

· 成果快报 ·

第四种晶相最密排列方式

甘自保 夏楠 伍志鲲*

(中国科学院固体物理研究所, 中国科学院材料物理重点实验室,
中国科学院纳米科学卓越中心, 安徽省纳米材料与技术重点实验室, 合肥 230031)

[摘要] 迄今为止,在晶体中共发现了三种最密排列方式。金属纳米团簇研究的兴起,为发现新的晶相排列提供了契机,这是因为金属纳米团簇粒子具有亚纳米尺寸和组成结构的多样性。近年来,我们在研究金属纳米团簇内部结构的基础上,开展了金属纳米团簇的外部结构(晶相排列)研究,继在 Au_{92} 团簇中发现 4H 最密排列后,最近合成了一个新的团簇 Au_{60} ,并在它的晶体结构中发现了一种独特的晶相最密排列方式 6HLH,这是继 1979 年第三种晶相最密排列方式发现后的一种新的最密排列方式。6HLH 排列导致 Au_{60} 固态荧光的显著衰减。另外,我们在这种团簇的结构中发现了 6 个四面体配位的 $\mu_4\text{-S}$ 和一对巨型 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉。我们的工作不仅对金属纳米团簇研究,而且对晶相排列的研究具有重要的启发意义。

[关键词] 金纳米团簇;晶相排列;光致发光

众所周知,在晶体中,组成基元(原子或分子)有两种经典的最密排列方式。一种是按“ABCABC”序列堆垛的面心立方(fcc)排列,对于金属基材料而言,常见于块体 Au、Ag、Pd、Pt 和 Ir 金属以及 FePt 纳米粒子中^[1,2];另一个是呈“ABAB”序列堆垛的六方密排(hcp),常见于 Rh 纳米栅、Au 直角栅、PbPt 纳米棒和 BiPt 纳米盘中^[3-6]。此外还存在第三种最密排列方式,最早可追溯到 1979 年 Novgorodova 等人在块体 Ag 中发现的按“ABCDABCD”序列堆垛的 4H 排列^[7],后来在 Ag 纳米晶、纳米线和 Au 纳米带中相继被发现^[8-10]。金纳米团簇研究的兴起,为新的最密排列方式的发现提供了契机,因为金纳米团簇介于金原子(配合物)与金纳米晶之间,不同于经典的原子、分子化合物。但它们有原子级精确的组成,组成结构可调,并且它们的结构可通过 X 射线单晶衍射技术来确定(不仅可确定单个团簇粒子中原子的排列方式,还可确定团簇粒子作为基元在晶体中的排列方式,即晶相排列)^[11-13]。由于金纳米团簇的结构与其性能关联,因而金纳米团簇的结构是当今金纳米团簇研究的一个焦点。但由于在精准合

成、高质量单晶生长以及结构解析方面存在一些困难,金纳米团簇(尤其是金原子数大于 44 的金纳米团簇)的结构研究仍富有挑战性。在过去几年里,我们课题组围绕金纳米团簇的结构开展了研究,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,揭示了两个“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^[14];揭示了金纳米团簇中 18 电子超原子结构的存在以及金纳米团簇结构对金化合价的影响^[15];发现了荧光金纳米团簇 Au_{24} 与荧光相关联的两个结构特征^[16]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(晶相排列)也是值得关注的一个方面。目前有关研究报导较少,国际上仅有卡耐基梅隆大学金荣超教授小组在 2016 年初报导了 $\text{Au}_{30}(\text{SR})_{18}$ 纳米团簇的 fcc 晶相排列^[12]。我们在 2016 年报道了 $\text{Au}_{92}(\text{SR})_{44}$ 纳米团簇的 4H 晶相排列^[13]。在此基础上,我们进一步开展了相关研究,于近期获得了一种新的金纳米团簇—— $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 和新的晶相排列方式,并发现这种排列

