



自然条件下二维反常化学计量比物质

李瑞, 苏旭昌, 张磊*

西安交通大学物理学院, 物质非平衡合成与调控教育部重点实验室, 西安 710049

*联系人, E-mail: zhangleio@mail.xjtu.edu.cn

收稿日期: 2025-10-30; 接受日期: 2026-01-08; 网络出版日期: 2026-03-13

国家自然科学基金(编号: T2425029)资助项目

摘要 二维反常化学计量比晶体是指在二维限域或界面环境中稳定存在的、具有非常规化学计量比的原子级有序材料. 传统上这类结构一般仅能在极端高压条件下合成, 限制其表征与应用. 近年来研究发现, 在常温常压条件下, 通过阳离子- π 相互作用可在碳基界面或限域空间中诱导非饱和盐溶液结晶, 形成如 Na_2Cl , Na_3Cl , CaCl 等反常化学计量比的二维晶体. 这些材料不仅突破传统晶体学的认知, 更展现出室温铁磁性、金属导电性、压电性、湿度敏感性等一系列奇异物理性质. 本文系统回顾了该类材料的发现历程、形成机制、结构特征及其在碱金属、碱土金属和过渡金属卤化物体系中的研究进展, 并展望了其在磁性材料、传感器、能源存储与神经形态计算等领域的应用前景. 研究表明, 二维反常化学计量比晶体为新型功能材料的设计与开发提供新思路.

关键词 二维材料, 反常化学计量比晶体, 阳离子- π 相互作用

PACS: 68.65.-k, 73.22.-f, 81.10.-h

1 引言

二维反常化学计量比晶体(例如, Na_2Cl , Li_2Cl 等)是指在二维限域空间或者特殊界面处稳定存在且具有非常规化学计量比的二维原子级有序晶体材料. 体相的反常化学计量比晶体最早在高压条件下被Zhang等人^[1]于2013年发现, 他们的工作表明: 在高静压条件下, 简单二元体系(如 Na-Cl)会涌现出一系列如图1(a)i和(a)ii所示的违背常压化学直觉的稳定化合物(如 Na_3Cl , Na_2Cl 等). 其形成机制源于极高的压力不仅显著削弱了钠与氯原子间的电负性差异, 促使电子离域化与金

属化, 更关键的是显著地压缩原子尺寸, 使得阴、阳离子的有效半径趋于一致. 这种几何上的相似性允许原子像等径球一样进行高配位数的紧密堆积, 从而稳定了这些非常规化学计量比的相. 从热力学的角度来说, 这是由于高压下 $P \cdot V$ 项对自由能的贡献越来越重要, 这些高配位数的新型紧密堆积结构才是使得自由能最小的稳定构型. Zhang等人^[1]发现的这些新的晶体大多是贫金属(具有金属性但导电能力差, 其电子结构在费米能级处存在显著的赝隙(Pseudogap))或者半导体.

尽管高压实验展现了 Na-Cl 二元体系丰富的反常

引用格式: 李瑞, 苏旭昌, 张磊. 自然条件下二维反常化学计量比物质. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2026, 56: 240012

Li R, Su X C, Zhang L. Two-dimensional abnormal stoichiometric materials under ambient conditions (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2026, 56: 240012, doi: [10.1360/SSPMA-2025-0498](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0498)

化学计量比晶体相图, 以及颠覆传统绝缘性的独特电子结构, 并且后续有大量的工作发现各式各样的存在于高压下的反常化学计量比晶体^[2-4]. 较为可惜的是, 高压条件限制了这些材料的进一步表征与应用. 因此一个重要的问题是, 是否可能在温和的自然条件下生长这样的反常化学计量比晶体?

有趣的是, 溶液中的阳离子- π 相互作用以一种意想不到的方式回答了这个问题. 最近的系列工作表明: 在阳离子- π 相互作用诱导下, 非饱和盐溶液在碳基界面或者二维限域空间下存在广泛的结晶行为, 并可以在常温常压这样的温和自然条件下产生一系列的二维反常化学计量比晶体. 由于其偏离常规化学计量比, 电子结构独特, 从而表现出一系列其对应的常规晶体所不具备的室温铁磁性^[5]、压电性^[6]、湿度传感^[6]以及金属性^[7]等特性. 这使得二维反常化学计量比晶体未来有望在新一代室温铁磁性材料、生物磁、超高灵敏度传感器、新颖电子器件、电池与能源材料等领域发挥巨大的作用. 同时, 研究二维反常化学计量比晶体的生长机制, 关键在于系统分析水环境中各类离子(如碱金属离子、碱土金属离子、过渡金属离子等)与碳基材料或其他相关材料界面之间的相互作用. 事实上, 这种相互作用在自然界的演化以及生命过程中也普遍存在, 因此对二维反常化学计量比晶体的研究可能为这些领域提供全新且深刻的见解.

2 阳离子- π 相互作用

2.1 阳离子- π 相互作用的研究历史

阳离子- π 相互作用是一种重要的非共价相互作用, 指带正电荷的阳离子与芳香环体系(如苯环和石墨烯)中的 π 电子云之间的库仑相互作用^[8], 该相互作用最早被Kebbarle等人^[9,10]发现. Kebbarle从20世纪60年代就开始关注离子-溶液-分子在气相下的相互作用, 1981年, Kebbarle等人^[11]在气相实验中注意到 K^+ 与苯分子结合的焓变为 $-19 \text{ kcal mol}^{-1}$, 而 K^+ 与水结合的焓变为 $-18 \text{ kcal mol}^{-1}$, 这表明 K^+ 与苯分子结合释放的能量更多, 因而更为稳定. 这一结果出人意料, 因为传统观点认为在气相中裸露的离子强烈倾向于水解, 但是在这里, K^+ 选择跟碳氢化合物相结合. Kebbarle等人^[9,10]为此建立一个静电模型来解释这个奇怪的现象, 该模型认为主要是离子四极矩相互作用(Ion-Quadrupole

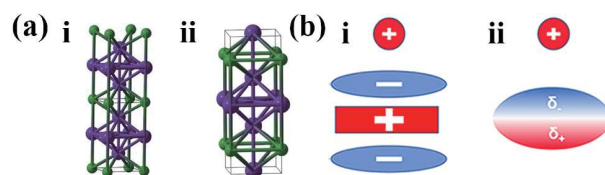


图 1 (a) 高压下晶体结构示意图. (i) 高压下 Na_2Cl 晶体结构示意图^[1]; (ii) 高压下 Na_3Cl 晶体结构示意图^[1]. (b) 阳离子- π 相互作用的两种机制示意图. (i) 电四极矩相互作用机制示意图^[8]; (ii) 离子诱导偶极相互作用机制示意图^[8]

Figure 1 (a) Schematic diagram of crystal structure under high pressure. (i) Schematic diagram of the crystal structure of Na_2Cl under high pressure [1]; (ii) schematic diagram of the crystal structure of Na_3Cl under high pressure [1]. (b) Schematic diagram of two mechanisms for cation- π interactions. (i) Schematic illustration of the electric quadrupole interaction mechanism [8]; (ii) schematic illustration of the ion-induced dipole interaction mechanism [8].

Interaction)与离子诱导的偶极相互作用(Ion-Induced Dipole Interaction)造成这样的结果. 其中, 离子-四极矩相互作用是指分布于苯环平面两端的带负电的 π 电子云与总体带正电的苯环骨架构成了负-正-负的典型电四极矩结构(如图1(b)i所示), 根据电动力学, 当一个带正电的阳离子沿垂直于苯环平面方向接近这样的电四极矩系统时, 其净效果是吸引性的静电力. 而离子诱导的偶极相互作用是指阳离子自身携带的正电荷所产生的电场会反过来作用于苯分子的电子云, 使得苯分子的电子云产生变形而诱导出一个临时的电偶极矩(如图1(b)ii所示), 这个电偶极矩的方向自然与离子本身产生的电场方向一致, 对离子起着吸引的作用(这就是为什么, 早期这种相互作用被称为阳离子-偶极相互作用, 直到1990年, 美国化学家Dougherty^[12]才将其正式命名为阳离子- π 相互作用). 后来的一些更精确的实验在 K^+ 与苯分子系统以及其他的类似体系中验证了Kebbarle的理论实验结果^[13-16].

20世纪80年代中期, Diederich和Dick^[17]及Dougherty等人^[18]设计并合成了一系列水溶性环芳烃受体, 旨在模拟生物分子识别过程. 研究初期发现, 这类具有刚性芳香空腔的分子可有效结合疏水性客体; 而真正的关键突破来自对水溶性季铵盐类客体的考察——例如三甲基金刚铵(ATMA)和N-甲基喹啉鎓(NMQ). 通过与电中性类似物的直接对比, 研究者确证了正电荷在分子识别中的核心作用, 并首次在水溶液中定量出该相互作用的强度($\Delta G \approx 6-8 \text{ kcal mol}^{-1}$), 明确将其与普通的疏水效应区分开来. 这一发现促使研究者从最初的“离子-偶极”描述转向提出更准确的术语

——“阳离子- π 相互作用”，突出了其本质是带正电阳离子与 π 电子系统之间的静电吸引。在此基础上，Dougherty^[19]与Diederich^[17]在超分子化学中实现了对季铵盐、铊盐、胍盐等的阳离子通用性结合与仿生催化。

1986年，Burley和Petsko^[20]首次认识到在蛋白质晶体中很有可能存在阳离子- π 相互作用，他们评估了33个高分辨结构，发现天冬酰胺、谷氨酰胺、组氨酸、精氨酸或赖氨酸侧链上的NH基团倾向于靠近苯丙氨酸、酪氨酸或色氨酸的芳香环的表面。他们在论文中沿用了Kebab的静电模型，表明这是阳离子- π 相互作用的结果。Burley和Petsko的研究使得生物学家们开始重视起来以前一般会被忽略的阳离子- π 相互作用。

到了20世纪90年代，Dougherty和Stauffer^[21]开创性地将阳离子- π 相互作用的研究推向了神经生物学领域，首次发现了乙酰胆碱(ACh)与其受体(nAChR)的结合依赖阳离子- π 相互作用。自此，阳离子- π 相互作用的研究开始集中在生物学领域。随后，神经生物学家意识到不光是乙酰胆碱，尼古丁与nAChR的结合，其他神经递质如血清素(Serotonin)、GABA、甘氨酸、多巴胺与受体的结合都会依赖于阳离子- π 相互作用^[22-25]。同时，在生物学的其他领域，从20世纪90年代末到21世纪初，陆续发现了阳离子- π 相互作用在生命系统的蛋白质结构与稳定性^[26,27]、组蛋白修饰识别^[28,29]、mRNA 5'端帽子识别^[30,31]、蒽类环化酶^[32,33]和植物光感受器^[34,35]中都发挥着关键作用。

近年来，对阳离子- π 相互作用的理论与实验研究逐渐深入。Novák等人^[8]，Zhou和Xu^[36]以及我们近期的研究均从不同角度证实，在阳离子- π 相互作用中，由静电力主导的四极矩并非唯一的机制。以离子与石墨烯之间的相互作用为例，我们的工作表明碱金属或碱土金属离子与石墨烯之间存在由功函数决定的电荷转移，并反映在狄拉克点的移动上，这种电荷转移进一步诱导出更强的极性相互作用。Zhou和Xu^[36]的研究认识到对于过渡金属离子(如Cu²⁺，Fe²⁺，Ni²⁺)则形成类似共价键的相互作用，导致狄拉克点附近能带发生杂化。Di等人^[37]在2023年利用单分子力谱技术通过一个精巧的实验直接定量测量了多种阳离子(Li⁺，Na⁺，K⁺，NH₄⁺)的阳离子- π 相互作用的结合能(0.03–0.23 kJ mol⁻¹ M⁻¹)，并揭示离子脱水过程是调控水相中阳离子- π 相互作用的核心物理因素，为理论预言提供关键

的实验证据。

综上所述，可以看出阳离子- π 相互作用早期在物理化学领域通过气相实验被偶然发现，之后又被证明在超分子化学中起着重要的作用；由于Burley，Petsko和Dougherty的开创性贡献^[20,21]，阳离子- π 相互作用的研究经历了一次向生物学领域的转向，大家开始集中研究其在生命系统中发挥的重要作用。值得一提的是，这些研究事实上关心的是少量的阳离子或者极性基团与芳香环或带芳香环的物质(蛋白质和氨基酸等)的相互作用，对溶液环境下大量离子与芳香环界面的相互作用的研究由于其系统复杂、没有成熟理论与实验研究手段一直被广泛的忽视，相关的研究稀少。下面本文将介绍该领域近年来的一些关键进展。

2.2 溶液中水合阳离子- π 相互作用的统计行为与应用

如前文所述，在20世纪80年代，Dougherty与Diederich通过水溶性季铵盐的实验已经认识到虽然阳离子- π 相互作用在溶液环境下比在气相环境下有所减弱，但是仍然可以达到氢键的作用强度量级^[17,18]。但是由于时代的技术与理论限制，他们无法回答溶液中大量的离子在阳离子- π 相互作用的诱导下会出现怎样的行为这一问题。事实上，在20世纪60年代，离子输运领域对这个问题的答案已经有了暗示。

