低维纳米材料的理性设计: 从结构预测到分子设计

卓之问, 吕海峰, 万阳阳, 武晓君*

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研究中心, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: xjwu@ustc.edu.cn

收稿日期: 2018-04-23; 接受日期: 2018-07-25; 网络版发表日期: 2018-08-15

科技部重大科学研究计划(编号: 2011CB921404, 2012CB922001)、国家自然科学基金(编号: 51172223, 21421063)、中国科学院先导科技专项(编号: XDB01020300)和中部学校基础研究基金(编号: WK2060190025, WK2060140014)资助项目

摘要 低维纳米材料具有不同于体相材料的物理化学特性, 是未来能源、信息与生物等技术的一个重要载体. 结构预测与设计作为材料研究与发展的重要内容之一, 在低维纳米材料方面的研究具有重要的意义. 本文综述了近年来在低维材料理性设计方面的一些研究进展, 主要基于全局结构搜索与分子设计, 预测具有独特结构与性能的新型低维材料. 结合第一性原理电子结构计算方法, 针对特定性能开展结构搜索与设计, 预测了一系列新型的光催化材料与自旋电子学材料. 通过从结构预测到目标设计, 可以揭示低维纳米材料中“结构”与“性能”之间的关系, 寻找具有特定结构、特殊功能的新低维纳米材料.

关键词 结构搜索与设计, 全局结构搜索, 第一性原理, 光催化, 自旋电子学

1 引言

发展先进材料是科技进步与高新技术发展的物质先导. 与传统体相材料结构不同, 低维纳米材料在三维空间中至少有一个维度的尺度处于纳米量级. 此时, 量子限域效应与电子-电子关联作用等使低维纳米材料具有显著的量子化能级结构与特殊的波函数特征, 展现出丰富、新颖的电子、热学、光学、磁学与催化等物理化学特性, 成为发展未来能源、信息、生物等先进技术的重要载体之一, 如光催化制氢与二氧化碳还原、纳米电子/自旋电子器件等^[1~7]. 开发具有独特结构与优异性能的先进低维纳米材料, 既是低维纳米材料科学研究的核心内容, 也是提高国家未来科技竞争力的关键领域.

结构与物性是材料科学研究两个核心问题, 而结构决定性能. 低维纳米材料的性能显著地依赖于原子尺度上材料的微观结构, 以及材料内部电荷、自旋、晶格、轨道等量子态的耦合及其在力、热、光、电、磁等外场下的响应. 因此, 人们需要在原子/分子尺度上控制材料的形貌, 表征材料的结构与性能, 并基于材料的结构-性能关系深刻理解材料中的电子状态与量子行为, 理解与控制能源与环境、物理与信息以及化学与催化等科学领域的许多重要现象与过程. 这对实验设备与技术要求极高. 另一方面, 材料科学领域长期依赖于实验与经验模型研究材料. 而采用“经验指导实验”的模式与基于“制备-结构-性质-性能”链来优化材料性能与探索新材料的方式存在研发周期长、研发成本高等问题. 如何降低研发成本, 加快材料研发

引用格式: Zhuo Z, Lv H, Wan Y, Wu X. Towards rational design of low-dimensional material: from structure prediction to molecular engineering. *Sci Sin Chim*, 2018, 48: 998–1014, doi: 10.1360/N032018-00099

过程,尤其在实验初期就可以预知材料的结构与性能,是材料研究中需要解决的难题.最终实现从特定性能出发“逆向”设计材料的结构、组分与制备方案,是材料科学研究的终极目标与挑战.

近几十年来,理论与计算化学方法与计算机的快速发展,使得人们可以基于理论模型进行材料模拟与设计^[8-10].与传统的实验研究相比较,材料的计算模拟与理性设计不仅可以通过对计算数据进行处理、归纳与分析,获得实验可观测的物理量,还可以通过以第一性原理为核心的电子结构计算,透过表象从原子层次揭示低维纳米材料结构/性能之间的内在联系,探索微观机理.这一优势使得人们不仅可以从电子结构的角度揭示材料的微观结构与物理化学性能的关系,还可以结合物理化学基本原理针对特定性能设计新型低维纳米材料^[9].而这正是材料创新发展的核心所在.低维纳米材料科学研究也能够逐步由传统的“经验模型指导实验”向“理论预测、实验验证”的研究模式转变,以便缩短新材料的研发周期,降低成本.

应用理论与计算化学方法理性设计低维纳米材料面临着许多挑战.结构是材料科学研究的最基本问题.如何仅从材料的特定组分出发就可以预知材料的稳定结构,是材料科学研究领域长期关注的问题.*Nature*前主编John Maddox曾经提出“在物理学上存在一个长期以来的困扰,即仅通过晶体的组成成分来判断出最简单晶体的结构构成都是一件不可能的事”^[11].针对简单晶体材料,将全局优化算法与计算化学的局域结构优化算法相结合,人们可以预测材料的全局稳定结构^[12-14].由于低维纳米材料往往呈现出独特的结构,如何仅从材料组分出发预测新颖而稳定低维纳米结构是一个挑战.基于第一性原理电子结构计算方法,人们可以预测材料的基态与激发态性质,构建材料微观结构与性能之间的联系.但是,如何基于物理化学基本原理针对特定材料性能提出新概念,理性设计具有实验可行性的新结构是个难点.

需要指出,计算模拟与实验研究相结合正在成为新风向^[15-19].研究方式也正从“实验为主,计算为辅”逐步向“实验计算互动互进”转变.理论与实验相互结合,理论预测材料的结构与性质,可以引导实验的进行;而实验过程的反馈,则反过来对理论模型与计算进行修正与完善.

本文综述了近年来在低维材料理论预测与设计方

面的研究进展,包括全局结构搜索与分子设计.进一步,针对材料的特定性能,通过界面与能带调控,结合第一性原理计算、结构搜索与分子设计,阐述了新型低维光催化材料与自旋电子学材料的设计.

2 低维材料的结构预测

结构预测的核心挑战之一是如何快速地得到足够准确的结果^[20].这一挑战既来源于方法本身,如准确性、适用条件、适用对象与计算效率等,也受制于所使用的计算资源.另一个核心挑战是如何把结构与性能联系起来,根据性能需求与目标设计,快速给出有效、可行的结构方案.

2.1 全局结构预测

高效的全局结构预测方法是化学、材料学家们梦寐以求的:仅给定元素种类与配比,通过全局结构预测手段即可获得全局最优结构.实现该目标的关键是,如何确保算法能够遍历体系的多维势能面,寻找并确定全局最优的结构.由于现实中计算机模拟时间与资源的限制,人们对高效的全局搜索算法的需求一直非常迫切.近年来,一些全局结构搜索算法被广泛用于材料的结构预测.这些算法包括粒子群优化算法^[21],模拟退火^[22]、遗传算法^[23]、差分进化算法^[24]、谷跳跃算法^[25]、质动力学算法^[26]、随机抽样^[27]等.其中,基于粒子群优化算法的CALYPSO结构搜索软件^[13]、基于遗传算法的USPEX结构搜索软件^[12]与基于差分进化算法的IM²ODE^[14]已经开始被应用于包括二维结构在内的材料的全局结构搜索.其中,对于二维结构的搜索既可在孤立状态下进行^[28,29],也可在指定衬底上进行^[30].这使得结构预测更具实验指导意义与可操作性.

基于CALYPSO等全局搜索软件,人们预测了种类众多的二维材料:从单质结构到化合物结构,从包含轻元素到重元素,从非过渡金属化合物到过渡金属元素化合物,从非磁性材料到磁性材料等^[31].例如,对于B元素二维单质结构的预测即为全局结构搜索在低维材料上应用的典型案例.B元素位于元素周期表中金属与非金属交界处,具有特殊的性质,即具有多配位成键能力,同时具有非金属性.随着石墨烯与硅烯被成功合成,作为二者近邻的B元素存在二维结构的可能性成为人们重点关注的问题.关于B元素二维单质结

构的预测与探讨持续展开^[32~34]. 借助全局结构搜索软件CALYPSO^[35,36], 人们预测出一系列结构稳定的二维硼单质, 如图1所示. 最近, 在实验上人们成功在Ag(111)衬底上制备出B元素的二维单层结构 β_{12} 与 χ_3 ^[37], 而二者均为全局结构搜索预测的结构^[35]. 此外, Ag(111)衬底上二维硼单层结构生长模拟结果也验证了实验结果^[38].

除了单纯地对结构进行预测, 结合化学基本原理, 根据所需的性能选择合适的组成元素, 可以针对特定性能进行全局结构搜索. 众所周知, 二元化合物中元素的电负性差值与其半导体性质具有一定的关系. 例如, 具有相似电负性的B、C与硅元素, 其组合构成的二维B-C^[28]或B-Si^[39,40]材料往往具有金属特性. 因此, 选择电负性差值较大(0.91)的Al和C元素, 可以通过全局搜索找到具有半导体特征的Al-C二维材料^[41,42], 其中AlC与Al₂C分别是带隙为2.05 eV的直接带隙半导体和1.05 eV的间接带隙半导体, 如图2所示. 由于具有大小适宜的带隙与良好的吸光性, AlC与Al₂C可以作为太阳能电池的给体, 与WSe₂、WTe₂、ZnO等受体组成异质结太阳能电池, 其理论能量转化效率可以分别达到18.4% (Al₂C/WSe₂), 13.0% (Al₂C/MoTe₂)和12.6% (AlC/ZnO). 此外, AlC、Al₂C与Al₃C结构均具有典型的平面四配位C结构^[43,44]. 这与前期理论预测的二维B₂C^[45]与t-TiC的结构^[46]类似.