收稿日期:2017-06-15;修回日期:2017-07-19

* 通信作者, Email: zkwu@issp.ac.cn

方式明显影响其固体荧光^[17]。

1 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 的合成及组成确定

我们发展了一种热诱导的配体交换方法,合成策略如下:将 10 mg 分子级纯度的 $\text{Au}_{38}(\text{SC}_2\text{H}_4\text{Ph})_{24}$ 纳米团簇溶解于 1 mL 甲苯中,然后加入 0.5 mL 的苯硫醇,搅拌状态下置于 100℃ 的油浴中,氮气保护下反应过夜后,加入过量的甲醇终止反应。粗产物用甲醇和石油醚洗涤,共 4 次,然后通过制备型薄层色谱进行分离提纯,进而获得分子级纯度的目标产物。目标产物重结晶,便可获得黑色方形晶体。分光光度法测试表明,获得的金纳米团簇没有明显的吸收,仅在 345 nm (3.59 eV) 左右显示一微弱吸收,在 600 nm (2.07 eV) 左右显示一较宽的吸收平台,光学带隙~1.73 eV(图 1a)。接下来我们对其进行电喷雾质谱(ESI-MS)表征,见图 1b(注:为便于样品在 ESI-MS 表征中离子化,额外加入了 CsAc)。结果显示在质核比(m/z)约 8356.22 和 5615.49 处有 2 个明显的峰。通过对峰的归属发现其分别对应于 $[\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}\text{Cs}_2]^{2+}$ (理论值为 8356.31;偏差为 0.09)和 $[\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}\text{Cs}_3]^{3+}$ (理论值为 5615.51;偏差为 0.02),所以获得的金纳米团簇的组成应该为 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$,X 射线单晶衍射结果进一步佐证了这一点。

2 X 射线单晶衍射技术确定 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 原子与晶相结构

X 射线单晶衍射结果证实了 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇的组成(图 2),同时也发现该纳米团簇属于六方晶系的 $P6_322$ 空间群,无对称中心和对称面,

仅有 1 个 C_2 旋转对称轴。内部结构剖析表明, $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇是由 1 个 Au_{20} 内核和 1 对 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉(staple)组成(注:通常认为典型的金纳米团簇的结构由两部分组成:一部分是由纯粹的金原子形成的内核(kernel),另一部分是保护性的含配体的像长钉(staple)一样的结构)。 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 中 Au_{20} 内核原子采取类 fcc 结构的方式排列,首先由 16 个 Au 原子组成缺顶角的 Au_{16} 四面体(图 3a 和 3e),四面体的每个面类似扭曲的六边形,剩下的 4 个 Au 原子分别在 4 个扭曲的面上凸出(图 3b 和 3f),形成一个完整的 Au_{20} 内核。此外,外壳由一对 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉组成,一个 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉通过 5 个 μ_2 -S(连接 1 个内核 Au,1 个长钉上 Au 和 1 个苯甲基,见图 3i 和 3j 箭头指示)和 3 个 μ_4 -S(连接 1 个内核 Au,3 个长钉上 Au,见图 3i 和 3j 圆圈指示)与 Au_{20} 内核相连(图 3c 和 3g)。另外 1 个 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉通过绕 C_2 轴旋转 180° 以同样的方式与 Au_{20} 内核相连(图 3d 和 3h)。值得注意的是在 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉中不仅有常见的 μ_2 -S(图 3k),还存在 3 个四面体配位的 μ_4 -S(图 3l),这种硫的配位方式在 Au-S 界面首次被发现。 μ_4 -S 原子可能来自于硫醇,由高温加热时硫醇中的 S—C 键断裂形成^[12]。同样值得一提的是,这种巨型 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉在金属纳米团簇中也是首次被发现,以前报道的最大的长钉是在 $\text{Au}_{20}(\text{SR})_{16}$ 纳米团簇中发现的 $\text{Au}_8(\text{SR})_8$ ^[18]。

X 射线单晶衍射结果还表明: $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇在晶体中以最密排方式,沿 $[001]$ 方向按“ABCDEF”序列重复堆垛(图 4a)。每一个堆垛层中