如果把第一主族的Li⁺，Na⁺，K⁺，Rb⁺，Cs⁺以等摩尔量放置在人工或生物膜、离子通道的一端，并允许其自由扩散，会发现在所有120种可能的序列中，只有11种序列会真实的出现。这些序列由于Eisenman^[38]的奠基性贡献被称为是Eisenman序列(如表1所示)。Eisenman为解释这种现象将系统的自由能分为了两项：

$$G = \frac{qq_s}{4\pi\epsilon(r+r_s)} + \frac{q^2}{8\pi\epsilon r}, \quad (1)$$

其中，第一项是作为驱动力的阳离子与通道中带负电的极性基团的相互作用， q_s 就是极性基团所带的电荷量， r_s 代表极性基团的有效半径大小。第二项是作为阻碍项的水合自由能。这样，离子的集体输运行为只依赖于两项自由能的差的竞争关系，尽管从现代输运理论的角度来看Eisenman的式子忽略了熵等其他重要的物理特性，但是由于他抓住了主要的物理矛盾，利用了这个简单的等式，Eisenman正确地得到了11个自然界存在的离子输运序列。在20世纪70~80年代，Eisenman，

表 1 Eisenman序列

Table 1 Eisenman sequence

Seq.No.	Sequence
I	$\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$
II	$\text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$
III	$\text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$
IV	$\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+$
V	$\text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Na}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$
VI	$\text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$
VII	$\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{Li}^+$
VIII	$\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Li}^+ > \text{Cs}^+$
IX	$\text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Li}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$
X	$\text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$
XI	$\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

Krasne以及Horn^[39]一起推广了该模型。到了90年代, Laio和Tore^[40]一起构建了一个精妙的动力学模型, 使得对于更为复杂的情况也有很好的理论预言结果。

这些关于离子输运的选择性理论对理解阳离子- π 相互作用提供了关键启发: 通道内的负电性位点对阳离子的集体行为具有关键影响; 若该位点负电性足够强, 则离子-位点结合能甚至会占据主导地位^[41]。但是, 运输问题领域的学者并不清楚阳离子- π 相互作用, 所以他们没有考虑当负电性的位点是 π 电子云的情况。而研究阳离子- π 相互作用的学者由于注意力主要集中在生物学和物理化学领域, 他们自然对于输运问题这样统计物理领域的分析探索较少。

直到2008年, 方海平团队^[42]意识到水合阳离子- π 相互作用的统计效应很可能具有重要的作用。他们一方面考虑到水合阳离子- π 作用不能仅仅从单个阳离子来考虑, 而应该考虑大量离子在芳香环上“水合离子吸附-脱附-(另一个水合离子)吸附-脱附……”的动态过程, 从而水合阳离子- π 作用的统计效应应该有明显体现, 另一方面, 如果将单个的芳香环替换成多芳香环的表面, 随着作用位点的提升, 必然能够进一步增强相互作用强度(从6提高到了16 kcal mol⁻¹)。这样一来, 阳离子- π 相互作用就能够显著影响物质的凝聚行为和体系的性质。他们随后的系列工作利用第一性原理计算确定了水合阳离子- π 相互作用的精确力场参数^[43], 并成功模拟了在水合离子- π 作用帮助下石墨烯表面形成的稳定纳米水层, 同时预言碳基表面会有离子因为水合离子- π 相互作用吸附而富集^[44-46](如图2(a)所示)。值得一提的是, 这种现象在没有严肃考虑水合阳离子-

π 相互作用的传统分子动力学模拟中是无法实现的, 因此方海平等人的工作在理论上对该作用效应的理解往前推进了一大步。2014年, 诺贝尔物理学奖得主Geim利用该理论解释了他们实验中出现的氧化石墨烯(GO)毛细管内的离子聚集现象^[47]。之后, 方海平团队也在该理论的基础上实现了离子筛分^[48,49]、海水淡化^[50]等一系列颠覆性的成果。

2.3 阳离子- π 相互作用与非饱和盐溶液在碳基界面与限域空间下的结晶行为

如前文所述, 阳离子- π 相互作用能够诱导明显的阳离子的富集。一个自然的问题是, 在这些离子浓度异常高的区域, 可能形成有序的晶体结构吗? 对这个问题的一个简单的想法是, 石墨烯表面的 π 电子系统与盐溶液中阳离子的强烈相互作用(阳离子- π 相互作用), 远强于其与阴离子的相互作用(以Na离子与Cl离子为例, 理论证明强大概9倍^[45]), 这导致阳离子被优先且大量地吸附于界面区域, 形成局部的高阳离子浓度。该富集层内巨大的库仑排斥力为系统的能量不利因素, 为达到能量稳定状态, 阴离子被引入界面以进行电荷屏蔽与中和。最终, 在这些静电作用的驱动下, 阴阳离子通过自组装形成具有长程周期性有序的二维晶体结构。由于初始吸附阶段即存在阳离子的过量富集, 最终形成的晶体必然倾向于呈现富阳离子的非常规化学计量比(如Na₂Cl, Na₃Cl)。进一步, 对于某些价态可变的金属离子(如Ca²⁺), 强烈的界面相互作用甚至可能通过电荷重排稳定其非常规价态(如Ca⁺), 从而诱导出更为新奇的电学与磁学性质。

上述的想法在实验上也得到了验证, 2018年, Shi等人^[51]首次在自然条件下于还原氧化石墨烯(rGO)膜和天然石墨表面, 从远低于饱和浓度的NaCl溶液中观察到了二维Na-Cl晶体的形成。如图3(b)和(c)所示, 这些晶体表现出非常规化学计量比, 包括Na₂Cl和Na₃Cl, 以及常规的NaCl。Zhang等人^[5]也于2020年在自然条件下于rGO表面形成了二维CaCl晶体(如图3(a)所示), 其中钙离子呈现罕见的+1价态行为, 突破了钙仅以+2价对外表达物理性质的传统认知。该研究通过冷冻电子显微镜(cryo-EM)直接观测到其类石墨烯蜂窝结构, Zhang等人^[5]还对这类CaCl晶体作了广泛的物性表征, 发现它表现出多种非凡特性, 包括金属导电性、室温铁磁性、石墨烯-CaCl异质结行为、类压电效应与金

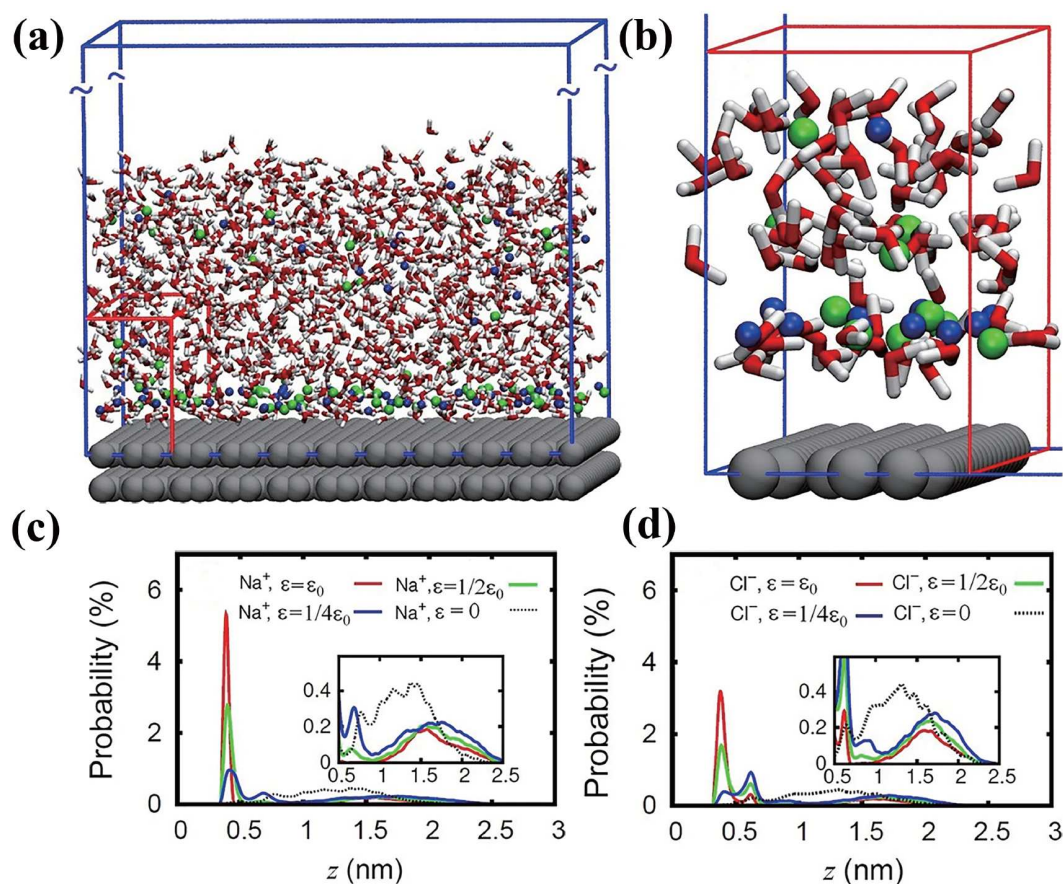


图 2 NaCl溶液在石墨烯表面富集的分子动力学结果^[45]. (a) NaCl溶液中的Na⁺和Cl⁻在石墨表面分布的分子动力学模拟, 图中可以明显看出离子在石墨表面的富集现象. 其中灰色的原子代表碳原子, 红色和白色的原子分别代表氧原子与氢原子, 蓝色和绿色原子分别代表钠原子与氯原子. (b) 图(a)红框位置的放大图. (c) Na⁺沿石墨表面z方向的分布概率, 其中红色实线代表正常的水合Na⁺- π 相互作用($\epsilon = \epsilon_0$), 绿色实线代表约化1/2的水合Na⁺- π 相互作用($\epsilon = \epsilon_0/2$), 蓝色实线代表约化1/4的水合Na⁺- π 相互作用($\epsilon = \epsilon_0/4$), 黑色虚线代表没有水合Na⁺- π 相互作用. (d) Cl⁻沿石墨表面z方向的分布概率, 其中红色实线代表正常的水合Cl⁻- π 相互作用($\epsilon = \epsilon_0$), 绿色实线代表约化1/2的水合Cl⁻- π 相互作用($\epsilon = \epsilon_0/2$), 蓝色实线代表约化1/4的水合Cl⁻- π 相互作用($\epsilon = \epsilon_0/4$), 黑色虚线代表没有水合Cl⁻- π 相互作用.

Figure 2 Molecular dynamics results of NaCl solution enrichment on graphene surfaces ^[45]. (a) Molecular dynamics simulation showing the distribution of Na⁺ and Cl⁻ ions from a NaCl solution on a graphite surface, clearly illustrating ion enrichment at the graphite interface. Grey, red, and white atoms represent carbon, oxygen, and hydrogen atoms, respectively; blue and green atoms represent sodium and chlorine atoms, respectively. (b) Magnified view of the area marked by the red box in panel (a). (c) Distribution probability of Na⁺ along the z-axis (normal to the graphite surface). The red solid line represents the case with normal hydrated Na⁺- π interaction ($\epsilon = \epsilon_0$), the green solid line corresponds to the interaction reduced to 1/2 ($\epsilon = \epsilon_0/2$), the blue solid line corresponds to the interaction reduced to 1/4 ($\epsilon = \epsilon_0/4$), and the black dashed line represents the absence of hydrated Na⁺- π interaction. (d) Distribution probability of Cl⁻ along the z-axis (normal to the graphite surface). The red solid line represents the case with normal hydrated Cl⁻- π interaction ($\epsilon = \epsilon_0$), the green solid line corresponds to the interaction reduced to 1/2 ($\epsilon = \epsilon_0/2$), the blue solid line corresponds to the interaction reduced to 1/4 ($\epsilon = \epsilon_0/4$), and the black dashed line represents the absence of hydrated Cl⁻- π interaction.

属性的共存, 以及良好的储氢与释氢能力, 颠覆了其对应的常规价态盐的平凡物性.

事实上, 从碱金属卤化物到碱土金属卤化物, 甚至过渡金属卤化物的非饱和盐溶液在石墨烯基界面与限域空间中都存在着广泛的结晶行为. 下面, 本文将分别详细介绍二维碱金属卤化物反常价态晶体、二维碱土金属卤化物反常价态晶体、二维过渡金属卤化物反常

价态晶体的独特结构及其物理特性.

3 二维碱金属卤化物反常化学计量比晶体

正如前文所述, 2018年, Shi等人^[51]报道了一项突破性发现: 在常温常压下, 将rGO膜浸入远低于饱和浓度(3.0 mol L⁻¹)的NaCl溶液中, 可在石墨烯表面自发形

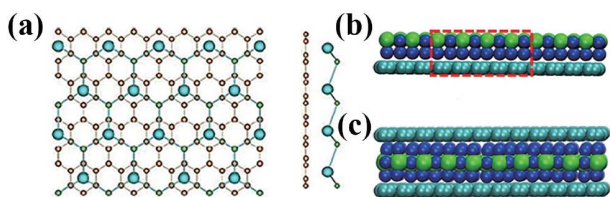


图3 石墨烯界面与限域空间下的反常化学计量比晶体结构示意图. (a) 石墨烯界面上CaCl晶体结构示意图^[5]. (b) 石墨烯界面上的Na₂Cl晶体结构示意图^[51]. (c) 双层石墨烯限域空间下Na₃Cl晶体结构示意图^[51]

Figure 3 Schematic diagram of anomalous stoichiometric crystal structures at graphene interfaces and in confined spaces. (a) Schematic diagram of the CaCl crystal structure on a graphene surface [5]. (b) Schematic diagram of the Na₂Cl crystal structure on a graphene surface [51]. (c) Schematic diagram of the Na₃Cl crystal structure in a bilayer graphene confined space [51].

