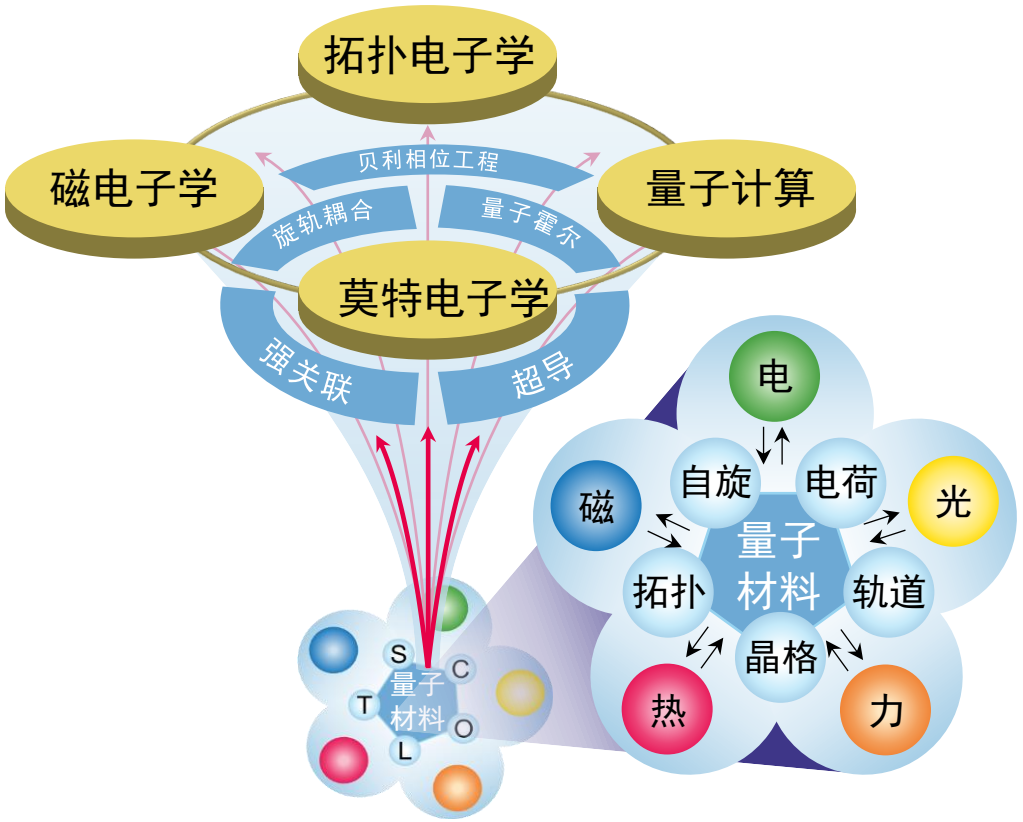
国家纳米科学中心
National Center for Nanoscience and Technology

二维有机框架材料新奇物性的理论研究

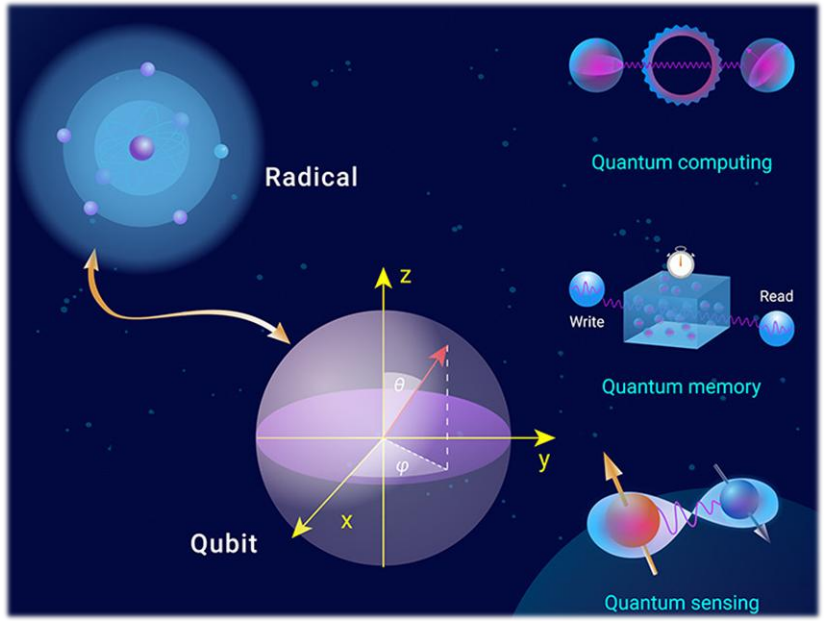
张礼智
国家纳米科学中心
2026.04.27
zhanglz@nanoctr.cn

研究背景：量子材料

量子材料中粒子或准粒子的行为不再遵循经典物理定律，而是遵循量子力学的原则，具有显著的量子特性



应用潜力



量子计算

量子存储

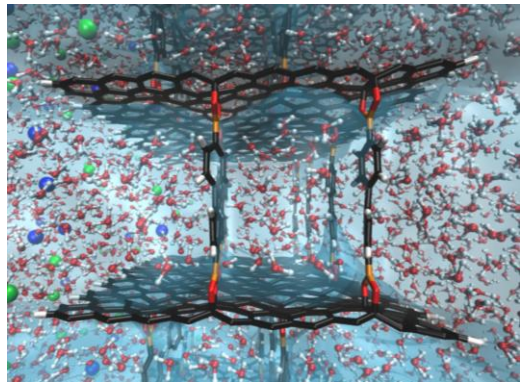
量子传感

量子材料为量子信息技术的研究提供了理想的平台

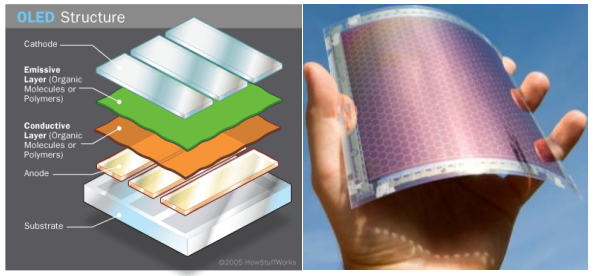
研究背景：有机（分子）材料

- 与无机材料相比，有机材料在**成本、制造以及力学性质**等方面有较大优势
- **功能有机材料**的研究推动了能源、传感、显示等领域的变革性发展

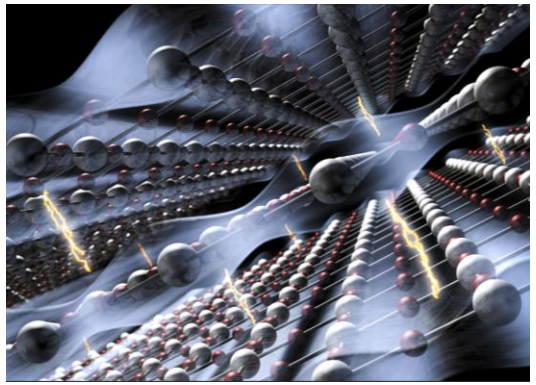
水处理



有机发光、光伏



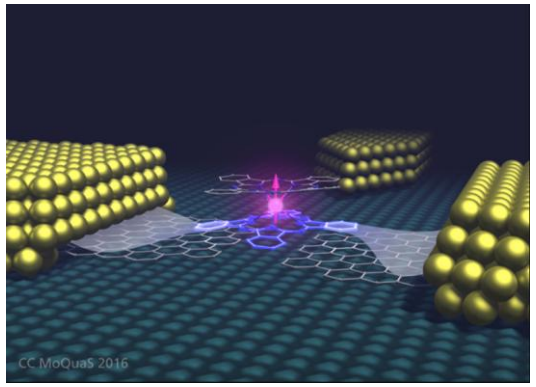
有机超导



柔性电子

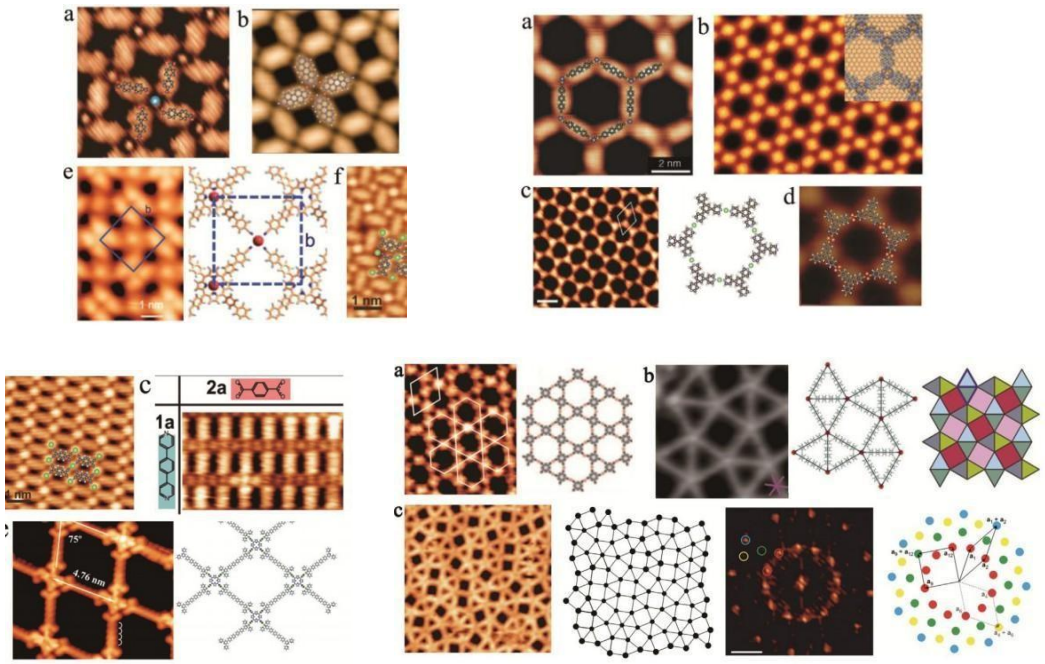
分子量子材料

分子自旋电子器件



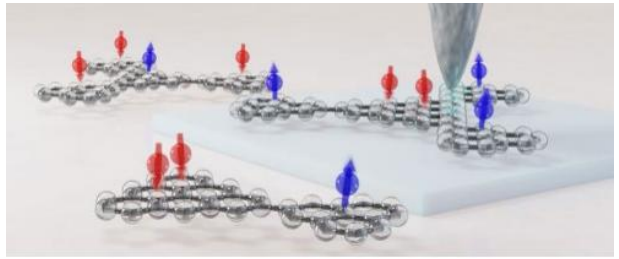
研究背景：低维分子量子材料

二维分子材料的结构



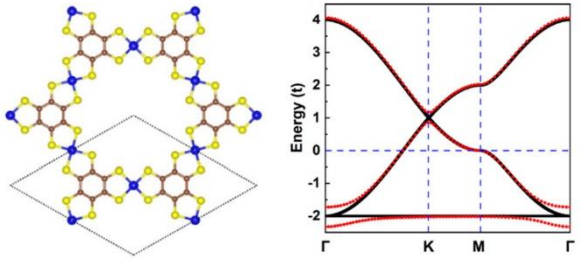
Progress in Surface Science **2016**, 91, 101

分子磁体



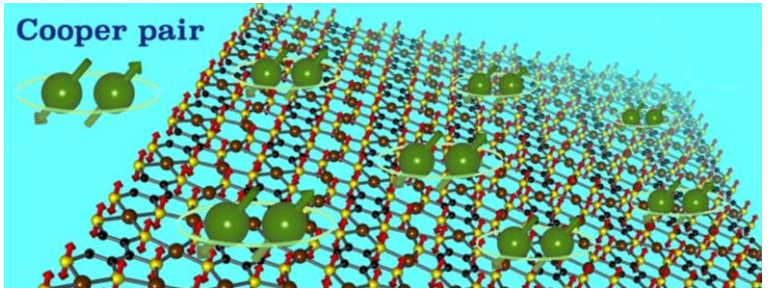
Nature **2021**, 598, 287

有机拓扑绝缘体



Acc. Chem. Res. **2021**, 54, 416

有机超导体



Nano. Lett. **2017**, 17, 6166

- 分子材料的结构多样性使其成为多种新奇物性的理想研究平台
- 分子材料的性质多样性使其为多种物性的实现和调控提供了平台

汇报提纲

一、二维共价/金属有机框架的拓扑催化

二、二维氢键有机框架中的嵌套反铁磁性

三、二维有机拓扑绝缘体的理性设计与调控

四、课题组简介

汇报提纲

一、二维共价/金属有机框架的拓扑催化

二、二维氢键有机框架中的嵌套反铁磁性

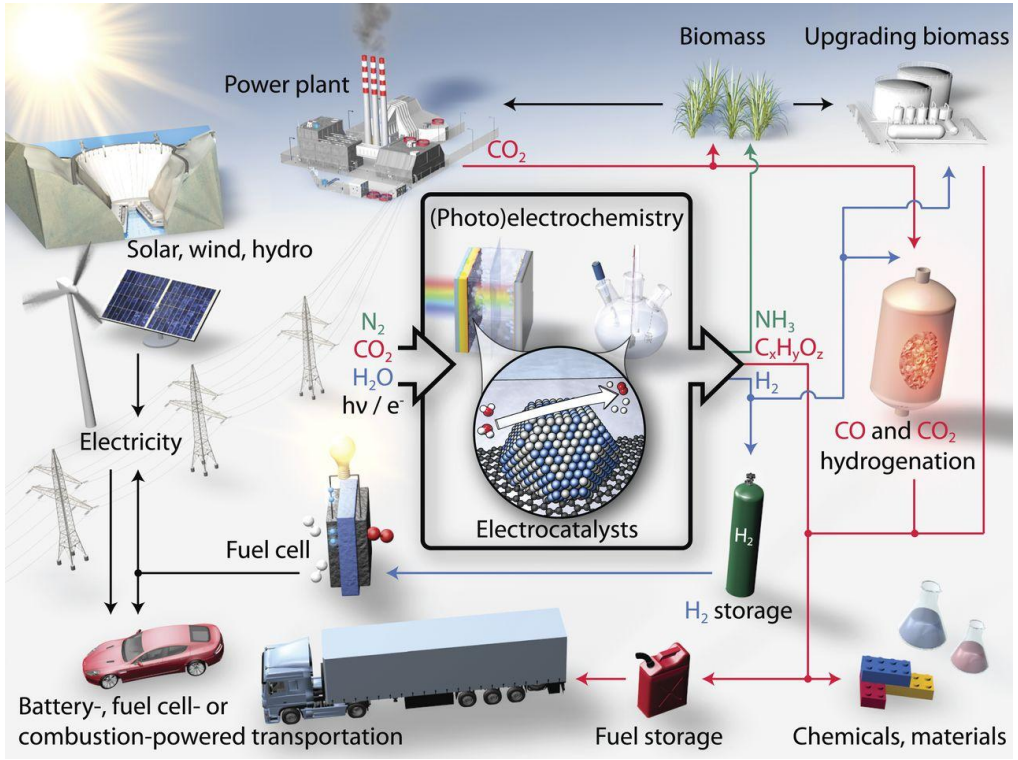
三、二维有机拓扑绝缘体的理性设计与调控

四、课题组简介

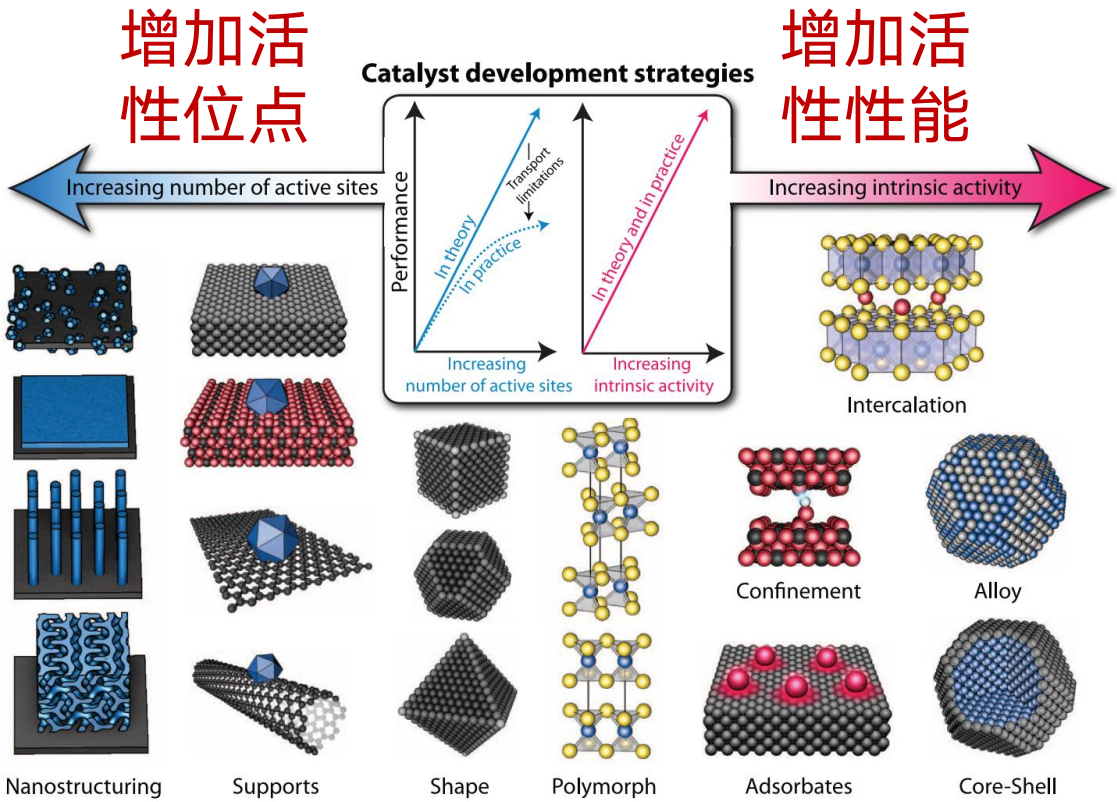
研究背景：光/电催化

催化的本质是有效调控物质转换过程的能量变化

光/电催化的重要性



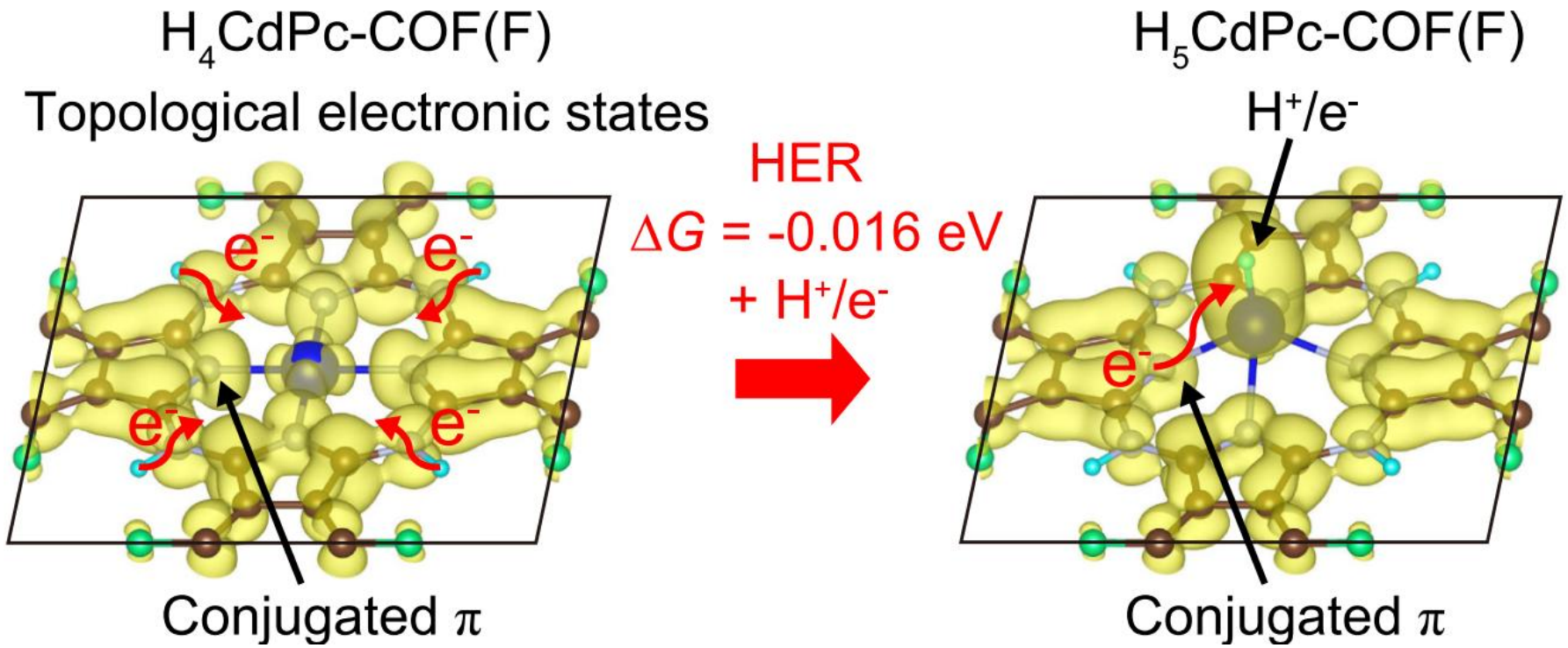
电催化剂发展策略



Science, **2017**, 355, eaad4998.