此外, 针对材料的其他性能, 如带隙、硬度与电子阴离子化合物等方面, 全局结构搜索方面也取得了许多进展, 如具有直接带隙的Si单质体相^[47]、超硬材料^[48]与体相电子阴离子化合物^[49]. 而将性能因素添加到全局搜索结构中的作法有可能会增加搜索的复杂度. 对于低维材料预测, 特别是二维材料, 厚度、原子数目、衬底的选择等因素, 都有可能影响搜索的结果^[38,50,51]. 近年来, 借助包括全局结构搜索、机器学习^[52]等在内的自动化的、高效的算法与工具, 可以在一定程度上提高结构预测的效率.

2.2 分子设计

基于已知物理化学知识, 从原子分子尺寸上直接设计低维结构是另外一种预测低维纳米结构的重要方式. 低维结构全局搜索给出的结构往往只是多种限定条件下热力学上最优的, 相对于此, 不少分子设计提供的结构在实验实现上可能更具有优势.

图1 全局结构搜索方法给出的多种二维硼单质结构. 图(a~d)所示结构分别属于 δ -、 χ -、 α -以及 β -等不同的系列^[35] (网络版彩图)

Figure 1 Different kinds of 2D boron structures obtained by global structure search. These structures belong to different types: (a) δ -, (b) χ -, (c) α -, and (d) β -type ^[35] (color online).

图2 不同Al:C比例下能量最低的Al-C化合物二维结构的俯视图. (a~d)的结构分别为AlC₃、AlC₂、AlC与Al₂C. 图中, 黑褐色球为C, 银灰色球为Al^[41] (网络版彩图)

Figure 2 Top view of the two-dimensional structures with lowest energy of Al-C compounds at different Al:C ratios. These structures are (a) AlC₃, (b) AlC₂, (c) AlC, and (d) Al₂C. The dark brown ball is C, and silver-gray ball is Al ^[41] (color online).

从已知体相材料出发, 自上而下构建低维纳米结构是最常见的一种思路. 这种模式在实验上具有较高

的操作性, 如从范德华相互作用的层状结构中机械剥离出单层^[53], 溶剂法剥离出二维薄层结构^[54], 化学腐蚀方法剥离出骨架结构^[55], 减小体相厚度形成去极化平面层状结构并剥离^[56], 甚至直接截取体相结构中特定二维区域并形成低维结构^[57]. 最早实现的石墨烯制备方法是机械剥离法. 最后一种手段制备难度最高. 例如, 针对具有磁性的 Fe_2Si 体相结构^[58,59], 通过截取特定的二维区域, 能够形成六方密堆、具有准单原子层厚度的特殊二维结构^[57], 如图3所示. 在该结构中, Fe原子之间形成Fe-Fe金属键, 并组成蜂窝状的二维金属Fe骨架; 而Si原子则嵌于蜂窝孔洞中心处.

从单元结构出发, 自下而上构造各种维度的新材料也是一种非常有效的分子设计思路. 结构单元可以是零维的原子、团簇与分子, 一维的链、管、棒, 或二维的单层结构. 按照一定的顺序与规律, 通过弱相互作用或共价键, 可以构建具有复合结构与性能的新结构. 结合、借助衬底的效应, 这种构建方式在实验上也具有操作性^[60-62]. 基于零维结构单元(如分子)的空间组装可以得到一维纳米结构, 如通过将过渡金属氢化物 MH_3 分子($\text{M}=\text{Sc}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Co}$)按照“头-尾”衔接的方式进行一维组装, 可得到同时具有M-H与M-M键, 且氢原子为二配位而过渡金属原子呈现八配位的 MH_3 一维磁性纳米线^[63]. 相比于体相, 由于配位数的明显减少, 纳米线中的金属链内的金属键键长明显小于各自体相结构中的金属键. 这些金属氢化物纳米线可以呈现出多样的电子性质. 同样从零维结构单元出发, 基于二维空间拓扑组装可以得到二维材料^[64]. 例如, 把磷的单原子、小团簇等结构单元进行组装可以得到一系列能量较低的二维多孔磷单质结构, 如图4所示. 应用纳米建筑的概念, 将零维单元与一维或者二维结构通过共价键组合, 可以得到复合纳米超结构. 例如, 将 C_{60} 分子化学吸附于石墨烯单侧表面形成的特殊石墨烯纳米芽结构^[65]. 通过在不同的C=C间形成四元环的方式, 可以把 C_{60} 与石墨烯连接起来, 形成二维新结构. 这些结构多数为金属, 少数为半导体. 由于 C_{60} 分子具有极小的半径与极大的曲率, 把 C_{60} 分子拼接至石墨烯表面即可形成以纳米尺度密度排列的二维场发射尖端阵列, 可用于场发射领域. 此外, 还可以通过二维材料中的层间范德华相互作用组装不同类型的二维单层材料, 获得多层异质结复合结构. 例如, 将具有优异吸光性能的磷烯与二硫化钼单层通过范德华相互作用

图3 体相剥离二维结构过程示意图. (a, b) 体相 Fe_2Si 的俯/侧视图; (c) 二维 Fe_2Si 单层^[57] (网络版彩图)

Figure 3 Scheme of the two-dimensional structure cut out from the bulk phase. (a, b) Top and side views of the bulk Fe_2Si , respectively; (c) the monolayer structure of the two-dimensional Fe_2Si ^[57] (color online).

图4 自下而上构建的二维磷单质示意图. (a) 由磷元素成键特点所形成的各种组装类型示意图; (b, c) 对应于(a)中“节点”的结构单元; (d, e) 由(b, c)中结构单元按(a)中组装方式得到的两种示例构型^[64] (网络版彩图)

Figure 4 Two-dimensional phosphorus allotropic structures constructed by bottom-up method. (a) The assembly strategy of 2D topological network based on the coordination of phosphorus; (b, c) the structural units; (d, e) two examples ^[64] (color online).

用堆垛形成垂直结构异质结, 可制备p-n结太阳能电池^[66].

基于已知的二维材料, 通过结构调控获得新结构则是第三种分子设计的思路. 结构调控的方式包括掺杂、化学修饰、元素替换以及重构等. 例如, 通过过渡金属掺杂, 可以将非磁性二维卟啉类结构(2D-Pc)转变为具有磁性的二维新结构^[67]; 通过氢化石墨烯表面可以获得石墨烷^[68]; 通过硅烯^[69]表面硅原子、二聚体、一维原子链修饰, 可以获得具有半导体特性的二维硅结构^[70]; 从 MoS_2 结构出发, 通过原子替换可以获得其他二维过渡金属硫族化合物结构 MX_2 (M =过渡金

属, $X=S, Se, Te$)^[71,72]; 此外, 基于应力^[73]与表面化学修饰^[74]等方法可以诱导二维过渡金属硫族化合物中的相变, 如形成独特的三聚体或者链状结构, 如图5所示^[75,76]. 新相的产生往往带来独特的电子结构与磁性.

3 特定功能材料的结构搜索与设计

从单纯的结构导向预测到有目的的结构与性能设计, 是揭示“结构”与“性能”相互联系的必然要求, 也是提升材料预测先导作用的必要选择.

3.1 低维光解水材料的结构搜索与设计

寻找环境友好的可再生能源是实现人类可持续发展的核心课题之一, 其中利用催化剂将太阳能转化为化学能被认为是解决全球能源与环境问题最有效的方法之一^[77-80]. 几十年来, 为实现高效的太阳能向化学能转化过程, 如光催化分解水制备氢气, 人们投入了大量的精力来设计与制备高效的光催化材料^[81-86]. 在光催化全分解水过程中, 一个最基本的要求是需要光催化半导体材料的价带顶(VBM)与导带底(CBM)分别低于析氧反应和高于析氢反应的氧化还原电位. 而且其光催化效率还依赖于材料对光的吸收^[79,87,88]、电子与空穴复合几率^[89]以及催化剂表面的催化位点活性与数量^[90,91].

与传统光催化块材相比, 低维纳米材料, 尤其是二维材料具有大的比表面积以及独特的化学与物理特性, 在能量存储与转换方面受到广泛关注^[92]. 二维材料用于光催化体系具有许多优势, 如大的比表面积增加反应活性位点, 超薄的厚度使得光生载流子位于表

面, 可减少光生载流子复合几率等^[93]. 得益于光催化过程基本理论的研究进展与计算材料学的发展, 预测特定二维材料是否能作为光催化剂以实现相应的化学反应, 并以此为基础改进现有催化剂, 或者设计新型催化体系成为可能. 许多基础而关键的性质, 如带隙、能级位置、载流子迁移率、光学吸收系数、热稳定性以及在水与空气中的化学稳定性等都可精确计算, 可用作筛选二维光催化材料的重要依据. 基于这些理论与方法, 人们预测了一系列低维光催化分解水材料.