成二维Na-Cl晶体, 其中包括常规NaCl以及具有反常化学计量比的Na₂Cl和Na₃Cl. 如图3(b)和(c)所示, Na₂Cl晶体主要形成于rGO表面, 而Na₃Cl晶体则倾向于在rGO层间的纳米限域空间中稳定存在.

为了验证这些晶体确实是二维的, 该研究利用X射线衍射(XRD)实验观察到在XRD图谱的 $2\theta \approx 32^\circ$ 处出现了一个清晰的布拉格衍射峰(如图4(a)所示). 该峰位对应于NaCl的(200)晶面^[52], 但其作为唯一出现的衍射峰, 表明形成的是一种仅有单一晶面取向的二维晶体, 这与传统三维NaCl晶体会产生多个衍射峰的特征截然不同. 进一步, 为了确定这些晶体的元素比例, 如图4(b)所示, 该研究利用能量色散X射线光谱(EDS)直接揭示了Na与Cl原子比例广泛分布在1:1–3:1之间. 值得一提的是, 其中广泛存在的Na:Cl = 1:1的结果是由于EDS实验必须使用干燥样品, 在干燥过程中附着在样品表面的正常NaCl盐溶液将不可避免的失水结晶成正常的三维NaCl晶体.

为了理解这些反常价态晶体形成的物理机制, 该研究利用密度泛函理论(DFT)做了相关计算. DFT计算首先证明了在石墨烯表面, 二维Na₂Cl (−5.8 eV)晶体拥有比NaCl (−5.6 eV)晶体更低的内聚能(Cohesive Energy), 这意味着二维的Na₂Cl晶体更为稳定, 同时也证明了在双层石墨烯的限域空间内二维Na₃Cl晶体也是稳定的, 解释了EDS实验中为何会出现Na:Cl = 3:1的晶体. 进一步的DFT计算发现, Na⁺的空轨道与石墨烯的离域 π 电子之间存在着电荷转移(如图4(c) I 所示), 这种电荷转移进一步稳定了二维反常化学计量比晶体, 也暗示了阳离子- π 相互作用是离子在石墨烯表面

富集并结晶的关键.

Shi等人^[51]的工作首次证实了在温和条件下即可在石墨烯表面合成具有反常化学计量比的二维碱金属卤化物晶体. 其稳定机制源于独特的阳离子- π 相互作用与电荷转移. 这直接启发了后来一系列的二维碱金属卤化物反常化学计量比晶体^[53]. 例如, Li等人^[6]就于2023年报道了一种在rGO表面形成的二维反常化学计量比晶体Li₂Cl, 该晶体在常温常压下通过将rGO膜浸入不饱和LiCl溶液中即可制备. 该研究通过cryo-EM直接观测到了其高分辨以及衍射图像(如图4(c) III i 和(c) III ii 所示), 并根据其衍射点和选区傅里叶变换(如图4(c) III iii 所示)与元素比例建立了晶体结构模型(如图4(c) II 所示). 进一步的实验表明, Li₂Cl晶体还具有其对应的常规晶体不具备的金属性, 如图4(d)所示, 含有Li₂Cl的GO膜的电阻率比纯GO膜的电阻率下降了两个数量级. 理论计算也同时证明了该反常化学计量比晶体的稳定性与金属性. 此外, 该材料在rGO膜中表现出优异的电化学性能, 如图5(a)所示其面电容高达220 mF cm^{−2}, 约为纯rGO膜的5.7倍. 此外, Li₂Cl-rGO复合膜还显示出异质结行为(图5(b))、压电效应(图5(c))及对湿度的高灵敏度(图5(d))等一系列的优异电学特性, 可应用于高性能电容器和湿度传感器. Li的工作^[6]不仅拓展了二维碱金属卤化物的材料体系, 展示了其从基础结构到功能应用的完整研究路径, 也为设计新型锂基电子器件和传感器提供了新思路.

除Li和Na元素外, K_xCl晶体实际上也由Zhan等人^[54]报道. 最近我们的研究工作也表明, 第一主族的碱金属卤化物在石墨烯表面与限域空间内应当具有普遍的违反常规化学计量比的结晶行为, 并共享同一套生长机制.

4 二维碱土金属卤化物反常化学计量比晶体

二维反常化学计量比晶体最早是利用非饱和的碱金属卤化物溶液发现(如前文所述的Na₂Cl), 但是这并不代表二维反常化学计量比晶体只能在第一主族卤化物中产生. 事实上, Zhang等人^[5]2020年的工作表明, 碱土金属卤化物在二维反常化学计量比晶体领域同样具有巨大的潜力, 同时, 该工作首次实现了对二维反常化学计量比晶体的冷冻电子显微镜高分辨成像和电学、磁学性能的全面表征, 发现了其诸多的奇异特性, 为后

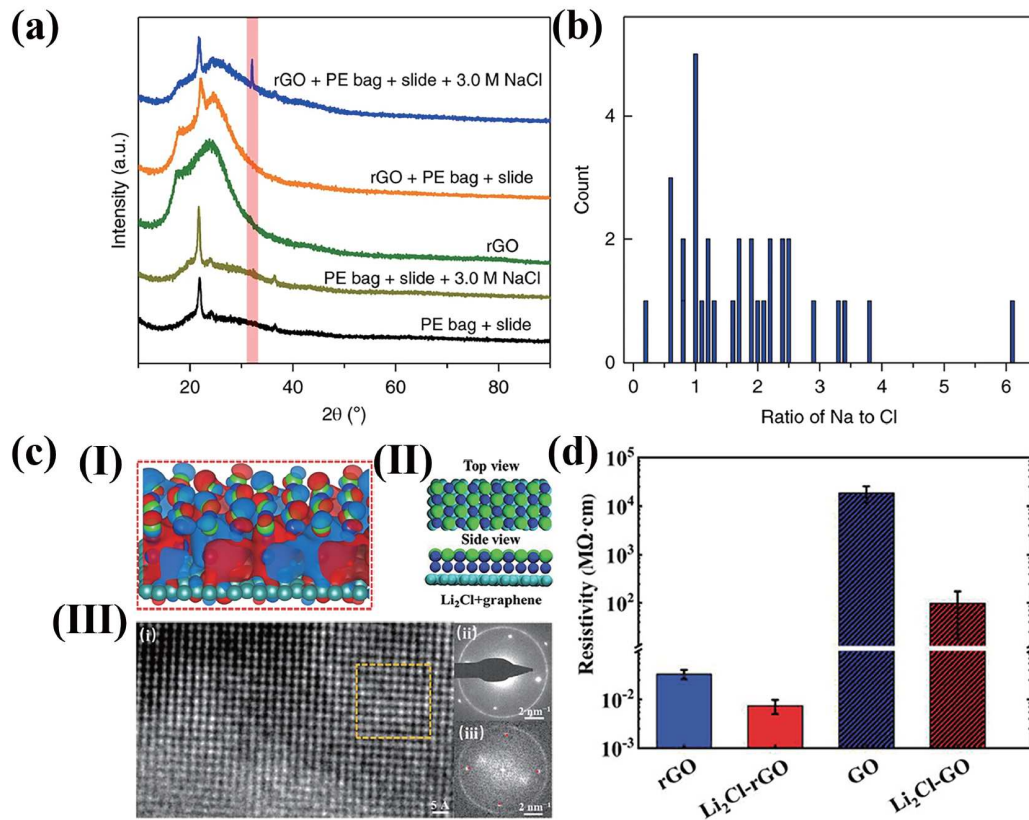


图 4 (a) 浸入 3.0 mol L^{-1} NaCl溶液中并用载玻片密封于聚乙烯(PE)袋内的rGO膜的X射线衍射(XRD)图谱及其所示的四种对照系统的XRD图谱. 其中NaCl晶体(200)面对应的 2θ 范围用红色阴影标出^[51]. (b) 通过EDS-TEM实验测定的二维Na-Cl晶体的Na, Cl元素比^[51]. (c) Na_2Cl 晶体的理论分析与实验表征. (I) Na_2Cl 晶体的分子轨道最高占据态, 其中电子密度等值面按照 ± 0.02 个原子单位绘制, 红色和蓝色表示相反的符号^[51]; (II) 石墨烯界面上的 Li_2Cl 晶体的俯视图与侧视图^[6]; (III) rGO膜中的 Li_2Cl 晶体的电镜表征图像. (i) rGO膜中观察到的 Li_2Cl 晶体的冷冻电镜图像^[6]; (ii) 在黄色方框标记区域的X射线衍射图像^[6]; (iii) 黄色方框标记区域的快速傅里叶变换(FFT)图像^[6]. (d) 通过在样品顶部和底部连接电极测得的4种不同干燥样品的电阻率^[6].

Figure 4 (a) X-ray diffraction (XRD) patterns of a reduced graphene oxide (rGO) membrane immersed in a 3.0 mol L^{-1} NaCl solution and sealed with a glass slide in a polyethylene (PE) bag, along with the XRD patterns of four control systems. The 2θ range corresponding to the NaCl (200) crystal plane is highlighted with a red shaded area ^[51]. (b) Na to Cl elemental ratio in two-dimensional Na-Cl crystals determined by EDS-TEM experiments ^[51]. (c) Theoretical analysis and experimental characterization of Na_2Cl crystals. (I) Highest occupied molecular orbital of a Na_2Cl crystal, with electron density isosurfaces plotted at ± 0.02 atomic units, red and blue colors indicate opposite signs ^[51]; (II) top and side views of a Li_2Cl crystal on a graphene interface ^[6]; (III) electron microscopy characterization image of Li_2Cl crystals in rGO membranes. (i) Cryo-electron microscopy image of Li_2Cl crystals observed in an rGO membrane ^[6]; (ii) X-ray diffraction image from the area marked by the yellow box ^[6]; (iii) Fast Fourier transform (FFT) image of the area marked by the yellow box ^[6]. (d) Resistivity of four different dried samples measured by connecting electrodes to the top and bottom of the samples ^[6].

来的二维反常化学计量比晶体的应用与表征流程奠定了基础.

该工作将经过辉光放电处理后的超薄rGO膜(厚度 $<10 \text{ nm}$)浸泡在低于饱和浓度(5 mol L^{-1})的 CaCl_2 溶液中获得二维反常化学计量比晶体 CaCl , 并按照如图6(a)所示的流程对rGO膜内的 CaCl 晶体进行了冷冻电镜原位结构表征. 在典型区域, 可以观测到如图6(b)

ii所展示的超薄rGO膜上存在一种具有稳定衍射斑点的单晶物质. 高分辨冷冻电子显微镜图像(图6(b)i)显示这种晶体是具有两倍于石墨烯晶格常数的正六边形二维晶体, 具有 $P3m1$ 对称性(空间群: 156). 通过进一步的实验测量和理论验证, 可以明确这些 CaCl 晶体的片层厚度在 1 nm 以内, 单片晶体的铺展面积可达 μm 量级及以上, 是一种典型的二维晶体材料.

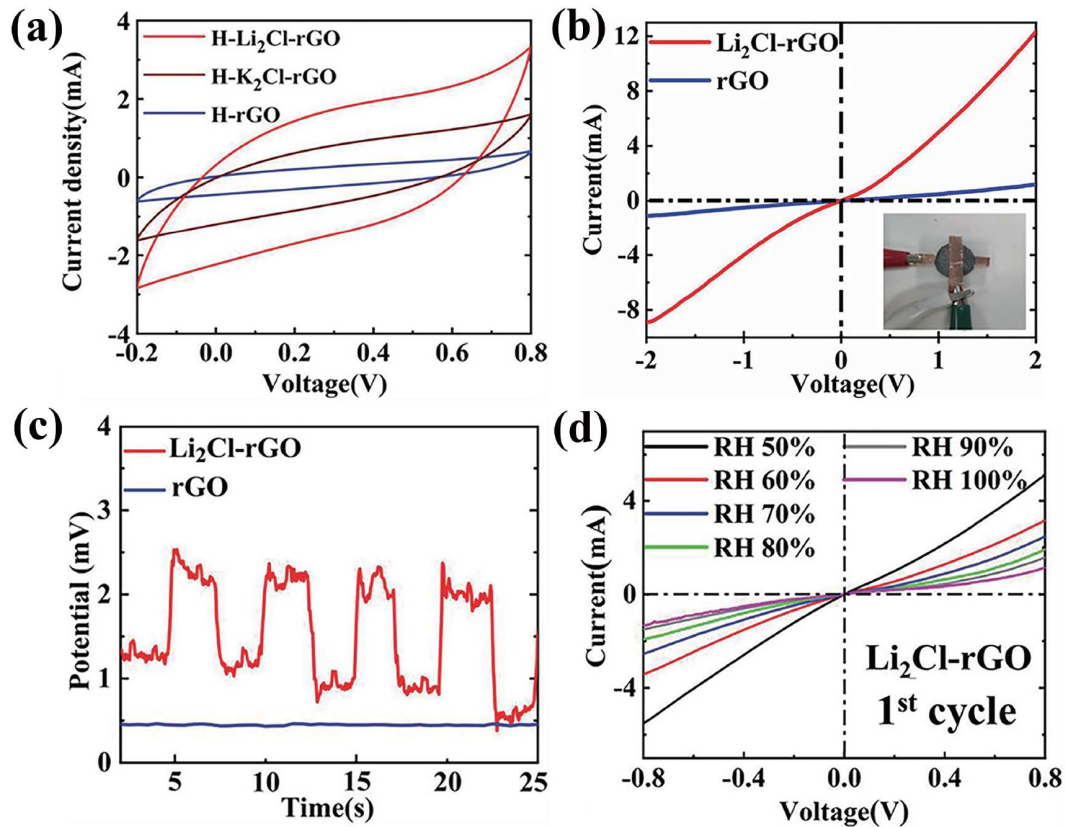


图 5 Li_2Cl 晶体的电学性质表征^[6]. (a) 利用 Na_2SO_4 溶液电解质中的三电极体系测量的干燥后的高 Li_2Cl 含量rGO膜(H- Li_2Cl -rGO, 红线), 高 K_2Cl 含量rGO膜(H- K_2Cl -rGO, 棕线), 纯rGO膜(H-rGO, 蓝线)的CV曲线, 扫描速率为 10 mV s^{-1} . (b) 干燥后的 Li_2Cl -rGO和rGO膜的CV曲线, 插图是测量CV曲线时的操作示意图, CV曲线展现出了明显的电容特性. (c) 弯曲角度达到 90° 时干燥后的 Li_2Cl -rGO膜在周期性应变下的电压响应, 样品表现出了良好的压电特性. (d) 干燥后的 Li_2Cl -rGO膜在不同湿度下的CV曲线, 展现了湿度传感的特性

Figure 5 Electrical characterization of Li_2Cl crystals [6]. (a) CV curves of dried rGO membranes with high Li_2Cl content (H- Li_2Cl -rGO, red line), high K_2Cl content (H- K_2Cl -rGO, brown line), and pure rGO (H-rGO, blue line), measured using a three-electrode system in Na_2SO_4 electrolyte at a scan rate of 10 mV s^{-1} . (b) CV curves of dried Li_2Cl -rGO and rGO membranes; the inset shows a schematic diagram of the measurement setup, with the CV curves exhibiting distinct capacitive behavior. (c) Voltage response of a dried Li_2Cl -rGO membrane under periodic strain at a bending angle of 90° , demonstrating notable piezoelectric properties. (d) CV curves of a dried Li_2Cl -rGO membrane under varying humidity levels, revealing its humidity sensing characteristics.

