团簇旋转导致单层 C_{60} 呈现丰富的结构多晶型

Xueao Li[#], Fan Zhang[#], Xuefei Wang, Weiwei Gao[*], and Jijun Zhao激光、离子和电子束材料改性重点实验室（大连理工大学），教育部，大连 *116024*，中国 *# X.L.* 和 *F.Z.* 对本研究的贡献相同。

摘要

近期单层和少层 C_{60} 聚合物的实验制备，为合成二维团簇组装材料铺平了道路。与具有 SO(3)对称性的原子相比，作为超原子的团簇（例如 C_{60}）拥有额外的旋转自由度，大大丰富了超原子组装材料的相空间。通过第一性原理计算，我们发现准四方单层 C_{60} 结构中的团簇旋转能垒相当低（约为 10 毫电子伏特/原子）。较小的旋转能垒形成了一系列四方 C_{60} 多晶型，其能量与实验准四方（实验 qT 相）相近。同样，我们发现几种动力学稳定的准六方单层 C_{60}结构，其能量比实验准六方相高出不到 7 毫电子伏特/原子。我们的计算表明，光激发电子-空穴对和电子静电掺杂能够有效调控准四方 C_{60} 多晶型的相对能量。尤其是，原本不稳定的单层实验 qT 相在经过电子静电掺杂后变得动力学稳定。相比之下，不同准六方多晶型之间的相对能量对电子静电掺杂并不敏感。

[*] 通讯作者。电子邮箱：weiweigao@dlut.edu.cn

引言

传统上，原子被认为是构成材料的基本结构单元。然而，通过考察原子之间的化学相互作用以及元素的众多可能组合来分析或设计材料，并不总是最便捷的途径。许多材料可以被视为由“超原子”[1-4]组装而成，这些超原子是由紧密结合的原子构成的结构稳定实体（或团簇），其化学行为与单个原子相似[5-9]。超原子的概念不仅为团簇组装材料提供了全新的视角，也为探索新型功能材料的构筑单元开辟了新的途径[3, 10]。

在超原子候选物中，C_{60} 巴克明斯特富勒烯因其若干理想特性而受到广泛研究[11-13]。首先，C_{60} 是少数能够以高质量大规模生产的纳米团簇之一[14]。它在高温及多种化学环境下均表现出卓越的稳定性，因此有望成为团簇组装材料的构筑单元[15]。块体 C_{60}基晶体具有丰富的温度—压力相图[16]。在环境条件下，C_{60} 固体是由范德华（vdW）相互作用结合的面心立方（f.c.c.）固体[17]。在适当的压力和温度下，C_{60} 固体会经历一系列相变，形成不同的碳同素异形体，例如具有四方或六方晶胞的准低维聚合物[18-19]、无序态[20], 、简单立方相[20-22]等[23-24]。理论上，人们还提出了多种二维（2D）C_{60} 聚合物[25-28]，但这些单层 C_{60} 晶体的合成一直颇具挑战。最近，研究人员成功合成了二维聚合态 C_{60} 单晶，即准六方（qH）相和准四方（qT）相 C_{60}, ，分别通过从镁富勒烯 Mg_4C_{60} 和 Mg_2C_{60}, 中移除 Mg^{2+} 离子制得[29-30]。然而，研究人员只制得了单层 qH 相，而 qT 相则以少层材料的形式合成。

与绕自身中心旋转时性质不变的单个原子不同，团簇或超原子具有有限的点群对称性，因此还具有额外的

旋转自由度，进而扩展了相空间，并影响团簇基材料的物理性质。例如，C_{60} 团簇在环境温度下可在面心立方相中自由旋转，但在 100 至 260 K[22] 的简单立方相中则固定为有序取向。低于 85 K 时，C_{60}分子的取向在玻璃态中无序冻结[20, 22, 31]。研究还提出，准一维（1D）和二维 C_{60} 聚合相具有多种 C_{60} 取向和物理性质[32-33]。在本研究中，我们探究了单层准六方和准四方 C_{60} 多晶型的能量与结构性质；这些多晶型可通过旋转 C_{60} 笼状结构相互关联。与由范德华相互作用结合的 C_{60}基块体晶体相似，单层聚合准四方相中的 C_{60} 富勒烯具有较低的旋转能垒，这表明不同多晶型甚至取向无序态可能共存。电子的静电掺杂和光激发产生的电子-空穴对能够有效改变相对能量，并诱导准四方多晶型之间的相变。与准四方相不同，单层准六方相对静电掺杂不敏感，且具有更坚固的框架，其中的 C_{60} 富勒烯难以自由旋转。

结果与讨论

如图 1 (a) 所示，实验准四方相（以下简称“实验 qT 相”）具有多种类型的团簇间键，包括连接沿 *b* 方向排列的 C_{60} 团簇的 [2+2]环加成键，以及连接沿 *a* 方向排列的 C_{60} 的单 C-C 键[29]。对单层实验 qT 相进行完整结构优化表明，沿 *a* 方向的 C-C 单键会断裂，形成沿 *b* 方向具有 [2+2] 环加成键、周期性排列的一维链状（以下简称“一维链”）C_{60} 聚合物。同样，实验并未报道单层实验 qT C_{60} [29] 的可行合成，近期的计算研究也表明，单层实验 qT 结构不稳定[34]。

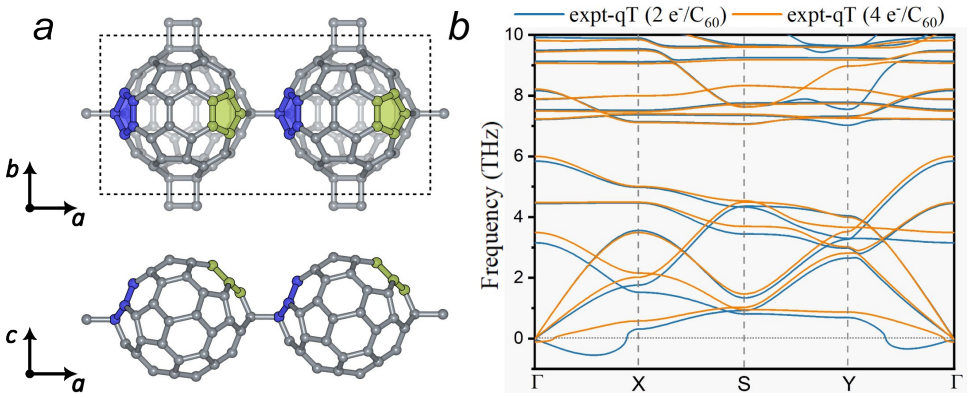


图 1 （a）实验合成的少层准四方（expt-qT）相的俯视图和侧视图。用不同颜色标出五边形，以显示 C_{60} 团簇的取向。（b）每个 C_{60} 掺杂 2 个和 4 个电子时，单层 expt-qT 相的声子色散。未掺杂的 expt-qT 结构会分解为一维链结构，因此未显示其声子谱。为清晰起见，仅显示频率低于 10 THz 的声子模。