3.1.1 低维无机光解水材料的设计

过渡金属硫化物具有更小的带隙和更高的理论光催化效率, 因而备受关注. 在众多过渡金属硫化物中, MoS_2 、 WS_2 和 SnS_2 等被报道可以实现光催化产氢反应^[94-96]. 由于具有优异的催化产氢活性, 它们也被大量应用为助催化剂^[97-99]. 理论预测了众多的无机低维光催化剂材料, 包括以 $InSe$ 为代表的第三主族单硫化物^[100]、过渡金属二硫化物^[101]、第四副族氮卤化物^[102]、第四主族单硫化物^[103]、过渡金属碳化物^[104]、过渡金属氧化物^[105]、单层铋氧卤化物^[106]、过渡族金属磷硫化物^[107,108]、以及 BiI_3 、 SiP_2 和 GeP_2 与半氢化的单层氮化硼等, 此外, 还有一些单质元素材料^[109-111]. 人们不仅基于能带工程预测出一些具有潜在光催化活性的体系, 还针对光催化量子效率问题提出了新的理论机制^[112].

传统半导体材料, 如以 $InSe$ 为代表的第三主族单硫化物体系在光催化领域受到广泛关注. 电子性质计算表明, 该类材料的能级位置与带隙大小均可满足光解水产氢与产氧, 并且在水溶液中稳定^[100]. 此外, 通过材料表面修饰进行能带调控也是常见方式, 如过渡金属碳化物经过化学修饰后而具有光催化能力^[104]. 过渡金属二硫化物, 一般具有较高的载流子迁移率($\sim 200 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), 且具有多种过渡族金属, 使得能级位置与带隙值分布范围较宽, 存在多种体系可供挑选. 而单层过渡族金属磷硫化物也是一类重要的无机化合物纳米材料, 可应用于自旋电子与催化领域. 同样地, 该家族成员的性质也是大范围分布的. 此家族分有两类: APX_3 ($A=M^{\text{II}}, M_{0.5}^{\text{I}}M_{0.5}^{\text{III}}$; $X=S, Se; MI, M^{\text{II}}$ 和 M^{III} 分别为Group-I、Group-II与Group-III金属)与 MPX_3 ($M=Fe, Mn, Ni, Cd, Zn; X=S, Se$)^[107]. 电子性质计算表明, 这两类材料都具有光催化的潜力. 其中, $MnPSe_3$ 具

图5 通过重构来构建新型二维结构. (a) 实验中合成的 ReS_2 作为初始相; (b) 重构得到新相DT-2 ReS_2 ; (c) 重构得到新相Tri- ReS_2 . 图中, 黄色球与蓝色球分别代表S与Re^[76] (网络版彩图)

Figure 5 New two-dimensional structures from reconstruction. (a) The initial phase of ReS_2 ; (b) the reconstructed phase DT-2 ReS_2 ; (c) the reconstructed phase Tri- ReS_2 . The yellow and blue balls represent S and Re atoms, respectively^[76] (color online).

有 2.23 eV 的直接带隙, 以及反铁磁的基态. 载流子计算结果显示其电子的迁移率 ($625.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 比空穴的 ($34.7 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) 高了 1 个数量级, 对光生载流子的复合有一定的抑制作用^[108].

针对具有极性的二维材料, 人们提出可以利用红外光进行光解水的新机制^[112]. 当在两个分别可以发生析氢与析氧反应的催化剂的中间加上电场时, 能级会沿着电场的方向弯曲. 如果把两个催化剂融合成具有内建电场的一个结构, 那么能带弯曲会导致其出现异质表面, 并且 VBM 与 CBM 恰好分别分布于不同的表面, 从而解除对催化剂带隙的限制, 使得红外光分解水成为可能, 并能有效实现光生电子与空穴的分离. 研究表明, 经表面修饰后的氮化硼双层结构 (F-BNNB-H) 具有一个内建电场, 可用作红外光全光解水的催化材料. 计算表明, 两个表面间的电势差为 10.0 eV, 可以带来显著的能带弯曲效应. 基于这个新的光催化机制, 人们可以寻找更多的红外光光解水催化材料以促进光催化反应能量转换效率的提升.

单质光催化材料的种类非常少, 目前报道最多的体系是磷的单质结构. 2012 年实验上报道了具有一维红磷结构的分子晶体纳米材料能作为光催化材料进行析氢反应^[113]. 作为近几年被广泛关注的二维材料^[114], 二维黑磷 (α -P) 具有优异的电学与光学性质, 如宽光谱吸收与各向异性的高载流子迁移率等, 是潜在的光能转换材料, 实验上也已证实其具有光催化产氢能力^[115]. 然而由于 VBM 能级位置过高, 如果不施加应变或提高 pH, α -P 无法用于产氧^[116]. 因此, 如何设计出满足光解水要求的二维 P 结构成为一个挑战. 采用二维拓扑结构策略, 理论模拟提出了一系列具备成为潜在的光解水材料的多孔磷结构^[64]. 图 6(a) 为所设计的二维结构的 CBM 与 VBM 相对于真空能级的位置. 大部分二维多孔磷均符合作为全光解水材料对能级位置的要求, 而且它们的光吸收范围可以覆盖 2~5 eV 的可见光与紫外线能区, 如图 6(b) 所示. 特别地, ν -Mono-(P₂)_{cis} 在可见光范围内的光吸收很强. 除了能级位置是否匹配与吸光范围是否良好, 光催化性能还受到光生电子空穴寿命的影响. 这些二维多孔磷 VBM 与 CBM 的空间电荷分布呈现非同域的特征, 有利于电子与空穴的空间分离. 这表明这些新的二维磷材料是潜在的光解水材料. 如何寻找其他单质光解水材料是光催化材料预测面临的一个挑战.

3.1.2 低维有机光解水材料的设计

在低维有机材料中, 含金属类有机框架结构的带隙一般较小, 鲜有用作全光解水催化的报道; 而不含金属原子的二维共价有机框架 (COF) 则是备受关注的潜在的光催化材料. 其中, 二维共轭微孔聚合物 (CMP) 具有连续分布的共轭分子轨道与微孔结构, 较好的光吸收系数以及载流子迁移率, 是潜在的光催化材料^[117]. 这类材料以丰富的非金属元素 C、H 与 N 为基础, 为低成本且易加工的材料. 此外, 聚合物的光学与电子结构可以很容易地通过改变有机前驱体与合成方法来调节. 这是它们区别于无机材料的显著优势. 2009 年, 人们首次报道了一种不含金属而具有光催化产氢功能的二维聚合物材料 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ ^[88]. 此后, 通过化学修饰、掺杂、加入助催化剂、异质结工程等方式改进的 $g\text{-C}_3\text{N}_4$ 基光催化剂在光解水与二氧化碳还原方面取得许多进步^[117~119]. 其他二维共轭聚合物, 如共轭三嗪基聚合物 (CTP)、苯并噻唑基聚合物 (LZU)^[120,121]、大 π 键共轭微孔聚合物 (CMP)^[122] 等也相继被报道具有光催化产氧活性与降解有机染料分子的能力. 在理论模拟方面, 基于实验上合成的一些材料^[123~126], 不少材料经计算模拟被预测具有光催化的可能性, 如 CTF- n ($n=0, 1, 2$) 系列化合物及其衍生物^[127,128]、类石墨炔聚合物 $g\text{-CN}$ ^[129], 与最近合成的二维有机聚合物 C_2N 单层等^[130].

C_2N 单层具有多孔的蜂窝状结构, 为直接带隙半导体, 理论预测其带隙为 2.47 eV^[130]. 通过层数与掺杂可以调节体系的带隙: 从单层到五层堆叠, 带隙减小至 1.84 eV, 且能级位置满足光解水要求; 不同的掺杂对体系带隙影响显著, 其中 B、O 与 P 掺杂的体系具有 2.01~2.08 eV 的带隙, 而且能级位置上也很好地满足要求^[127,131]. 特别地, 苯环上 O 掺杂结构的 CBM 与 VBM 具有明显的空间分离特征, 暗示体系可能具有很好的电子空穴分离能力. C_2N 及其掺杂体系具有良好的吸光范围与强度, 可用作光解水材料.

除了纯理论计算, 计算与实验结合的研究也有不少. 通过理论与实验相结合、实时互动的新方式, 3 种聚合物被报道: 第一种是通过氨基与羰基脱水聚合形成的 aza-CMP^[122], 它可以实现可见光至近红外波段的光解水半反应; 后两种是基于双炔基偶联形成的二维有机聚合物 PTEPB 与 PTEB^[132]. 令人激动的是, 它们可

图6 多种二维磷单质结构的(a)导带底(CBM)与价带顶(VBM)的能级位置, 以及(b)介电函数的虚部. 图(a)中的能级以真空能级为参考点, 设为0 eV^[64] (网络版彩图)

Figure 6 (a) The energy level of CBM and VBM and (b) the imaginary part of the dielectric function of different two-dimensional phosphorus allotropic structures. The energy level in (a) is referenced to the vacuum energy level, which is set to zero^[64] (color online).