研究背景：有机（分子）材料催化

二维金属酞菁基共价-有机框架

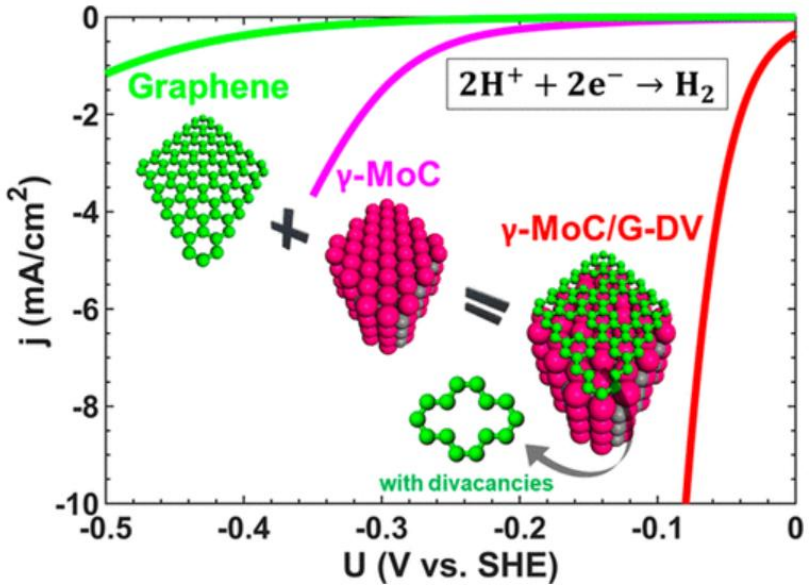


- **拓扑无能隙带对电化学析氢反应的促进作用。**

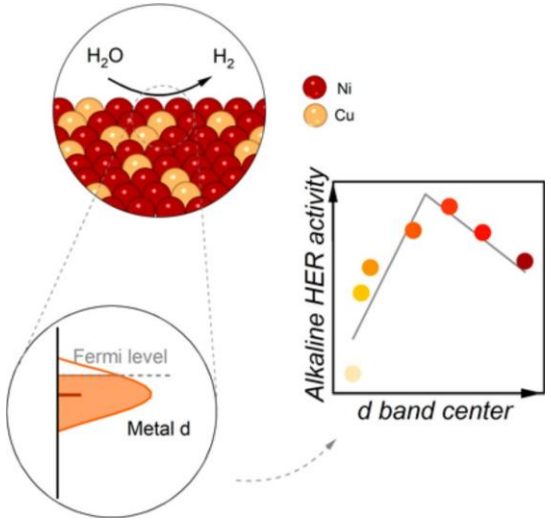
T. Zhang *et al.* *JACS* **2024**, 146, 15488

催化剂的效率描述符

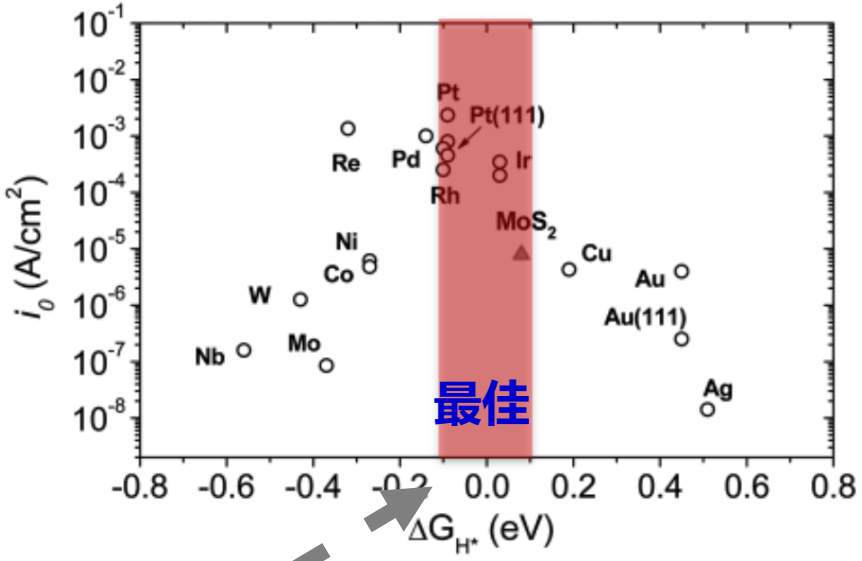
交换电流密度



*d*带中心



吉布斯自由能变化



- *d*带中心多用于描述过渡金属的催化效率。
- 最广泛应用的是吉布斯自由能变化，即不能太大，也不能太小，以便于第一步氢吸附和第二步氢脱附。

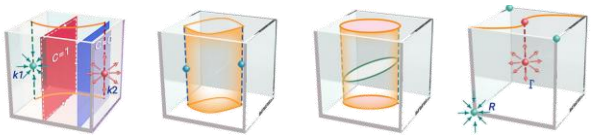
JPCL **2020**, 11, 7, 2759-2764 ; *JACS* **2020**, 142, 17, 7765–7775 ; *Science* **2007**, 317, 5834, 100-102

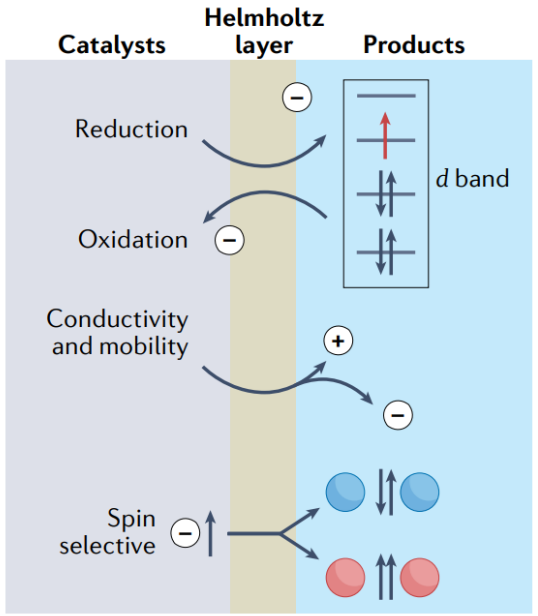
分子量子材料催化性能 I： 拓扑平带催化

关键科学问题： **分子拓扑量子材料的催化特性?**

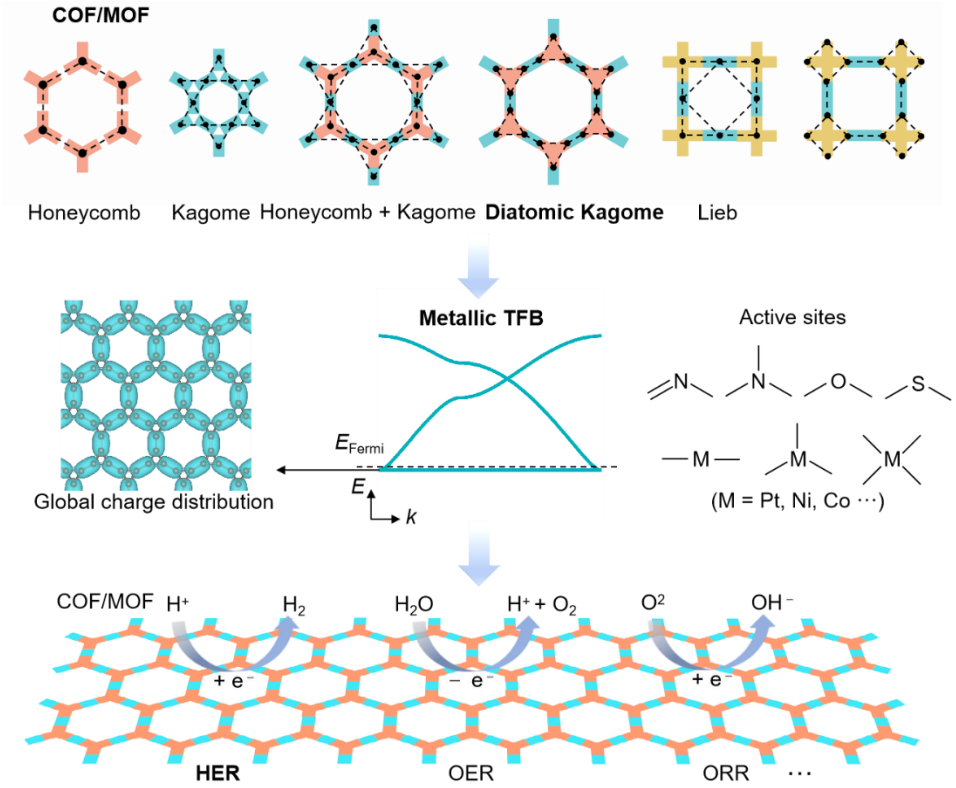
拓扑催化 → 拓扑平带催化

受拓扑保护的表面电子态与拓扑电子，可用以提升化学反应效率。





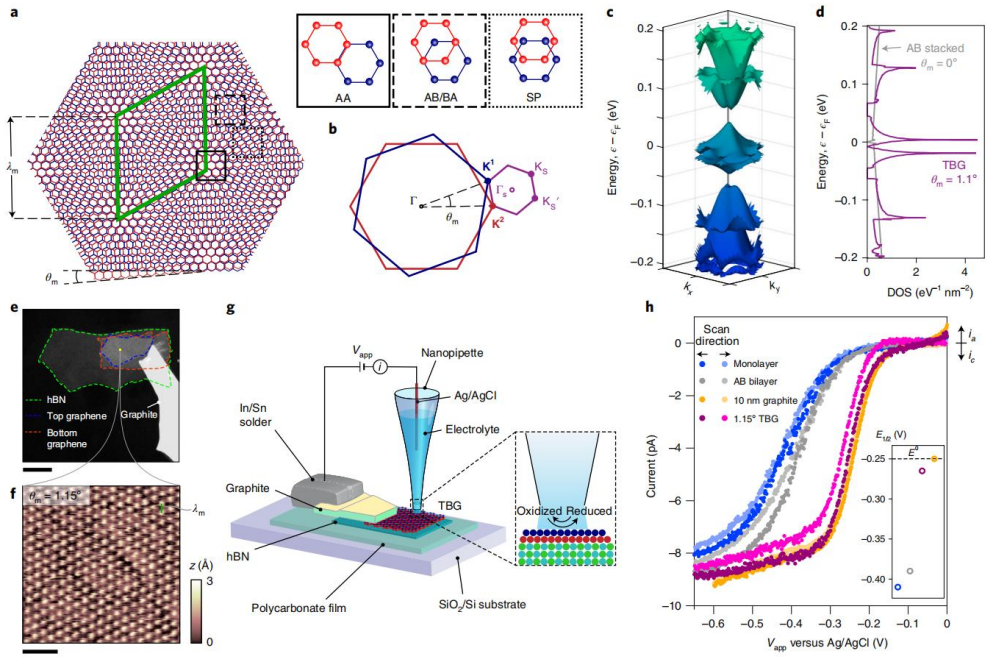
H. Luo *et al. Nat. Rev. Phys.* **2022**, 4, 611



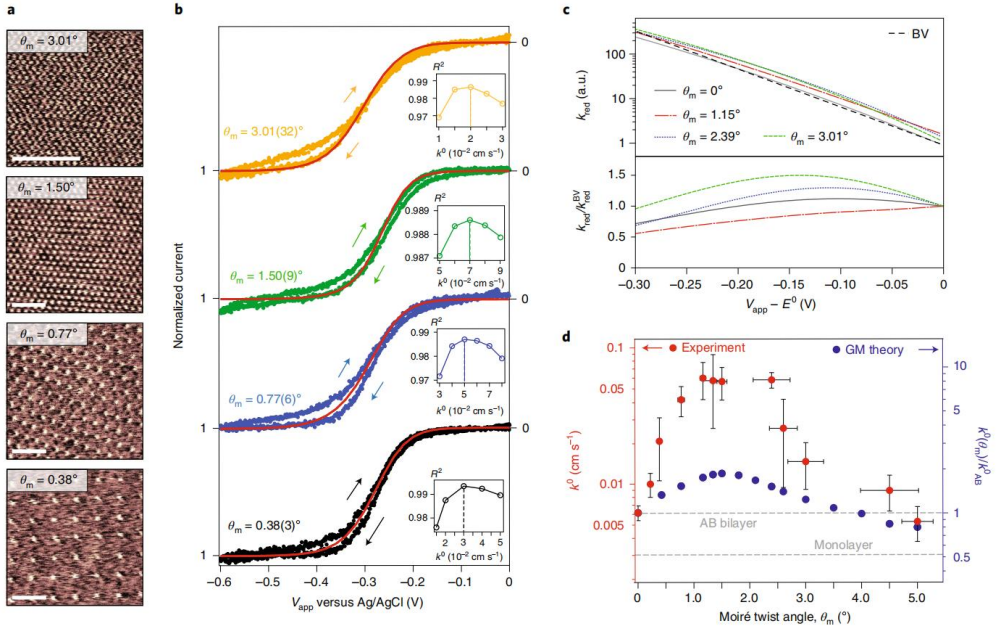
➢ **拓扑平带材料优势：高电导；高比表面积；高稳定性（体态）。**

平带增强电化学响应（魔角石墨烯）

转角石墨烯超晶格及其电化学响应



转角依赖的电子转移速率



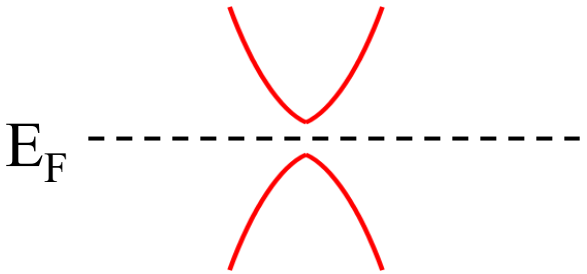
➢ 通过精确控制层间转角，实现利用平带调整电荷转移反应速率。

Y. Yu *et al. Nature Chem.* **2022**, 14, 267 (D. Kwabena Bediako group)

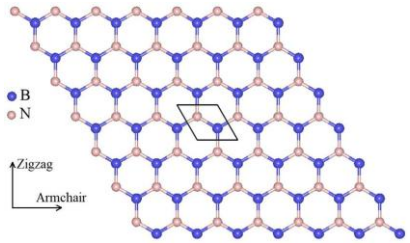
拓扑平带

拓扑平带体系是一种强相互作用的量子系统，其平带起源于晶格中近邻格点间电子跃迁波函数的相位相消，并且受镜面对称性的保护。

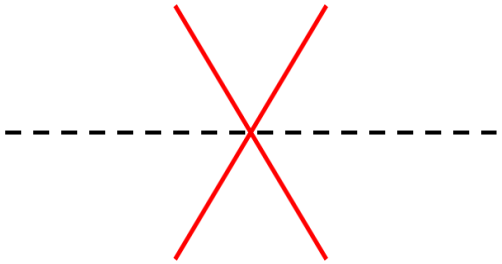
半导体能带



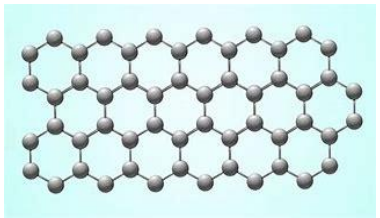
h-BN



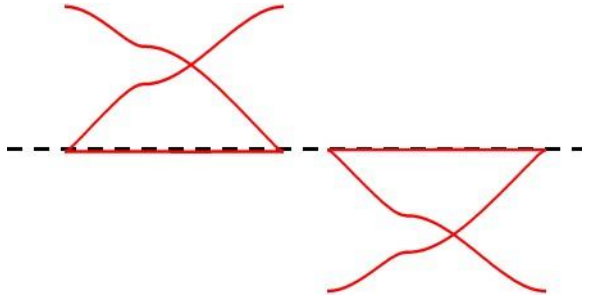
狄拉克能带



graphene



拓扑平带 **TFB@CNP**



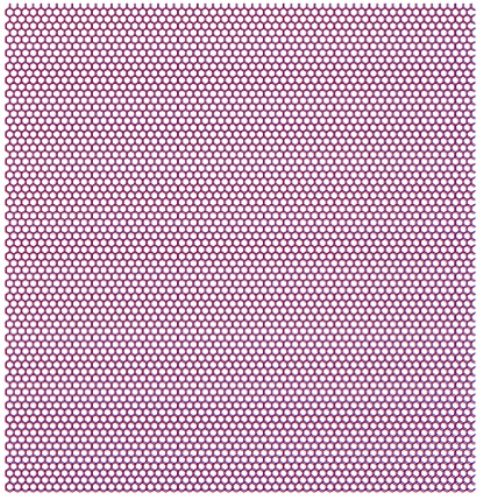
2D materials

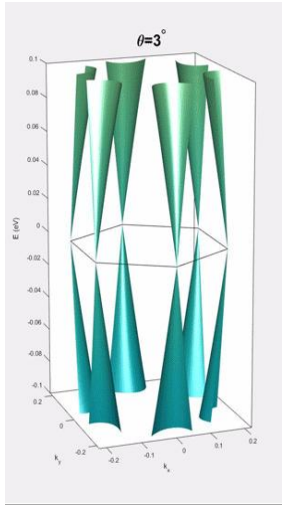
- **与局域原子轨道的传统平庸能带不同，拓扑平带中电子动能受到抑制，电子 - 电子间库仑相互作用占主导，可能存在强关联效应。**