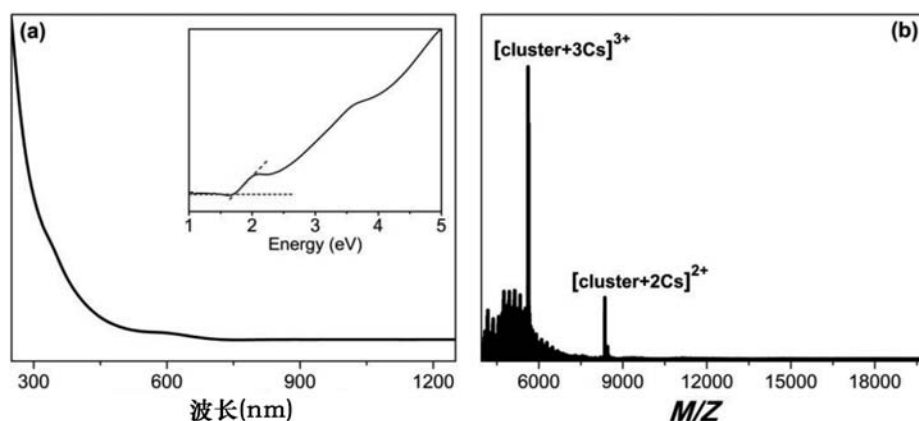


图 1 (a) $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇的紫外—可见—近红外吸收光谱(插图代表能量尺度的吸收光谱), (b) $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇的电喷雾质谱图(ESI-MS)

的 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇排列方式一致且被 6 个带有相同取向的团簇粒子所围绕(图 4b)。相邻的堆垛层之间通过逆时针或顺时针旋转 60° 可以实现完全重叠,因此沿着 $[001]$ 方向观察 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇,其在晶体中呈左手螺旋排列。为了便于观察,我们将一个最小左螺旋重复序列从晶体中单独分离出来,如图 4c 和 4d 所示。这种最密排列方式未曾被报道过,在这里被命名为 6H 左螺旋(6HLH)排列。这一发现意义重大,因为它意味着自 1979 年发现第三种最密排列方式后,时

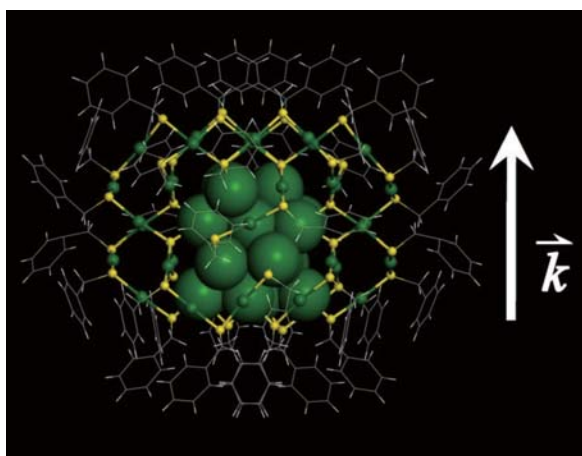


图 2 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇的内部原子结构 (Au 原子以绿色显示,S 原子以黄色显示,苯环以线框形式显示,竖直向上箭头代表矢量 k 的方向)

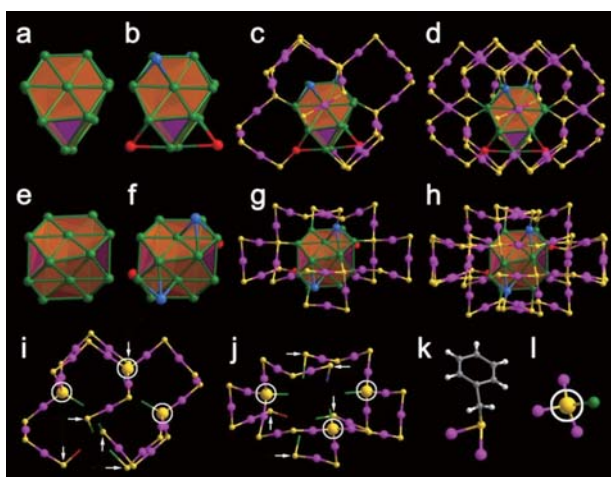


图 3 (a, e) 缺顶角 Au_6 四面体的侧视图和正视图, (b, f) Au_{20} 内核的侧视图和正视图, (c, g) 连接一个 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉的 Au_{20} 内核的侧视图和正视图, (d, h) $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 框架的侧视图和正视图, (i, j) $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉的侧视图和正视图, (k) μ_2 -S 和 (l) μ_4 -S (S 原子以黄色显示, H 原子以白色显示, C 原子以灰色显示, 其他颜色代表不同成键方式和空间位置的 Au 原子)

