局结构搜索计算表明这种含有平面五配位C的 Be_5C_2 单层材料在二维空间里是能量最低结构,非常有望在实验上合成出来。 Be_5C_2 单层材料的价带顶和导带底在费米能级处相交,因此它是一种没有带隙的准金属材料。另外, Be_5C_2 单层材料具有独特的负泊松比,即它可以在两个方向上同时被拉伸或压缩。

该工作最近发表于 *Nature Communications*。 Be_5C_2 单层材料是首个含有平面五配位C的二维材料,它的成功设计进一步丰富了我们对于化学键的认识。同时, Be_5C_2 单层材料具有非常优异的性质,如果能够在实验上合成出来,将会在电子学和力学器件领域有着光明的应用前景。

References

- (1) Hoffmann, R.; Alder, R. W.; Wilcox, C. F., Jr. *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 4992. doi: 10.1021/ja00719a044
- (2) Wang, Z. X.; Schleyer, P. v. R. *Science* **2001**, *292*, 2465. doi: 10.1126/science.1060000
- (3) Exner, K.; Schleyer, P. v. R. *Science* **2000**, *290*, 1937. doi: 10.1126/science.290.5498.1937
- (4) Wang, Y.; Li, F.; Li, Y. F.; Chen, Z. F. *Nat. Commun.* **2016**, *7*, 11488. doi: 10.1038/ncomms11488