拓扑平带的实现

拓扑平带可分为两类：超胞平带 （super-cell FB）与单胞平带（unit-cell FB）

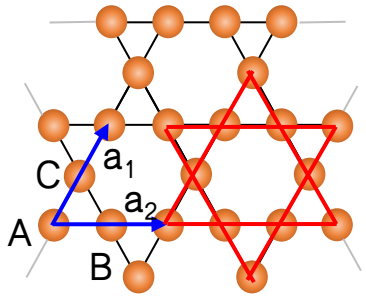
魔角石墨烯

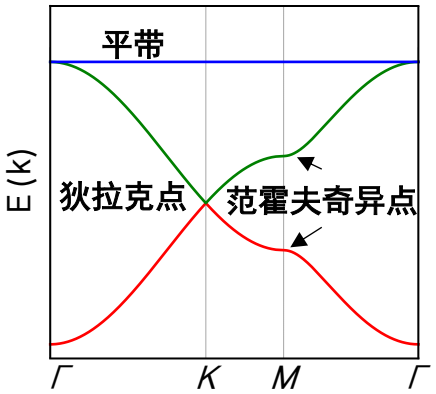




Nature **556**, 80 (2018)

笼目晶格材料

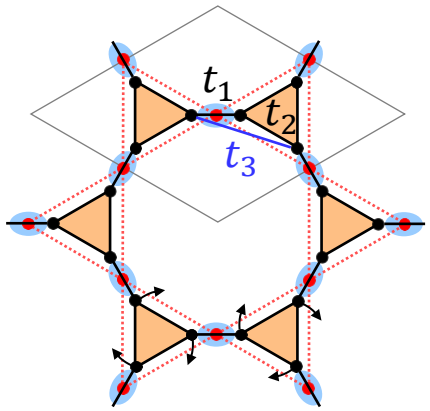




- **超胞平带以现有的拓扑材料为基础构建，可以看作是平的狄拉克带，由于平带位于电荷中性点，在实验上更容易调控。**
- **而单胞平带来自于晶格中近邻格点间电子跃迁波函数的相位相消，材料更多样，且较小的原胞也便于理论和实验研究。**

利用双笼目晶格构建拓扑平带（单胞平带）

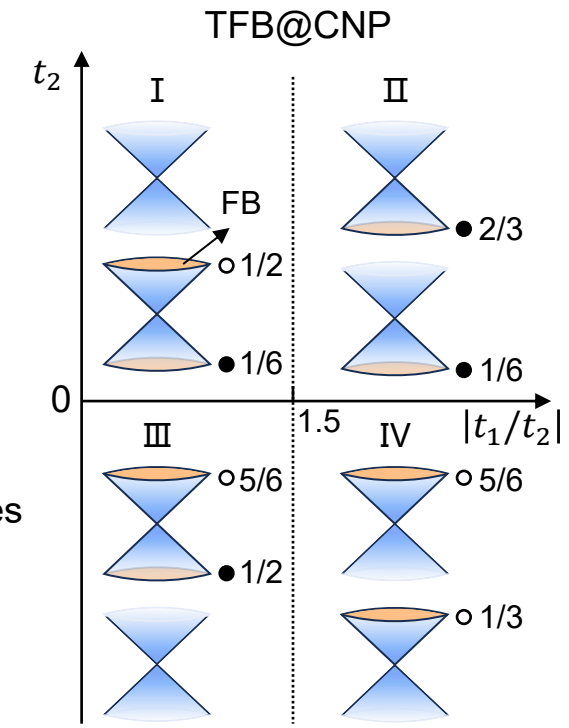
位于电荷中性点的拓扑平带(TFB@CNP)模型

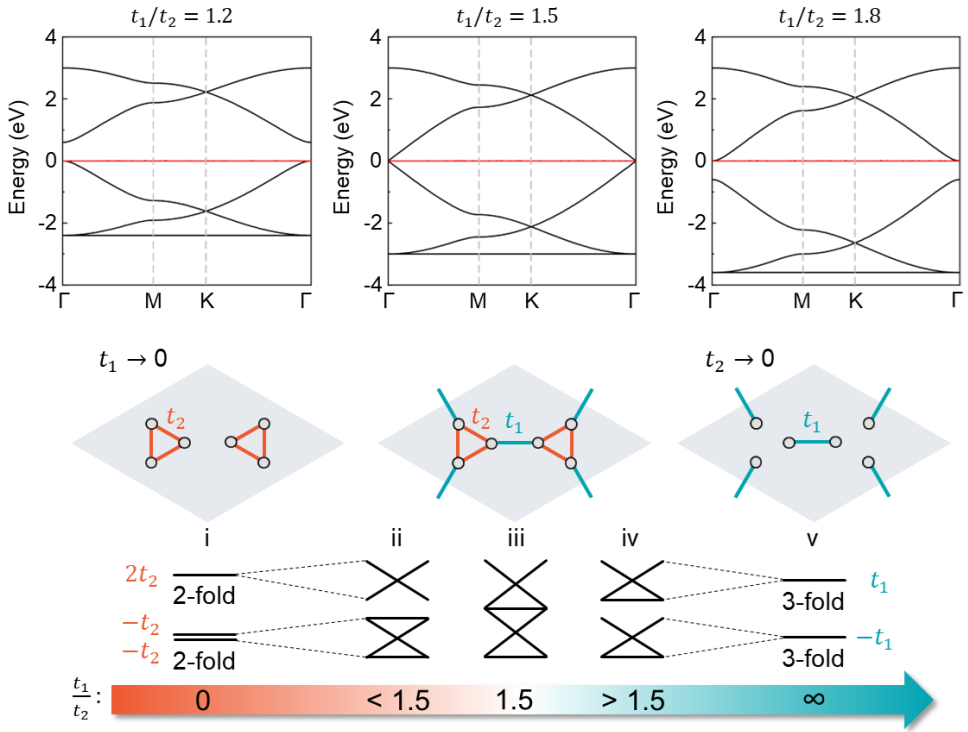


C_3 base with lattice sites

Tunable linkage

Effective hopping



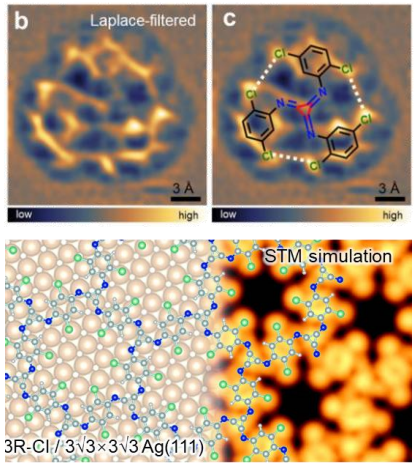


$$H = t_1 \sum_{\langle i,j \rangle} c_i^\dagger c_j + t_2 \sum_{\langle\langle i,j \rangle\rangle} c_i^\dagger c_j + \varepsilon \sum_i c_i^\dagger c_i$$

➢ 通过调节跃迁强度（t_1/t_2）可实现TFB@CNP与普通半导体的转变。

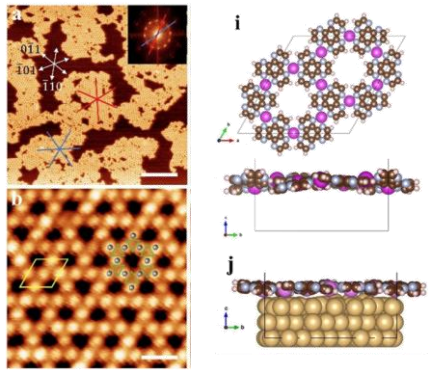
材料设计与物性计算

氮杂三轴烯



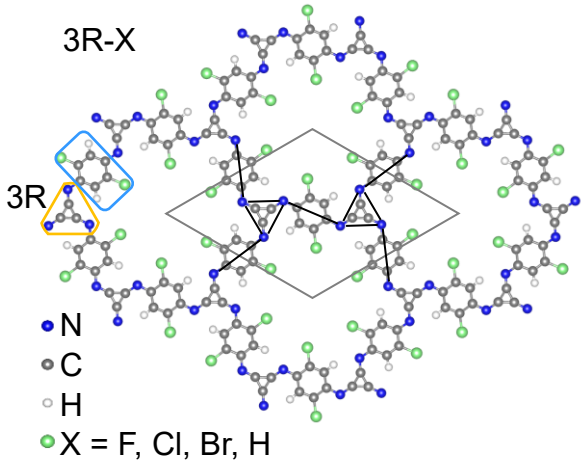
Angew. Chem. Int. Ed. **2022**, e202117714

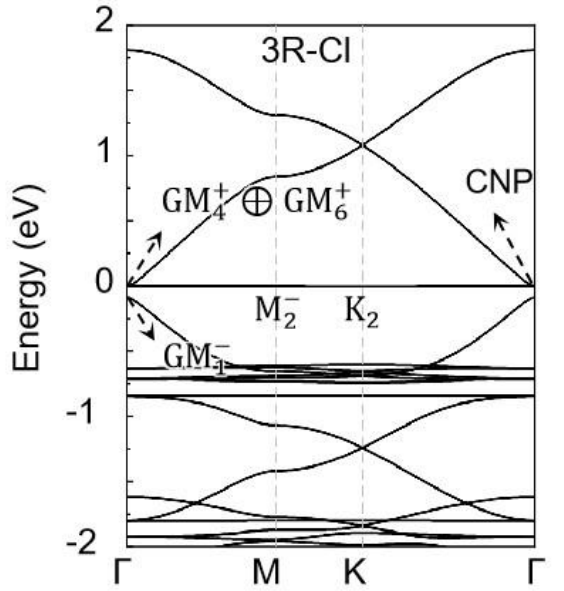
$M_3(HAT)_2$

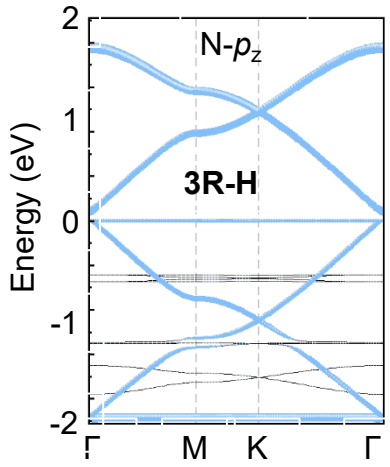


Angew. Chem. Int. Ed. **2022**, 61 e202204528

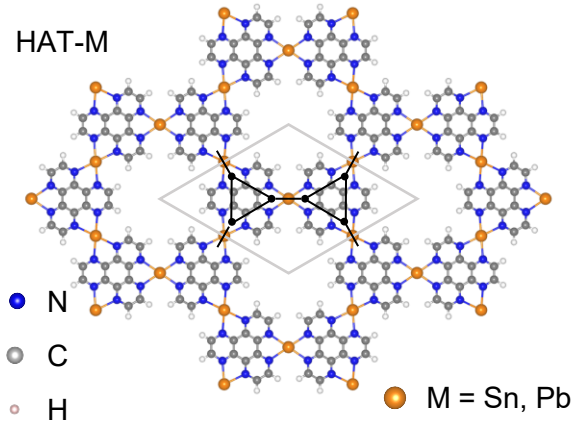
COFs with

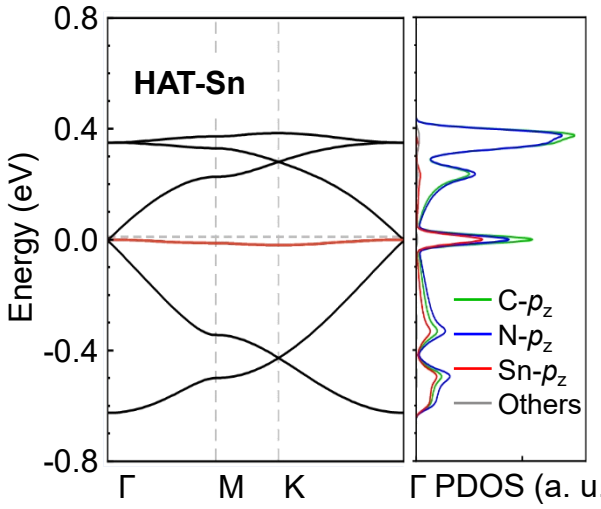


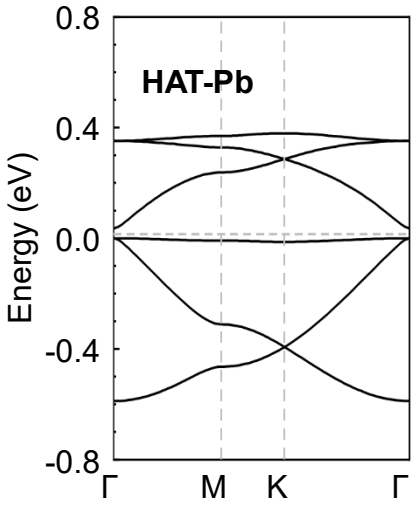




MOFs with



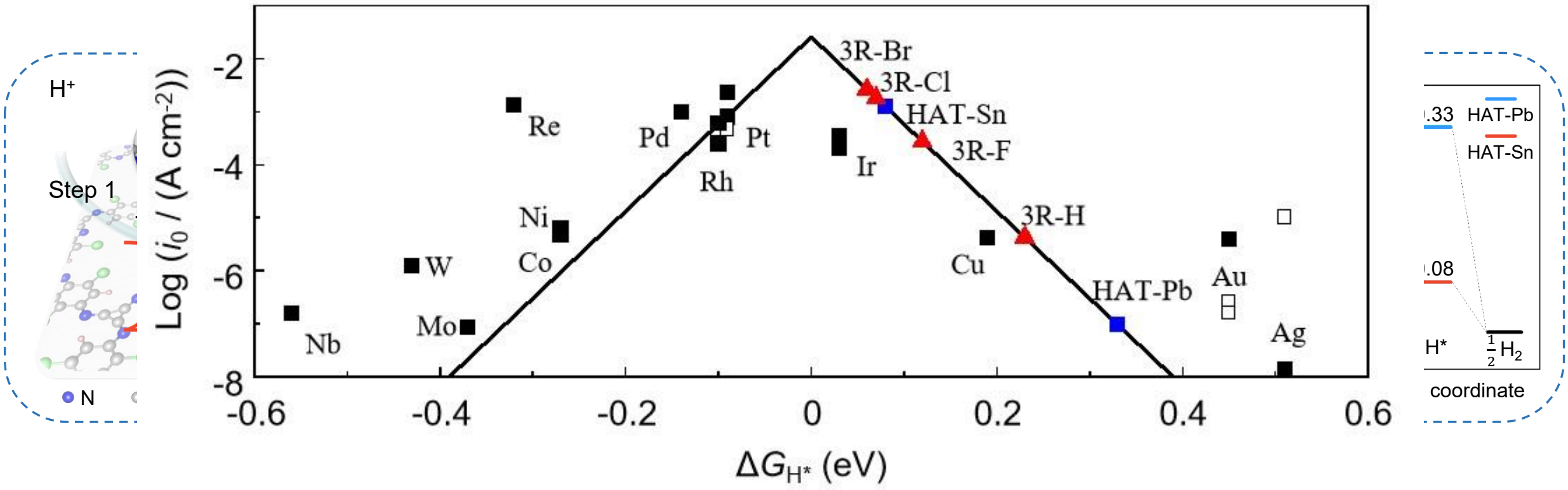




➢ **设计了两类TFB@CNP分子量子材料，实现了平带拓扑平庸/非平庸的调控。**

催化性能研究

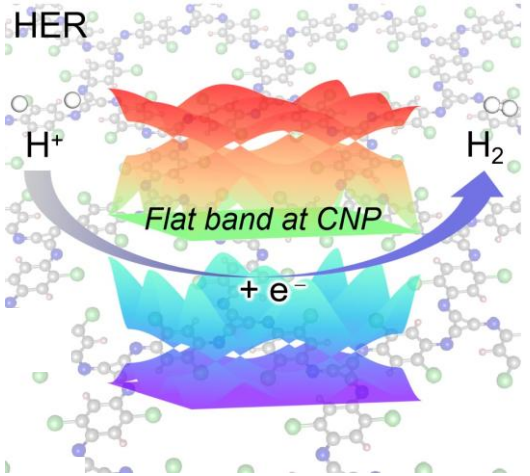
- 发现TFB@CNP对电催化析氢反应(HER)具有增强效应。
- 对比平庸/非平庸平带材料的催化性能，揭示拓扑平带催化机理。



Song, **Zhang*** *et al. Phys. Rev. B* **2025**, 112, 155105

小结

- **提出了拓扑平带催化的策略，预言了两类分子拓扑平带材料，理论计算证实拓扑平带对催化性能的增强作用。** (*Phys. Rev. B* **2025**, 112, 155105)



汇报提纲

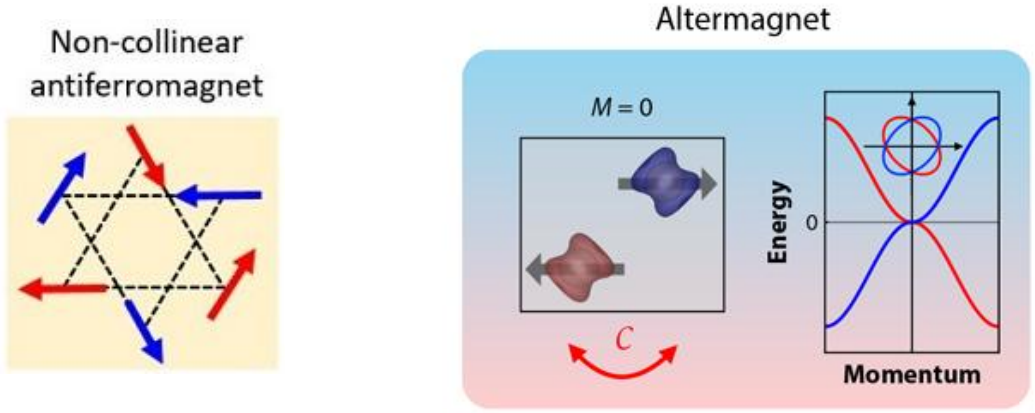
一、二维共价/金属有机框架的拓扑催化

二、二维氢键有机框架中的嵌套反铁磁性

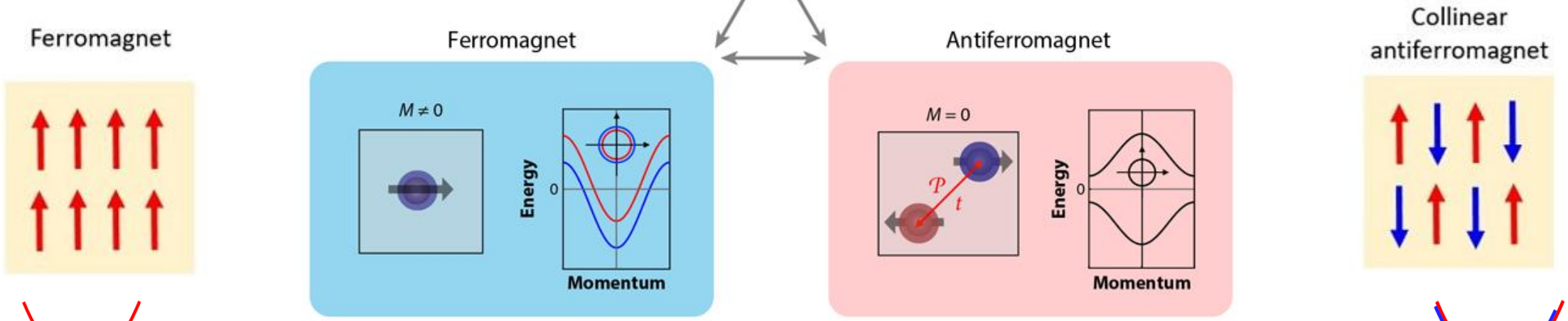
三、二维有机拓扑绝缘体的理性设计与调控

四、课题组简介

非常规反铁磁的概念



- 非常规反铁磁：磁矩$M = 0$，在没有自旋轨道耦合的情况下也能表现出由长程磁序引起的新型自旋劈裂现象



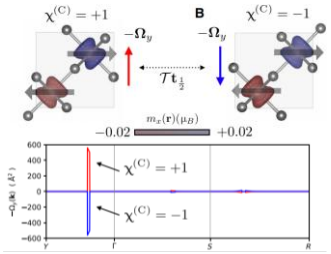
- 铁磁：磁矩$M \neq 0$，单一自旋晶格，允许自旋劈裂

- 常规反铁磁：磁矩$M = 0$，相反自旋子晶格由中心反演或平移操作连接，导致自旋简并

I. Mazin, *Physics* **2024,** 17, 4

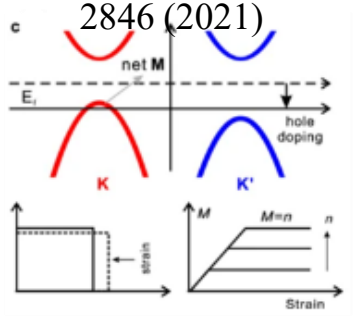
非常规磁性的重要进展

Sci. Adv. **6**, eaaz8809 (2020)