同时, 将样品进行干燥后, 通过X射线吸收能谱仪的氦离子枪刻蚀方法, 如图6(c)所示, 样品不同深度物质成分谱学分析表明在rGO膜内Ca:Cl比值稳定在1.2:1上下, 接近于 CaCl . 采用电镜EDS分析方法对rGO中样品的微区元素分析同样表明, 在两倍于石墨烯晶格常数的晶体区域中Ca:Cl的元素比是1:1. 基于以上结构信息和元素比例信息, 晶体结构预测软件结合密度泛函理论给出了与电子显微学观测到的 CaCl 晶体相同的晶格参数(如图6(d)所示).

CaCl 的独特反常化学计量比结构, 必将导致全新的电子结构, 从而可以展现出新奇的物理性质, 包括铁磁性. 该研究通过磁性测量系统(MPMS-SQUID

VSM-094)测量了 $\text{CaCl}@r\text{GO}$ 膜的干燥样品的室温磁学性质. 如图6(e)所示, $\text{CaCl}@r\text{GO}$ 膜的干燥样品在磁场强度周期性变化时具有明显闭合磁化曲线, 说明其具有室温铁磁性^[55]. 在300 K的温度下 $\text{CaCl}@r\text{GO}$ 膜的干燥样品饱和磁矩(M_s)约为 2.1 emu g^{-1} , 而相同条件下, rGO膜干样品的饱和磁矩仅为 0.4 emu g^{-1} . 考虑到Ca在 $\text{CaCl}@r\text{GO}$ 膜的干样品的重量占比仅为4.7%, 因此平均每个Ca原子具有的饱和磁矩约为 $0.24 \text{ } \mu\text{B}$, 且 CaCl 晶体的存在显著地增强了整个样品的铁磁性. 对石墨烯片层上的 CaCl 团簇进行的磁学性质理论计算结果表明, 吸附在石墨烯基底上的 CaCl 晶体簇确实显示出相对较强的磁性, 每个晶体簇的平均磁矩为

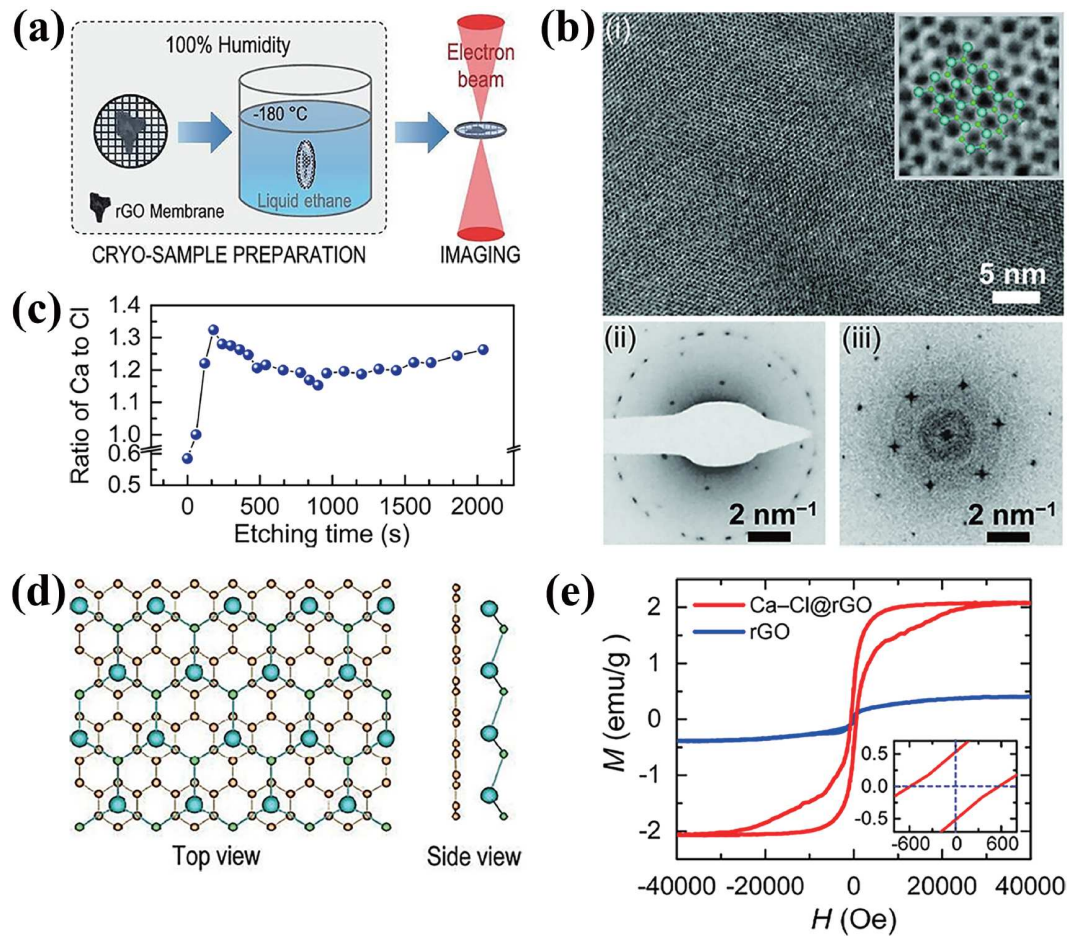


图 6 二维CaCl晶体的制备、微观结构与磁学性质^[5]. (a) 二维CaCl晶体制备工艺示意图. (b) 二维CaCl晶体的电镜表征图像. (i) 经过瞬冻制备原位固定的含水rGO膜中CaCl晶体的冷冻电镜高分辨显微图像, 右上角图是局部图像放大图以及CaCl理论模型晶体结构匹配图, 其中蓝绿色和绿色小球分别表示Ca和Cl原子; (ii) 冷冻电镜下典型CaCl晶体的衍射图, 其一级衍射点在 $(1 \pm 0.03)/4.29 \text{ \AA}^{-1}$, 呈现六角结构衍射; (iii) 实空间明场图像的傅里叶变换图, 其结构显示与(ii)中六角形衍射斑点相同. (c) CaCl@rGO膜内不同深度的Ca与Cl的含量比值, 表明在多层rGO内部Ca与Cl的原子数量比接近于1:1. (d) 根据实验数据建立的晶体结构模型的俯视图与侧视图. (e) rGO膜和CaCl@rGO膜的干样品的磁矩 M 与外加磁场 H 的关系图. 测试中磁场垂直于样品表面, 插图是各样品剩磁和矫顽力测量结果的放大图^[55]

Figure 6 Preparation, microstructure, and magnetic properties of two-dimensional CaCl Crystals [5]. (a) Schematic diagram of the preparation process for two-dimensional CaCl crystals. (b) Electron microscopy characterization images of two-dimensional CaCl crystals. (i) High-resolution cryo-electron microscopy image of CaCl crystals within an instant-frozen, *in-situ* fixed hydrated rGO membrane, the inset at the upper right shows a magnified view of the local area alongside the matched theoretical crystal structure model of CaCl, where turquoise and green spheres represent Ca and Cl atoms, respectively; (ii) typical diffraction pattern of a CaCl crystal under cryo-EM, showing first-order diffraction spots at $(1 \pm 0.03)/4.29 \text{ \AA}^{-1}$, indicative of a hexagonal structure; (iii) fourier transform pattern of the bright-field real-space image, displaying a structure consistent with the hexagonal diffraction spots in (bii). (c) Ratio of Ca to Cl content at different depths within the CaCl@rGO membrane, indicating that the atomic ratio of Ca to Cl approaches 1:1 inside the multilayer rGO. (d) Top and side views of the crystal structure model established based on experimental data. (e) Relationship between magnetic moment (M) and applied magnetic field (H) for dried rGO and CaCl@rGO membrane samples, the magnetic field was applied perpendicular to the sample surface during testing. The inset shows an enlarged view of the remanence and coercivity measurements for each sample [55].

0.1553–0.7677 μB 之间.

除奇异的磁学性质外, CaCl晶体同样具有出乎意料电学性质. 氧化石墨烯(CaCl@GO)膜样品的导电性测量结果表明, 如图7(c)所示, CaCl@GO膜的导电性与GO膜相比提高了一个数量级, 因此CaCl@GO膜

中的二维CaCl晶体具有较好的导电性. 同时导电原子力显微镜结果显示, CaCl@Gr.(石墨烯片上的CaCl晶体)的导电性与具有相似厚度的纯石墨烯片相比, 含有CaCl晶体的CaCl@Gr.样品的电阻降低了至少2–6倍, 表明导电性更好, 再次说明CaCl@Gr.复合结构具有金

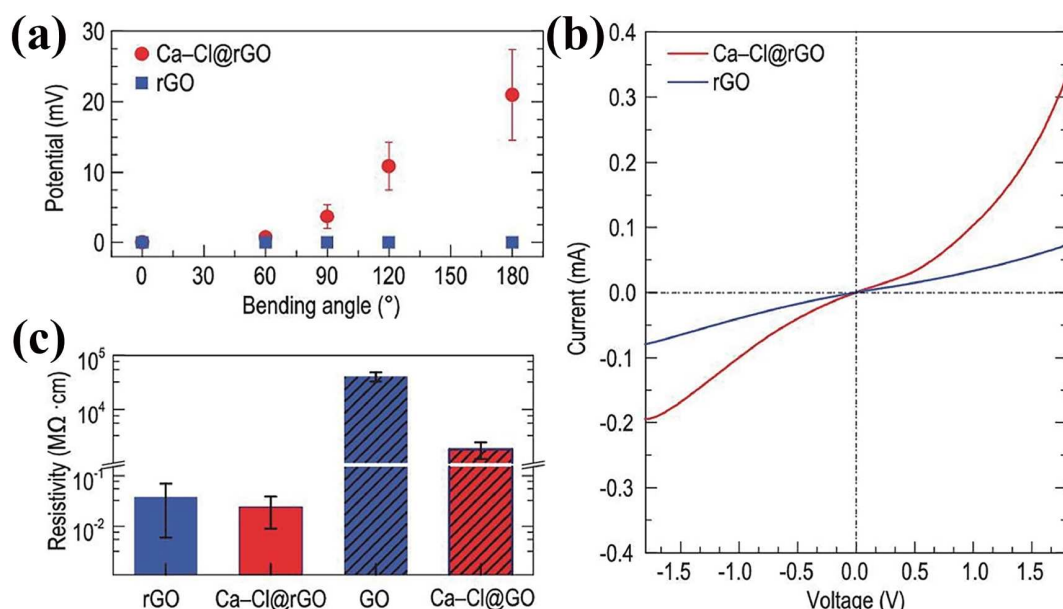


图 7 Ca-Cl@rGO膜的电学性质表征^[5]. (a) 干燥的Ca-Cl@rGO(红色散点)和干燥的rGO膜(蓝色散点)通过弯折不同角度施加应力时的电压响应, 展示了Ca-Cl@rGO膜在自然条件下的压电特性. (b) 干燥的Ca-Cl@rGO膜的异质结行为. CV图显示了在环境条件下干燥的Ca-Cl@rGO膜(红色曲线)与干燥的rGO膜(蓝色曲线)相比的典型整流行为. (c) 通过在样品的顶部和底部连接电极测得的4种不同样品的电阻率

Figure 7 Electrical properties characterization of Ca-Cl@rGO [5]. (a) Voltage response of dried Ca-Cl@rGO (red scatter points) and dried rGO membrane (blue scatter points) under stress applied by bending to different angles, demonstrating the piezoelectric properties of the Ca-Cl@rGO membrane under ambient conditions. (b) Heterojunction behavior of the dried Ca-Cl@rGO membrane. The CV curve shows typical rectifying behavior of the dried Ca-Cl@rGO membrane (red curve) compared to the dried rGO membrane (blue curve) under ambient conditions. (c) Resistivity of four different samples measured by connecting electrodes to the top and bottom of the samples.