隔 38 年发现了第四种最密排列方式。

3 排列方式与光致发光的关联

我们的研究表明,价态^[19]、配体^[19]、表面长钉^[16]、掺杂^[20]甚至核心原子^[21]影响金属纳米团簇的荧光。那么晶相排列是否影响纳米团簇的荧光呢?带着这个疑问,研究人员分别调查了无定形态(粉末)和晶态(晶体) $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇的光致发光性能。如图 5 所示,两种不同形态的 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 团簇有着相似的发射光谱,但是

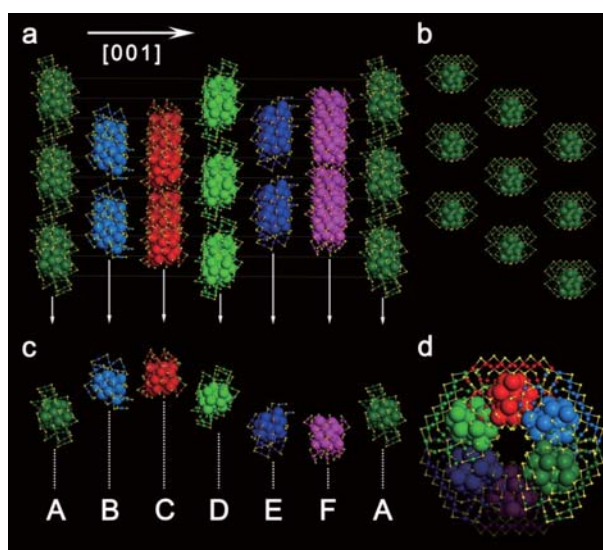


图 4 (a) $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇在晶体中沿 $[001]$ 方向的堆垛序列, (b) $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇在 (001) 面最密排方式, (c, d) 6HLH 排布的 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇侧视图和正视图(为了强调 6HLH 排布, Au 原子以多种颜色显示)

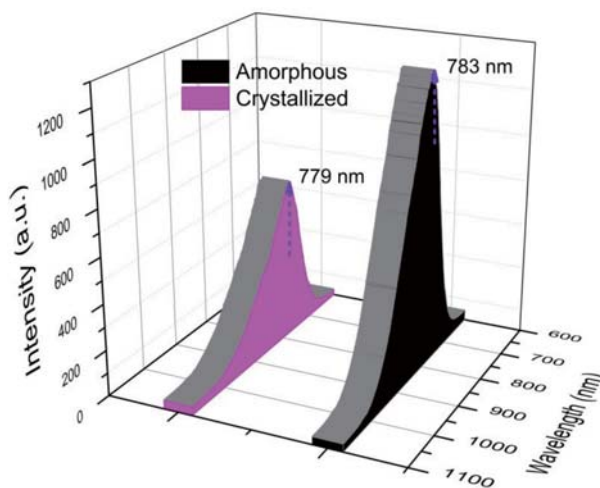


图 5 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇的固态光致发光光谱(激发波长: 514 nm)

无定形态的发射强度要明显强于晶态,约是后者的1.7倍,这可能源于晶态团簇粒子间存在着较强的相互作用,能发生能量的转移。虽然有关原因有待进一步调查,但至少我们在实验上表明了金纳米团簇的晶相排列明显影响其固态荧光。

4 小结与展望

在本研究工作中,我们发展了一种高温诱导的配体交换法用于合成一种新颖的金纳米团簇。通过电喷雾质谱和X射线单晶衍射技术确定了其组成为 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 。结构剖析发现,该纳米团簇是由一个类fcc结构的 Au_{20} 内核和一对巨型 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉组成。此外,在 $\text{Au}_{20}\text{S}_3(\text{SCH}_2\text{Ph})_{18}$ 长钉中还发现了3个四面体配位的 μ_4 -S,这种配位方式在Au—S界面属首次发现(一般为三配位的 μ_2 -S)。更重要的是,在其晶体中我们发现了一种新的最密排列方式,即6HLH排列,这是继1979年发现第三种最密排列方式(4H)时隔38年后发现的一种新的最密排列方式。这种独特的排列方式导致了 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇固态荧光的衰减,暗示6HLH排列的 $\text{Au}_{60}\text{S}_6(\text{SCH}_2\text{Ph})_{36}$ 纳米团簇间存在着较强的相互作用。