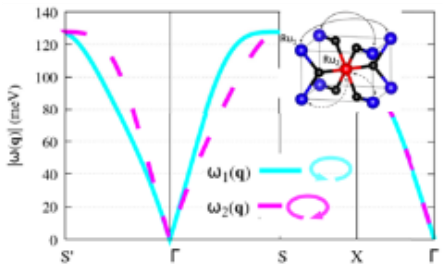
交变反铁磁
自发霍尔效应

Nat. Commun. **12**, 2846 (2021)



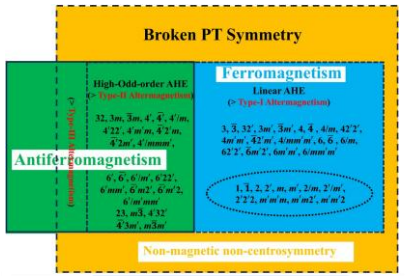
巨压电效应
非共线自旋流

Phys. Rev. Lett. **131**, 256703 (2023)



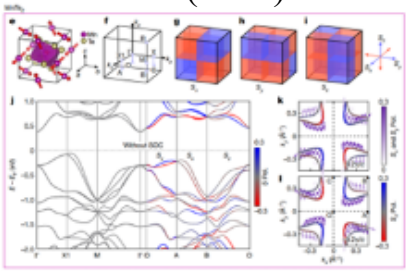
手性磁子

npj Quantum Mater. **9**, 13 (2024)



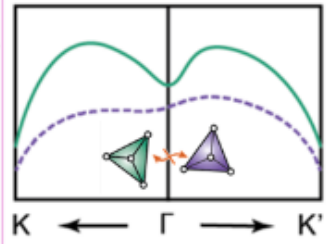
非共线交变磁性
分类

Nature **626**, 523-528 (2024)



非共面自旋
劈裂的观测

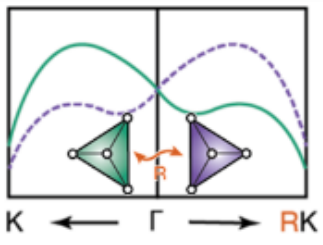
Phys. Rev. Lett. **133**, 216701 (2024)



非交变
Γ劈裂反铁磁

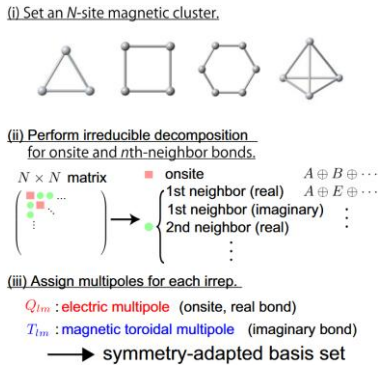
2019 2020 2021 2022 2023 2024 2025 202X?

交变反铁磁
自旋劈裂



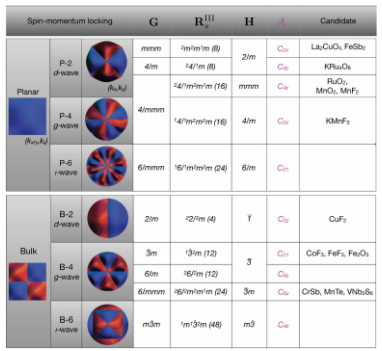
J. Phys. Soc. Jpn. **88**, 123702 (2019)

无SOC自旋劈裂
理论设计规则



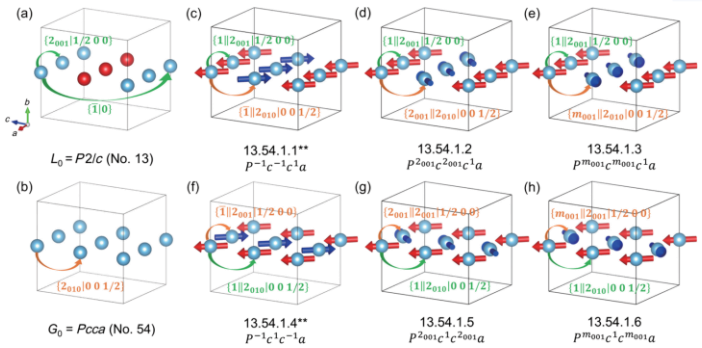
Phys. Rev. B **101**, 220403 (2020)

自旋群对称性
分类



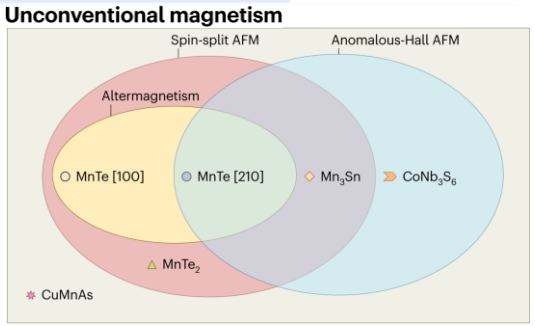
Phys. Rev. X **12**, 031042, (2022)

自旋群的枚举



Phys. Rev. X **14**, 031037, (2024)
Phys. Rev. X **14**, 031038, (2024)
Phys. Rev. X **14**, 031039, (2024)

自旋劈裂反铁磁体和
反常霍尔反铁磁体分类

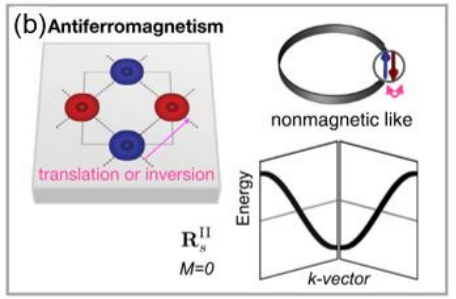


Nat. Phys. **21**, 329–331 (2025)

非常规反铁磁的优势

➢ 常规反铁磁性缺点

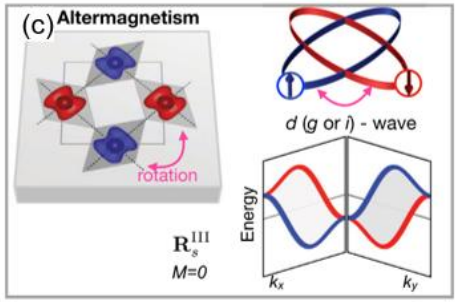
- 难以调控：净磁矩为零，难以用磁场或自旋力矩等去翻转磁矩
- 难以探测：没有自旋劈裂等铁磁性质



➢ 非常规反铁磁优点

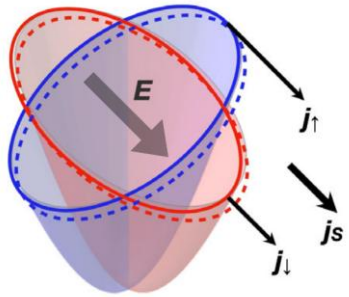
非常规磁性：净磁矩为零，同时具有自旋劈裂等铁磁性质，容易探测

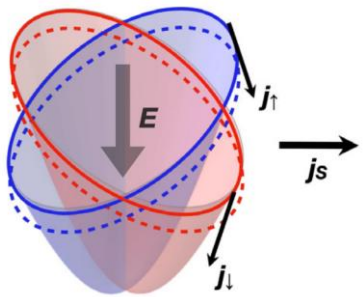
举例：交错磁性的自旋劈裂可产生自旋流和巨磁阻效应等

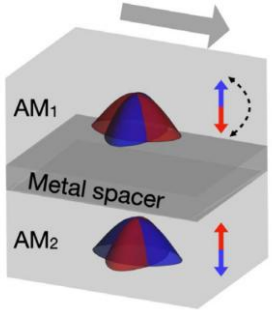


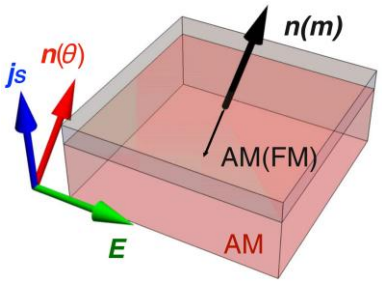
➢ 交错磁性的应用

- 纵向自旋流
- 横向自旋流
- 巨磁阻效应
- 自旋劈裂力矩





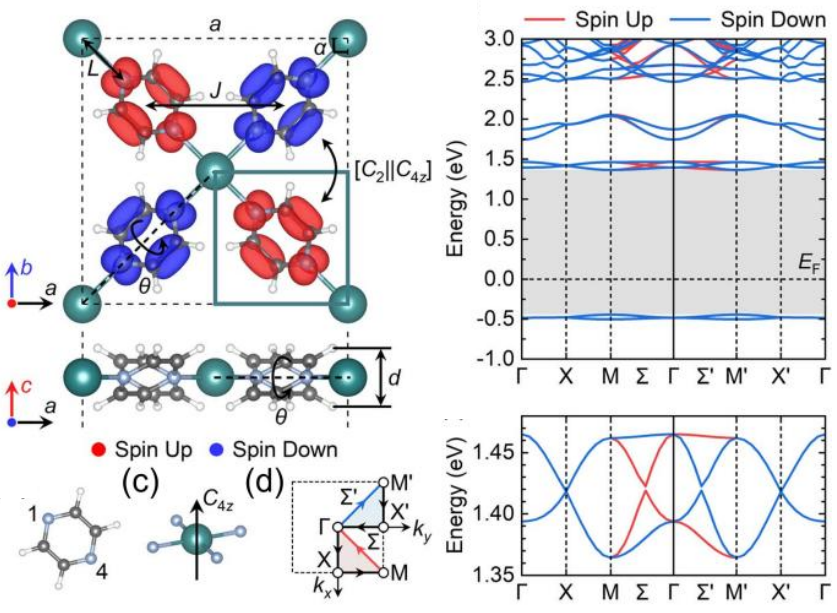




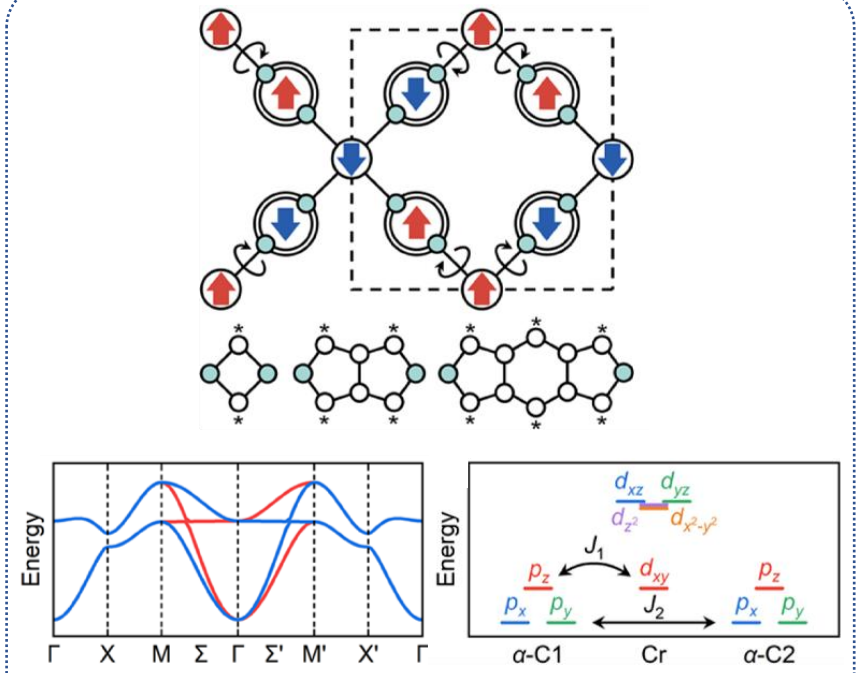
Phys. Rev. X **2022**, 12, 040501

有机交错磁性材料

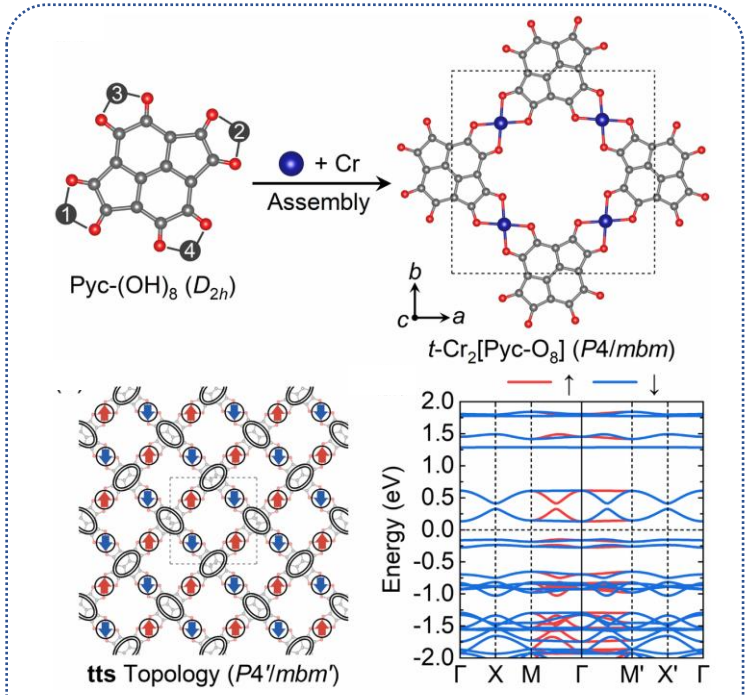
理论预言的二维有机交错磁性材料



Chemical Science **2024**, 5, 13853-13863



JACS Au **2025**, 5, 381-387

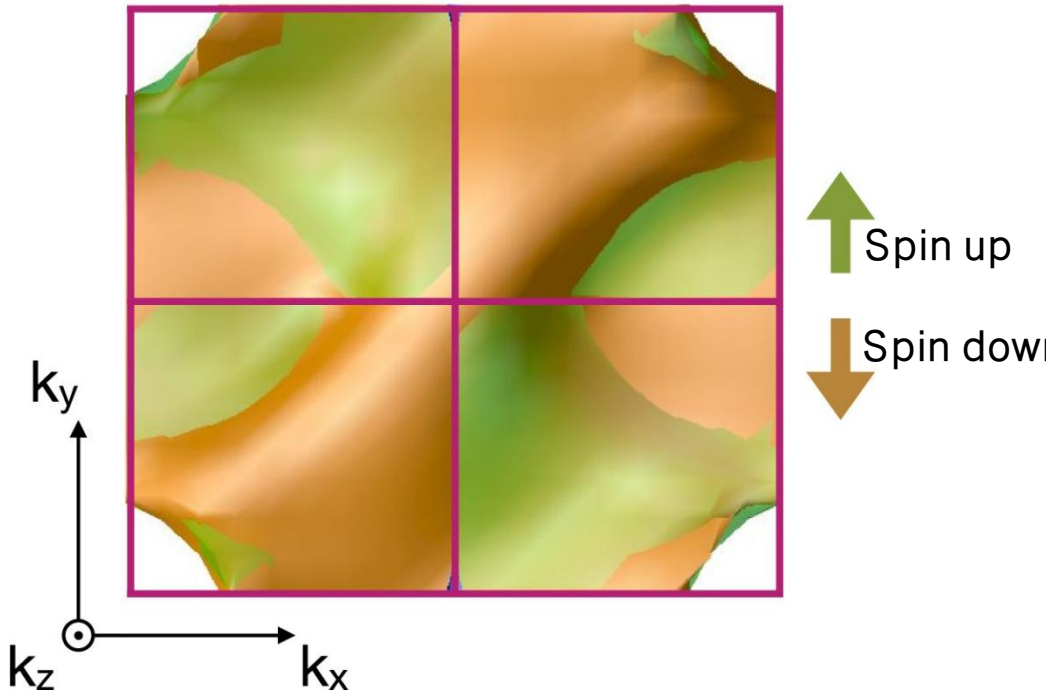


Phys. , Rev. Lett. **2025**, 135, 036701

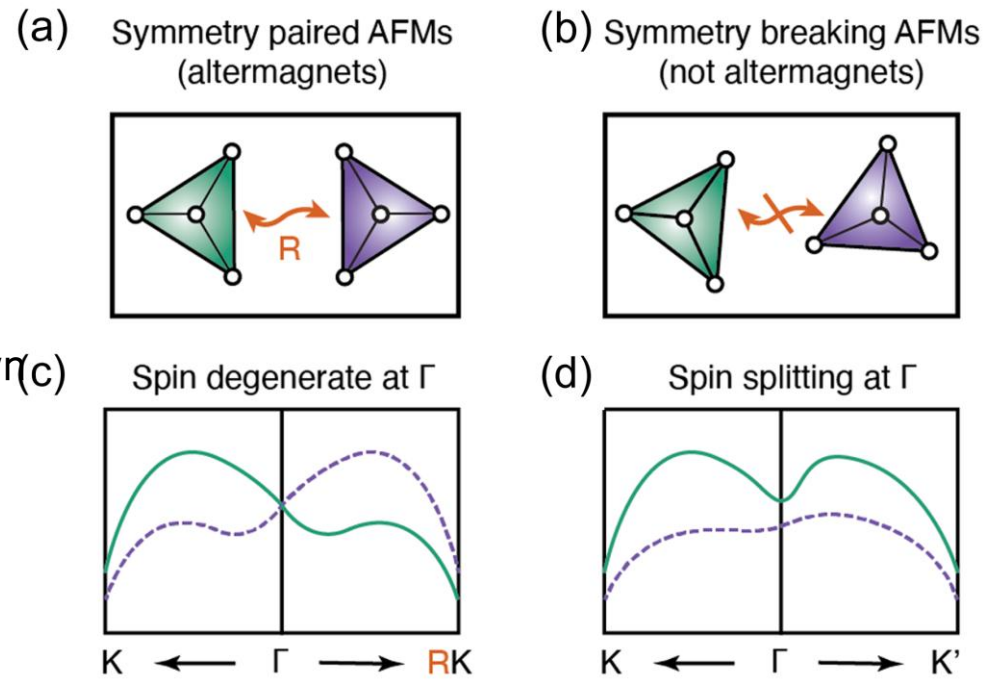
- 有机材料由于其更丰富的对称性设计空间，成为了潜在的交错磁性材料宝库。

交错磁性的特征与局限

交错磁性$FeSb_2$费米面示意



Proc. Natl. Acad. Sci. **2021**, 118, 2108924118



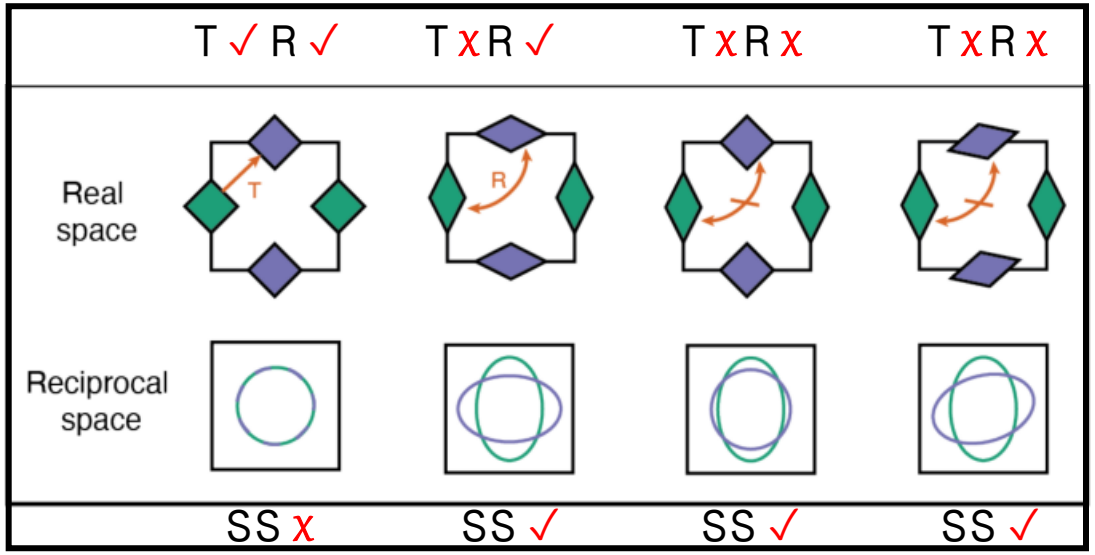
Phys. Rev. Lett. **2024**, 133, 216701

- 由于旋转对称性，交错磁性体系中等能面上不同自旋极化同时存在且交替排列，难以产生单个自旋方向的自旋流。
- 若在此基础上打破旋转对称性，则可使能带进一步劈裂，有望解决这一问题。