属性质. 这为二维CaCl晶体作为铁磁性材料应用在电子器件领域确立了重要的优势. 同时, CaCl晶体还具有如图7(c)所示的类似异质结的整流行为. 此外, 由于二维金属CaCl晶体具有交替排列的两个Ca和Cl元素, 含有这些二维CaCl晶体的CaCl@rGO膜很有可能具有压电性质. 如图7(a)所示, 当厘米大小的该晶体样品进行弯曲直至最大角度为90°时, 可以存在mV级别的最大输出电压; 去除弯曲力后, 输出电压可以降低到零, 甚至过冲至负值.

按照传统的压电理论, 金属材料通常不具有压电性, 这是因为大多数的金属都是高度对称的, 无法产生固有的电偶极矩, 同时, 即使存在了固有的电偶极矩, 也会被金属内大量的自由电子瞬间屏蔽. 但是, 由于二维CaCl一方面因为Ca离子的单价行为而呈现金属性; 另一方面, 该结构具有两个异种电荷中心(Ca, Cl), 它们在压缩应变或拉伸应变时会诱导出电偶极矩. 最近, Yin等人^[56]在一系列Janus单层材料MoSi₂N₄Z_{4-x}中同样发现了金属性与压电性共存的现

象, 并提出了极性金属的概念, 其机理与CaCl极为类似(金属性源于Mo-d轨道的电子离域, 而极性则来自非中心对称的Janus结构导致的电荷不对称分布). 但是CaCl在制备工艺的简易度、成本上都优于Janus结构. 像这样的金属性与压电性共存的体系, 可能在新型的传感与执行器领域具有巨大的应用价值.

值得一提的是, 最近的理论计算已经表明, 与碱金属一样, 碱土金属元素Mg, Ba等的卤化物也能于石墨烯界面上形成结构类似的二维反常化学计量比晶体(如BaCl), 并同样拥有优异的电磁学性能, 这暗示了二维碱土金属卤化物反常化学计量比晶体的实验与理论研究仍然存在巨大的探索空间.

5 二维过渡金属卤化物反常化学计量比晶体

过渡金属及其卤化物在磁性材料与自旋电子学研究中始终占据核心地位. 这类材料通常具备丰富的电子关联效应、可调的磁各向异性以及显著的自旋-轨

道耦合作用, 为操控电荷、自旋和轨道自由度提供了理想平台. 尤其是铬基卤化物(如 CrI_3 , $\text{Cr}_2\text{Ge}_2\text{Te}_6$), 已在实验中被证实可在二维极限下保持本征磁序^[57,58], 成为研究二维磁性的首选体系. 但是, 截止本文发表的时候, 二维过渡金属卤化物反常化学计量比晶体的实验研究仍然稀缺, 理论研究也有待深入与完善.

最近, Gao等人^[59]通过全局结构搜索与第一性原理计算, 成功预测了一种新型二维CrI单层材料(空间群为P21/m), 其表现出完全补偿的铁磁序(Fully Compensated Ferrimagnetism)与高达592 K的磁转变温度, 远超室温, 为其在自旋电子学中的应用进一步奠定了基础.

该研究通过多目标差分进化算法(IM²ODE)系统筛选了Cr-I比为1:1的二维晶体结构, 从中鉴定出四种动力学稳定的单层结构(P21/m, P3m1, Pbcm, Abm2). 其中, CrI-P21/m单层因其最低的形成能($-0.42 \text{ eV atom}^{-1}$)和独特的局域配位环境脱颖而出. 如图8(a)所示, 其声子谱无虚频, 且AIMD模拟表明其在300 K下结构稳定, 无键断裂, 具备实验合成的可行性. 作者还通过蒙特卡罗模拟(基于海森堡模型)计算了磁转变温度, 如图8(b)所示, CrI-P21/m的比热容峰值出现在592 K, 远高于室温. 这一高温磁有序源于其短程Cr-Cr间距($2.82\text{--}3.00 \text{ \AA}$)所带来的强直接交换作用($J_1 \approx -153.54 \text{ meV}$).

图8(c)展示了CrI-P21/m的HSE06能带结构, 清晰显示出自旋劈裂特征, 带隙为1.57 eV. 该自旋劈裂源于结构中两种不等价Cr离子(Cr^1 和 Cr^2)的局域配位差异: Cr^1 与四个I配位, Cr^2 与三个I配位(图9(b)和(c)), 导致其3d轨道能级错位, 进而引发自旋非简并的电子结构.

进一步通过自旋电荷密度图(如图9(a)所示)可直观看出, Cr^2 主导自旋向上通道, Cr^1 主导自旋向下通道, 两者在实空间中呈完全补偿的磁矩排列, 符合完全补偿铁磁体的定义.

综上所述, Gao等人^[59]不仅提出了一种具有高转变温度的二维完全补偿铁磁体新材料, 还通过多尺度计算揭示了其物理起源, 为未来设计零磁矩、高自旋极化率的二维磁性材料提供了新的结构范式和理论依据. 尽管该理论研究预测的CrI-P21/m等非传统计量比晶体在磁学性能方面展现出诱人的前景, 但我们必须指出, 该类低维材料的实验合成与精细磁性表征仍相

对缺乏, 是目前该领域走向应用的关键瓶颈.

直到最近, Jia等人^[60]报道了一项工作: 他们在常温常压条件下, 将rGO膜浸入不饱和 VCl_3 溶液中, 由于rGO表面丰富的 π 电子云可通过阳离子- π 相互作用选择性吸附溶液中的 V^{3+} 离子, 进而在rGO层间的纳米限域空间内诱导VCl纳米片的外延生长, 他们成功合成了原子级平整的VCl纳米片, 并首次实验证实了该材料在1.8–400 K的超宽温度范围内具有稳定的超顺磁行为.

为了验证合成的晶体的晶体结构, 该研究利用如图10(a)所示的X射线光电子能谱(XPS)的扫描统计结果表明, V与Cl的原子比为1:1, 扫描电子显微镜-能量色散光谱(SEM-EDS)也进一步证实VCl纳米片在rGO膜中确实是均匀分布且化学计量比为1:1. 同时, 如图10(b)和(c)所示的高分辨XPS能谱测出了VCl晶体中V元素的2p电子的结合能相对 VCl_3 的明显位移, 暗示了V元素化学环境的剧烈变化. 尤为关键的是, 图10(f)–(i)的高分辨透射电镜(HR-TEM)分析可清晰观测到VCl纳米片的原子晶格像, 对其进行的快速傅里叶变换显示出典型的四方对称衍射斑点. 通过背景扣除逆傅里叶变换(iFFT)处理后的图像进一步测得其晶面间距为 $2.14 \pm 0.11 \text{ \AA}$. 这些实验观测与图11(a)和(d)展示的理论晶体结构(空间群P4mm)高度一致, 理论计算给出的晶格常数 $a = b = 4.56 \text{ \AA}$, 对应V-Cl投影间距为 $2.28 \text{ \AA}$, 与实验值仅相差约6.1%, 强有力地支持了所合成纳米片即为二维VCl晶体.

第一性原理的计算表明, 二维VCl晶体呈现典型的半金属特征. 如图11(f)所示, 其自旋向上通道为金属性, 自旋向下通道为绝缘性. 自旋极化能带图展现了明显的自旋极化分裂, 确认了其铁磁基态特征. 其中每个V离子贡献约 $4 \text{ \mu B}$ 的磁矩, 主要来自其d轨道电子. 进一步的理论计算表明二维VCl晶体的居里温度高达2014 K, 暗示了其极强的磁交换相互作用.

然而, 宏观磁测量结果(如图12(a)所示)却显示出与理论预言截然不同的行为: $\text{VCl}@r\text{GO}$ 膜在1.8–400 K范围内均未观测到磁滞现象, 矫顽力与剩磁几乎为0, 呈现理想超顺磁性. 其饱和磁化强度在1.8 K时达 12 emu g^{-1} , 对应每个V离子的饱和磁矩为 $3.53 \text{ \mu B}$, 是目前报道的超顺磁材料中每离子磁矩的最高值. 该研究认为这种偏离理论预言结果的现象来自纳米片的横向尺寸限制(仅为6–18 nm)以及在rGO层间

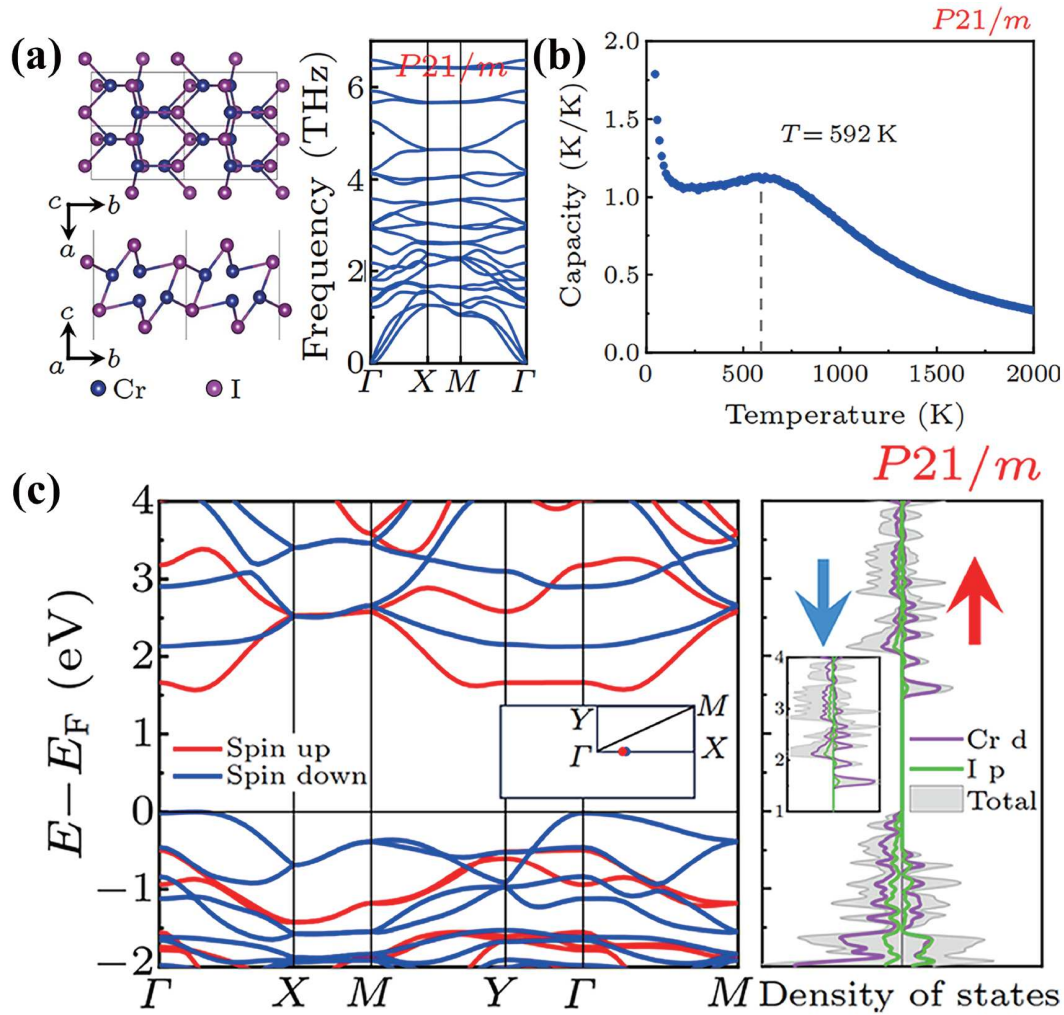


图 8 CrI-P21/m晶体的声子谱与电子结构^[59]. (a) CrI-P21/m的晶体结构示意图及其声子谱. (b) CrI-P21/m中每个Cr离子的比热容随温度的变化关系. (c) CrI-P21/m的自旋极化的能带结构图和其对应的投影态密度(PDOS)图, 其中能带图中的红色实线代表自旋向上电子的能带, 蓝色实线代表自旋向下电子的能带, 投影态密度图被一分为二, 其中左侧代表自旋向下电子的投影态密度, 右侧代表自旋向上电子的投影态密度. 投影态密度图中的灰色阴影区域代表总的态密度, 紫色和绿色的线分别代表Cr元素和I元素的投影态密度

Figure 8 Phonon spectrum and electronic structure of CrI-P21/m crystals ^[59]. (a) Schematic diagram of the crystal structure and phonon spectrum of CrI-P21/m. (b) Variation of specific heat capacity per Cr ion with temperature in CrI-P21/m. (c) Spin-polarized band structure of CrI-P21/m and its corresponding PDOS diagram. In the band structure, the red solid lines represent the bands for spin-up electrons, while the blue solid lines represent the bands for spin-down electrons. The DOS diagram is split into two parts: the left side corresponds to the PDOS of spin-down electrons, and the right side corresponds to the PDOS of spin-up electrons. The gray shaded area in the PDOS plot represents the total density of states, while the purple and green lines denote the PDOS for Cr and I elements, respectively.