这些新的发现和结果为金纳米团簇结构、Au—S成键和光致发光性能的理解提供了新的借鉴和启发,特别是对晶相排列的研究具有重要意义,可能会促进相关研究的开展。

致谢 本研究得到国家自然科学基金优秀青年科学基金(批准号:21222301)和青年科学基金(批准号:51502299)等资助。

参 考 文 献

- [1] Fan Z, Zhang H. Crystal phase-controlled synthesis, properties and applications of noble metal nanomaterials. *Chemical Society Reviews*, 2016, 45 (1): 63—82.
- [2] Chen M, Pica T, Jiang Y, et al. Synthesis and self-assembly of fcc phase FePt nanorods. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129 (20): 6348—6349.
- [3] Duan H, Yan N, Yu R, et al. Ultrathin rhodium nanosheets. *Nature Communications*, 2014, 5: 3093.
- [4] Huang X, Li S, Huang Y, et al. Synthesis of hexagonal close-packed gold nanostructures. *Nature Communications*, 2011, 2: 292.
- [5] Yang S, Peng Z, Yang H. Platinum lead nanostructures: formation, phase behavior, and electrocatalytic properties. *Advanced Functional Materials*, 2008, 18 (18): 2745—2753.
- [6] Liao H, Zhu J, Hou Y. Synthesis and electrocatalytic properties of PtBi nanoplatelets and PdBi nanowires. *Nanoscale*, 2014, 6 (2): 1049—1055.
- [7] Novgorodova MI, Gorshkov AI, Mokhov AV. Native silver and its new structural modifications. *Zapiski Vsesoyuznogo Mineralogicheskogo Obshchestva*, 1979, 108 (5): 552—563.
- [8] Taneja P, Banerjee R, Ayyub P. Observation of a hexagonal 4H phase in nanocrystalline silver. *Physical Review B*, 2001, 64 (3): 033405.
- [9] Liu X, Luo J, Zhu J. Size effect on the crystal structure of silver nanowires. *Nano Letters*, 2006, 6 (3): 408—412.
- [10] Fan Z, Bosman M, Huang X, et al. Stabilization of 4H hexagonal phase in gold Nanoribbons. *Nature Communications*, 2015, 6: 7684.
- [11] Jin R, Zeng C, Zhou M, et al. Atomically precise colloidal metal nanoclusters and nanoparticles: fundamentals and opportunities. *Chemical Reviews*, 2016, 116 (18): 10346—10431.
- [12] Higaki T, Liu C, Zeng C, et al. Controlling the atomic structure of Au₃₀ nanoclusters by a ligand-based strategy. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (23): 6694—6697.
- [13] Liao L, Chen J, Wang C, et al. Transition-sized Au₉₂ nanoparticle bridging non-fcc-structured gold nanoclusters and fcc-structured gold nanocrystals. *Chemical Communications*, 2016, 52 (81): 12036—12039.
- [14] Tian S, Li Y, Li M, et al. Structural isomerism in gold nanoparticles revealed by X-ray crystallography. *Nature Communications*, 2015, 6: 8667.
- [15] Liao L, Zhuang S, Yao C, et al. Structure of chiral Au₄₄(2,4-DMBT)₂₆ nanocluster with an 18-electron shell closure. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138 (33): 10425—10428.
- [16] Gan Z, Lin Y, Luo L, et al. Fluorescent gold nanoclusters with interlocked staples and a fully thiolate-bound kernel. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128 (38): 11739—11743.
- [17] Gan Z, Chen J, Wang J, et al. The fourth crystallographic closest packing unveiled in the gold nanocluster crystal. *Nature Communications*, 2017, 8: 14739.
- [18] Zeng C, Liu C, Chen Y, et al. Gold-thiolate ring as a protecting motif in the Au₂₀(SR)₁₆ nanocluster and implications. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136 (34): 11922—11925.
- [19] Wu Z, Jin R. On the ligand's role in the fluorescence of gold nanoclusters. *Nano Letters*, 2010, 10 (7): 2568—2573.
- [20] Yao C, Chen J, Li M, et al. Adding two active silver atoms on Au₂₅ nanoparticles. *Nano Letters*, 2015, 15 (2): 1281—1287.
- [21] Liu X, Yuan J, Yao C, et al. Crystal and solution photoluminescence of MAg₂₄(SR)₁₈ (M = Ag/Pd/Pt/Au) nanoclusters and some implications for the photoluminescence mechanisms. *Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121 (25): 13848—13853.