Γ-自旋劈裂反铁磁

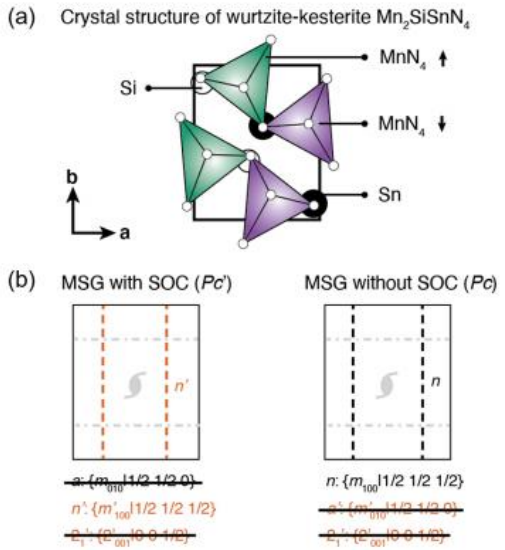
Γ-自旋劈裂反铁磁示意

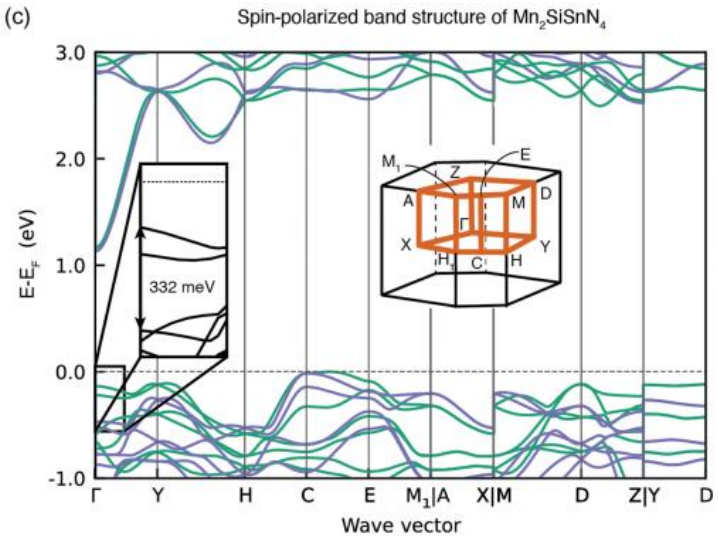
传统反铁磁 交错反铁磁　　Γ-自旋劈裂反铁磁



T：平移　R：旋转　SS：Spin Splitting（自旋劈裂）

Mn_2SiSnN_4：II 类 Γ-自旋劈裂反铁磁



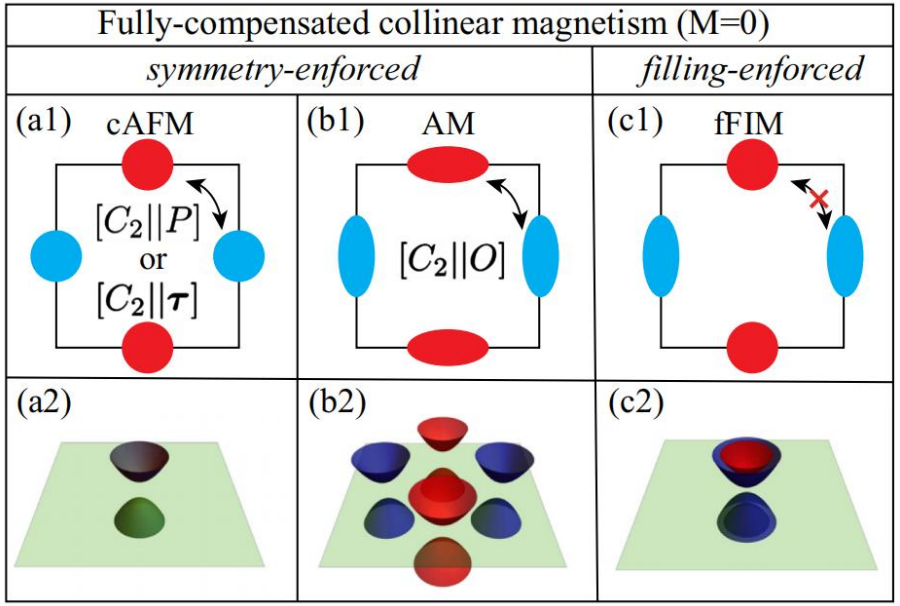


- Γ-自旋劈裂反铁磁（或称完全补偿亚铁磁）中子晶格间**对称性被完全打破**，实现完全自旋劈裂。
- I 类 Γ-自旋劈裂反铁磁，**两套子晶格完全不等价**，不能通过任何对称性操作互相变换。
- II 类 Γ-自旋劈裂反铁磁，**两套子晶格需要多次变换操作才能互相转换**，对称性低。
- 无机材料体系中，理论预言材料通过对母体材料进行特定元素替换等方法得到，实验实现相对困难。

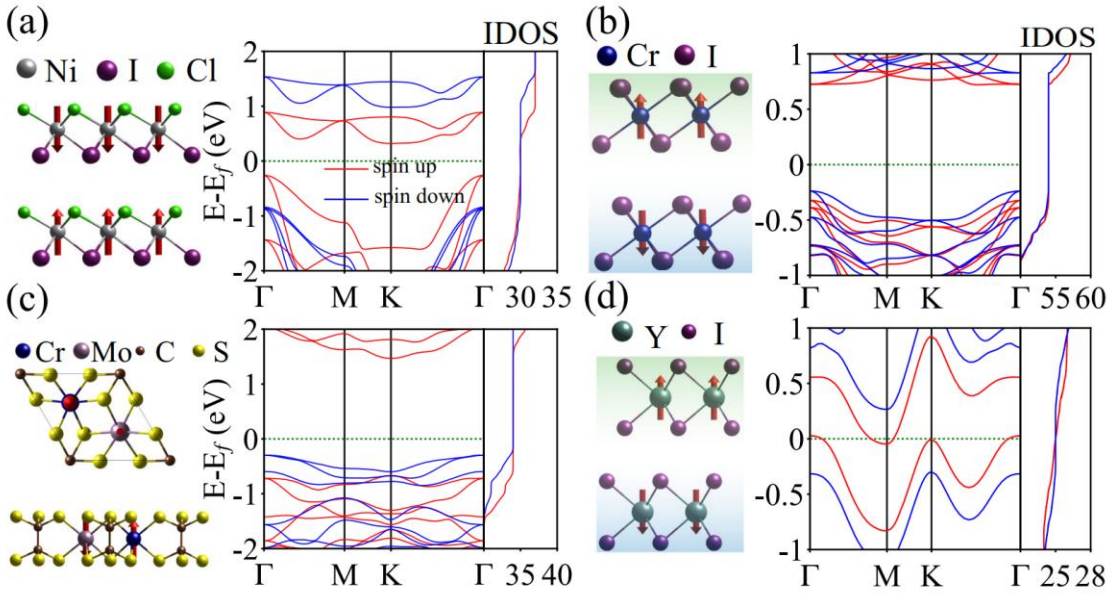
Phys. Rev. Lett. **2024**, 133, 216701

完全补偿亚铁磁

概念和原理



实现方案和材料

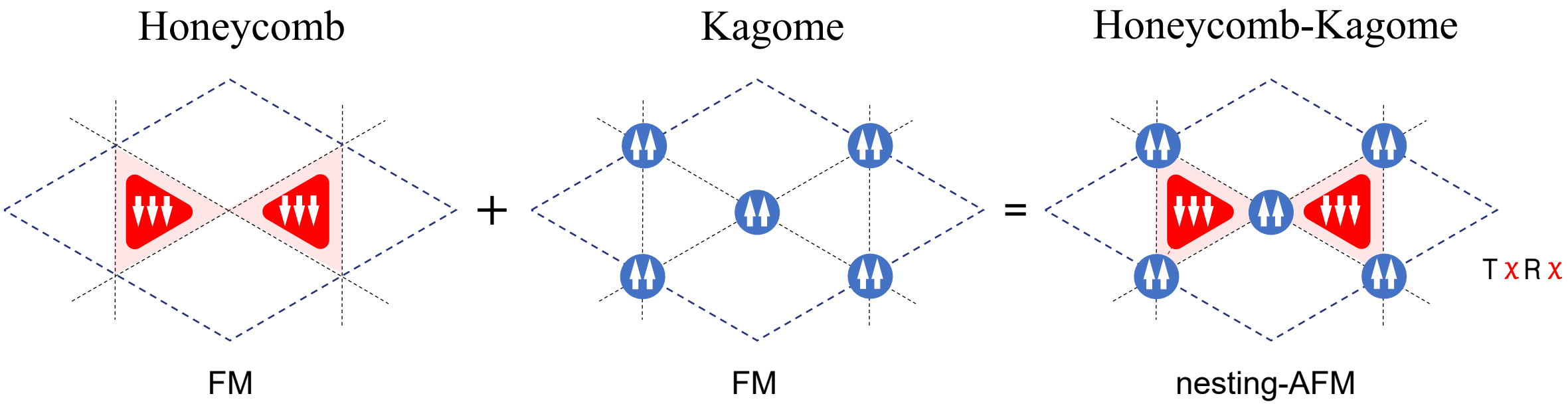


- 实现方案：双层异质结构；偏置势场；元素替换；外加电场。
- 具备铁磁材料相似的特性。
- 半金属完全补偿亚铁磁可以产生完全自旋极化电流。

Phys. Rev. Lett. **2025**, 134, 116703

嵌套反铁磁：I类Γ-自旋劈裂反铁磁的实现

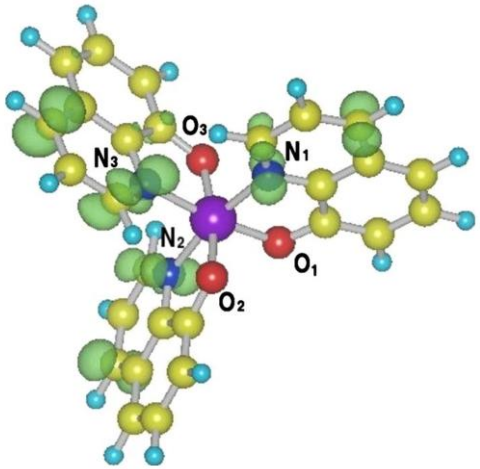
关键科学问题： **分子材料中实现完全补偿亚铁磁**

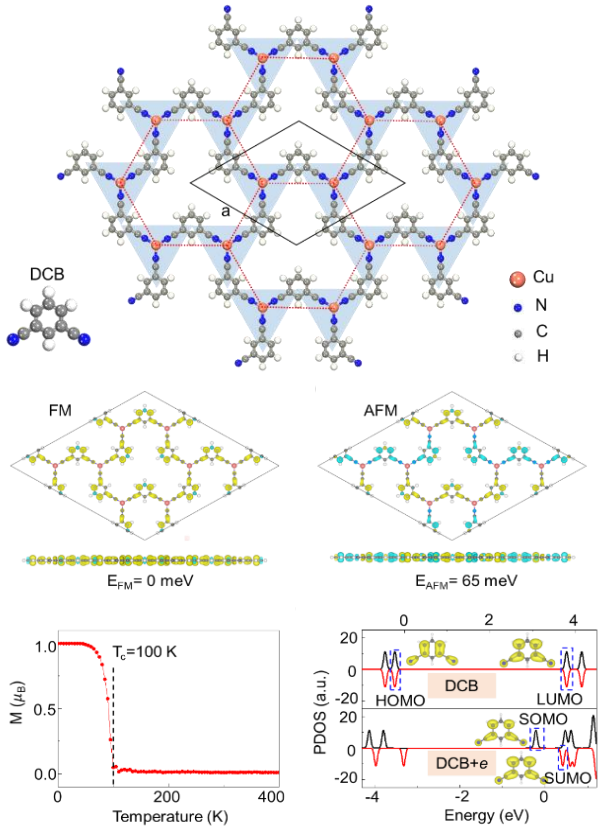


- 理想情况下，若体系中两套自旋极化晶格具有完全不同的构型，则可在单层材料中实现本征的I类Γ-自旋劈裂反铁磁而无需掺杂调控。
- 由于此类磁构型由两套不等价子晶格嵌套而成（如图所示Honeycomb和Kagome嵌套），故称嵌套反铁磁(Nesting-AFM)。
- 有机分子由于其多样化的构型和相比无机材料额外的对称性维度，有望实现嵌套反铁磁。

电荷转移诱导自旋极化

金属-分子间局域电荷转移诱导自旋极化

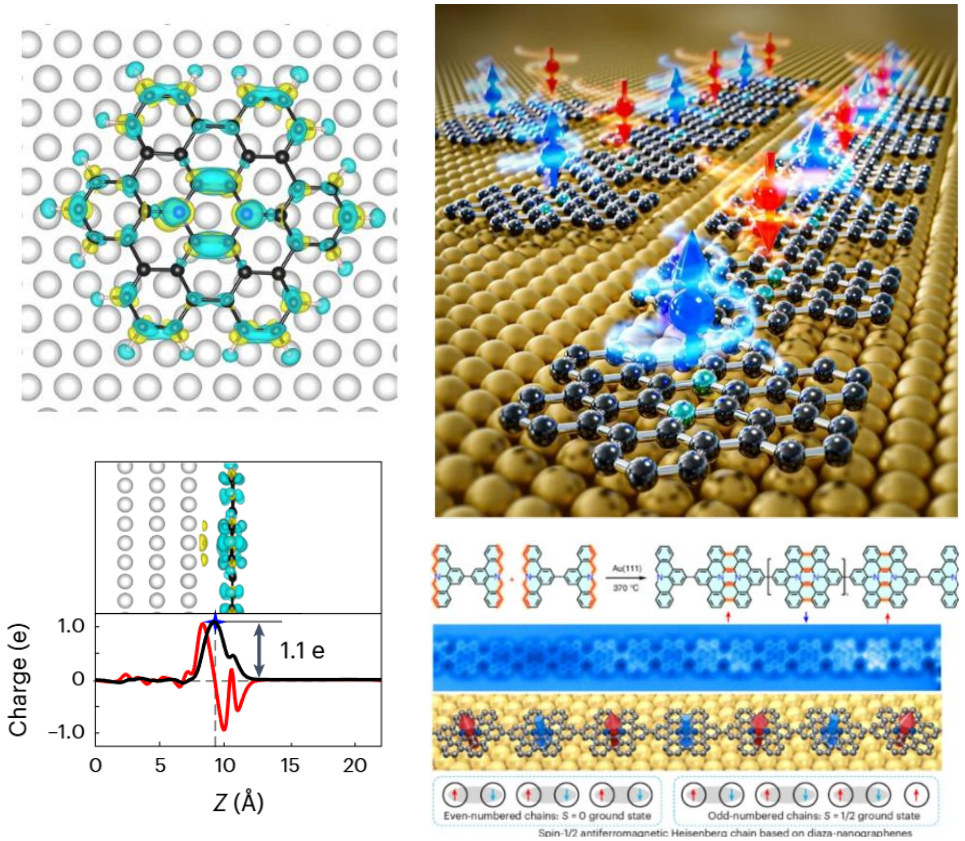




Phys. Rev. B **2010**, 82, 060413R

Nano Res. **2020**, 13, 1571

衬底-分子间电荷转移诱导自旋极化



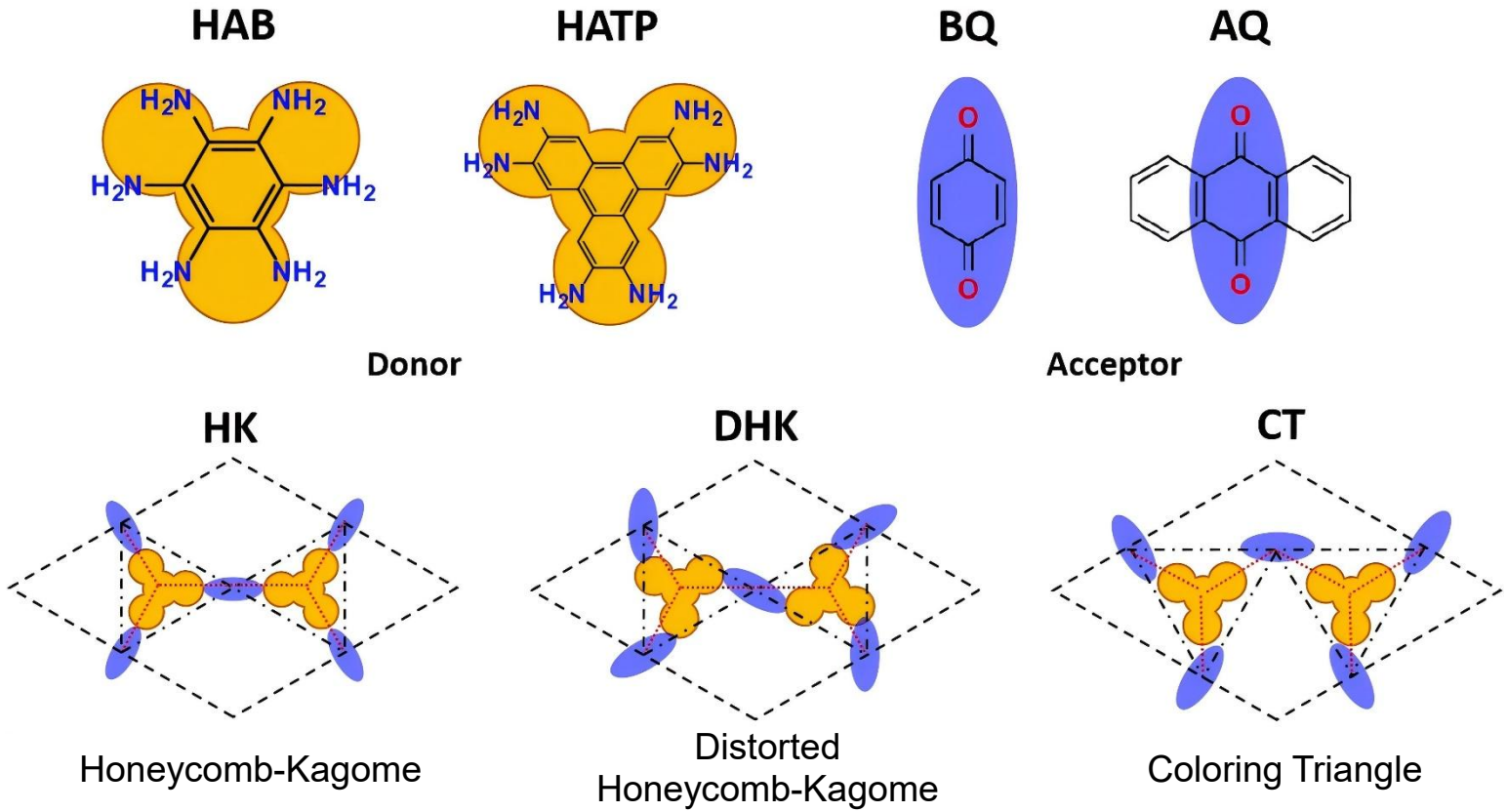
Nature Synthesis **2025**, 4, 684–693

Sci. Adv. **2025**, 11, eads1641

- 通过电荷转移诱导分子自旋极化，从而在有机材料中实现宏观磁性。

电荷转移诱导自旋极化

Honeycomb-Kagome及其变体晶格具有两套不等价子晶格，利于实现嵌套反铁磁



- 氢键有机网络（HOF）具有相对弱的分子间相互作用，利于两套子晶格保留其独立特性。
- 选择具有C_3对称性的氨基分子作为供体，具有C_2对称性的酮基分子作为受体构建氢键网络,供体占据Honeycomb格点，受体占据Kagome格点。