以进行全光解水反应. 图7为PTEPB与PTEB的二维单层结构图与能带图. 可见体系主要由苯环与炔基构成, 带隙分别为3.04与3.14 eV. 它们可以实现可见光范围的光解水(pH 7)全反应, 而不需要助催化剂与牺牲剂. 实验观测发现, 在特定时间内进行可见光照射的条件下, PTEPB与PTEB能够稳定地产生H₂与O₂, 并且氢气与氧气的比例为2:1. 这表明, 该反应是四电子的全反应. PTEPB与PTEB于420 nm波段的量子效率可达10.3%与7.6%, 而在太阳光全谱条件下的太阳能-氢气转化效率也可达0.6%, 远高于大自然光合作用平均转化效率0.1%. 它们是首次被报道的仅由C、H两种元素组成的全光解水材料, 而且活性位点均位于C骨架. 理论计算发现, 双炔基在光解水过程中起到显著的作用: 双炔基的引入不仅能够显著降低材料的带隙, 而且其本身即为析氢反应的活性位点. 因此可以推测, 在其他共轭微孔聚合物的制备与应用过程中, 合理地引入双炔基可能提高其光催化性能.

3.1.3 二维异质结光解水材料

由两个半导体直接接触形成的半导体/半导体异质结, 是克服单组分光电催化剂局限的有效结构, 如单组分催化剂中载流子相对来说更容易复合, 量子效率不高, 比较难以同时实现光催化氧化与还原反应等. 将两个具有合适的带边缘位置的半导体组合, 二者之间出现的电荷转移可以增加载流子的寿命, 从而促进光催化过程. 常见的异质结可以根据带边缘位置的不同类型进行分类, 包括I、II、III与Z型异质结, 如图8所示.

在I型异质结中, 一个半导体的带隙完全包含于另一个半导体的带隙中, 因此光激发产生的电子与空穴均由后者转移至前者, 如图8(a)所示. 通常这种异质结不会改善光催化剂, 因为两种载流子都在同一个半导体上积累. 但是, 也有例外, 如具有I型能级排列的CuO/TiO₂纳米复合材料, 就表现出增强的光催化析氢反应活性^[133]. 对于II型异质结, 两种材料的禁带区相

图 7 PTEPB与PTEB的结构与能带图. (a, b) PTEPB的结构与能带; (c, d) PTEB的结构与能带^[132]

Figure 7 The structure and energy band diagrams of PTEPB and PTEB. (a, b) The structure and energy band of PTEPB, respectively; (c, d) the structure and energy band of PTEB, respectively^[132].

图 8 4种不同类型光催化双半导体异质结的工作原理示意图(网络版彩图)

Figure 8 The schemes of the working principle of four different types of photocatalytic heterojunctions consisted by two semiconductors (color online).

互错位重叠,即一种材料对应的VBM和CBM均低于另一种材料.在该类型异质结中,被激发的电子可以从一个半导体转移至另一个,而空穴则反方向转移,因而可以高效地分离与传输光生载流子.因此,大多数具有较高光催化活性的复合材料均为II型.例如,人们在g-C₃N₄/ZnMoCdS异质结光催化剂上成功实现了光催化固氮^[134].而Ag₃PO₄/WS₂复合材料为可见光驱动的光

催化剂,可高效降解染料分子^[135].对于III型异质结,带隙能级位置完全不重叠,基于此类型的光催化剂很少.

虽然II型异质结光催化剂对于增强电子与空穴分离是有效的,但是光催化剂的氧化还原能力被严重浪费,因为还原与氧化过程分别发生在具有较低还原与氧化电势的半导体上.1979年,Bard^[136]提出Z型光催化机制以克服该问题,使异质结系统的氧化还原能力最大化.在Z型机制下,不同光催化剂上的光生电子与空穴可以通过氧化还原剂,金属连接或直接接触而重新复合,从而在两侧留下空穴与电子.由于氧化反应与还原反应在不同光催化剂上发生,逆反应可以被有效地抑制.这种新型复合催化剂体系不仅能显著提高电子空穴分离效率,还能拓宽光吸收范围,提高太阳光利用率.而基于二维纳米材料的Z-scheme光催化系统不仅具有较高的催化活性与较大的比表面积等特性,还具有较高的载流子分离效率.可见,Z型光催化体系的氧化还原能力强,光催化反应的效率可以通过协同作用大幅提高.在没有电子介质的情况下,相比于单独的g-C₃N₄,在可见光照射下,直接接触的Z型机制g-C₃N₄/TiO₂纳米复合材料表现出更好的光氧化丙烯能力^[137].具有全固态Z型机制的3,4-二羟基苯甲醛

功能化的 $g\text{-C}_3\text{N}_4/\text{Ga}_2\text{O}_3$, 以芳香环为电子介质, 表现出可见光范围内光催化固氮的活性与稳定性^[138]. 通过理论研究表明, vdW 型 $\text{MoSe}_2/\text{graphene}/\text{HfS}_2$ 与 $\text{MoSe}_2/\text{N@graphene}/\text{HfS}_2$ 异质结被预测为需要金属连接的间接Z型异质结光催化复合体系^[139]. 而 GeS/WS_2 则属于直接进行电子空穴转移复合的直接Z型机制^[140]. 不同于间接Z型机制, 直接Z型机制不需要中间接触层来进行电子空穴复合. 以二维材料为基础的Z型光催化剂是太阳能转换领域的新思路.

3.2 低维磁性材料的理论设计

自旋电子学基于电子自旋进行信息的传递、处理与存储, 具有比传统电子学器件高速、低能耗等优点, 是未来信息技术的重要载体. 发展高性能的自旋电子学器件需要满足至少3个基本条件: 高自旋极化载流子的产生与注入、自旋的长程传输以及自旋方向的调控与探测^[4]. 其中, 自旋的长程传输已经可以通过石墨烯类材料实现. 但由于界面自旋散射的存在, 室温下高自旋极化率仍然难以实现. 此外, 目前基于自旋-外磁场相互作用的调控手段也难以满足实际需求. 因此, 寻找具有高自旋极化率、室温磁性, 以及可以通过电场调控自旋极化的低维材料是材料设计领域的一大挑战. 为构筑可在不低于室温下工作的纳米尺度自旋电子器件, 足够高的居里温度(T_C) (表征铁磁体系)或奈尔温度(T_N) (表征反铁磁体系)以及足够大的磁晶各向异性是低维材料保持稳定磁性的必要条件.

目前, 实验与理论上已经有多种类型的低维磁性化合物被报道, 包括氧化物^[141,142]、硫族化合物^[143~145]、氮化物^[146,147]、碳化物^[148~150]、卤化物^[151~153]、硅化物^[57]、硼化物^[154]与其他多元化合物^[155]. 最近, 实验上成功制备了二维 CrI_3 ^[152], 开启了二维磁性材料的实验篇章. CrI_3 为铁磁材料, 其易磁化轴位于面外, 磁耦合可用二维Ising模型描述. 其居里温度为45 K, 与体相结构的61 K非常接近. 这表明该体系内存在的层间 vdW 相互作用对磁性耦合的影响较微弱, 也证明了二维Ising模型结构的存在. 与 CrI_3 不同, 在另一个 vdW 层状结构材料 $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$ 中, vdW 相互作用则起到显著的影响. 其双层结构的转变温度为30 K, 不足体相 T_C (68 K)的一半^[155]. 最新实验研究发现, VSe_2 单层结构基态为铁磁, 其居里温度高于室温^[145]. 理论上对低维磁性材料的研究要比实验早, 许多的二维结

构已经被预测, 其磁学性质也多种多样. 从电子性质角度看, 磁性材料主要可以分为金属、半导体与拓扑绝缘体三大类, 还可以进一步细分为包括半金属与双极磁性半导体在内的多种性质.

3.2.1 半金属材料的搜索与设计

半金属具有单种自旋通道导通而另一种自旋通道禁阻的特征, 理论上拥有100%的自旋极化率, 是实现自旋电子器件的优良载体. 目前, 理论已经预测了多个二维无机半金属材料, 包括氧化物、硫族化合物、氮化物、碳化物、卤化物、硅化物、硼化物与其他多元化合物等. 例如, 由体相 WZ-MnO 结构出发, 沿着(0001)面通过自上而下地减小层数直至4层以下, 即可获得类石墨烯的平面 $g\text{-MnO}$ 单层. 计算结果表明, $g\text{-MnO}$ 为反铁磁半导体, 在空穴掺杂浓度为0.35 h^+/Mn 的条件下可以转变成铁磁半金属. 基于Ising模型的蒙特卡罗模拟方法预测其居里温度 T_C 为350 K^[141]. 通过对T相构型 MoS_2 进行原子替换, 将Mo替换成Mn而得到的硫族化合物 MnSe_2 单层为带隙极小的半导体, 仅0.01 eV, 可以近似看作半金属, 其理论预测居里温度 T_C 为286 K. 而且在+5%的双轴拉伸应力下, T_C 可以被提升至375 K^[144]. 将全局结构搜索第一次应用于磁性过渡金属化合物二维结构的案例为 CrN . 其具有平面四方结构, 其结构中 Cr^{3+} 离子之间存在强烈的铁磁耦合. 体系为半金属, 其 T_C 可达675 K^[146]. 图3提到的二维铁硅化合物 Fe_2Si 中的 Fe^+ 原子相互之间成键并直接耦合. 杂化泛函HSE06计算结果显示2D Fe_2Si 的基态为铁磁性的半金属, 其 T_C 可超过780 K^[57]. 过渡金属碳化物为一类新型二维结构(简称MXene), 其主要特征为过渡金属数量多于碳原子的数量, 而且暴露于所形成的多原子层厚度的结构表层. 而引入N原子替代C原子的位置可以进一步形成全新氮化物MXene或碳氮混合的MXene^[149]. 由于表面为过渡金属的结构特征, 它们非常容易被化学修饰, 并形成多种价态^[156,157]. 特别地, 表面化学修饰后的过渡金属氮化物结构能够实现超高温的铁磁半金属. 例如, 在 Mn_2N 的表面上化学修饰-F、-O或-OH等基团后结构均表现出半金属性, 而且其 T_C 高达1379~1877 K^[158].