实验合成的少层准四方 C_{60} 聚合物由 Mg_2C_{60}, 制备而成，后者结晶于单斜晶系 I2/m 空间群。鉴于 C_{60} 在富勒烯化合物中是电子受体[35], ，人们可能会预期，静电掺杂电子后，实验 qT 相结构会变得稳定。为检验这一理论，我们发现，每个 C_{60}掺入 1.25 个电子的实验 qT 相在结构弛豫过程中仍能保持 C-C 单键完整。通过检查掺杂条件下的声子色散关系，可以进一步确认实验 qT 相聚合物的稳定性。如图 1 (b) 所示，当每个 C_{60}掺入 2 个电子时，单层实验 qT 相结构在 Γ 点周围的一小片区域内存在虚声子模。随着掺杂电子浓度进一步增加至每个 C_{60}，4 个电子，虚声子模消失。

为了深入了解准四方单层 C_{60} 聚合物的能量景观，我们将实验 qT 相与上文提到的一维链以及此前发现的另一种四方 C_{60} 聚合物（为简洁起见称为 qT-E 相）[36-38]进行了比较。该聚合物具有 [2+2] 个环加成键，沿a 和b 方向连接 C_{60} 团簇。图 2（a-c）展示了一系列电子掺杂浓度下，qT-E、实验 qT 相和一维链结构的能量随晶格常数a的变化，其中一维链结构的能量设为参考值。当电子浓度在 0 至 6 e^-/C_{60}, 之间时，一维链的能量低于

实验 qT 相和 qT-E 相。在未掺杂条件下，实验 qT 相的能量曲线与一维链的能量曲线重合，且当晶格常数a 小于 9.6 Å 时没有出现局部极小值。这表明实验 qT 相在未掺杂时会直接分解为一维链。随着电子浓度增加至 2 e^-/C_{60}, ，实验 qT 相的能量曲线上出现局部极小值（或鞍点）。该局部极小值的能量比 qT-E 相高约 7 毫电子伏特/原子。当电子浓度增加至超过 6 e^-/C_{60}, 时，实验 qT 相的能量低于 qT-E 相。qT-E 与实验 qT 结构相对能量次序的逆转表明，静电掺杂电子是诱导这两种多晶型之间发生结构转变的有效方法。

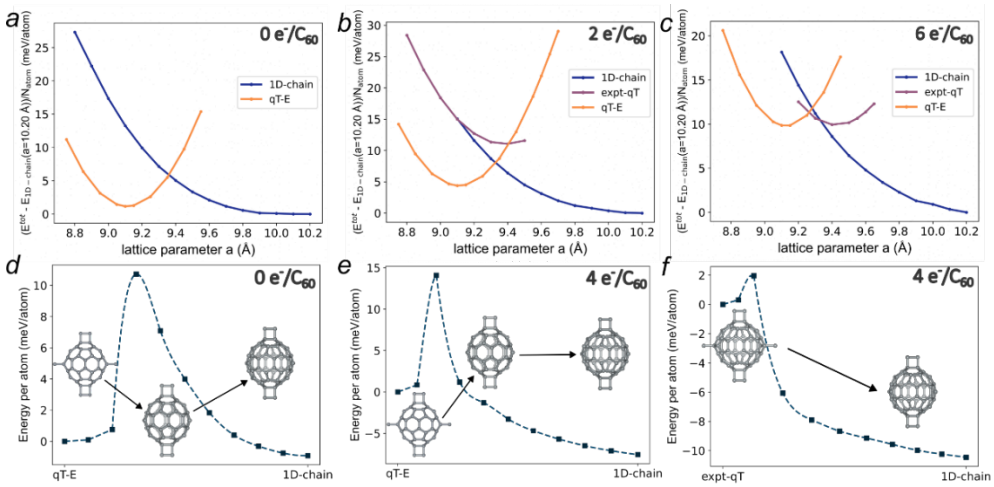


图 2 （a-c）分别为每个 C_{60}, 电静掺杂 0、2 和 6 个电子时，expt-qT 相、qT-E 和一维链的能量随晶格参数 a 的变化。（d-e）分别为材料每个 C_{60}, 掺杂 0 和 4 个电子时，沿 qT-E 到一维链结构的转变路径的能量变化。（f）每个 C_{60} 掺杂 4 个电子时，沿 expt-qT 到一维链的转变路径的能量变化。

我们使用弹性带推移法（NEB）[39-40]计算了 qT-E、qT-expt 和一维链结构之间结构转变的能垒。这三种结构之间的转变主要涉及 C_{60} 团簇绕 b-轴旋转。图 2 (d) 和 (e) 分别展示了未掺杂和掺杂条件下从 qTP-E 到一维链结构的转变路径上的能量变化，并示意了初始、中间和最终结构。在转变过程中，qTP-E 沿 a 方向的团簇间键被断开，在 the

在最初几步中，能量急剧增加，随后逐渐转变为一维链结构。未掺杂情况下，qT-E 与一维链之间的能垒约为 11 毫电子伏特/原子；掺入 4 e^-/C_{60} 后，能垒增至每原子 14 毫电子伏特。类似地，图 2(f) 显示了在 4 e^-/C_{60} 掺杂条件下，从实验 qT 相转变为一维链结构过程中的能量变化。实验 qT 相与一维链之间的能垒仅为 2 毫电子伏特/原子。如此小的转变能垒甚至低于具有范德华团簇间相互作用的面心立方 C_{60} 固体中的旋转能垒（6 毫电子伏特/原子；见补充信息中的图 S1 和 S2）。换言之，即使掺入电子，单层实验 qT 相结构也只能在低温下存在。在环境条件下，热涨落可能驱动其从实验 qT 相转变为一维链或 qT-E 结构。