热力学稳定的嵌套氢键网格汇总

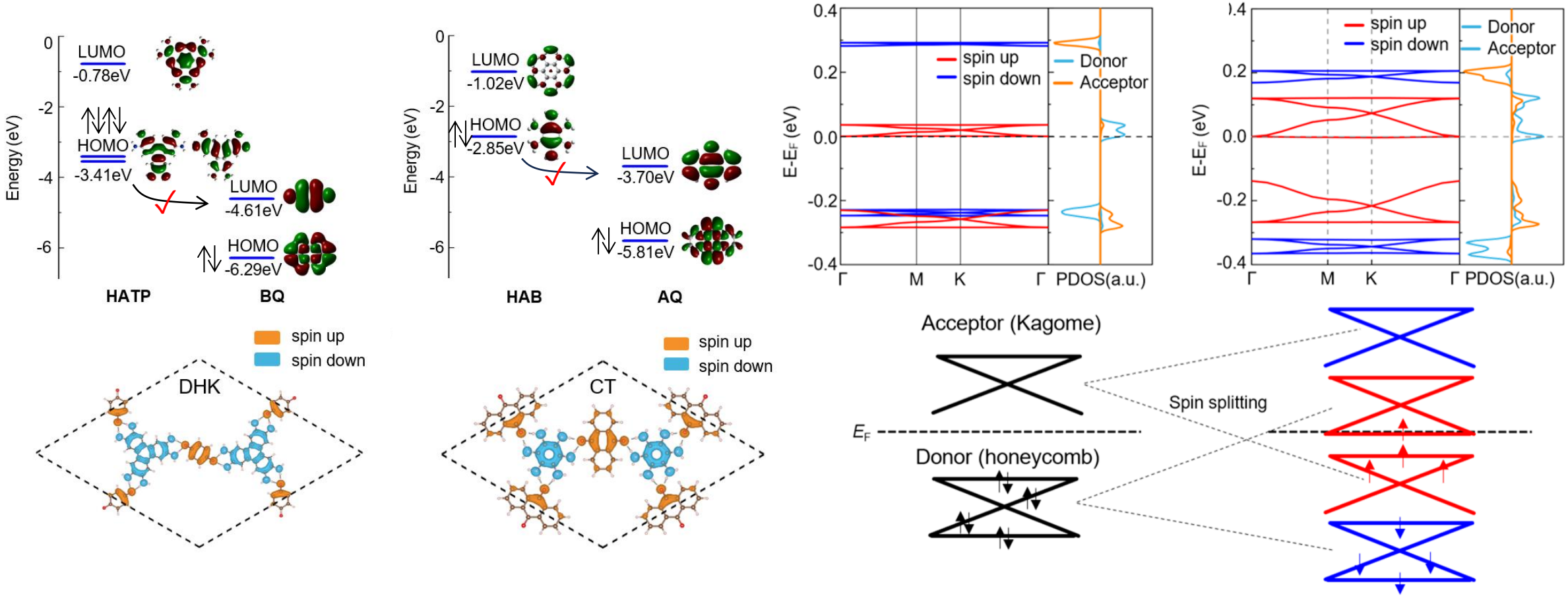
基于上述晶格结构与分子，构建共计12种HOF结构

	a_{lat} (Å)	Point group	Magnetism	E_{bond}/(kcal/mol)
HAB-BQ$^{(HK)}$	24.04	D_{6h}	FiM	-5.35
HATP-BQ$^{(HK)}$	33.52	D_{6h}	nesting-AFM	-7.91
HAB-BQ$^{(DHK)}$	24.22	C_{6h}	FM	-9.77
HATP-BQ$^{(DHK)}$	32.65	C_{6h}	nesting-AFM	-7.67
HAB-BQ$^{(CT)}$	20.97	D_{3h}	nesting-AFM	-9.07
HAB-AQ$^{(CT)}$	24.66	D_{3h}	nesting-AFM	-4.65
HATP-BQ$^{(CT)}$	29.57	D_{3h}	nesting-AFM	-8.37

- 七种氢键网格表现出热力学稳定性，且其中五种具有嵌套反铁磁基态。

代表性嵌套反铁磁氢键网格

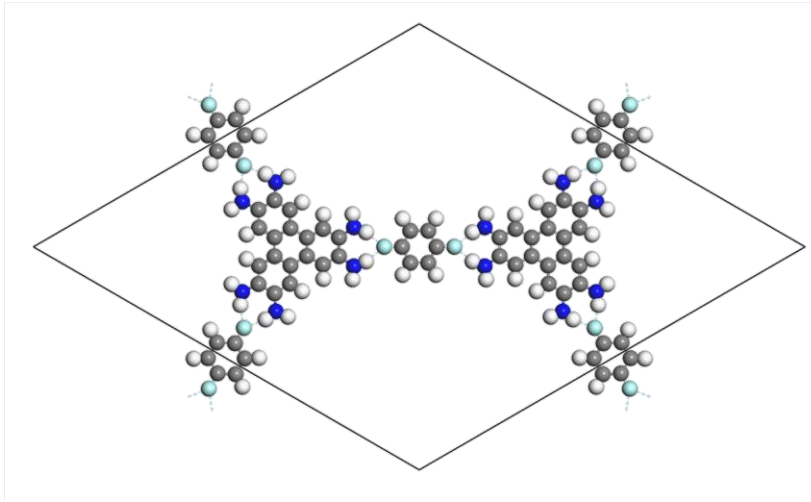
HATP-Bq(DHK)和HAB-AQ(CT)

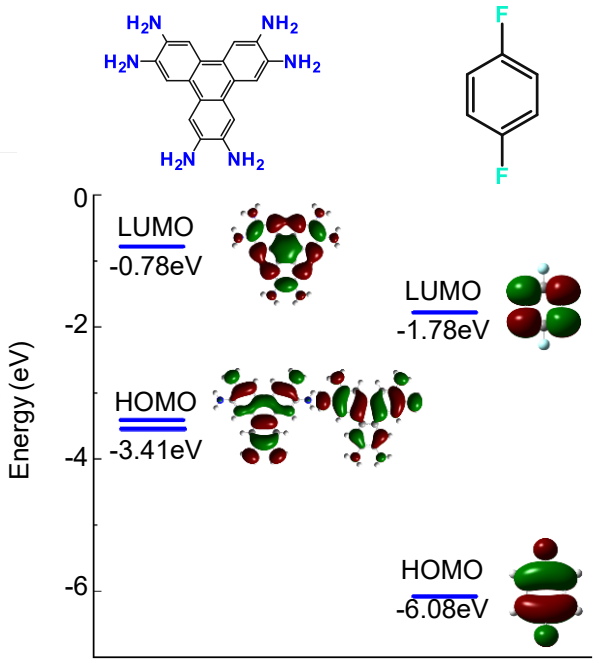


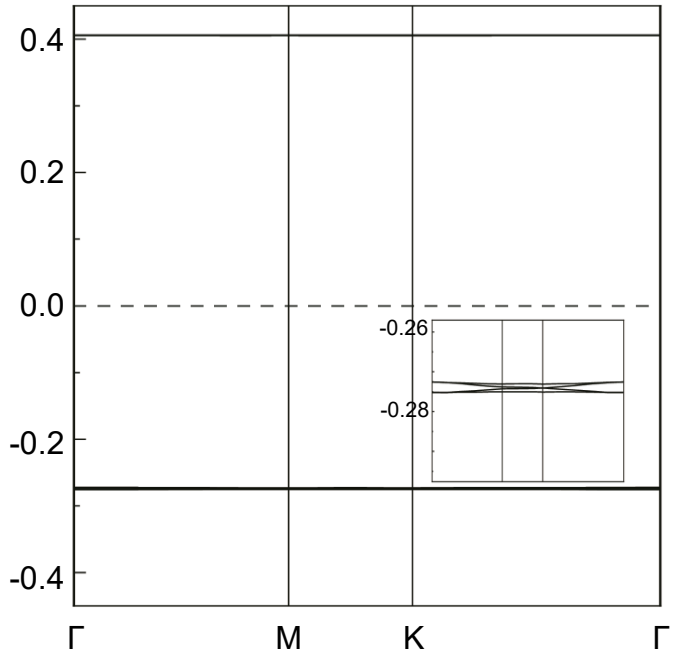
- 供体分子HOMO轨道能量高于受体分子LUMO轨道，使分子间呈现较强电荷转移，导致子晶格产生自旋极化。

氢键受体分子选择

氢键受体选择合理性验证



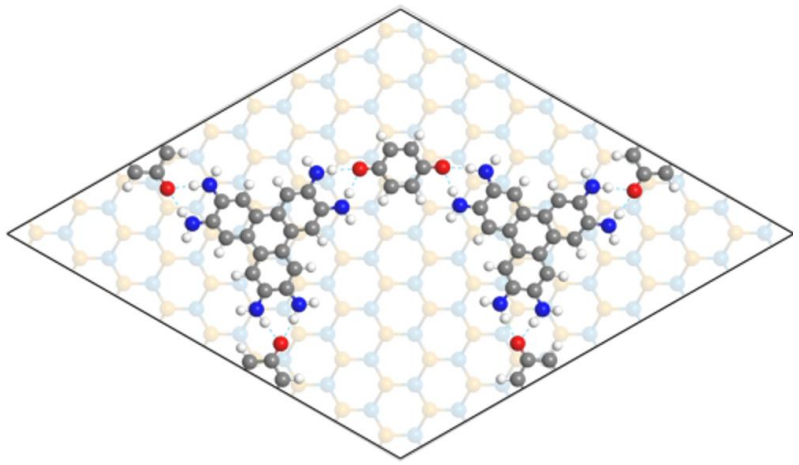


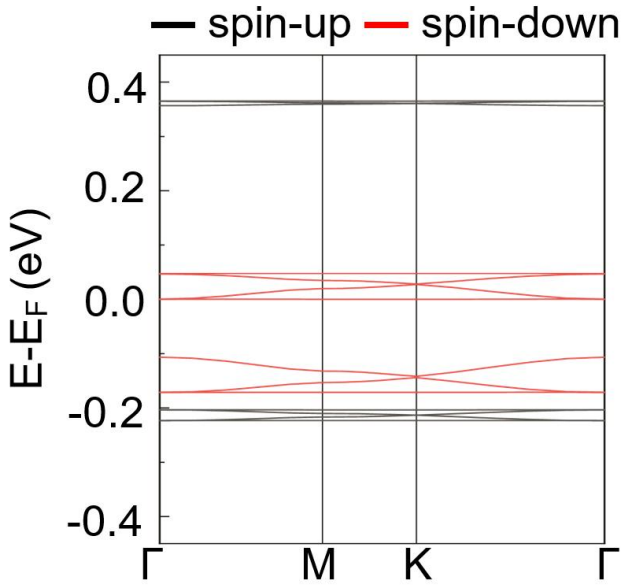


- 将氢键受体分子中的氧替换为氟，其LUMO能量显著升高，导致电荷转移减弱，分子不再表现出自旋极化。

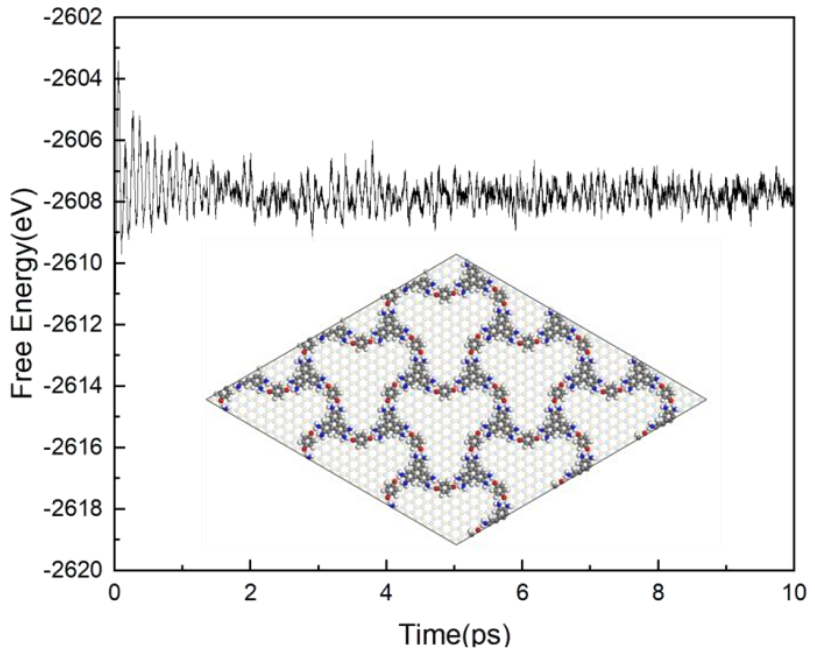
嵌套反铁磁氢键网格在衬底上的表现

HATP-Bq$^{(CT)}$/1H-WSe_2的结构和能带



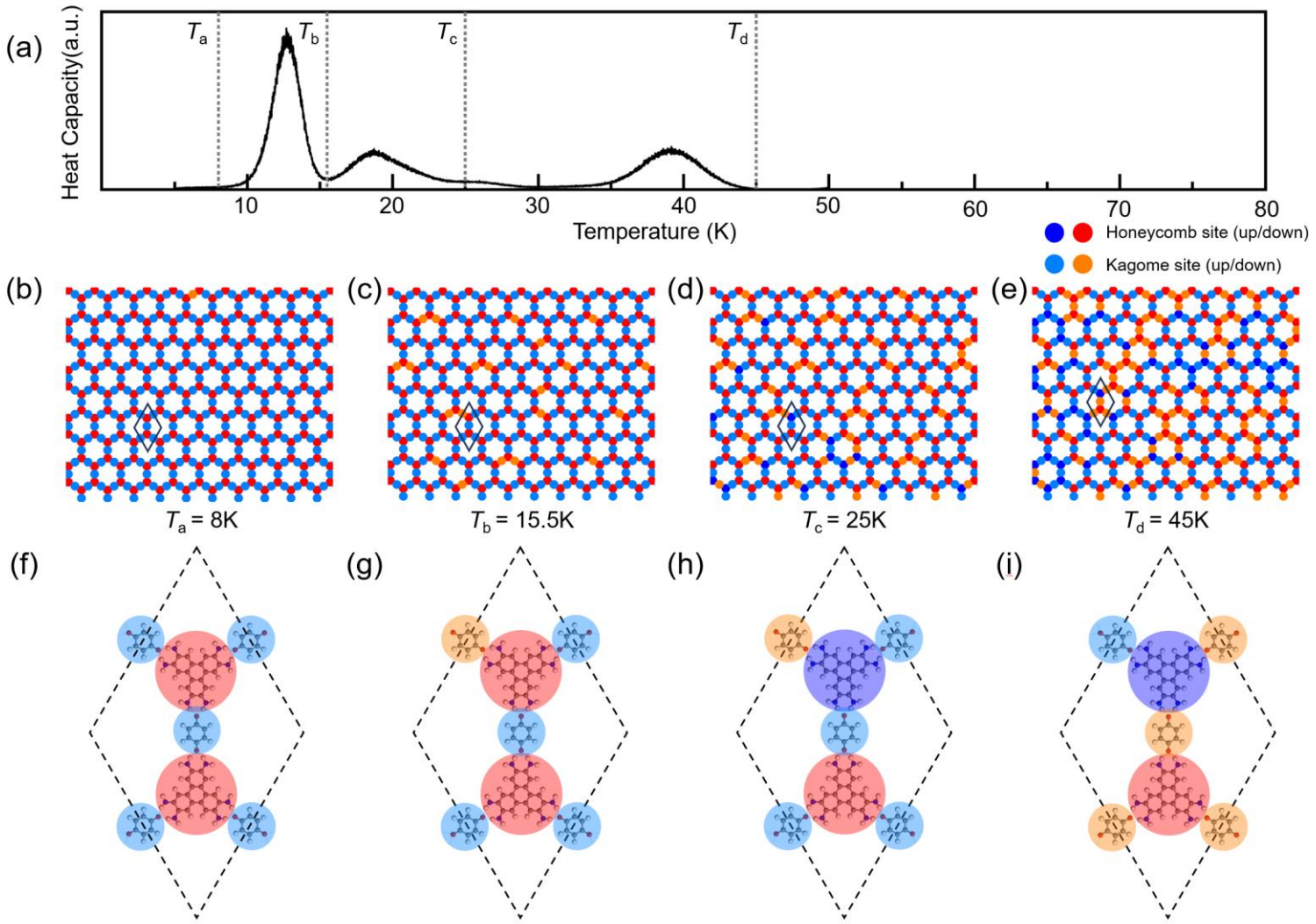


300K下分子动力学模拟



- HATP-Qn$^{(CT)}$ 在1H-WSe_2上表现出良好的动力学稳定性，且保持嵌套反铁磁态。

嵌套反铁磁HOF中的长程序



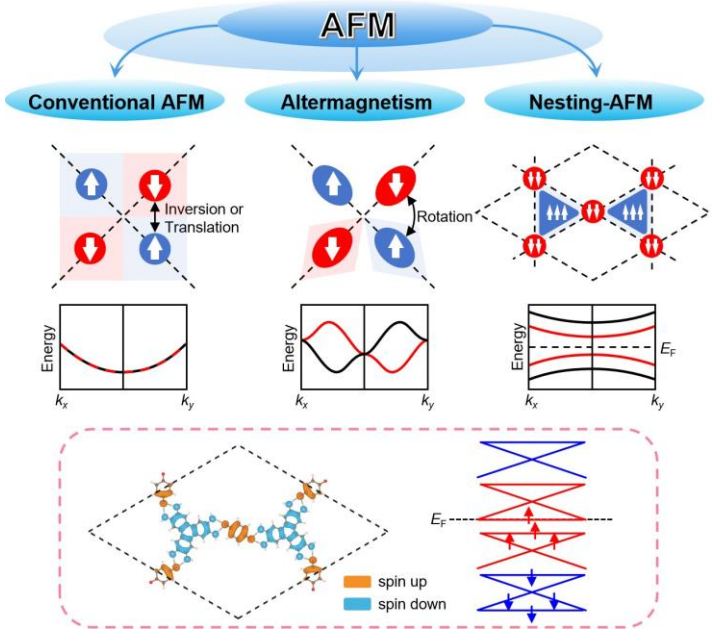
- 基于伊辛模型的蒙特卡洛模拟表明该结构转变温度为12.5K，此后长程序被破坏。
- T_b、T_c、T_d处，短程序发生变化。