在二维有机半金属材料方面, 理论上报道了多种二维结构, 可以通过自下而上的结构单元组装的方法获得. 理论预测过渡金属掺杂得到的铁磁半金属二

维有机结构聚锰酞菁(2D MnPc)的 T_C 为150 K^[67]. 而其类似结构MnNiPc, 是通过更大的结构单体MnPc分子, 以桥连Ni原子的方式形成的二维有机框架结构. 其为铁磁半金属材料, T_C 可以提升至600 K以上^[159]. 将过渡金属掺杂入小孔g-C₃N₄ (简称gt-C₃N₄)后引起结构撕裂与重构可以形成以过渡金属原子连接一维共价分子链的特殊结构. 其中Cr@g-C₃N₄与Fe@g-C₃N₄为铁磁半金属, 其 T_C 分别为452与311 K^[160]. 由有机分子C₆S₆与过渡金属原子组装成的二维Kagome晶格Mn₃C₁₂S₁₂的 T_C 为212 K^[161]. 如果将结构中的S原子换成-NH基团, 体系的 T_C 成倍提升至450 K^[162]. 而由C₂S₄单元与金属Mn形成的类石墨烯蜂窝状结构Mn₂C₆S₁₂具有更高的居里温度, T_C =1280 K^[163].

此外, 一些研究关注于非金属有机二维半金属材料. 以实验制备的具有多孔结构的g-C₄N₃为参照^[164], 可以构建一系列的C-N有机结构. 理论计算表明, g-C₄N₃为铁磁半金属, 具有较强的铁磁耦合^[165], 参照基于Ising模型的蒙特卡洛模拟方法, 可以估算其 T_C 约为487 K. 其磁性可看作以C原子替换N原子的方式在半导体gt-C₃N₄掺入空穴导致. 而由大孔g-C₃N₄ (简称gh-C₃N₄)结构出发, 将N原子替换成C原子, 可以衍生出3种新结构. 其中的一种结构g-CN-j在10%的拉伸应力下表现出铁磁半金属性, 而且其 T_C 为347 K^[166]. 由大孔与小孔的g-C₃N₄的主结构单元C₃N₃与将C原子掺入C₆N₇的N原子位置形成的C₇N₆出发, 通过结构单元组合形成不同的二维蜂窝状架构. 其中, 按纯C₇N₆结构单元构成的g-C₁₄N₁₂结构为铁磁性零带隙的半金属, 其 T_C 高达830 K^[167].

一维磁性体系, 如一维链结构, 同时具有极细的直径与径向饱和成键带来的化学稳定性, 可以使纳米器件尺寸达到亚纳米级别, 提高集成密度. 将金属原子与其他结构单元组装成一维纳米线是构造一维磁性体系的典型做法. 例如, 将苯环分子与磁性原子组装成一维磁性纳米线^[168]. 而为增加结构的可合成性, 还可以采用磁性分子直接组装的方式. 例如, 通过在一维受限空间内组装MH₃ (M=Sc, Cr, Mn与Co)分子, 可以获得一类稳定的过渡金属氢化物分子纳米线^[63], 如图9所示. 热力学计算证实由分子形成纳米线的反应为放热过程, 同时纳米线中的过渡族金属原子的d轨道在桥连氢原子配体形成的晶体场中发生分裂, 形成特殊性质. 例如, CoH₃具有半金属磁性. 值得关注的是, 一维

图9 一维MH₃晶体结构与能带图. (a)中的橙色与白色球分别代表3d过渡金属原子M与氢原子H; (b, c)分别为MnH₃与CoH₃的能带^[63] (网络版彩图)

Figure 9 The structure and energy band of one-dimensional MH₃ crystal. In (a), the orange and white spheres represent the 3d transition metal (M) and hydrogen (H), respectively; (b, c) the energy bands of one-dimensional MnH₃ and CoH₃, respectively ^[63] (color online).

磁性体系的磁晶各向异性能显著高于二维与三维体系. 例如, CoH₃纳米线在沿轴方向与其正交方向的磁晶各向异性能差大约为1 meV, 因此可以有效地稳定其长程铁磁序.

除了铁磁半金属, 反铁磁半金属也属于能够提供100%自旋极化率的一类材料. 而且由于自旋向上与自旋向下的磁矩总数相同, 宏观磁矩为零, 其对外界影响小, 而且难以受到外界电磁作用的干扰. Co原子与铁四氮杂卟啉分子连接形成的二维Co掺杂铁四氮杂卟啉结构(CoFePz)两种过渡金属的比例为Co:Fe=2:1, 而二者的局域磁矩分别为1.16与1.82 μ_B , 而且呈Fe(up) Co(down)的反铁磁基态. 有趣的是, 在基态情况下体系的总磁矩为0, 而且表现出半金属特征. 理论预测其具有近室温的奈尔温度, T_N 为247 K^[169].

综上所述, 目前人们在理论上搜索与设计了许多半金属材料, 从铁磁半金属到反铁磁半金属, 无机材料到有机材料, 从二维结构到一维结构. 相比于铁磁半金属, 低维反铁磁半金属材料研究的数量较少、进展较小、 T_N 还较低, 仍需加强探索. 总体而言, 如何寻找同时具有高度可合成性与优异半金属性质的低维材料是理论预测在半金属领域面临的一大挑战.

3.2.2 双极磁性半导体材料的设计

半金属材料虽然可以提供100%自旋极化率的载流子, 但是其自旋极化方向依然单一, 需要通过外加磁场调控, 不易在分子尺度上制备高密度自旋电子器件. 因此, 如何利用局域电场调控材料中的自旋极化方向

是一个重要的科学问题. 基于此, 人们提出了一种新的双极磁性半导体材料(BMS), 可以通过电子或空穴注入转变为半金属材料, 但其自旋极化方向是可控的. 这种特性来源于BMS独特的电子结构, 即其CBM与VBM属于不同的自旋通道, 如图10所示^[170]. BMS能带结构具有3个能隙, 包括两个自旋分裂能隙 Δ_1 、 Δ_3 以及一个自旋翻转能隙 Δ_2 . 在半导体电子学中, 施加栅电压可以对体系产生载流子掺杂效应, 从而改变体系费米能级位置. 正向的栅电压从体系抽出电子, 从而实现空穴掺杂; 而负向的栅电压则向体系注入电子, 以形成电子掺杂. 不施加栅电压时, 双极磁性半导体保持本征的半导体性质. 在一定大小的正向栅电压下, 体系费米能级向下移动至自旋分裂带隙 Δ_1 中, 使得体系表现为自旋上极化的半金属导通状态. 而在一定大小的负向栅电压下, 体系费米能级向上移动至自旋劈裂带隙 Δ_3 中, 使得体系表现为自旋下极化的半金属导通状态. 为实现由半导体至磁性半金属的快速转变, 自旋翻转带隙 Δ_2 大小要适宜(~ 1 eV). 同时为保持半金属状态, 自旋劈裂带隙 Δ_1 与 Δ_3 则需要足够大($\gg k_B T$), 而且越大越好.

因此, 寻找低维BMS材料一直是自旋电子学材料研究中备受关注的方向. Tsukagoshi等^[171]第一次成功地将自旋极化电子注入碳纳米管, 并观察到电子自旋的相干输运. 理论上最早发现半氢化碳纳米管是一个一维的双极磁性半导体^[170]. 经过外表面氢化处理, 碳纳米管中出现非对称的自旋电荷分布, 其未被饱和 p_z 电子产生自旋极化. 自旋输运模拟结果也证实BMS中可以实现栅电压控制的自旋通道翻转. 其相似构造的二维结构, 单侧氢化石墨烯也为双极磁性半导体. 其带隙较窄, 为0.46 eV. 按经验公式估算, 其居里温度 T_C 为417 K^[172].

考虑到实验可合成性, 基于现有材料数据库, 理论上发现二维 MnPSe_3 可能是一种较好的二维BMS材料^[173], 如图11所示. MnPSe_3 属于 MPX_3 家族, 体相单层按每三层一个周期的序列堆叠而成, 上一层相对于下一层旋转 60° . 研究表明其体相为反铁磁半导体, 具有2.27 eV的光学带隙与74 K的奈尔温度^[174]. 而剥离能计算表明, 此材料的单层结构可通过机械剥离方式获得. 其二维单层结构的基态也为反铁磁态. 但是通过电子或者空穴掺杂的方式, 材料可以转变为铁磁态半金属, 而且不同类型的掺杂得到的极化方向相反. 在掺杂浓

图10 门电压调控自旋极化方向以及双极磁性半导体与磁性半金属间相互转变的示意图^[170] (网络版彩图)

Figure 10 Scheme of manipulation of spin polarization, and the transition between bipolar magnetic semiconductor and magnetic half metals by gate voltage ^[170] (color online)

度为 $1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ 时, 电子掺杂时体系居里温度为206 K, 空穴掺杂时则为138 K. 此外, Tri-ReS_2 被预测为双极磁性半导体^[176]. 该结构的本征带隙为1.63 eV, 而通过电子与空穴掺杂, 其可以转变为具有不同自旋传输通道的半金属. 无电荷掺杂时的 T_C 为157 K, 而通过电荷掺杂可以提高至357 K, 达到室温水平. 其磁各向异性性能, 可达5.716 meV.