准四方结构中 C_{60} 的旋转能垒较小，这表明可能存在由取向各异的富勒烯团簇组成的其他多晶型。我们考察了 C_{60} 团簇的三种可能取向，分别标记为 I、II 和 III；这些取向出现在实验 qT 相和 qT-E 结构中。请注意，如图 3(a) 所示，I 和 III 关于*bc*平面呈镜面对称。图 3(b) 展示了一系列由 C_{60} 聚合物构成的准四方（qT）同素异形体，分别命名为 qT-A、B、C、D、E、F 和 G 结构。我们优化了这些准四方 C_{60} 聚合物的结构，并比较了未掺杂和静电掺杂条件下的能量。所考虑的载流子掺杂浓度范围在 4.8×10^{14} cm^{-2}, 以内；通过栅极诱导静电掺杂，这一范围在二维材料中可以实现[41]。如图 3(c) 所示，在这些二维 qT 多晶型中，当载流子掺杂浓度为 1 至 4 e^-/C_{60} 时，qT-E 结构仍为基态。qT-A、B、C 和 D 结构仅能在有限的电子掺杂浓度范围内存在，其能量略高于实验 qT 相。有趣的是，当载流子掺杂浓度为 1 至 3 e^-/C_{60}, 时，qT-F 和 qT-G 结构的能量均低于实验 qT 相。总体而言，这些四方结构之间的能量差异很小（小于 12

毫电子伏特/原子），这表明在二维准四方 C_{60} 聚合物中，可能有多个 qT 相共存，甚至形成取向玻璃态。

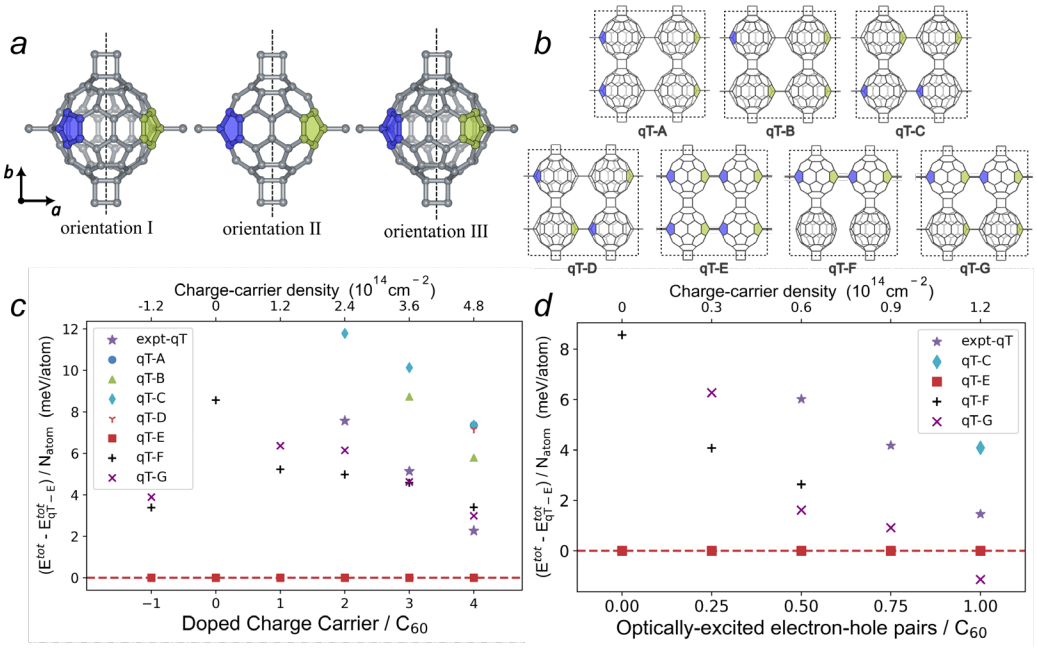


图3 （a）准四方（qT）结构中C_{60} 单元的三种取向。在取向I中，黄色五边形顶点处的C原子与相邻的C_{60}键合；在取向II中，黄色和蓝色五边形各有一个碳原子与对应的相邻C_{60} 团簇键合；在取向III中，蓝色五边形顶点处的C原子与相邻的C_{60}键合。（b）qT-A、qT-B、qT-C、qT-D、qT-E、qT-F和qT-G结构的俯视图。（c）掺杂条件下qT结构的每原子相对能量。（d）激发每个C_{60} 中0、0.25、0.5、0.75和1个电子-空穴对时，准四方多晶型的相对能量。此处仅绘出在DFT结构优化中收敛的数据点。以qT-E结构的能量为参考。

此前，已有多项实验报道了 C_{60} 基材料中的光诱导现象，例如 C_{60}[42-43] 的光诱导聚合，以及 K_3C_{60}[44] 中的光诱导超导性。静电掺杂对 qT 多晶型的显著影响，以及超薄材料中强烈的光-物质耦合，促使我们探究光激发电子-空穴对对 qT 多晶型的影响。在这里，我们采用 delta自洽场方法，模拟最高占据能带中电子减少、最低未占据能带中电子增加的效应[45-46]。通过比较 qT结构的能量，我们发现，qT 多晶型的相对能量也会敏感地依赖于光激发电子和空穴的浓度，如图

3(d) 所示。例如，随着每个 C_{60} 中激发电子数增加，实验 qT 相结构变得稳定，其相对于 qT-E 结构的能量降低。当每个 C_{60}，中的电子-空穴对少于 1 对时，qT-E 为基态。当每个 C_{60} 中激发 1 对电子-空穴对（即 1.2×10^{14} cm^{-2}）时，qT-G 的能量约比 qT-E 结构低 2 毫电子伏特/原子。换言之，在未掺杂条件下不稳定的 qT-G 结构，可能会在光激发电子-空穴浓度达到约 1×10^{14} cm^{-2} 时得到稳定；这一浓度与单层过渡金属二硫族化物中实验实现的浓度处于同一数量级[47,48]。