约50 nm的空间隔离. 计算表明纳米片之间的偶极-偶极相互作用能远低于1.8 K下的热扰动能, 无法引发磁阻塞转变; 同时, 其纳米尺度的体积也导致磁各向异性能垒显著降低, 从而使热涨落足以在极低温下仍使磁矩保持超顺磁弛豫. 进一步的, 图12(c)的零场冷却和磁场(0.2 T)冷却曲线在全程未发生分岔, 排除了自旋

玻璃或超顺磁阻塞的可能性, 而Curie-Weiss拟合得到的负 θ_{CW} 值(-235.89 K)则揭示了纳米板间存在的反平行偶极相互作用, 抑制了长程磁有序的形成. 磁化率随温度变化的对数-对数图展现了以37 K为界限的两种截然不同的幂律关系, 分别为低温区的 $\chi(T) \sim T^{-0.23}$ 和高温区的 $\chi(T) \sim T^{-0.85}$, 低温下的该幂律行为指向临界自旋

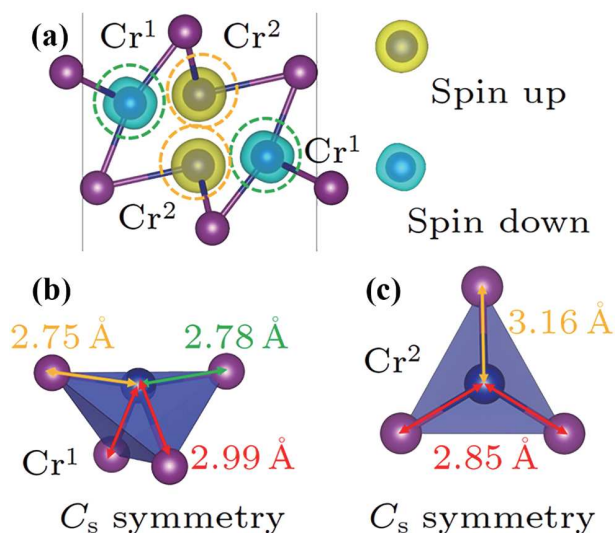


图 9 CrI-P21/m晶体的自旋电荷密度与Cr原子的局部配位环境图^[59]. (a) CrI-P21/m单层的自旋电荷密度, 其中自旋向上与自旋向下的等值面都为 0.06 e bohr^{-3} , 黄色与蓝色区域分别代表自旋向上与向下通道. (b)和(c)分别代表如图(a)所示的两个不等价Cr原子的局部配位环境

Figure 9 Spin charge density and local coordination environment of Cr atoms in the CrI-P21/m crystal [59]. (a) Spin charge density of the CrI-P21/m monolayer, where the isosurface for both spin-up and spin-down channels are set at 0.06 e bohr^{-3} , the yellow and blue regions represent the spin-up and spin-down channels, respectively. (b) and (c) show the local coordination environments of the two inequivalent Cr atoms marked in panel (a), respectively.

动力学, 通常与表现出强磁波动的系统有关. 这暗示了VCl纳米片的纳米尺度尺寸抑制了长程铁磁有序的建立并破坏了磁相互作用, 从而产生了其独特的磁性. 这种空间限制增强了热磁波动, 使超顺磁行为能够持续到低温.

总之, Jia等人^[60]的这项研究成功制备出具有开创意义的二维一价VCl超顺磁纳米片, 将二维反常化学计量比晶体的实验研究推广到了过渡金属卤化物体系, 该材料不仅将超顺磁行为稳定在前所未有的宽温区, 其独特的电子结构也预示着它在自旋电子学、新一代磁性材料等前沿领域的应用潜力.

尽管二维过渡金属卤化物反常化学计量比晶体的研究仍处于起步阶段, 理论与实验体系尚待完善, 但前述工作已充分揭示了该领域所蕴含的广阔前景. 其在新奇磁序调控和自旋电子学等领域展现出的独特魅力, 预示着这是一个富有活力与前景的前沿方向. 我们预期, 未来将有更多研究者投身于此, 共同推动该领域的发展, 例如将研究体系拓展至Cr, Fe, Mn等其他过渡

金属卤化物, 并进一步完善其理论基础.

6 总结与展望

从2018年发现二维反常化学计量比晶体至今不过短短7年, 该领域的研究仍然存在大量未曾回答的科学问题和待发现的新奇现象. 下面, 本文便从基础研究与工程应用两个方面, 展望一下未来可能的发展方向.

(1) 基础研究方面

(i) 石墨基基底的改性与新基底的探索. 最近, Yi等人^[61]利用聚乙烯亚胺(PEI)官能化GO薄片制备的pGO成功观察到了阴离子富集的 NaCl_2 晶体. 这意味着为石墨烯表面添加一些特殊的极性基团, 会显著地改变阳离子- π 相互作用的强度, 甚至使得阴离子更加容易富集在石墨烯界面处. 更进一步的, 探索更多的极性基团取代的石墨烯界面与限域空间下的反晶, 可能不但会带来富集离子的反转, 而且会由于极性基团与离子的相互作用诱导出全新的反晶结构以及电子结构, 从而实现更强的室温铁磁性、压电性等优良的特性. 另外, 由于阳离子- π 相互作用本质上只是一种极性相互作用, 而且依赖离子与石墨烯界面的电荷转移, 如果能够寻找到一些其他能够代替石墨烯实现极性相互作用的基底, 必然能够在新基底上诱导出二维反常化学计量比晶体, 它们可能具有全新的结构与物理特性, 有巨大的科学探索空间.

(ii) 其他溶剂环境或合成方法下反常化学计量比晶体结构的探索. 基于非饱和盐溶液的反常化学计量比晶体对盐本身提出了很高的要求. 一方面, 它要求盐易溶于水, 另一方面, 它还要求盐能够解离成成对的自由阴阳离子而不与水发生化学反应. 这相对限制了其应用范围. 最近, 已经有文献表明^[62,63]采用与电化学中类似的熔融法或者真空蒸镀、化学气相沉积(CVD)等方法, 也可以产生反常化学计量比晶体, 这或许可以将反常化学计量比晶体推广到硫族化合物和氧化物中去, 为反常化学计量比晶体的结构和物理性质提供更广阔的舞台. 遗憾的是, 这方面的研究仍然存在空缺, 有待于更多的科研人员加入到探索的行列中去.

(iii) 二维反常化学计量比晶体压电效应的理论研究. 二维反常价态晶体具有金属性与压电性共存的奇异特性, 可以确定的是, 压电性来源于两种元素在压缩应变或拉伸应变时诱导出的电偶极矩, 但是目前

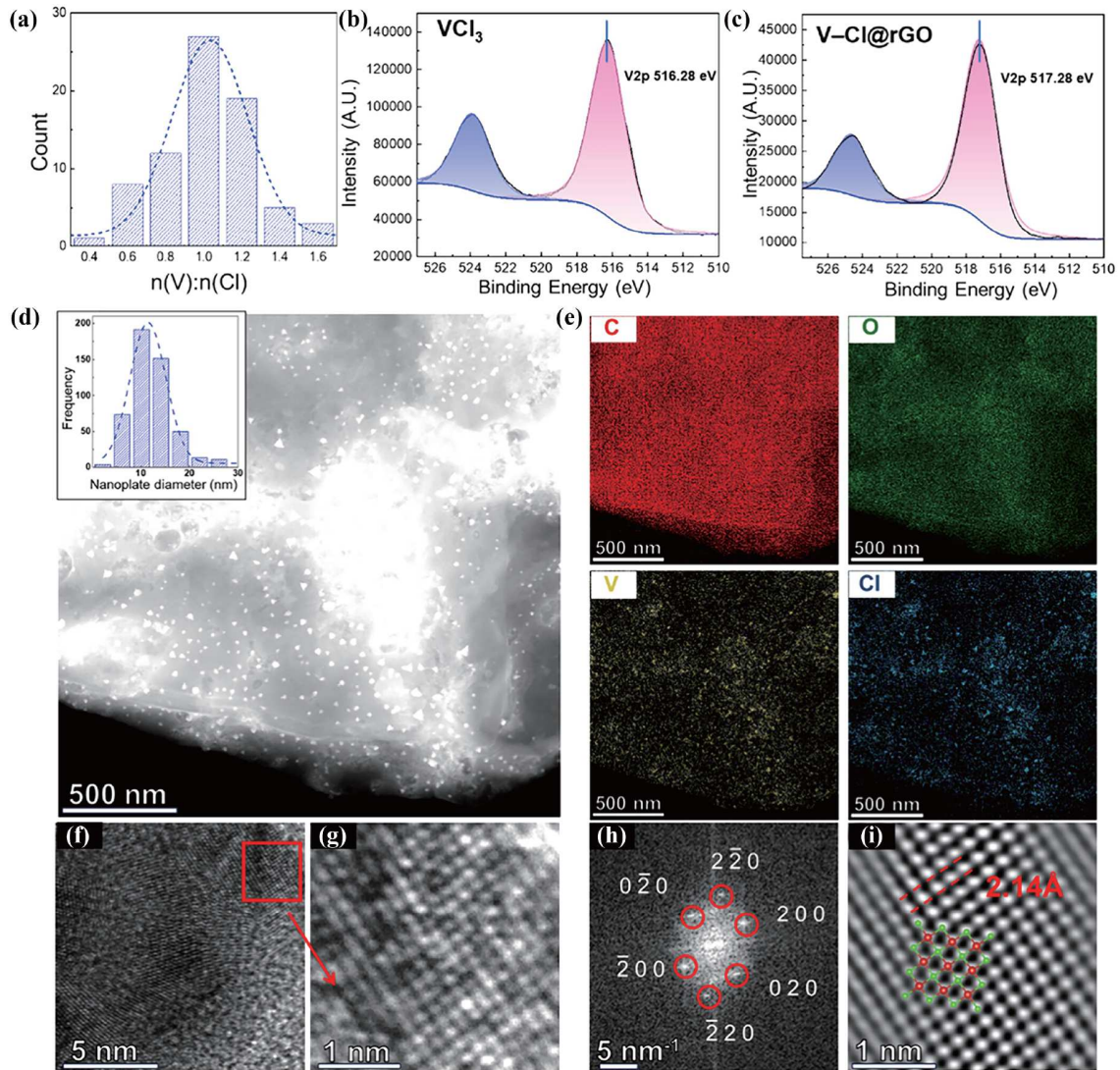


图 10 V-Cl@rGO膜的成分分析与微观结构表征^[60]. (a) 利用XPS在V-Cl@rGO膜的超过80个区域中测定的V:Cl的元素比例. (b) VCl_3 晶体中V的2p电子的高分辨XPS能谱. (c) V-Cl@rGO膜中V的2p电子的高分辨XPS能谱. (d) V-Cl@rGO膜的高角度环形暗场扫描透射电子显微镜(HAADF-STEM)图像, 插图显示了V-Cl纳米片的尺寸分布. (e) 利用TEM-EDS图谱测定的V-Cl@rGO膜中C, O, V和Cl元素的分布. (f) V-Cl@rGO膜的高分辨TEM图像. (g) 图(f)中红框处的放大图像. (h) 图(g)的FFT变换图像. (i) 利用图(h)进行背景扣除操作后的逆FFT变换图像, 图中给出了VCl晶体结构的示意图, 其中红色原子代表V原子, 绿色原子代表Cl原子, 红色的虚线标定的是测得的面间距($2.14 \pm 0.11 \text{ \AA}$)

Figure 10 Component analysis and microstructural characterization of V-Cl@rGO membranes ^[60]. (a) V:Cl elemental ratio determined by XPS analysis across over 80 regions of the V-Cl@rGO membrane. (b) High-resolution XPS spectrum of V 2p electrons in VCl_3 crystals. (c) High-resolution XPS spectrum of V 2p electrons in the V-Cl@rGO membrane. (d) High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy (HAADF-STEM) image of the V-Cl@rGO membrane; the inset shows the size distribution of the V-Cl nanosheets. (e) Elemental mapping of C, O, V, and Cl in the V-Cl@rGO membrane obtained by TEM-EDS. (f) High-resolution TEM image of the V-Cl@rGO membrane. (g) Magnified view of the area marked by the red box in panel (f). (h) FFT pattern of the image in panel (g). (i) Inverse FFT image after background subtraction of the pattern in panel (h), superimposed with a schematic of the VCl crystal structure. Red and green spheres represent V and Cl atoms, respectively; the red dashed lines indicate the measured interplanar spacing ($2.14 \pm 0.11 \text{ \AA}$).

还没有解释为什么金属性的二维反常化学计量比晶体中的离域自由电子不会屏蔽掉晶体内部诱导出的电偶极矩. 对压电效应彻底的理论解释将会进一步助力二

维反常化学计量比晶体在压电效应性能上的进一步提升及其在超灵敏传感领域的进一步应用.