Yin, **Zhang***, Du* *et al. Nati. Sci. Rev.* **accepted**

小结

➢提出了一种通过**子晶格间电荷转移**实现**共线非相对论自旋劈裂反铁磁**的新策略，并将其命名为**嵌套反铁磁**。

➢通过理论计算预言了5种具有嵌套反铁磁基态的二维有机氢键网格。(*Nat. Sci. Rev.* accepted)



汇报提纲

一、二维共价/金属有机框架的拓扑催化

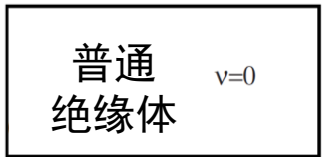
二、二维氢键有机框架中的嵌套反铁磁性

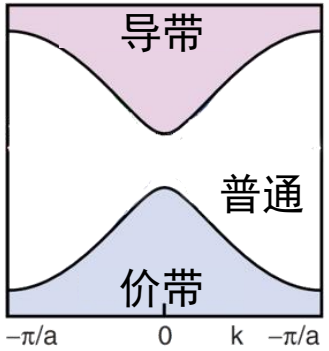
三、二维有机拓扑绝缘体的理性设计与调控

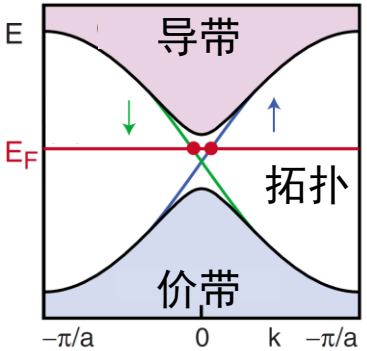
四、课题组简介

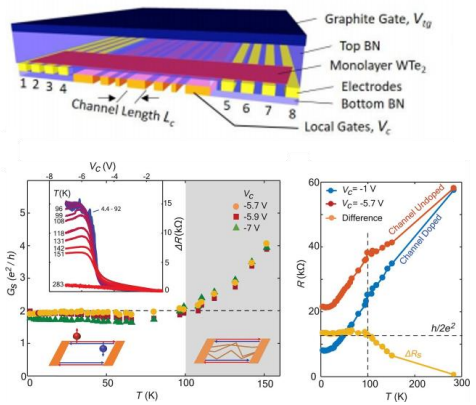
研究背景：二维拓扑绝缘体/量子自旋霍尔绝缘体

二维拓扑绝缘体的特征





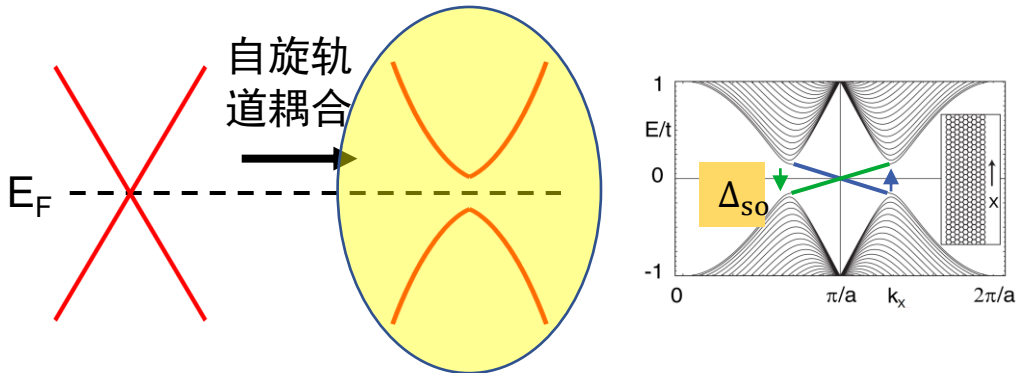




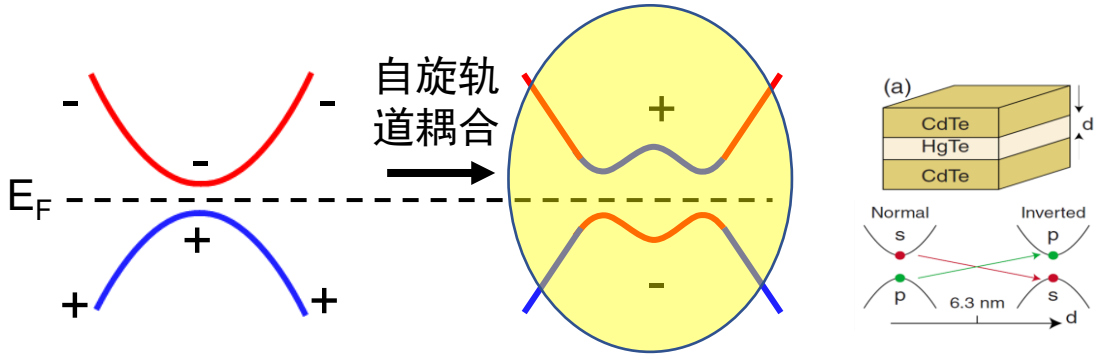
Wu *et al. Science* **2018**, 359, 76

二维拓扑绝缘体的两种理论模型

1. Kane和Mele模型 (石墨烯)



2. 能带反转的窄带隙半导体 (HgTe/CdTe量子阱)



➢ 寻找具有更大带隙以及更高观测温度的二维拓扑绝缘体

二维拓扑材料的设计原理

自旋轨道耦合强度

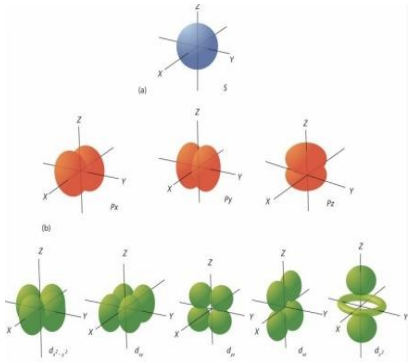
$$\Delta E = \frac{\beta}{2}(j(j+1) - l(l+1) - s(s+1))$$

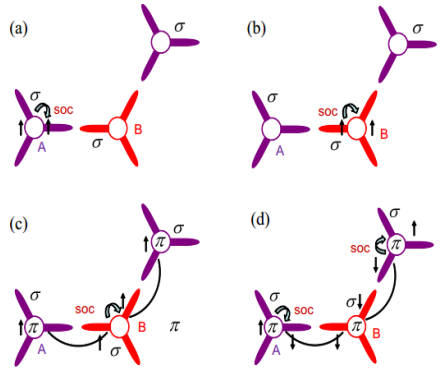
where

$$\beta = \beta(n,l) = Z^4 \frac{\mu_0}{4\pi^4} g_s \mu_B^2 \frac{1}{n^3 a_0^3 l(l+1/2)(l+1)}$$

原子序数

轨道对称性





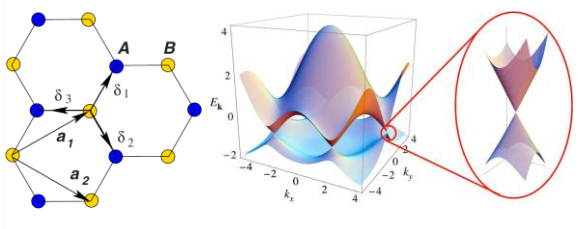
p_x, p_y

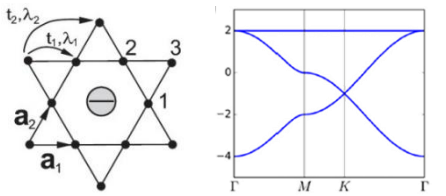
p_z

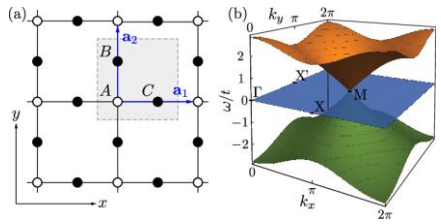
C. Liu *et al. PRB* **2014,** 90, 085431

晶格对称性

Hexagonal (two, four band)　Kagome (Three band)　Square, Lieb's



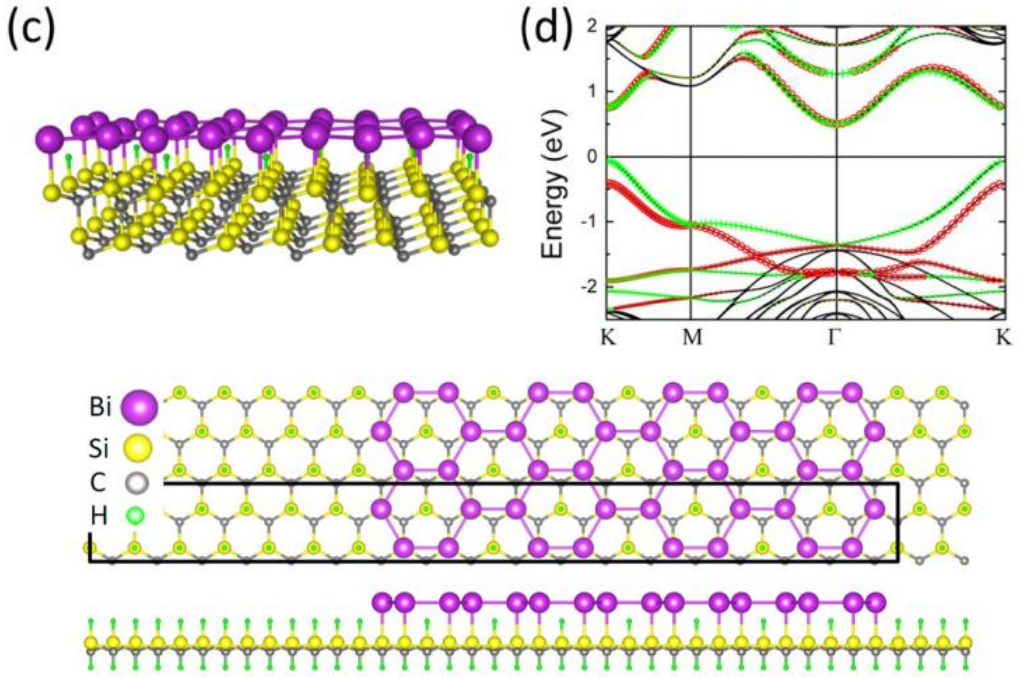




Kane et al. PRL(2005); Tang et al.PRL(2011); Zhou et al.; PNAS(2014)

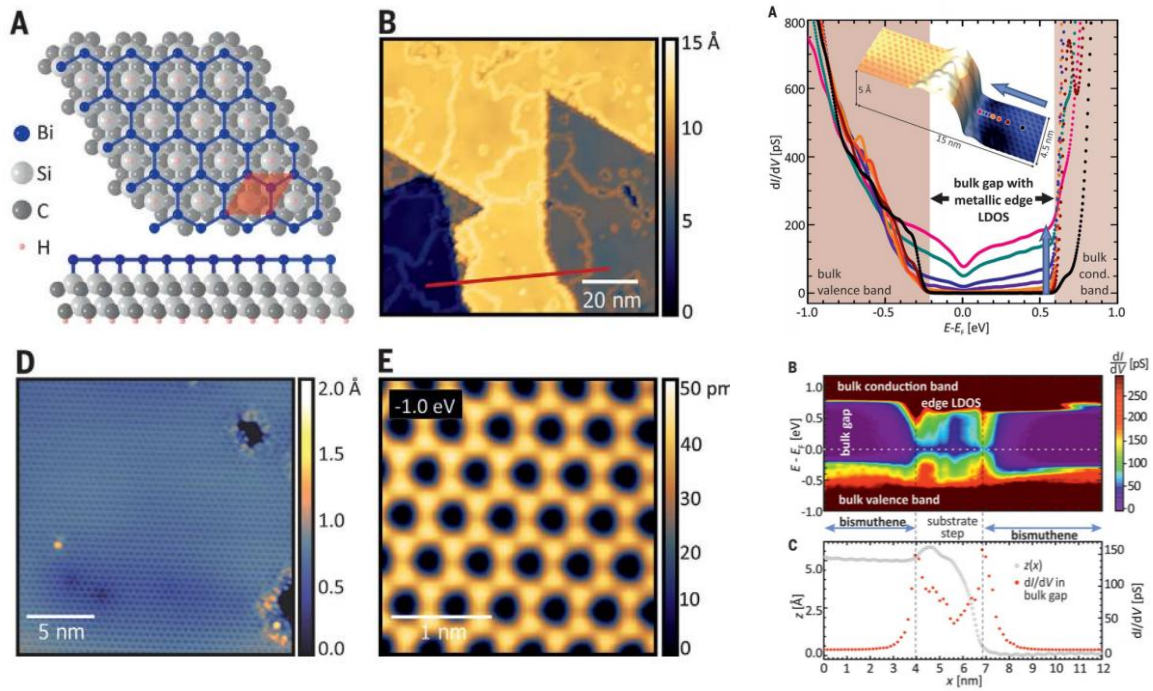
二维拓扑材料的理论设计与实验室制备

铋原子在SiC(111)表面（理论）



C. Hsu *et al*. *New J. Phys.* **2015**, 17, 025005

铋原子在SiC(111)表面（实验）



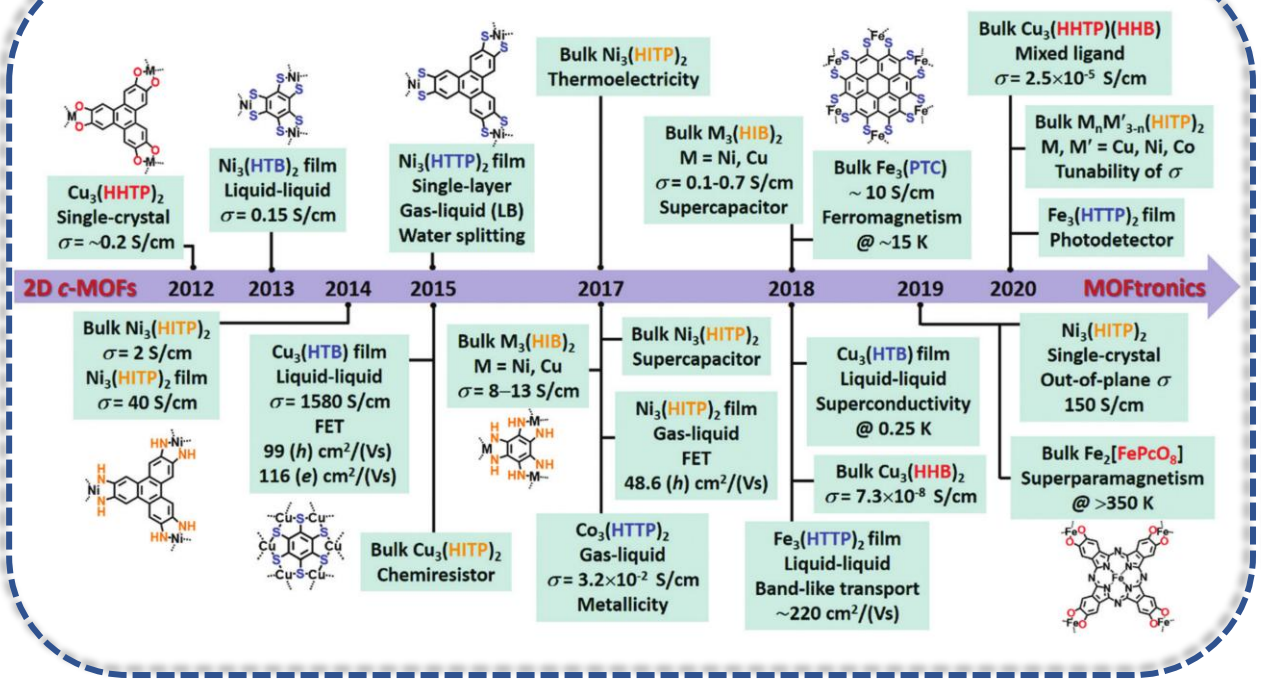
F. Reis *et al*. *Science* **2017**, 357, 287

➢ **能否实现二维有机拓扑绝缘体?**

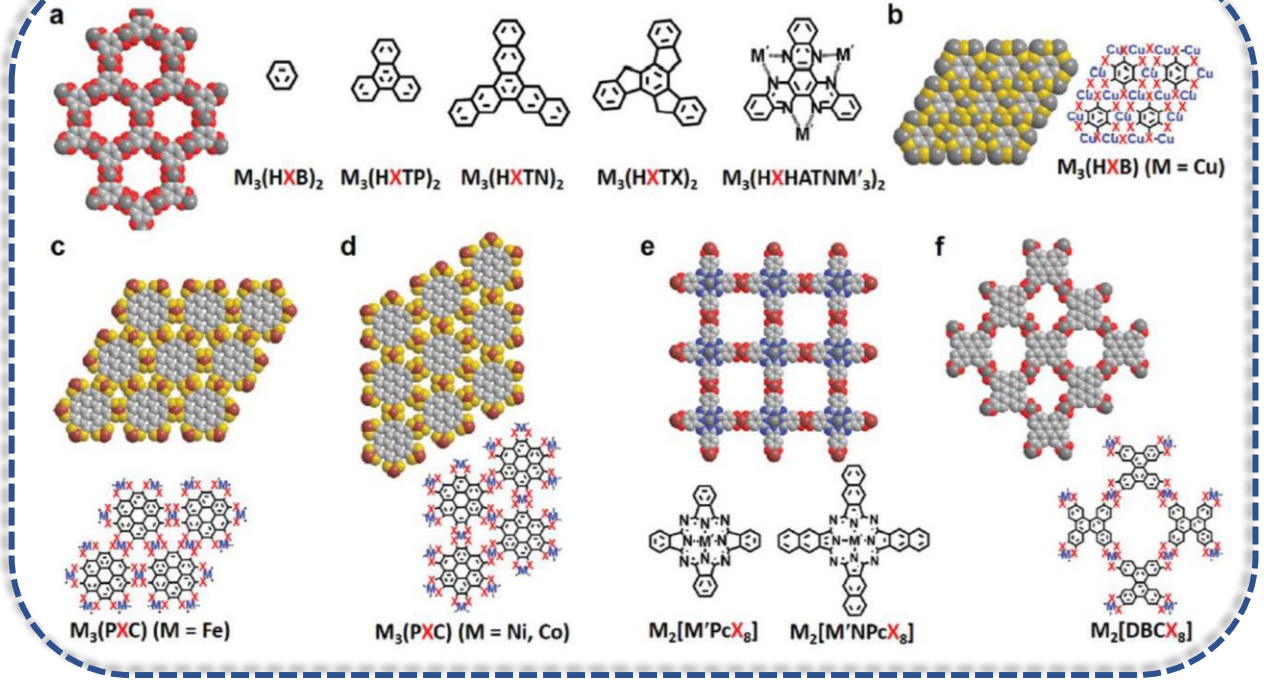
研究背景：二维金属有机骨架的研究现况

二维金属有机骨架发展迅速，结构具有可调性和可设计性

2D-MOFs的发展历史



2D-MOFs的结构示意



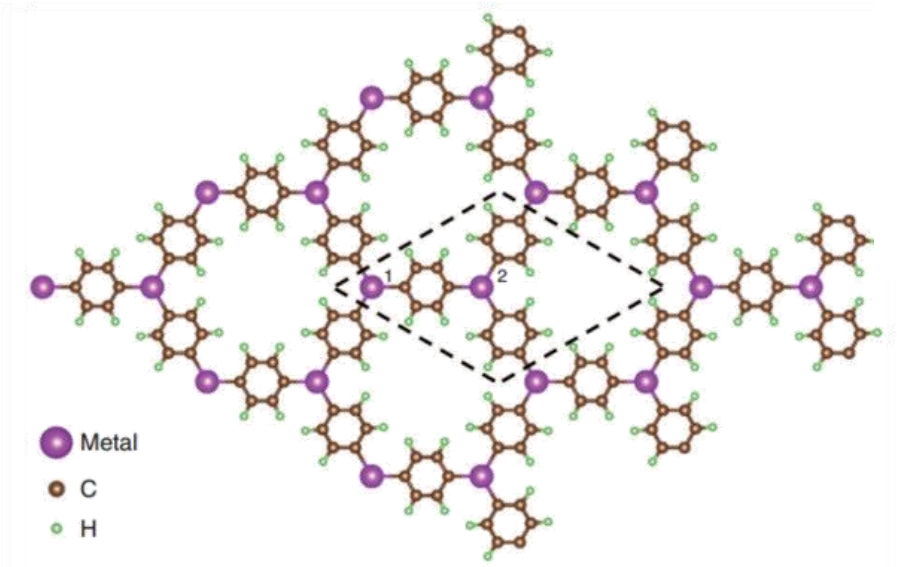
Chemical Society Reviews **2021**, 50, 2764-2793