与少层实验 qT 相不同，实验准六方相（简称 expt-qH）由 Mg_4C_{60}, 合成，其中每个 C_{60} 单元都与六个相邻团簇共价键合。expt-qH 相中的 C_{60} 团簇有两种取向，可通过观察 C_{60}, 顶部的五边形来区分，如图 4 (a) 所示。沿 $\vec{a}$ 轴通过 [2+2] 环加成键键合的 C_{60} 团簇取向相同，而沿 $\vec{b} + \vec{a}$ 或 $\vec{b} - \vec{a}$ 方向通过 C-C 单键键合的 C_{60} 团簇则朝向另一方向。与四方相类似，通过组合这两种 C_{60} 取向，可以构造出多种准六方结构。除 expt-qT 结构外，我们还考虑了另外三种准六方单层 C_{60} 聚合物，分别记为 qH-A、qH-B 和 qH-C 相。图 4 (b) 示意展示了这四种 qH 结构，并突出显示顶部的五边形，以便更好地区分它们。图 4 (c) 展示了单层 qH-A、qH-B 和 qH-C 结构的声子色散，它们均不存在虚频模式，表明其具有动力学稳定性。补充图 S5 展示了四种 qH 多晶型的能带结构；PBE 计算得到的带隙范围为 0.44 eV 至 0.70 eV。因此，可通过测量带隙在实验上区分这些 qH 多晶型。

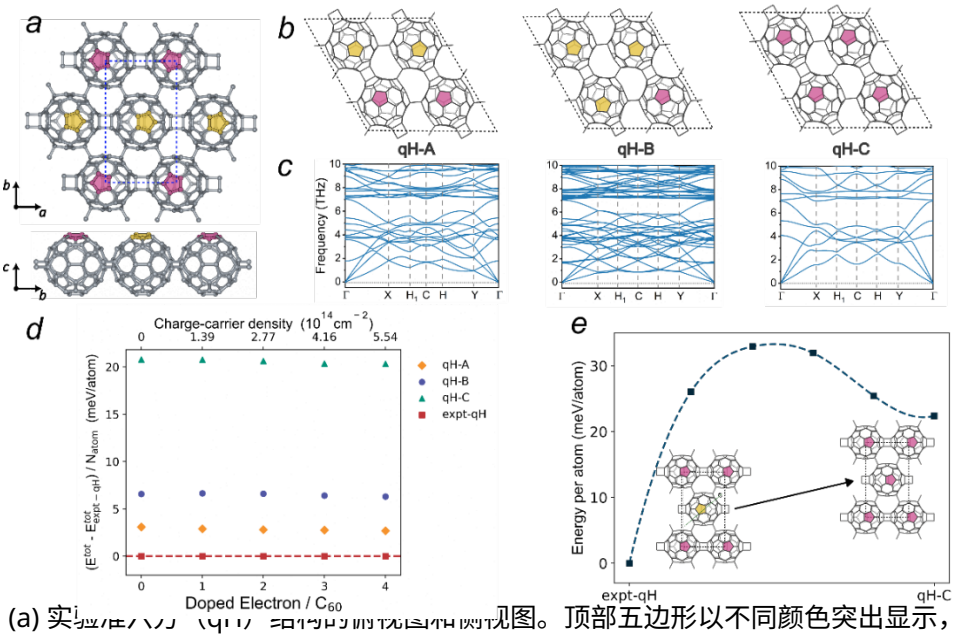


图 4 (a) 实验准六方（qH）结构的俯视图和侧视图。顶部五边形以不同颜色突出显示，以展示 C_{60} 的两种不同取向。(b) 通过组合 C_{60} 簇的两种取向构建的若干准六方多晶型。这些 qH 多晶型分别记为 qH-A、qH-B 和 qH-C。(c) 未掺杂条件下 qH 多晶型的声子色散。为清晰起见，仅显示频率低于 10 太赫兹的声子模。(d) qH-A、qH-B、qH-C 和 expt-qH 的每原子相对能量。以 expt-qH 结构为参考。掺入 1 e^- / C_{60}，后，相应的掺杂载流子密度约为 1.39×10^{14} cm^{-2}。(e) 从 expt-qH 到 qH-C 结构转变过程中能量的变化。

通过比较静电掺杂电子后 qH 结构的能量（图 4(d)），我们发现四种 qH 结构的相对能量变化可以忽略不计，这与准四方结构中发现的大幅掺杂诱导能量变化形成鲜明对比。在这些结构中，当掺杂载流子浓度处于 0 至 4 e^-/C_{60} 之间时，expt-qH 结构仍为基态。qH-A 和 qH-C 多晶型的能量相近，约比 expt-qH 结构高 3 毫电子伏特/原子；而 qH-B 和 qH-C 结构的能量则分别比 expt-qH 结构高 7 和 21 毫电子伏特/原子。我们使用弹性带推挤法（NEB）计算了 expt-qH 结构中旋转一个 C_{60} 团簇的能垒。如图 4 (e) 所示，expt-qH 结构中 C_{60} 旋转的能垒超过 30 毫电子伏特/原子，远高于准四方结构中的能垒。能垒较高的原因可以定性地解释为：旋转 expt-qH 结构中的 C_{60} 会比旋转 qT 结构中的 C_{60} 打破更多团簇间键。

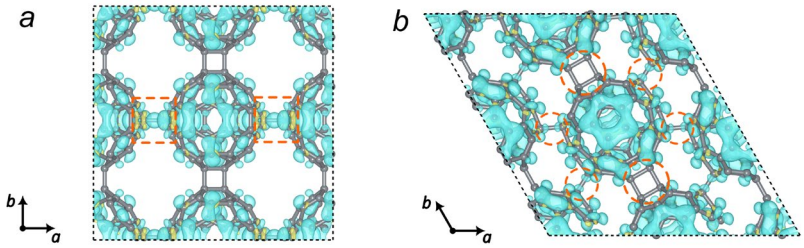


图 5 (a) 实验 qT 相中未掺杂状态与每个 C_{60} 掺杂 4 个电子的状态之间的电荷密度差。(b) 未掺杂状态与每个 C_{60} 掺杂 4 个电子的状态之间的电荷密度差，适用于 expt-qH。青色和黄色等值面分别对应 0.00105 e $Bohr^{-3}$ 和 -0.00105 e $Bohr^{-3}$的电荷密度变化。