通过把磁性原子与平面有机分子近共面成键连接的方式, 可以获得一系列一维双极磁性半导体. 其中含有Mn、Fe的一维结构链具有铁磁双极磁性半导体性质, 而磁矩主要分布在过渡金属原子上. 不同于连接单元为O或者F原子时体系经常形成反铁磁序的情况, 此处的磁性原子间通过配合物有机分子的大 π 键进行超交换, 实现铁磁耦合^[175].

双极磁性半导体概念的提出丰富了人们对自旋电子材料认识, 并已经得到实验证实^[176]. 目前, 尽管不少低维结构被报道, 然而材料种类仍然偏少, 磁性可稳定保持的温度仍然偏低. 这些均有待人们加强探索与研究. 未来, 通过第一性原理计算并结合材料数据库, 人们也许能筛选出更容易实现的高性能的双极磁性半导体.

4 总结与展望

低维纳米材料的奇特、新颖的物理化学特性, 使其在发展未来能源、信息与生物等先进技术等方面具有巨大的优势与潜力. 本文总结了近年在低维材料理性设计方面的进展与挑战. 通过全局结构搜索和分子

图 11 二维MnPSe₃结构及其电荷掺杂下的磁性变化图. (a) 结构俯视图. (b) 不同电荷掺杂浓度下反铁磁与铁磁态能量差. 浓度轴的正值与负值分别代表电子掺杂与空穴掺杂; 上下箭头代表自旋方向. (c) 电子(i)与空穴(ii)掺杂下体系的比热曲线, 而此时的掺杂浓度均为 $1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [173] (网络版彩图)

Figure 11 Structure of MnPSe₃ and the magnetic state transition via charge doping. (a) Top view of the structure. (b) The energy difference between the antiferromagnetic and ferromagnetic states at different charge doping concentrations. The negative and plus values represent electron doping and hole doping, respectively, while the up and down arrows represent the spin. (c) The specific heat curve of the system with electron (i) and hole (ii) doping, of which the impurity concentrations are both $1.4 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ [173] (color online).

设计, 理论预测了一些一维和二维纳米材料的新结构, 其中部分材料已经获得实验验证. 更进一步, 结合基本物理化学原理, 可以针对特定的光解水和自旋电子器件应用, 提出一些切实可行的理论设计和方案. 从单纯的结构预测到特定的结构设计, 可以揭示“结构”

与“性能”相互联系, 提升材料预测的先导作用. 在未来, 如何更有效地将功能设计与结构预测融合在一起, 发展新的方法, 提出新的概念, 预测实验可行的新材料, 将是应用量子化学方法研究材料的核心任务之一.

参考文献

- Geim AK, Novoselov KS. *Nat Mater*, 2007, 6: 183–191
- Bhimanapati GR, Lin Z, Meunier V, Jung Y, Cha J, Das S, Xiao D, Son Y, Strano MS, Cooper VR, Liang L, Louie SG, Ringe E, Zhou W, Kim SS, Naik RR, Sumpter BG, Terrones H, Xia F, Wang Y, Zhu J, Akinwande D, Alem N, Schuller JA, Schaak RE, Terrones M, Robinson JA. *ACS Nano*, 2015, 9: 11509–11539
- Yoffe AD. *Adv Phys*, 2010, 51: 799–890
- Li X, Yang J. *Nat Sci Rev*, 2016, 3: 365–381
- Feng YP, Shen L, Yang M, Wang A, Zeng M, Wu Q, Chintalapati S, Chang CR. *WIREs Comput Mol Sci*, 2017, 7: e1313
- Mannix AJ, Kiraly B, Hersam MC, Guisinger NP. *Nat Rev Chem*, 2017, 1: 0014
- Wen J, Xie J, Chen X, Li X. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 72–123
- Woodley SM, Catlow R. *Nat Mater*, 2008, 7: 937–946
- Nørskov JK, Bligaard T, Rossmeisl J, Christensen CH. *Nat Chem*, 2009, 1: 37–46
- Hafner J, Wolverton C, Ceder G. *MRS Bull*, 2011, 31: 659–668
- Hawthorne FC. *Nature*, 1990, 345: 297
- Glass CW, Oganov AR, Hansen N. *Comput Phys Commun*, 2006, 175: 713–720
- Wang Y, Lv J, Zhu L, Ma Y. *Phys Rev B*, 2010, 82: 094116
- Zhang YY, Gao W, Chen S, Xiang H, Gong XG. *Comput Mater Sci*, 2015, 98: 51–55
- Yu R, Zhang W, Zhang HJ, Zhang SC, Dai X, Fang Z. *Science*, 2010, 329: 61–64
- Liu M, Johnston MB, Snaith HJ. *Nature*, 2013, 501: 395–398

- 17 Dou L, Wong AB, Yu Y, Lai M, Kornienko N, Eaton SW, Fu A, Bischak CG, Ma J, Ding T, Ginsberg NS, Wang LW, Alivisatos AP, Yang P. *Science*, 2015, 349: 1518–1521
- 18 Dong X, Oganov AR, Goncharov AF, Stavrou E, Lobanov S, Saleh G, Qian GR, Zhu Q, Gatti C, Deringer VL, Dronskowski R, Zhou XF, Prakapenka VB, Konôpková Z, Popov IA, Boldyrev AI, Wang HT. *Nat Chem*, 2017, 9: 440–445
- 19 Seh ZW, Kibsgaard J, Dickens CF, Chorkendorff I, Nørskov JK, Jaramillo TF. *Science*, 2017, 355: eaad4998
- 20 Marzari N. *Nat Mater*, 2016, 15: 381–382
- 21 Eberhart R, Kennedy J. In: Proceedings of the Sixth International Symposium on Micro Machine and Human Science. Nagoya: IEEE, 1995
- 22 Kirkpatrick S, Gelatt CD Jr, Vecchi MP. *Science*, 1983, 220: 671–680
- 23 Woodley SM, Battle PD, Gale JD, Richard A, Catlow C. *Phys Chem Chem Phys*, 1999, 1: 2535–2542
- 24 Abbass HA, Sarker R, Newton C. In: Proceedings of the 2001 Congress on Evolutionary Computation. Seoul: IEEE, 2001
- 25 Wales DJ, Doye JPK. *J Phys Chem A*, 1997, 101: 5111–5116
- 26 Martonák R, Laio A, Parrinello M. *Phys Rev Lett*, 2003, 90: 075503
- 27 Errea I, Calandra M, Pickard CJ, Nelson J, Needs RJ, Li Y, Liu H, Zhang Y, Ma Y, Mauri F. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 157004
- 28 Luo X, Yang J, Liu H, Wu X, Wang Y, Ma Y, Wei SH, Gong X, Xiang H. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 16285–16290
- 29 Zhou XF, Dong X, Oganov AR, Zhu Q, Tian Y, Wang HT. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 085502
- 30 Lu S, Wang Y, Liu H, Miao MS, Ma Y. *Nat Commun*, 2014, 5: 3666
- 31 Zhuo ZW, Wu XJ. *Chin Sci Bull (Chin Ver)*, 2015, 60: 2588
- 32 Tang H, Ismail-Beigi S. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 115501
- 33 Tang H, Ismail-Beigi S. *Phys Rev B*, 2010, 82: 115412
- 34 Penev ES, Bhowmick S, Sadrzadeh A, Yakobson BI. *Nano Lett*, 2012, 12: 2441–2445
- 35 Wu X, Dai J, Zhao Y, Zhuo Z, Yang J, Zeng XC. *ACS Nano*, 2012, 6: 7443–7453
- 36 Yu X, Li L, Xu XW, Tang CC. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 20075–20079
- 37 Feng B, Zhang J, Zhong Q, Li W, Li S, Li H, Cheng P, Meng S, Chen L, Wu K. *Nat Chem*, 2016, 8: 563–568
- 38 Zhang Z, Yang Y, Gao G, Yakobson BI. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13022–13026
- 39 Dai J, Zhao Y, Wu X, Yang J, Zeng XC. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 561–567
- 40 Tan X, Li F, Chen Z. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 25825–25835
- 41 Dai J, Wu X, Yang J, Zeng XC. *J Phys Chem Lett*, 2014, 5: 2058–2065
- 42 Li Y, Liao Y, Schleyer PVR, Chen Z. *Nanoscale*, 2014, 6: 10784–10791
- 43 Cotton FA, Millar M. *J Am Chem Soc*, 1977, 99: 7886–7891
- 44 Wang LS, Boldyrev AI, Li X, Simons J. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 7681–7687
- 45 Wu X, Pei Y, Zeng XC. *Nano Lett*, 2009, 9: 1577–1582
- 46 Zhang Z, Liu X, Yakobson BI, Guo W. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 19326–19329
- 47 Xiang HJ, Huang B, Kan E, Wei SH, Gong XG. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 118702
- 48 Zhang X, Wang Y, Lv J, Zhu C, Li Q, Zhang M, Li Q, Ma Y. *J Chem Phys*, 2013, 138: 114101
- 49 Zhang Y, Wang H, Wang Y, Zhang L, Ma Y. *Phys Rev X*, 2017, 7: 011017
- 50 Li J, Wei Y, Fan X, Wang H, Song Y, Chen G, Liang Y, Wang V, Kawazoe Y. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 9613–9621
- 51 Qian S, Sheng X, Zhou Y, Yan X, Chen Y, Huang Y, Huang X, Feng E, Huang W. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 7959–7967
- 52 Raccuglia P, Elbert KC, Adler PDF, Falk C, Wenny MB, Mollo A, Zeller M, Friedler SA, Schrier J, Norquist AJ. *Nature*, 2016, 533: 73–76
- 53 Novoselov KS, Geim AK, Morozov SV, Jiang D, Zhang Y, Dubonos SV, Grigorieva IV, Firsov AA. *Science*, 2004, 306: 666–669
- 54 Sun Y, Sun Z, Gao S, Cheng H, Liu Q, Piao J, Yao T, Wu C, Hu S, Wei S, Xie Y. *Nat Commun*, 2012, 3: 1057
- 55 Naguib M, Kurtoglu M, Presser V, Lu J, Niu J, Heon M, Hultman L, Gogotsi Y, Barsoum MW. *Adv Mater*, 2011, 23: 4248–4253
- 56 Freeman CL, Claeysens F, Allan NL, Harding JH. *Phys Rev Lett*, 2006, 96: 066102
- 57 Sun Y, Zhuo Z, Wu X, Yang J. *Nano Lett*, 2017, 17: 2771–2777
- 58 Anand M, Taylor LA, Nazarov MA, Shu J, Mao HK, Hemley RJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2004, 101: 6847–6851
- 59 Tang CP, Tam KV, Xiong SJ, Cao J, Zhang X. *AIP Adv*, 2016, 6: 065317
- 60 Cai J, Ruffieux P, Jaafar R, Bieri M, Braun T, Blankenburg S, Muoth M, Seitsonen AP, Saleh M, Feng X, Müllen K, Fasel R. *Nature*, 2010, 466:

470–473

- 61 Novoselov KS, Mishchenko A, Carvalho A, Castro Neto AH. *Science*, 2016, 353: aac9439
- 62 Feng B, Ding Z, Meng S, Yao Y, He X, Cheng P, Chen L, Wu K. *Nano Lett*, 2012, 12: 3507–3511
- 63 Li X, Lv H, Dai J, Ma L, Zeng XC, Wu X, Yang J. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 6290–6293
- 64 Zhuo Z, Wu X, Yang J. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 7091–7098
- 65 Wu X, Zeng XC. *Nano Lett*, 2009, 9: 250–256
- 66 Guo H, Lu N, Dai J, Wu X, Zeng XC. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 14051–14059
- 67 Zhou J, Sun Q. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 15113–15119
- 68 Elias DC, Nair RR, Mohiuddin TMG, Morozov SV, Blake P, Halsall MP, Ferrari AC, Boukhvalov DW, Katsnelson MI, Geim AK, Novoselov KS. *Science*, 2009, 323: 610–613
- 69 Grazianetti C, Cinquanta E, Molle A. *2D Mater*, 2016, 3: 012001
- 70 Zhuo Z, Wu X, Yang J. *Nanoscale*, 2018, 10: 1265–1271
- 71 Ataca C, Şahin H, Ciraci S. *J Phys Chem C*, 2012, 116: 8983–8999
- 72 Rasmussen FA, Thygesen KS. *J Phys Chem C*, 2015, 119: 13169–13183
- 73 Barboza AP, Guimaraes MH, Massote DV, Campos LC, Barbosa Neto NM, Cancado LG, Lacerda RG, Chacham H, Mazzoni MS, Neves BR. *Adv Mater*, 2011, 23: 3014–3017
- 74 Yuan L, Li Z, Yang J, Hou JG. *Phys Chem Chem Phys*, 2012, 14: 8179–8184
- 75 Lin YC, Dumcenco DO, Huang YS, Suenaga K. *Nat Nanotech*, 2014, 9: 391–396
- 76 Sun Z, Lv H, Zhuo Z, Jalil A, Zhang W, Wu X, Yang J. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 1248–1254
- 77 Di J, Xia J, Li H, Guo S, Dai S. *Nano Energy*, 2017, 41: 172–192
- 78 Luo B, Liu G, Wang L. *Nanoscale*, 2016, 8: 6904–6920
- 79 Wang H, Zhang L, Chen Z, Hu J, Li S, Wang Z, Liu J, Wang X. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 5234–5244
- 80 Wang F, Li Q, Xu D. *Adv Energy Mater*, 2017, 7: 1700529
- 81 Montoya JH, Seitz LC, Chakthranont P, Vojvodic A, Jaramillo TF, Nørskov JK. *Nat Mater*, 2016, 16: 70–81
- 82 Tachibana Y, Vayssieres L, Durrant JR. *Nat Photon*, 2012, 6: 511–518
- 83 Medford AJ, Hatzell MC. *ACS Catal*, 2017, 7: 2624–2643
- 84 Chen X, Li N, Kong Z, Ong WJ, Zhao X. *Mater Horiz*, 2018, 5: 9–27
- 85 Nahar S, Zain MFM, Kadhum AAH, Hasan HA, Hasan MR. *Materials*, 2017, 10: 629
- 86 Chen S, Takata T, Domen K. *Nat Rev Mater*, 2017, 2: 17050
- 87 Liu J, Liu Y, Liu N, Han Y, Zhang X, Huang H, Lifshitz Y, Lee ST, Zhong J, Kang Z. *Science*, 2015, 347: 970–974
- 88 Wang X, Maeda K, Thomas A, Takanabe K, Xin G, Carlsson JM, Domen K, Antonietti M. *Nat Mater*, 2009, 8: 76–80
- 89 Le Formal F, Pendlebury SR, Cornuz M, Tilley SD, Grätzel M, Durrant JR. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2564–2574
- 90 Ran J, Zhang J, Yu J, Jaroniec M, Qiao SZ. *Chem Soc Rev*, 2014, 43: 7787–7812
- 91 Singh AK, Mathew K, Zhuang HL, Hennig RG. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 1087–1098
- 92 Tan C, Cao X, Wu XJ, He Q, Yang J, Zhang X, Chen J, Zhao W, Han S, Nam GH, Sindoro M, Zhang H. *Chem Rev*, 2017, 117: 6225–6331
- 93 Zhou M, Bao J, Xu Y, Zhang J, Xie J, Guan M, Wang C, Wen L, Lei Y, Xie Y. *ACS Nano*, 2014, 8: 7088–7098
- 94 Maitra U, Gupta U, De M, Datta R, Govindaraj A, Rao CNR. *Angew Chem Int Ed*, 2013, 52: 13057–13061
- 95 Mahler B, Hoepfner V, Liao K, Ozin GA. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 14121–14127
- 96 Chen J, Wu XJ, Yin L, Li B, Hong X, Fan Z, Chen B, Xue C, Zhang H. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1210–1214
- 97 Li G, Zhang D, Qiao Q, Yu Y, Peterson D, Zafar A, Kumar R, Curtarolo S, Hunte F, Shannon S, Zhu Y, Yang W, Cao L. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 16632–16638
- 98 He Q, Wan Y, Jiang H, Wu C, Sun Z, Chen S, Zhou Y, Chen H, Liu D, Haleem YA, Ge B, Wu X, Song L. *Nano Res*, 2018, 11: 1687–1698
- 99 Long R, English NJ, Prezhdov OV. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 14238–14248
- 100 Zhuang HL, Hennig RG. *Chem Mater*, 2013, 25: 3232–3238
- 101 Zhuang HL, Hennig RG. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 20440–20445
- 102 Liu J, Li XB, Wang D, Liu H, Peng P, Liu LM. *J Mater Chem A*, 2014, 2: 6755