(iv) 磁性机制. 二维反常化学计量比晶体具有室

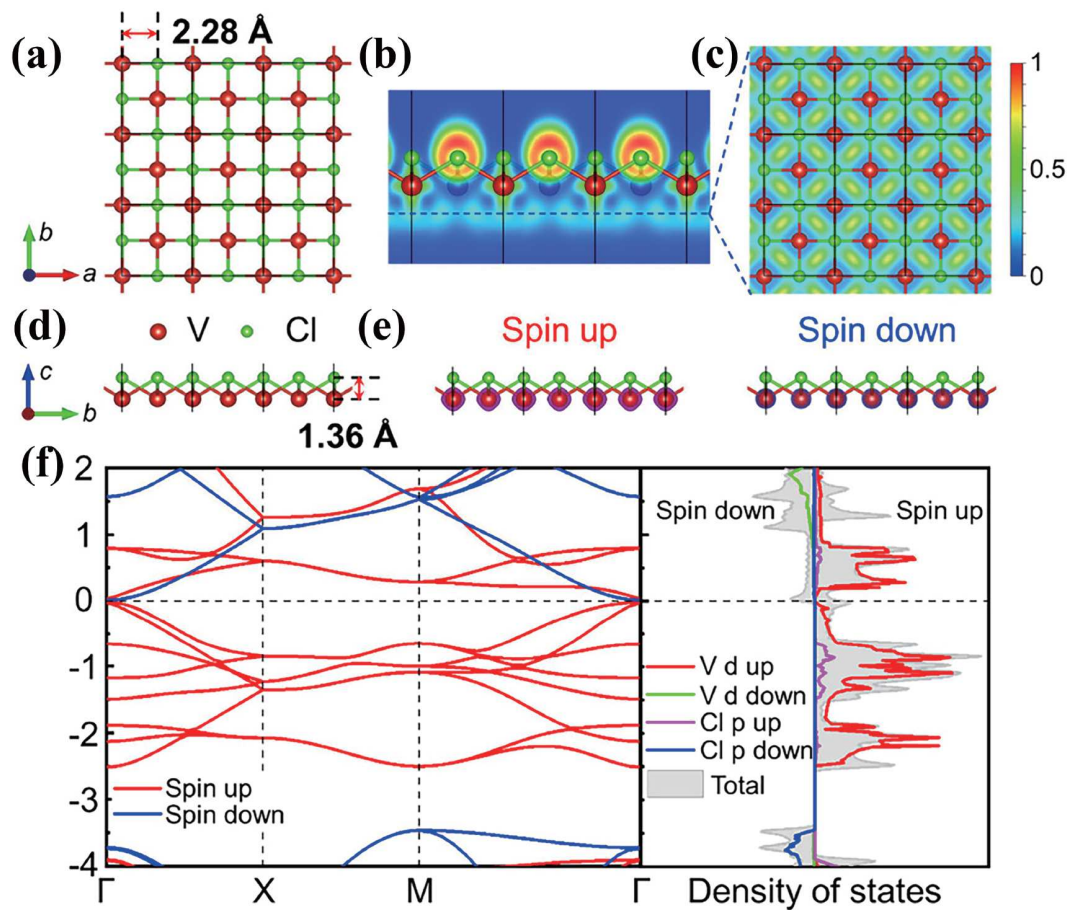


图 11 二维VCl晶体的结构模型与自旋极化电子特性^[60]. (a) 理论预言的二维VCl晶体的结构俯视图. (b) 二维VCl晶体的电子局域函数(ELF)在(100)晶面上的投影, 等值面为 0.33 e bohr^{-3} . (c) 二维VCl晶体的电子局域函数(ELF)在(001)晶面上的投影, 等值面为 0.33 e bohr^{-3} . (d) 理论预言的二维VCl晶体的结构侧视图. (e) 二维VCl晶体的自旋向上与向下通道的自旋电荷密度图, 等值面取值为 0.15 e bohr^{-3} . (f) 二维VCl晶体的自旋极化能带图及其对应的PDOS图

Figure 11 Structural model and spin-polarized electronic properties of two-dimensional VCl crystals ^[60]. (a) Top view of the theoretically predicted structure of two-dimensional VCl crystal. (b) Projection of the ELF of the two-dimensional VCl crystal on the (100) crystal plane, with an isosurface value of 0.33 e bohr^{-3} . (c) Projection of the ELF on the (001) crystal plane, with an isosurface value of 0.33 e bohr^{-3} . (d) Side view of the theoretically predicted structure of the two-dimensional VCl crystal. (e) Spin charge density of the two-dimensional VCl crystal for spin-up and spin-down channels, with an isosurface value of 0.15 e bohr^{-3} . (f) Spin-polarized band structure and the corresponding PDOS of the two-dimensional VCl crystal.

温铁磁性, 更令人惊讶的是, 铁磁性来源于碱金属、碱土金属这样的在传统磁学中并不被认为可能具有磁性的元素. 现有的对二维反常化学计量比晶体磁性机制的解释集中在缺陷诱导的磁性与由于特殊价态从而出现的孤对电子产生的磁矩. 但是对于如何在这样的体系中维持长程的铁磁序而不受室温热扰动的影响并没有系统性的回答. 对这样特殊体系的磁性机制的系统研究有助于加深人类对磁学的认识, 也能为二维反常化学计量比晶体在新一代室温铁磁性材料开发领域的应用打下更为坚实的基础.

(v) 生物磁效应. 自然界中充满了各式各样的生

物磁效应, 最为经典的例子便是候鸟利用地磁场来进行精确导航从而能够完成跨越几万公里的旅程^[64,65]. 但是, 关于生物磁的起源与物理机制一直存在广泛的争议^[66]. 现有的铁基磁性物质假说与自由基假说都面临着各自无法解释的问题^[67,68]. 业已发现的钙、钠等非传统铁钴镍等磁性元素在离子- π 作用体系中所展现出的室温铁磁性、超强顺磁性等现象, 表明在自然条件下物质体系中应该蕴含着更为广泛的磁性体系. 特别是在生命体这一富含有机芳香环物质、各类盐粒子以及水的物质体系, 预示着诸如生物基本过程磁效应、生物重大功能磁调控、生物相容性诊断磁材料等, 将

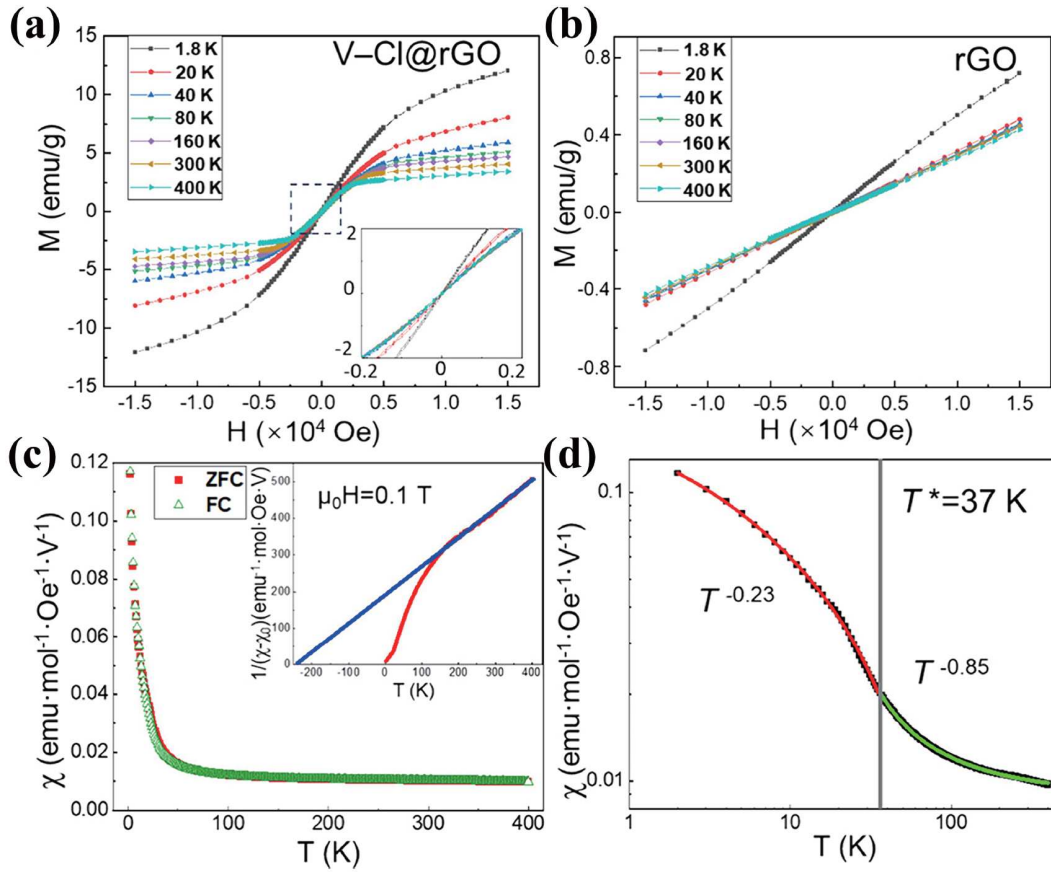


图 12 V-Cl@rGO膜的磁学性质表征^[60]. (a) V-Cl@rGO膜在不同温度下的磁滞回线图, 插图部分展示了低场区域的放大图像. (b) rGO膜在不同温度下的磁滞回线图. (c) V-Cl@rGO膜在零场(ZFC)和磁场(FC, 强度为0.1 T)下的磁化率随温度的变化曲线, 插图展示了利用居里-外斯定律拟合后的结果. (d) 磁化率随温度变化的对数-对数图, 展现了两种不同的幂律区域

Figure 12 Magnetic characterization of V-Cl@rGO films [60]. (a) Magnetic hysteresis loops of the V-Cl@rGO membrane at different temperatures, the inset shows an enlarged view of the low-field region. (b) Magnetic hysteresis loops of the rGO membrane at different temperatures. (c) Temperature-dependent magnetic susceptibility of the V-Cl@rGO membrane under ZFC and FC (0.1 T) conditions, the inset displays the fitting result using the Curie-Weiss law. (d) Logarithmic plot of magnetic susceptibility versus temperature, revealing two distinct power-law regimes.

可能摆脱传统的磁性元素观念的束缚, 而在离子- π 作用机制下拓展出新维度和诸多新领域.

(2) 工程应用方面

(i) 新一代磁性材料应用. 二维反常化学计量比晶体室温铁磁性的发现不但拓展了低维铁磁性材料种类, 更克服了当前这一类型材料所普遍存在的居里温度低、制备困难、难以大规模生产的缺点, 为新一代磁性材料的研究提供新思路, 并可以拓展开辟新一代碳基电子器件的系统研发和应用.

(ii) 超高性能器件研发. 由于反常化学计量比物质所普遍具有的特殊周期性分层或空位结构, 可以预期超高灵敏的压电特性, 可用于超高灵敏的传感器的开发. 为微电子领域的器件设计提供一个全新、高效

且廉价的工艺路径.

(iii) 能源材料与新一代电池. 基于反常化学计量比/反常价态高活性位点和优异物质储释放能力, 以及特殊离子物化性质和电动力学行为, 可研发大容量储氢材料、新型锂离子电池等高性能能源材料和新一代电池, 构建新的能源基础理论和应用研发体系. 同时, 二维反常化学计量比晶体的研究为碳基界面以及受限空间下的离子集体行为提供了新的视角, 有望在离子输运^[69]、与最近势头正盛的神形态计算领域^[70]发挥巨大的作用.

综上所述, 本文系统梳理了近年来在自然条件下二维反常化学计量比晶体的研究进展, 重点围绕其形成机制、结构特征、物理性质及潜在应用展开讨论.

研究表明, 通过阳离子- π 相互作用在碳基界面或限域空间中诱导非饱和盐溶液结晶, 可在常温常压下稳定生长如 Na_2Cl , Na_3Cl , CaCl 等非常规化学计量比的二维晶体. 这些材料不仅突破了传统晶体学与结晶学的

认知局限, 更展现出包括室温铁磁性、金属导电性、压电性、湿度敏感性等在内的多种奇异物性, 为新一代室温铁磁性材料、生物磁、超高灵敏度传感器、新颖电子器件、电池与能源材料的研究提供新思路.