我们的计算表明，qT结构的相对能量强烈依赖于掺杂载流子的浓度，而qH结构的能量对掺杂条件的依赖较弱。为更好地理解掺杂对qH和qT多晶型的不同影响，我们分析了未掺杂条件与4 e^-/C_{60} 掺杂条件下电荷密度分布的变化。如图5(a)中的虚线所示，掺入电子后，实验 qT 相结构中沿a 方向的C-C单键处电荷密度显著积累。这种电荷积累增强了C-C单键，从而提高了实验 qT 相结构的稳定性。通过考察其他qT结构中的电荷密度变化，我们发现，电子掺杂对不同qT多晶型中沿a 方向的C-C键具有不同影响（见补充图S3），导致其相对能量发生明显的掺杂诱导变化。与qT多晶型不同，电子掺杂会使所有qH结构的团簇间C_{60} 键处电荷密度略有积累（见补充图S4）。如图5(b)中的虚线所示，掺入的电子在实验 qH 相结构的团簇间键附近贡献很小。换言之，静电掺杂对qH C_{60} 聚合物中的团簇间共价键影响很小，因此对qH多晶型相对能量的影响有限。

结论

总之，我们的发现丰富了富勒烯组装二维材料家族，这些材料在结构上通过团簇旋转相互关联。我们表明，静电掺杂以及光激发产生的电子-空穴对能够有效调节各种qT相的相对能量。特别是，未掺杂条件下不稳定的实验 qT 相单层相，可通过静电掺杂电子而稳定。单层qT多晶型中C_{60} 团簇旋转的能垒低于准六方相，这表明可能存在多种qT结构的混合相，或具有随机C_{60} 取向的取向玻璃态。此外，我们还提出了几种具有动力学稳定性且能量接近实验 qH 相的准六方多晶型。与qT结构不同，电子掺杂无法有效改变qH结构之间的相对能量。

计算方法

密度泛函理论（DFT）计算采用平面波基组和投影缀加波方法，并通过 Vienna ab initio simulation package（VASP 5.4.4）[49]实现。我们使用 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）泛函[50] 和 D3 修正[51] 分别处理交换-相关效应和色散相互作用。PAW 势中所考虑的 C 的价电子组态为 $2s^2 2p^2$。对于 qT 和 qH 结构，均采用 400 eV 的平面波截断能以及 3×3×1 Monkhorst–Pack k 点网格[52]。为模拟带电的单层 C_{60}, ，我们将面外晶格参数 c 设为 75 Å，对应于厚度为 ~ 68 Å 的真空层。关于晶格参数 c 的收敛性测试见图 S6，相关讨论见补充信息。对所有结构进行优化，直至相邻离子步之间的能量差小于 10^{-4} eV/超胞，且每个原子所受的力小于 0.01 eV/Å。采用 PHONOPY[53] 软件包，通过冻结声子法计算声子色散。使用 VESTA[54] 软件包绘制原子结构。我们使用 VTST（VASP 过渡态工具）进行了弹性带方法[39-40]计算。

NEB计算采用 0.03 eV/Å 的收敛判据，并通过对中间态的能量进行插值得到能量曲线。

致谢

本研究得到国家自然科学基金（12104080、91961204）和中央高校基本科研业务费（DUT22LK04、DUT22ZD103）的资助。作者感谢大连理工大学超级计算中心、上海超级计算中心和曙光超级计算中心提供的计算资源。

参考文献

1. Khanna, S.; Jena, P., 由团簇组装晶体。Physical Review Letters **1992**, 69 (11), 1664. 2. Khanna, S.; Jena, P., 原子团簇：一类固体的构筑单元。Physical Review B**1995**, 51 (19), 13705. 3. Jena, P.; Sun, Q., 超原子团簇：材料构筑单元的设计规则与应用潜力。Chemical Reviews **2018**, 118 (11), 5755-5870. 4. Doud, E. A.; Voevodin, A.; Hochuli, T. J.; Champsaur, A. M.; Nuckolls, C.; Roy, X., 材料科学中的超原子。Nature Reviews Materials **2020**, 5 (5), 371-387. 5. Bergeron, D. E.; Castleman Jr, A. W.; Morisato, T.; Khanna, S. N., $Al_{13}I^-$的形成：Al_{13}具有超卤素特性的证据。Science **2004**, 304 (5667), 84-87. 6. Gutsev, G. L.; Boldyrev, A. I., 对MX_{k+1}^-复合阴离子的电离势和MX_{k+1}"超卤素"的电子亲和能进行DVM-Xα 计算。Chemical Physics **1981**, 56 (3), 277-283. 7. Gutsev, G. L.; Boldyrev, A. I., 对"超碱金属"阳离子电子结构进行DVM Xα 计算。Chemical Physics Letters **1982**, 92 (3), 262-266. 8. Jena, P., 超卤素：复合金属氢化物与锂离子电池之间的桥梁。The Journal of Physical Chemistry Letters **2015**, 6 (7), 1119-1125. 9. Jena, P., 超越元素周期表：超原子的作用。The Journal of Physical Chemistry Letters **2013**, 4 (9), 1432-1442. 10. Reveles, J. U.; Clayborne, P. A.; Reber, A. C.; Khanna, S. N.; Pradhan, K.; Sen, P.; Pederson, M. R., 可设计的磁性超原子。Nature Chemistry **2009**, 1 (4), 310-315. 11. Cox, D.; Behal, S.; Disko, M.; Gorun, S.; Greaney, M.; Hsu, C.; Kollin, E.; Millar, J.; Robbins, J., C_{60}和C_{70} 团簇的表征。Journal of the American Chemical Society **1991**, 113 (8), 2940-2944. 12. Krätschmer, W.; Lamb, L. D.; Fostiropoulos, K.; Huffman, D. R., 固态C_{60}：一种新型碳。Nature **1990**, 347 (6291), 354-358. 13. Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E., C_{60}：巴克敏斯特富勒烯。Nature **1985**, 318 (6042), 162-163. 14. Haufler, R.; Conceicao, J.; Chibante, L.; Chai, Y.; Byrne, N.; Flanagan, S.; Haley, M.; O'Brien, S. C.; Pan, C., 高效制备C_{60} （巴克敏斯特富勒烯）、$C_{60}H_{36}$, 及溶剂化碳化物离子。The Journal of Physical Chemistry **1990**, 94 (24), 8634-8636. 15. Tomita, S.; Andersen, J. U.; Hansen, K.; Hvelplund, P., 巴克敏斯特富勒烯C_{60}的稳定性。Chemical Physics Letters **2003**, 382 (1), 120-125. 16. Álvarez-Murga, M.; Hodeau, J., 高压和高温下C_{60} 的结构相变。Carbon **2015**, 82, 381-407. 17. Heiney, P. A., 固态C_{60}的结构、动力学与有序化转变。Journal of Physics and Chemistry of Solids **1992**, 53 (11), 1333-1352. 18. Iwasa, Y.; Arima, T.; Fleming, R.; Siegrist, T.; Zhou, O.; Haddon, R.; Rothberg, L.; Lyons, K.; Carter Jr, H.; Hebard, A., 高压合成的C_{60} 新相。Science **1994**, 264 (5165), 1570- 1572. 19. Nunez-Regueiro, M.; Marques, L.; Hodeau, J.-L.; Béthoux, O.; Perroux, M., 聚合富勒体结构。Physical Review Letters **1995**, 74 (2), 278.