- 103 Chowdhury C, Karmakar S, Datta A. *J Phys Chem C*, 2017, 121: 7615–7624
- 104 Fu CF, Li X, Luo Q, Yang J. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 24972–24980
- 105 Haque F, Daeneke T, Kalantar-zadeh K, Ou JZ. *Nano-Micro Lett*, 2018, 10: 23
- 106 Zhang X, Li B, Wang J, Yuan Y, Zhang Q, Gao Z, Liu LM, Chen L. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 25854–25861
- 107 Liu J, Li XB, Wang D, Lau WM, Peng P, Liu LM. *J Chem Phys*, 2014, 140: 054707
- 108 Zhang X, Zhao X, Wu D, Jing Y, Zhou Z. *Adv Sci*, 2016, 3: 1600062
- 109 Zhang WB, Xiang LJ, Li HB. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 19086–19094
- 110 Shojaei F, Hahn JR, Kang HS. *J Mater Chem A*, 2017, 5: 22146–22155
- 111 Matta SK, Zhang C, Jiao Y, O'Mullane A, Du A. *Nanoscale*, 2018, 10: 6369–6374
- 112 Li X, Li Z, Yang J. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 018301
- 113 Wang F, Ng WKH, Yu JC, Zhu H, Li C, Zhang L, Liu Z, Li Q. *Appl Catal B-Environ*, 2012, 111–112: 409–414
- 114 Kou L, Chen C, Smith SC. *J Phys Chem Lett*, 2015, 6: 2794–2805
- 115 Zhu X, Zhang T, Sun Z, Chen H, Guan J, Chen X, Ji H, Du P, Yang S. *Adv Mater*, 2017, 29: 1605776
- 116 Sa B, Li YL, Qi J, Ahuja R, Sun Z. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 26560–26568
- 117 Zheng Y, Lin L, Wang B, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 12868–12884
- 118 Gao G, Jiao Y, Wacławik ER, Du A. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6292–6297
- 119 Zhu M, Kim S, Mao L, Fujitsuka M, Zhang J, Wang X, Majima T. *J Am Chem Soc*, 2017, 139: 13234–13242
- 120 Wei PF, Qi MZ, Wang ZP, Ding SY, Yu W, Liu Q, Wang LK, Wang HZ, An WK, Wang W. *J Am Chem Soc*, 2018, 140: 4623–4631
- 121 Lan ZA, Fang Y, Zhang Y, Wang X. *Angew Chem Int Ed*, 2018, 57: 470–474
- 122 Wang L, Wan Y, Ding Y, Niu Y, Xiong Y, Wu X, Xu H. *Nanoscale*, 2017, 9: 4090–4096
- 123 Cao C, Huang F, Cao C, Li J, Zhu H. *Chem Mater*, 2004, 16: 5213–5215
- 124 Kuhn P, Antonietti M, Thomas A. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3450–3453
- 125 Katekomol P, Roeser J, Bojdys M, Weber J, Thomas A. *Chem Mater*, 2013, 25: 1542–1548
- 126 Mahmood J, Lee EK, Jung M, Shin D, Jeon IY, Jung SM, Choi HJ, Seo JM, Bae SY, Sohn SD, Park N, Oh JH, Shin HJ, Baek JB. *Nat Commun*, 2015, 6: 6486
- 127 Jiang X, Wang P, Zhao J. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 7750–7758
- 128 Wang P, Jiang X, Zhao J. *J Phys-Condens Matter*, 2016, 28: 034004
- 129 Srinivasu K, Modak B, Ghosh SK. *J Phys Chem C*, 2014, 118: 26479–26484
- 130 Zhang R, Yang J. Few-layer C₂N: a promising metal-free photo. 2015, <https://arxiv.org/abs/1505.02768>
- 131 Yu S, Rao YC, Duan XM. *Chin Phys B*, 2017, 26: 087301
- 132 Wang L, Wan Y, Ding Y, Wu S, Zhang Y, Zhang X, Zhang G, Xiong Y, Wu X, Yang J, Xu H. *Adv Mater*, 2017, 29: 1702428
- 133 Manjunath K, Souza VS, Ramakrishnappa T, Nagaraju G, Scholten JD, Dupont J. *Mater Res Express*, 2016, 3: 115904
- 134 Zhang Q, Hu S, Fan Z, Liu D, Zhao Y, Ma H, Li F. *Dalton Trans*, 2016, 45: 3497–3505
- 135 Hongjian Y, Yong Y, Jianghao L, Peiyan M, Yucheng W, Fan Z, Zhengyi F. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 19439–19444
- 136 Bard AJ. *J Photochem*, 1979, 10: 59–75
- 137 Li J, Zhang M, Li Q, Yang J. *Appl Surf Sci*, 2017, 391: 184–193
- 138 Cao S, Zhou N, Gao F, Chen H, Jiang F. *Appl Catal B-Environ*, 2017, 218: 600–610
- 139 Fu CF, Luo Q, Li X, Yang J. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 18892–18898
- 140 Ju L, Dai Y, Wei W, Li M, Huang B. *Appl Surf Sci*, 2018, 434: 365–374
- 141 Kan E, Li M, Hu S, Xiao C, Xiang H, Deng K. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 1120–1125
- 142 Kan M, Zhou J, Sun Q, Kawazoe Y, Jena P. *J Phys Chem Lett*, 2013, 4: 3382–3386
- 143 Ma Y, Dai Y, Guo M, Niu C, Zhu Y, Huang B. *ACS Nano*, 2012, 6: 1695–1701
- 144 Kan M, Adhikari S, Sun Q. *Phys Chem Chem Phys*, 2014, 16: 4990–4994
- 145 Bonilla M, Kolekar S, Ma Y, Diaz HC, Kalappattil V, Das R, Eggers T, Gutierrez HR, Phan MH, Batzill M. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 289–293
- 146 Zhang S, Li Y, Zhao T, Wang Q. *Sci Rep*, 2014, 4: 5241
- 147 Wu F, Huang C, Wu H, Lee C, Deng K, Kan E, Jena P. *Nano Lett*, 2015, 15: 8277–8281

- 148 Si C, Zhou J, Sun Z. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 17510–17515
- 149 Gao G, Ding G, Li J, Yao K, Wu M, Qian M. *Nanoscale*, 2016, 8: 8986–8994
- 150 Zhou B, Wang X, Mi W. *J Mater Chem C*, 2018, 6: 4290–4299
- 151 He J, Ma S, Lyu P, Nachtigall P. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 2518–2526
- 152 Huang B, Clark G, Navarro-Moratalla E, Klein DR, Cheng R, Seyler KL, Zhong D, Schmidgall E, McGuire MA, Cobden DH, Yao W, Xiao D, Jarillo-Herrero P, Xu X. *Nature*, 2017, 546: 270–273
- 153 Kulish VV, Huang W. *J Mater Chem C*, 2017, 5: 8734–8741
- 154 Jiang Z, Wang P, Jiang X, Zhao J. *Nanoscale Horiz*, 2018, 3: 335–341
- 155 Gong C, Li L, Li Z, Ji H, Stern A, Xia Y, Cao T, Bao W, Wang C, Wang Y, Qiu ZQ, Cava RJ, Louie SG, Xia J, Zhang X. *Nature*, 2017, 546: 265–269
- 156 He J, Lyu P, Nachtigall P. *J Mater Chem C*, 2016, 4: 11143–11149
- 157 Dong L, Kumar H, Anasori B, Gogotsi Y, Shenoy VB. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 422–428
- 158 Kumar H, Frey NC, Dong L, Anasori B, Gogotsi Y, Shenoy VB. *ACS Nano*, 2017, 11: 7648–7655
- 159 Li W, Sun L, Qi J, Jarillo-Herrero P, Dincă M, Li J. *Chem Sci*, 2017, 8: 2859–2867
- 160 Choudhuri I, Kumar S, Mahata A, Rawat KS, Pathak B. *Nanoscale*, 2016, 8: 14117–14126
- 161 Zhao M, Wang A, Zhang X. *Nanoscale*, 2013, 5: 10404–10408
- 162 Liu J, Sun Q. *ChemPhysChem*, 2015, 16: 614–620
- 163 Wang A, Zhang X, Feng Y, Zhao M. *J Phys Chem Lett*, 2017, 8: 3770–3775
- 164 Lee JS, Wang X, Luo H, Dai S. *Adv Mater*, 2010, 22: 1004–1007
- 165 Du A, Sanvito S, Smith SC. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 197207
- 166 Zhang X, Zhao M, Wang A, Wang X, Du A. *J Mater Chem C*, 2013, 1: 6265
- 167 Zhang X, Wang A, Zhao M. *Carbon*, 2015, 84: 1–8
- 168 Zhang Z, Wu X, Guo W, Zeng XC. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 10215–10217
- 169 Ai H, Liu X, Yang B, Zhang X, Zhao M. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 1846–1851
- 170 Li X, Wu X, Li Z, Yang J, Hou JG. *Nanoscale*, 2012, 4: 5680–5685
- 171 Tsukagoshi K, Alphenaar BW, Ago H. *Nature*, 1999, 401: 572–574
- 172 Zhou J, Wang Q, Sun Q, Chen XS, Kawazoe Y, Jena P. *Nano Lett*, 2009, 9: 3867–3870
- 173 Li X, Wu X, Yang J. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 11065–11069
- 174 Wiedenmann A, Rossat-Mignod J, Louisy A, Brec R, Rouxel J. *Solid State Commun*, 1981, 40: 1067–1072
- 175 Wan Y, Sun Y, Wu X, Yang J. *J Phys Chem C*, 2018, 122: 989–994
- 176 Wang Z, Zhang T, Ding M, Dong B, Li Y, Chen M, Li X, Huang J, Wang H, Zhao X, Li Y, Li D, Jia C, Sun L, Guo H, Ye Y, Sun D, Chen Y, Yang T, Zhang J, Ono S, Han Z, Zhang Z. *Nat Nanotech*, 2018, 13: 554–559

Towards rational design of low-dimensional material: from structure prediction to molecular engineering

Zhiwen Zhuo, Haifeng Lv, Yangyang Wan, Xiaojun Wu^{*}

Hefei National Laboratory for Physical Sciences at the Microscale; School of Chemistry and Material, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

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

Abstract: Low-dimensional materials have shown great potential in information and energy due to their novel physical and mechanical properties. Structure prediction is the critically fundamental question in promoting the development of nanomaterials. In this review, we trace back the recent process based on global structure search and topological design, which may result in the unknown phenomena. Together with first-principle calculations, a series of photosynthesis and spintronic materials in atomic level are investigated with brand-new geometry or mechanism. Through theoretical perspective, we concentrate on the analysis of intrinsic relation between the so-called “crystal structure” and “physical properties” and shed light on low-dimensional materials toward rational design.

Keywords: structure exploration and design, global search, first-principle, photosynthesis, spintronics

doi: [10.1360/N032018-00099](https://doi.org/10.1360/N032018-00099)