The fourth crystallographic closest packing

Gan Zibao Xia Nan Wu Zhikun

(Key Laboratory of Materials Physics, Anhui Key Laboratory of Nanomaterials and Nanostructures,
CAS Center for Excellence in Nanoscience, Institute of Solid State Physics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract Three crystallographic closest packings have been reported so far. The emerging of metal nanoclusters research provides opportunities for the finding of novel crystallographic arrangement since metal nanoclusters are sub-nano-sized in diverse compositions and structures. Basing on the research on internal structure of metal nanocluster, we recently conducted the research on external structure (crystallographic arrangement) of metal nanocluster. Following the revealing of 4H arrangement in the crystals of Au₉₂ nanoclusters, very recently we synthesized a novel nanocluster-Au₆₀ and found a unique closest packing-6HLH, which is novel since the finding of the third closest packing in 1979. The 6HLH arrangement results in the obvious loss of solid photoluminescence of amorphous Au₆₀. Other interesting findings include that there are six tetrahedral-coordinate μ_4 -S atoms and a pair of Au₂₀S₃(SCH₂Ph)₁₈ giant staple motifs in the atomic structure of Au₆₀. Our work has important implications to not only nanoclusters but also crystallographic arrangement research.

Key words gold nanoclusters; crystallographic arrangement; photoluminescence

· 资料信息 ·

中国学者在脑胶质瘤术后化疗研究方面取得重要进展

在国家自然科学基金项目(项目编号:81273468,81473153)等资助下,中国药科大学张灿团队近期在脑胶质瘤术后化疗研究方面取得重要进展,创造性地利用自体免疫细胞输送药物,抑制脑胶质瘤的术后复发。2017年6月19日在 Nature Nanotechnology 发表相关研究成果:“Neutrophil-mediated anticancer drug delivery for suppression of postoperative malignant glioma recurrence”(中性粒细胞介导的抗肿瘤药物输送系统抑制恶性脑胶质瘤的术后复发)。同期 Nature Nanotechnology“新闻与观点”(News and Views)对该成果进行了评述。

脑胶质瘤是颅内最常见的恶性侵袭性生长肿瘤,具有高死亡率、高复发率和低治愈率等特征。临床治疗常采用手术结合放、化疗的方法。一线脑胶质瘤化疗药物替莫唑胺可以透过血脑屏障,术后结合疗效尽管高于放疗,但5年生存率仅9.8%。其他抗肿瘤疗效好的药物如紫杉醇等难以透过血脑屏障在临床上不被应用,靶向纳米药物也常因体内存在多重生理屏障而难以奏效。

为了将药物高效富集至术后肿瘤残留区域,中国药科大学张灿团队以自体中性粒细胞作为载体,荷载抗肿瘤药物紫杉醇脂质体,保持细胞原有生理功能,利用中性粒细胞对术后炎症因子的趋向性以及不存在生理屏障问题包括可以变形穿越血脑屏障的特点,静脉回输治疗原位脑胶质瘤术后模型小鼠,实现了高效的基于炎症因子自主引导的药物递送,靶向效率分别高于游离药物和脂质体药物3个和1个数量级,并显著提高药物在残留肿瘤细胞的浓度,治疗后小鼠的中位生存期延长至2个月,抑制了小鼠脑胶质瘤术后的复发和发展。该研究采用自体免疫细胞荷载纳米药物以特定疾病及其病理因子的自主引导靶向的创新思路突破了传统的受体-配体结合的靶向纳米药物的局限,为脑胶质瘤的术后个体化治疗提供了新方法,为脑部疾病治疗和药物透过血脑屏障建立了新的技术平台,并有望推广用于其他炎症相关性重大疾病的治疗。

(供稿:医学科学部 吴镭)