20. David, W. I. F.; Ibberson, R. M.; Dennis, T. J. S.; Hare, J. P.; Prassides, K.，富勒烯 C_{60} 的结构相变。《欧洲物理快报》**1992，**18（3），219。21. Gugenberger, F.; Heid, R.; Meingast, C.; Adelmann, P.; Braun, M.; Wühl, H.; Haluska, M.; Kuzmany, H.，通过高分辨率膨胀测量研究单晶 C_{60} 中的玻璃化转变。《美国物理学会》**1992，**69（26），3774。22. Heiney, P. A.; Fischer, J. E.; McGhie, A. R.; Romanow, W. J.; Denenstein, A. M.; McCauley Jr, J. P.; Smith, A. B.; Cox, D. E.，固态 C_{60} 中的取向有序转变。《物理评论快报》**1991，**66（22），2911。23. Yurovskaya, M.; Trushkov, I.，富勒烯 C_{60} 的环加成：进展与未来展望。《俄罗斯化学通报》**2002，**51，367-443。24. Smith, B. W.; Monthioux, M.; Luzzi, D. E.，碳纳米管封装富勒烯：一类独特的杂化材料。《化学物理快报》**1999，**315（1-2），31-36。25. Nakamura, J.; Nakayama, T.; Watanabe, S.; Aono, M.，C_{60} 单层的结构与内聚性质。《物理评论快报》**2001，**87（4），048301。26. Okotrub, A. V.; Belavin, V. V.; Bulusheva, L. G.; Davydov, V. A.; Makarova, T. L.; Tománek, D.，菱方聚合 C_{60} 的电子结构与性质。《化学物理学杂志》**2001，**115（12），5637-5641。27. Reddy, C. D.; Gen Yu, Z.; Zhang, Y.-W.，二维范德华 C_{60} 分子晶体。《科学报告》**2015，**5（1），12221。28. Xu, C. H.; Scuseria, G. E.，二维菱方固态 C_{60} 相的理论预测。《物理评论快报》**1995，**74（2），274-277。29. Hou, L.; Cui, X.; Guan, B.; Wang, S.; Li, R.; Liu, Y.; Zhu, D.; Zheng, J.，单层富勒烯网络的合成。《自然》**2022，**606（7914），507-510。30. Meirzadeh, E.; Evans, A. M.; Rezaee, M.; Milich, M.; Dionne, C. J.; Darlington, T. P.; Bao, S. T.; Bartholomew, A. K.; Handa, T.; Rizzo, D. J.，少层富勒烯共价网络。《自然》**2023，**613（7942），71-76。31. Blinc, R.; Seliger, J.; Dolinšek, J.; Arčon, D.，固态 C_{60} 中取向有序的二维 ^{13}C 核磁共振研究。《物理评论 B》**1994，**49（7），4993-5002。32. Moret, R.，C_{60} 单体及其聚合物的结构、相变与取向性质。《晶体学报 A 辑：晶体学基础》**2005，**61（1），62-76。33. Hou, J.; Jinlong, Y.; Haiqian, W.; Qunxiang, L.; Changgan, Z.; Lanfeng, Y.; Bing, W.; Chen, D.; Qingshi, Z.，二维 C_{60} 畴的拓扑结构。《自然》**2001，**409（6818），304-305。34. Peng, B.，聚合物单层 C_{60} 的稳定性与强度。《纳米快报》**2023，**23（2），652- 658。35. Peng, B.，作为整体水分解光催化剂的单层富勒烯网络。《美国化学会志》**2022，**144（43），19921-19931。36. Chen, X.; Yamanaka, S.，`四方' C_{60}聚合物的单晶 X 射线结构精修。《化学物理快报》**2002，**360（5），501-508。37. Núñez-Regueiro, M.; Marques, L.; Hodeau, J. L.; Béthoux, O.; Perroux, M.，聚合富勒体结构。《物理评论快报》**1995，**74（2），278-281。38. Davydov, V. A.; Kashevarova, L. S.; Rakhmanina, A. V.; Agafonov, V.; Allouchi, H.; Ceolin, R.; Dzyabchenko, A. V.; Senyavin, V. M.; Szwarc, H.，C_{60} 的四方聚合相《物理评论 B》**1998，**58（22），14786-14790。39. Sheppard, D.; Xiao, P.; Chemelewski, W.; Johnson, D. D.; Henkelman, G.，一种广义固体-