参考文献

- 1 Zhang W, Oganov A R, Goncharov A F, et al. Unexpected stable stoichiometries of sodium chlorides. *Science*, 2013, 342: 1502–1505
- 2 Drozdov A P, Eremets M I, Troyan I A, et al. Conventional superconductivity at 203 Kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature*, 2015, 525: 73–76
- 3 Du X, Zhang J, Yu H, et al. Unconventional stable stoichiometry of vanadium peroxide. *Phys Chem Chem Phys*, 2020, 22: 11460–11466
- 4 Zurek E, Hoffmann R, Ashcroft N W, et al. A little bit of lithium does a lot for hydrogen. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 17640–17643
- 5 Zhang L, Shi G, Peng B, et al. Novel 2D CaCl crystals with metallicity, room-temperature ferromagnetism, heterojunction, piezoelectricity-like property and monovalent calcium ions. *Natl Sci Rev*, 2020, 8: nwaa274
- 6 Li Y, Zhao Y, Liu X, et al. 2D metallic abnormal Li_2Cl crystals with unique electronic characteristics applied in capacitor and humidity sensor. *Adv Mater Inter*, 2023, 10: 2202099
- 7 Zhao Y, Zhang Q, Ma J, et al. Directional growth of quasi-2D Cu_2O monocrystals on rGO membranes in aqueous environments. *iScience*, 2022, 25: 105472
- 8 Novák M, Foroutan-Nejad C, Marek R. Modulating electron sharing in ion- π -receptors via substitution and external electric field: A route toward bond strengthening. *J Chem Theor Comput*, 2016, 12: 3788–3795
- 9 Searles S K, Kebarle P. Ion-solvent-molecule interactions in the gas phase. Enthalpies and entropies for the reactions $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_{n-1} + \text{ammonia} = \text{NH}_4^+(\text{NH}_3)_n$. *J Phys Chem*, 1968, 72: 742–743
- 10 Kebarle P, Verkerk U H. Electrospray: From ions in solution to ions in the gas phase, what we know now. *Mass Spectrom Rev*, 2009, 28: 898–917
- 11 Sunner J, Nishizawa K, Kebarle P. Ion-solvent molecule interactions in the gas phase. The potassium ion and benzene. *J Phys Chem*, 1981, 85: 1814–1820
- 12 Dougherty D A. The cation- π Interaction. *Acc Chem Res*, 2013, 46: 885–893
- 13 Cabarcos O M, Weinheimer C J, Lisy J M. Competitive solvation of K^+ by benzene and water: Cation- π interactions and π -hydrogen bonds. *J Chem Phys*, 1998, 108: 5151–5154
- 14 Cabarcos O M, Weinheimer C J, Lisy J M. Size selectivity by cation- π interactions: Solvation of K^+ and Na^+ by benzene and water. *J Chem Phys*, 1999, 110: 8429–8435
- 15 Ma J C, Dougherty D A. The cation- π interaction. *Chem Rev*, 1997, 97: 1303–1324
- 16 Amicangelo J C, Armentrout P B. Absolute binding energies of alkali-metal cation complexes with benzene determined by threshold collision-induced dissociation experiments and *ab initio* theory. *J Phys Chem A*, 2000, 104: 11420–11432
- 17 Diederich F, Dick K. A new water-soluble macrocyclic host of the cyclophane type: Host-guest complexation with aromatic guests in aqueous solution and acceleration of the transport of arenes through an aqueous phase. *J Am Chem Soc*, 1984, 106: 8024–8036
- 18 Petti M A, Shepodd T J, Dougherty D A. Design and synthesis of a new class of hydrophobic binding sites. *Tetrahedron Lett*, 1986, 27: 807–810
- 19 Petti M A, Shepodd T J, Barrans R E, et al. “Hydrophobic” binding of water-soluble guests by high-symmetry, chiral hosts. An electron-rich receptor site with a general affinity for quaternary ammonium compounds and electron-deficient π systems. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 6825–6840
- 20 Burley S K, Petsko G A. Amino-aromatic interactions in proteins. *FEBS Lett*, 1986, 203: 139–143
- 21 Dougherty D A, Stauffer D A. Acetylcholine binding by a synthetic receptor: Implications for biological recognition. *Science*, 1990, 250: 1558–1560
- 22 Hibbs R E, Gouaux E. Principles of activation and permeation in an anion-selective Cys-loop receptor. *Nature*, 2011, 474: 54–60
- 23 Xiu X, Puskar N L, Shanata J A P, et al. Nicotine binding to brain receptors requires a strong cation- π interaction. *Nature*, 2009, 458: 534–537

- 24 Sine S M, Ohno K, Bouzat C, et al. Mutation of the acetylcholine receptor α subunit causes a slow-channel myasthenic syndrome by enhancing agonist binding affinity. *Neuron*, 1995, 15: 229–239
- 25 Brejc K S, van Dijk W J, Klaassen R V, et al. Crystal structure of an ACh-binding protein reveals the ligand-binding domain of nicotinic receptors. *Nature*, 2001, 411: 269–276
- 26 Gallivan J P, Dougherty D A. Cation- π interactions in structural biology. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1999, 96: 9459–9464
- 27 Crowley P B, Golovin A. Cation- π interactions in protein-protein interfaces. *Proteins*, 2005, 59: 231–239
- 28 Taverna S D, Li H, Ruthenburg A J, et al. How chromatin-binding modules interpret histone modifications: Lessons from professional pocket pickers. *Nat Struct Mol Biol*, 2007, 14: 1025–1040
- 29 Hughes R M, Wiggins K R, Khorasanizadeh S, et al. Recognition of trimethyllysine by a chromodomain is not driven by the hydrophobic effect. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2007, 104: 11184–11188
- 30 Hu G, Tsai A L, Quijcho F A. Insertion of an N7-methylguanine mRNA cap between two coplanar aromatic residues of a cap-binding protein is fast and selective for a positively charged cap. *J Biol Chem*, 2003, 278: 51515–51520
- 31 Quijcho F A, Hu G, Gershon P D. Structural basis of mRNA cap recognition by proteins. *Curr Opin Struct Biol*, 2000, 10: 78–86
- 32 Abe I. Enzymatic synthesis of cyclic triterpenes. *Nat Prod Rep*, 2007, 24: 1311–1331
- 33 Morikubo N, Fukuda Y, Ohtake K, et al. Cation- π interaction in the polyolefin cyclization cascade uncovered by incorporating unnatural amino acids into the catalytic sites of squalene cyclase. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 13184–13194
- 34 Wu D, Hu Q, Yan Z, et al. Structural basis of ultraviolet-B perception by UVR8. *Nature*, 2012, 484: 214–219
- 35 Christie J M, Arvai A S, Baxter K J, et al. Plant UVR8 photoreceptor senses UV-B by tryptophan-mediated disruption of cross-dimer salt bridges. *Science*, 2012, 335: 1492–1496
- 36 Zhou K, Xu Z. Deciphering the nature of ion-graphene interaction. *Phys Rev Res*, 2020, 2: 042034
- 37 Di W, Xue K, Cai J, et al. Single-molecule force spectroscopy reveals cation- π interactions in aqueous media are highly affected by cation dehydration. *Phys Rev Lett*, 2023, 130: 118101
- 38 Eisenman G. Cation selective glass electrodes and their mode of operation. *Biophys J*, 1962, 2: 259–323
- 39 Eisenman G, Horn R. Ionic selectivity revisited: The role of kinetic and equilibrium processes in ion permeation through channels. *J Membr Biol*, 1983, 76: 197–225
- 40 Laio A, Torre V. Physical origin of selectivity in ionic channels of biological membranes. *Biophys J*, 1999, 76: 129–148
- 41 Krauss D, Eisenberg B, Gillespie D. Selectivity sequences in a model calcium channel: Role of electrostatic field strength. *Eur Biophys J*, 2011, 40: 775–782
- 42 Fang H P. Na₂Cl and CaCl two-dimensional crystals on graphite/grapheme (in Chinese). *Physics*, 2023, 52: 681–687 [方海平. 石墨(烯)上的 Na₂Cl和CaCl二维晶体. *物理*, 2023, 52: 681–687]
- 43 Shi G S, Wang Z G, Zhao J J, et al. Adsorption of sodium ions and hydrated sodium ions on a hydrophobic graphite surface via cation- π interactions. *Chin Phys B*, 2011, 20: 068101
- 44 Shi G, Ding Y, Fang H. Unexpectedly strong anion- π interactions on the graphene flakes. *J Comput Chem*, 2012, 33: 1328–1337
- 45 Shi G, Liu J, Wang C, et al. Ion enrichment on the hydrophobic carbon-based surface in aqueous salt solutions due to cation- π interactions. *Sci Rep*, 2013, 3: 3436
- 46 Shi G, Shen Y, Liu J, et al. Molecular-scale hydrophilicity induced by solute: Molecular-thick charged pancakes of aqueous salt solution on hydrophobic carbon-based surfaces. *Sci Rep*, 2014, 4: 6793
- 47 Joshi R K, Carbone P, Wang F C, et al. Precise and ultrafast molecular sieving through graphene oxide membranes. *Science*, 2014, 343: 752–754
- 48 Han C, Jiang J, Mu L, et al. Quasi-vertically asymmetric channels of graphene oxide membrane for ultrafast ion sieving. *Nat Commun*, 2025, 16: 1020
- 49 Xia X, Zhou F, Xu J, et al. Unexpectedly efficient ion desorption of graphene-based materials. *Nat Commun*, 2022, 13: 7247
- 50 Chen L, Shi G, Shen J, et al. Ion sieving in graphene oxide membranes via cationic control of interlayer spacing. *Nature*, 2017, 550: 380–383
- 51 Shi G, Chen L, Yang Y, et al. Two-dimensional Na-Cl crystals of unconventional stoichiometries on graphene surface from dilute solution at ambient conditions. *Nat Chem*, 2018, 10: 776–779
- 52 Lee D K, Kim S, Oh S, et al. Water-soluble epitaxial NaCl thin film for fabrication of flexible devices. *Sci Rep*, 2017, 7: 8716
- 53 Xia X, Huang Y, Peng B, et al. High-yield synthesis of sodium chlorides of unconventional stoichiometries. *Adv Mater*, 2023, 35: 2303072

- 54 Zhan J, Lei Z, Liu X, et al. Abnormal-stoichiometric K_xCl crystal decoration: A new strategy to improve K-ion storage performance of graphene paper. [Carbon](#), 2022, 192: 93–100
- 55 Swain A K, Bahadur D. Deconvolution of mixed magnetism in multilayer graphene. [Appl Phys Lett](#), 2014, 104: 242413
- 56 Yin Y, Gong Q, Yi M, et al. Monolayer polar metals with large piezoelectricity derived from $MoSi_2N_4$. [Mater Horiz](#), 2023, 10: 5177–5184
- 57 Niu B, Su T, Francisco B A, et al. Coexistence of magnetic orders in two-dimensional magnet CrI_3 . [Nano Lett](#), 2020, 20: 553–558
- 58 Gong C, Li L, Li Z, et al. Discovery of intrinsic ferromagnetism in two-dimensional van der Waals crystals. [Nature](#), 2017, 546: 265–269
- 59 Gao S, Zheng Y, He S, et al. Fully compensated ferrimagnetism with high magnetic transition temperature in a stable two-dimensional unconventional stoichiometric CrI crystal. [Chin Phys Lett](#), 2025, 42: 070701
- 60 Jia J, Gao S Y, Chen L, et al. Two-dimensional VCl nanoplates with superparamagnetic behavior over a wide temperature range. [Nano Lett](#), 2025, 25: 14051–14059
- 61 Yi R, Jiang J, Yang Y, et al. Two-dimensional anion-rich $NaCl_2$ crystal under ambient conditions. [Nat Commun](#), 2025, 16: 464
- 62 Wang Y, Crespi V H, Cohen M L, et al. Nonstoichiometric salt intercalation as a means to stabilize alkali doping of 2D materials. [Phys Rev Lett](#), 2022, 129: 266401
- 63 Lin Y C, Matsumoto R, Ghorbani-Asl M, et al. Na intercalation in bilayer graphene: Formation of a close-packed trilayer. [ACS Nano](#), 2025, 19: 40612–40619
- 64 Tonelli B A, Youngflesh C, Tingley M W. Geomagnetic disturbance associated with increased vagrancy in migratory landbirds. [Sci Rep](#), 2023, 13: 414
- 65 Mouritsen H. Long-distance navigation and magnetoreception in migratory animals. [Nature](#), 2018, 558: 50–59
- 66 Zhu X, Liu Y, Cao X, et al. Moderate static magnetic fields enhance antitumor $CD8^+$ T cell function by promoting mitochondrial respiration. [Sci Rep](#), 2020, 10: 14519
- 67 Meister M. Physical limits to magnetogenetics. [eLife](#), 2016, 5: e17210
- 68 Kerpál C, Richert S, Storey J G, et al. Chemical compass behaviour at microtesla magnetic fields strengthens the radical pair hypothesis of avian magnetoreception. [Nat Commun](#), 2019, 10: 3707
- 69 Yang Y, Li Z, Yang Z, et al. Ultrafast lithium-ion transport engineered by nanoconfinement effect. [Adv Mater](#), 2025, 37: e2416266
- 70 Kudithipudi D, Schuman C, Vineyard C M, et al. Neuromorphic computing at scale. [Nature](#), 2025, 637: 801–812

Two-dimensional abnormal stoichiometric materials under ambient conditions

LI Rui, SU XuChang & ZHANG Lei*

MOE Key Laboratory for Nonequilibrium Synthesis and Modulation of Condensed Matter, School of Physics, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

**Corresponding author (email: zhangleio@mail.xjtu.edu.cn)*

Two-dimensional (2D) abnormal stoichiometric crystals represent an emerging class of atomically ordered materials characterized by their abnormal stoichiometries, which are stabilized within 2D confined spaces or at specific interfaces. Historically, such non-equilibrium phases were only accessible under extreme high-pressure conditions, severely restricting their practical exploration. A breakthrough occurred with the discovery that cation- π interactions, electrostatic attractions between cations and π -electron systems like graphene, can induce the crystallization of unsaturated salt solutions on carbon-based interfaces under ambient conditions. This mechanism facilitates the spontaneous formation of various 2D crystals with unconventional stoichiometries, such as Na_2Cl , Na_3Cl , and notably CaCl , where calcium exhibits an atypical +1 oxidation state. These materials not only challenge the fundamental principles of traditional crystallography and valence theory but also exhibit a remarkable suite of physical properties absent in their conventional counterparts. Key demonstrations include room-temperature ferromagnetism in $\text{CaCl}@r\text{GO}$ systems, metallic conductivity in Li_2Cl and CaCl crystals, and piezoelectricity coexisting with metallicity. The stabilization and emergence of these exotic properties are attributed to cation enrichment at the carbon interface driven by cation- π interactions, followed by charge transfer and self-assembly. This review systematically summarizes the discovery and research progress of these materials across alkali, alkaline earth, and transition metal halides. It delves into their unique structural features characterized via cryo-electron microscopy, XRD, and XPS, and discusses formation mechanisms rooted in interfacial electrostatics. Furthermore, the article highlights their significant potential for applications in next-generation magnetic materials, ultra-sensitive sensors, energy storage, and neuromorphic computing. The study of 2D abnormal stoichiometric crystals establishes a novel paradigm for designing functional materials under mild conditions, opening vast avenues for fundamental research and technological innovation.

two-dimensional materials, abnormal stoichiometry crystals, cation- π interaction

PACS: 68.65.-k, 73.22.-f, 81.10.-h

doi: [10.1360/SSPMA-2025-0498](https://doi.org/10.1360/SSPMA-2025-0498)