态微移弹性带方法。《化学物理学杂志》**2012，**136（7），074103。40. Henkelman, G.; Uberuaga, B. P.; Jónsson, H.，用于寻找鞍点和最小能量路径的爬升图像微移弹性带方法。《化学物理学杂志》**2000，**113（22），9901-9904。41. Wu, Y.; Li, D.; Wu, C.-L.; Hwang, H. Y.; Cui, Y.，二维材料中的静电栅控与插层。《自然·综述：材料》**2023，**8（1），41-53。42. Rao, A.; Zhou, P.; Wang, K.-A.; Hager, G.; Holden, J.; Wang, Y.; Lee, W.-T.; Bi, X.-X.; Eklund, P.; Cornett, D.，固态 C_{60} 薄膜的光诱导聚合。《科学》**1993，**259（5097），955-957。43. Ito, A.; Morikawa, T.; Takahashi, T.，通过光电子能谱观察到的 C_{60}光诱导聚合与氧化。《化学物理快报》**1993，**211（4），333-336。44. Budden, M.; Gebert, T.; Buzzi, M.; Jotzu, G.; Wang, E.; Matsuyama, T.; Meier, G.; Laplace, Y.; Pontiroli, D.; Riccò, M.; Schlawin, F.; Jaksch, D.; Cavalleri, A.，K_3C_{60} 中存在亚稳态光诱导超导性的证据。《自然·物理》**2021，**17（5），611-618。45. Hellman, A.; Razaznejad, B.; Lundqvist, B. I.，扩展体系激发态的势能面。《化学物理学杂志》**2004，**120（10），4593-4602。46. Gavnholt, J.; Olsen, T.; Engelund, M.; Schiøtz, J.，用于获得表面上激发分子势能面的 Δ 自洽场方法。《物理评论 B》**2008，**78（7），075441。47. Chernikov, A.; Ruppert, C.; Hill, H. M.; Rigosi, A. F.; Heinz, T. F.，原子级薄 WS_2 层中的粒子数反转与巨大带隙重整化。《自然·光子学》**2015，**9（7），466-470。48. Peng, B.; Zhang, H.; Chen, W.; Hou, B.; Qiu, Z.-J.; Shao, H.; Zhu, H.; Monserrat, B.; Fu, D.; Weng, H.; Soukoulis, C. M.，二维 $MoTe_2$ 中亚皮秒光诱导位移型相变。《npj 2D 材料与应用》**2020，**4（1），14。49. Kresse, G.; Furthmüller, J.，使用平面波基组进行从头算总能量计算的高效迭代方案。《物理评论 B》**1996，**54（16），11169-11186。50. Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M.，简明的广义梯度近似。《物理评论快报》**1996，**77（18），3865-3868。51. Grimme, S.，采用长程色散校正构建的半经验 GGA 型密度泛函。《计算化学杂志》**2006，**27（15），1787-1799。52. Monkhorst, H. J.; Pack, J. D.，布里渊区积分的特殊点。《物理评论 B》**1976，**13（12），5188-5192。53. Togo, A.; Tanaka, I.，材料科学中的第一性原理声子计算。《Scripta Materialia》**2015，**108，1-5。54. Momma, K. a. I., Fujio，VESTA 3：用于晶体、体数据和形貌数据三维可视化的软件。《应用晶体学杂志》**2011，**44，1272--1276。

……的补充材料

团簇旋转引发单层 C^{60} 丰富的结构多晶型

Xueao Li[1#]，Fan Zhang[1#]，Xuefei Wang[1], Weiwei Gao[1*]，以及 Jijun Zhao[1]*1.* 激光、离子和电子束材料改性重点实验室（大连理工大学），教育部，中国大连 *116024*

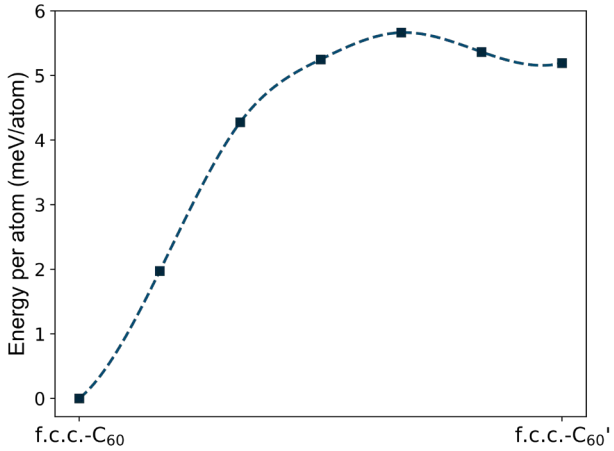


图 S1. 在 f.c.c-C_{60} 晶体中旋转一个 C_{60} 时，沿转变路径的能量变化。这里，f.c.c-C_{60}′表示其中一个 C_{60} 团簇改变取向后的状态，如图 S2 所示。采用含有四个 C_{60} 团簇的常规超胞模拟旋转过程。估算两种状态之间旋转的能垒约为 6 毫电子伏特/原子。

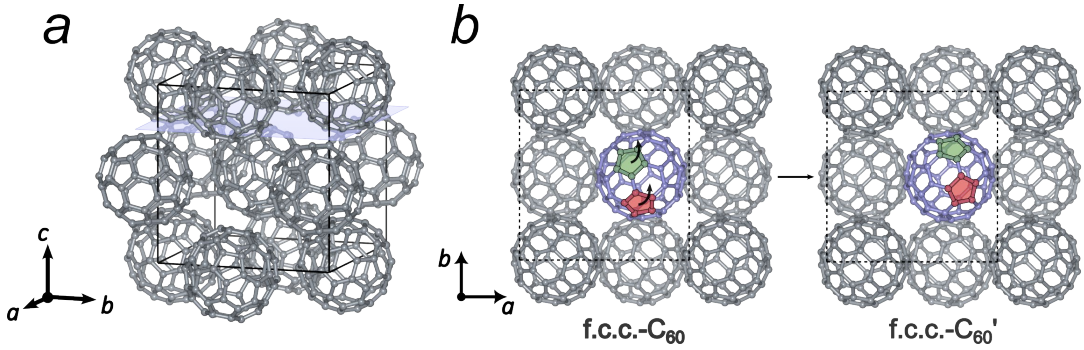


图 S2. (a) 面心立方（f.c.c.）C^{60} 晶体结构示意图。(b) 沿 (a) 所示晶体表面的俯视图。图 S1 所示从 f.c.c.-C_{60} 到 f.c.c.-C_{60}′的转变过程。高亮的五边形表示旋转 C_{60}的取向。

* 通讯作者。电子邮箱：weiweigao@dlut.edu.cn

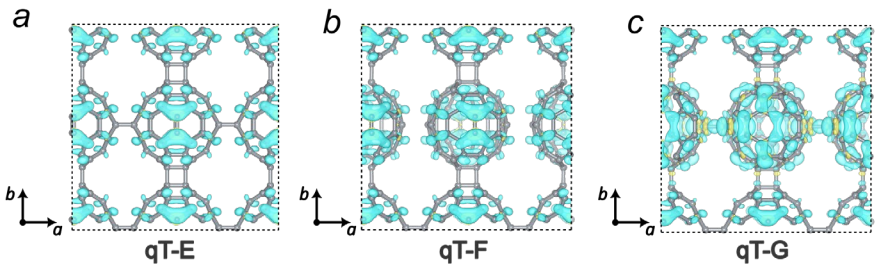


图 S3(a-c) qT-E、qT-F 和 qT-G 中，未掺杂态与每个 C_{60} 掺杂 4 个电子状态之间电荷密度差的俯视图。青色和黄色等值面分别对应 0.00105 e Bohr^{-3} 和 -0.00105 e Bohr^{-3} 的电荷密度变化。注意，在 qT-E 和 qT-F 结构中，掺杂电子不会在团簇间键处聚集；而在 qT-G 结构中，掺杂电子对团簇间键处的电荷贡献显著。

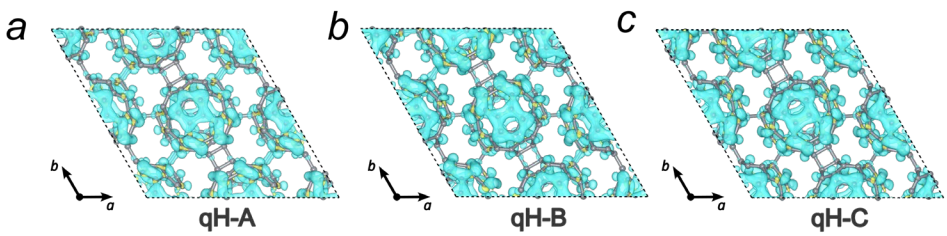


图 S4 (a-d) qH-A、qH-B、qH-C 和 qH-D 中，中性态与每个 C_{60} 掺杂 4 个电子状态之间电荷密度差的俯视图。青色和黄色等值面分别对应 0.00105 e Bohr^{-3} 和 -0.00105 e Bohr^{-3} 的电荷密度变化。对于这三种 qH 结构，掺杂电子对团簇间键的贡献并不显著。

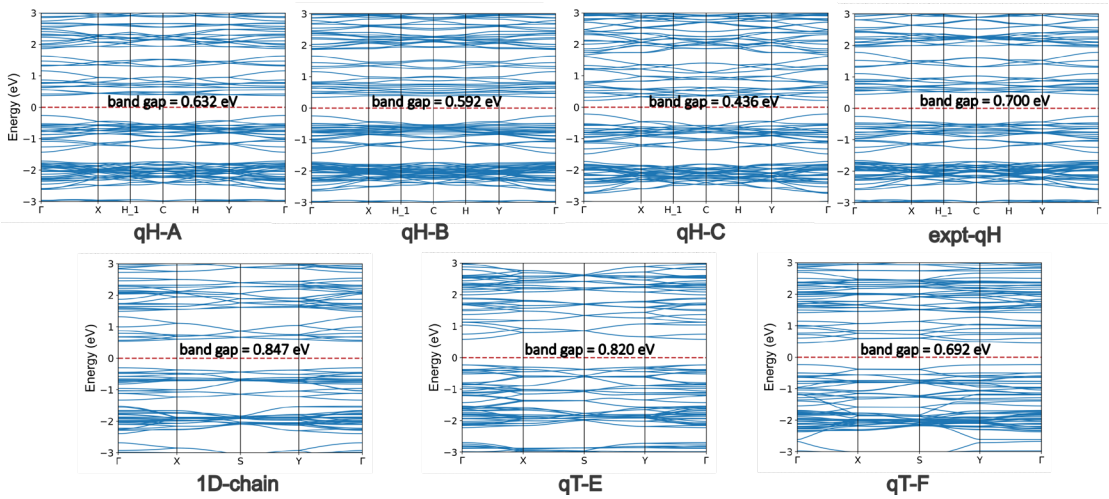


图 S5. 单层 C_{60} 多晶型的能带结构，即 qH-A、qH-B、qH-C、expt-qH、一维链、qT-E 和 qT-F。

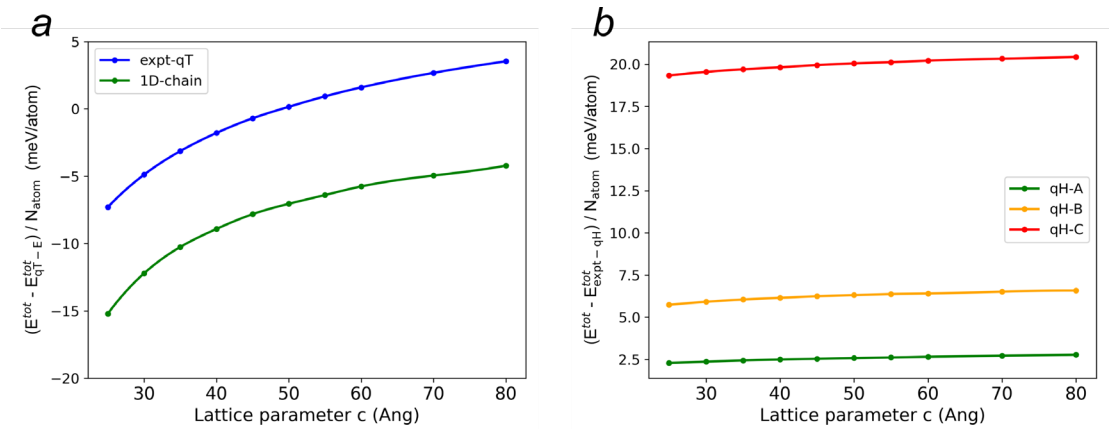


图 S6。（a）采用不同真空层厚度计算的 expt-qT 和一维链结构（每个 C_{60}掺入 4 个电子）相对于 qT-E 结构的能量。（b）采用不同真空层厚度计算的 qH-A、B、C 结构（每个 C_{60} 掺入 4 个电子）相对于 expt-qH 结构的每原子能量。通过调整超胞的面外晶格参数 c 来调节真空层厚度。

按照 VASP 等许多基于平面波的密度泛函理论程序中的实现方式，我们使用均匀背景电荷来补偿体系中添加的额外电荷，从而模拟带电的单层 C_{60} 。模拟带电薄板体系是一项众所周知的挑战，因为在超胞模型中，能量会随着真空层厚度的增加而缓慢收敛。由于我们比较的是相对能量，因此计算相似结构（如准四方或准六方多晶型）之间的能量差时，周期性镜像与均匀背景电荷之间的虚假相互作用大多会相互抵消。图 S6 展示了沿面外方向设置不同真空层厚度时相对能量的收敛情况。如图 S6(a) 所示，以 qT-E 结构为参照的 qT-expt 和一维链结构的能量随着面外晶格参数 c 增大而逐渐收敛。当 c 从 70 Å 变为 80 Å 时，qT-expt 和一维链结构的相对能量变化约为 0.7 毫电子伏特/原子。与 qT结构相比，在 c为 30 至 80 Å 时，qH-A、B 和 C 相对于 expt-qH 结构的能量变化可以忽略不计。对于正文中展示的结果，我们选择 $c = 75$Å 来模拟带电体系。