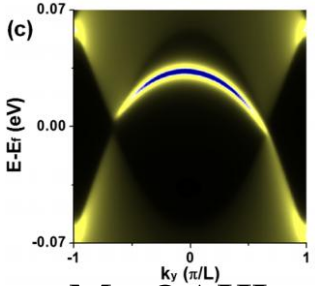
催化、电极材料、磁性材料、超级电容器、气体存储

承载丰富的量子现象：超导、可调带隙、有机拓扑绝缘态、量子自旋液体

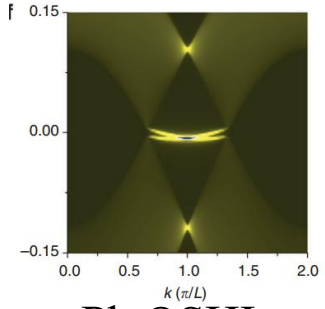
二维有机拓扑材料的研究进展

六角晶格 $[Pb_2(C_6H_4)_3]$





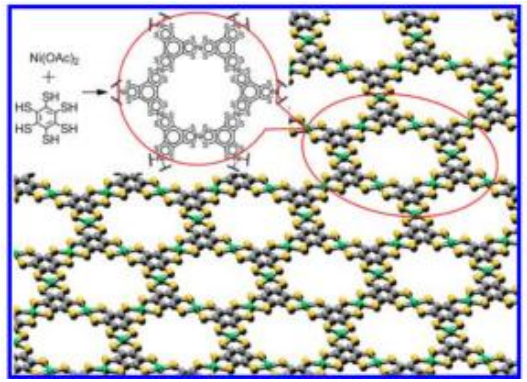
Mn QAHI

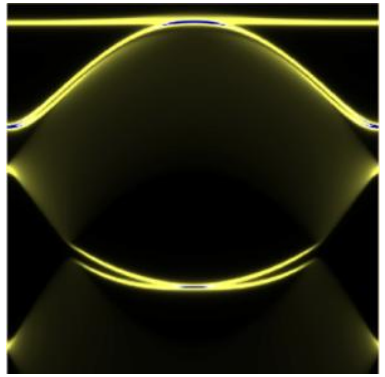


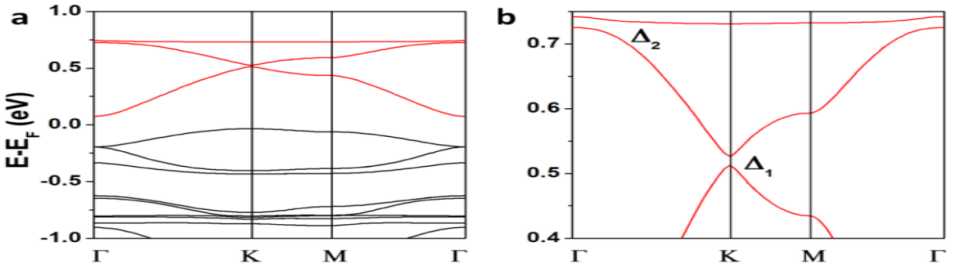
Pb QSHI

Z. F. Wang *et al. Nat. Commun.* **2013**, 4, 1471
Z. F. Wang *et al. Phys. Rev. Lett.* **2013**, 110, 196801
Z. Liu *et al. Phys. Rev. Lett.* **2013**, 110, 106804

Kagome 晶格 $[Ni_3(C_6S_4)_2]$



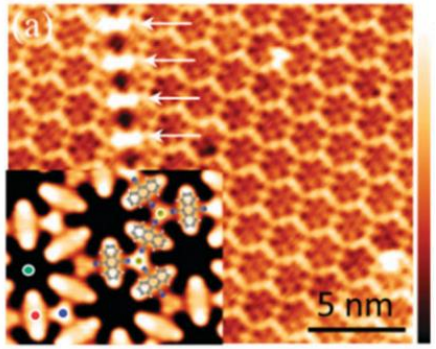




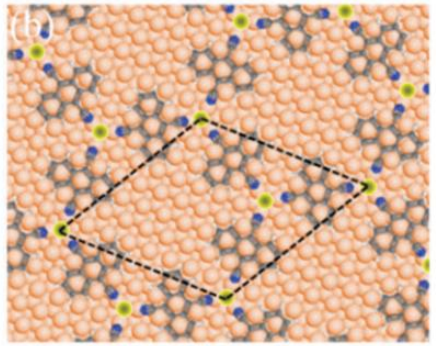
Z. F. Wang *et al. Nano Lett.* **2013**, 13, 2842
X. Zhang *et al. Phys. Rev. B* **2016**, 93, 165401
L. Dong *et al. Phys. Rev. Lett.* **2016**, 116, 096601

Cu-DCA的结构及电子态

STM 图

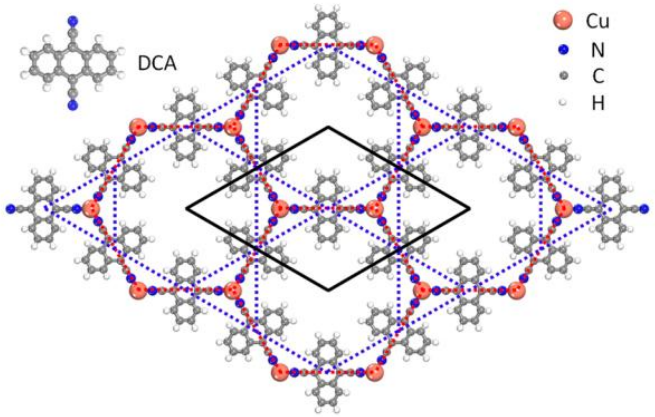


原子模型



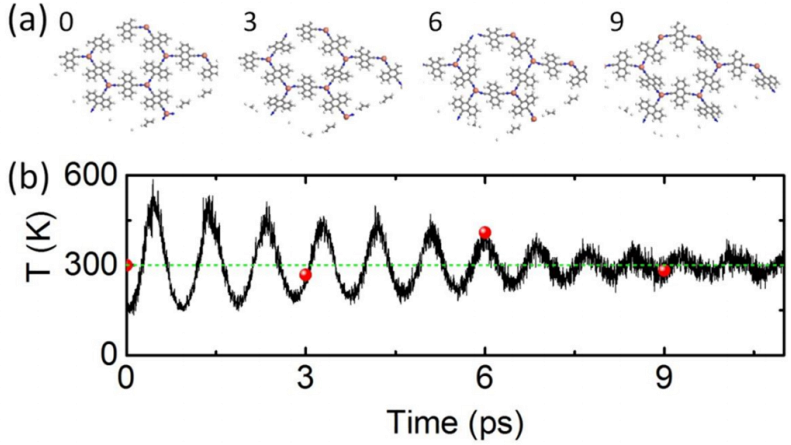
Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, 47, 8442

原子结构



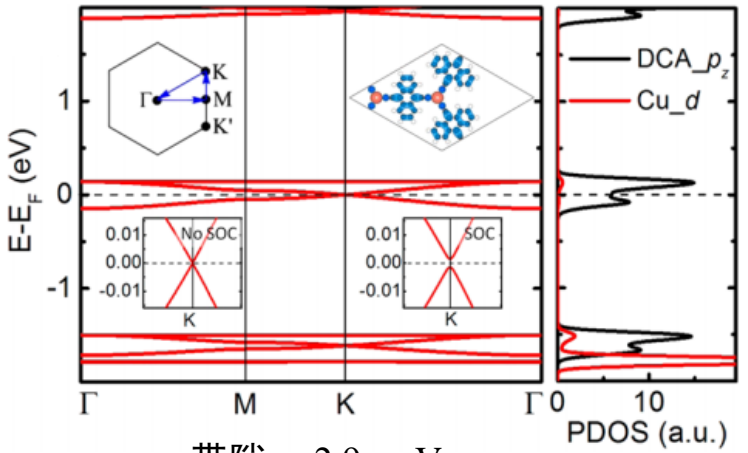
六角，Kagome混合晶格

分子动力学模拟



动力学稳定

电子态特性

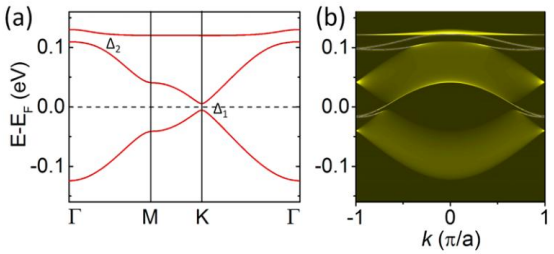


带隙 = 2.9 meV

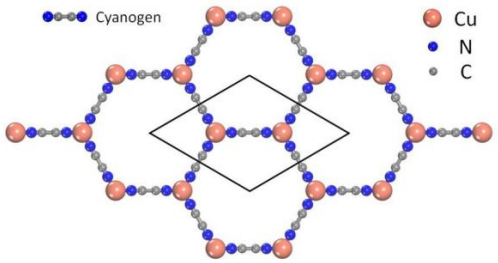
本征狄拉克态

Cu/Au−DCA薄膜可在h-BN衬底上稳定存在并保留拓扑性

Au−DCA的拓扑态



Cu-cyanogen



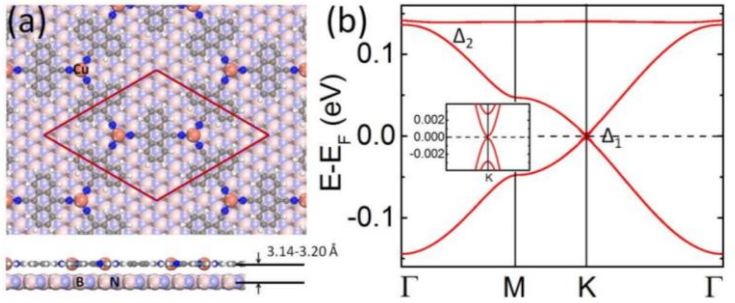
	Cu-DCA	Au-DCA	Cu-Cya	Au-Cya
a (Å)	20.36	21.06	12.82	13.52
Gap (meV)	2.9	10.9	6.2	30.7

四种结构均是二维有机拓扑绝缘体，其中Au-DCA的带隙超过10meV.

为了避免自由状态下分子的转动，我们研究了Cu/Au−DCA在h-BN表面的稳定性，电子态，以及拓扑特性。

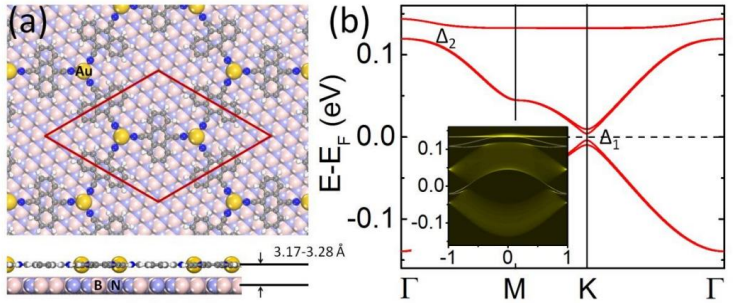
Cu-DCA/*h*-BN

带隙 = 0.3 meV



Au-DCA/*h*-BN

带隙 = 8.0 meV

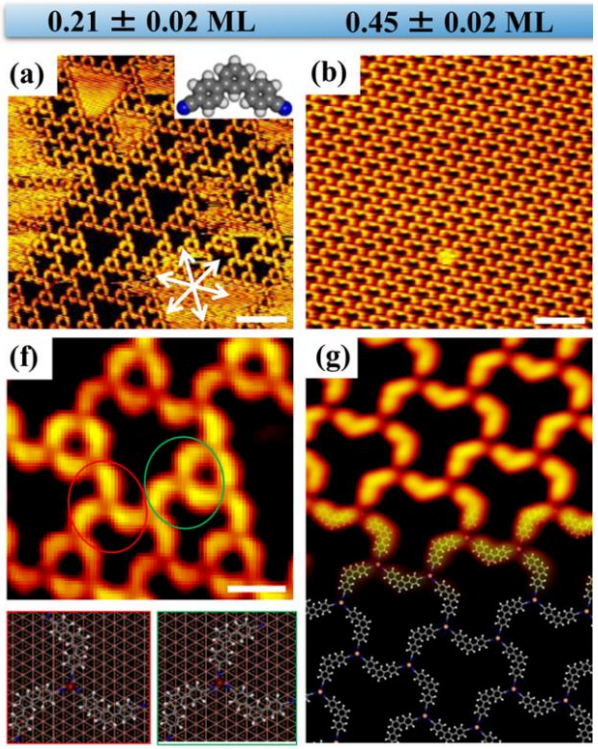


Cu-DCA与Au-DCA在h-BN表面仍然保持非平庸的拓扑特性。

Zhang *et al. Nano lett.* **2016**, 16, 2072

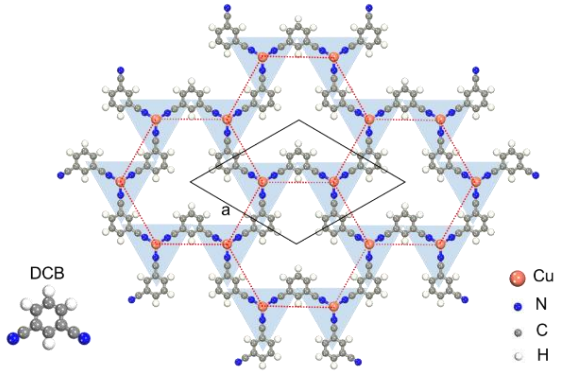
磁性二维有机拓扑绝缘体

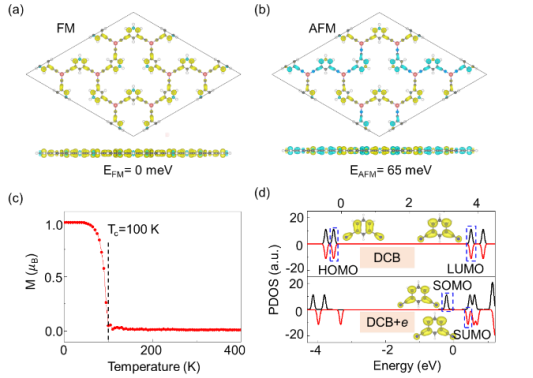
Cu-TPDCN

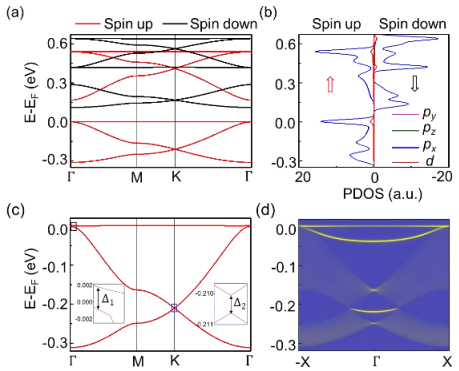


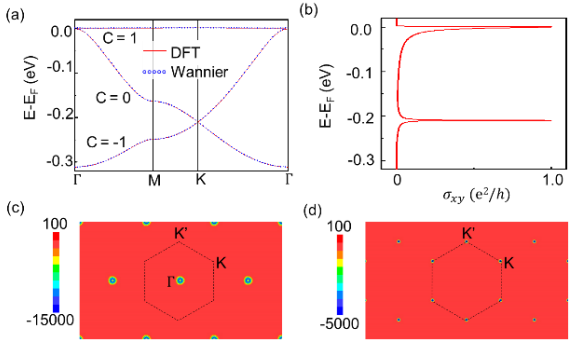
ACS Nano **2017**, 11, 3727

Cu-DCB









电荷转移导致自旋极化

费米面恰好位于平带与上狄拉克带中间

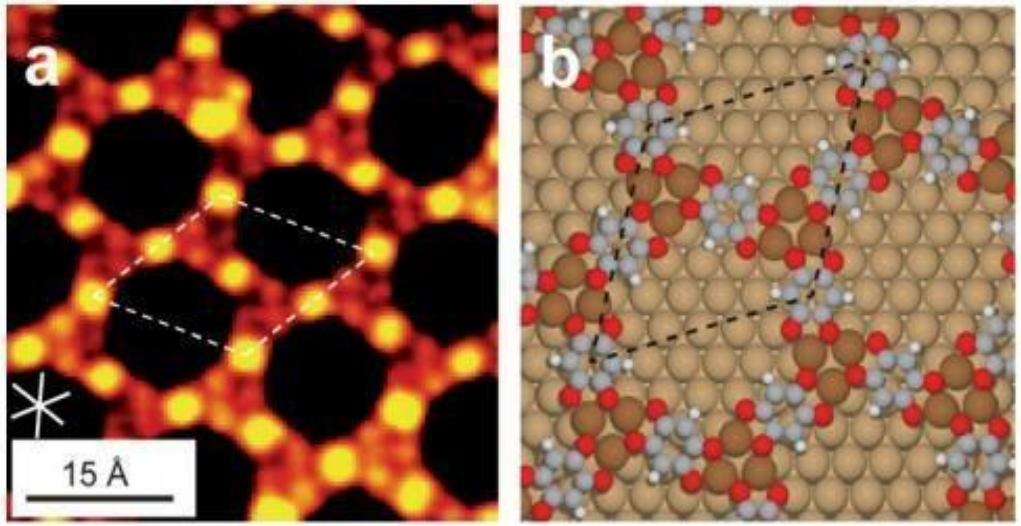
调色三角晶格结构Cu-DCB是一种有机量子反常霍尔绝缘体

Gao, **Zhang**#, Du# *et al. Nano Research* **13** 1571 (2020)

实验背景介绍

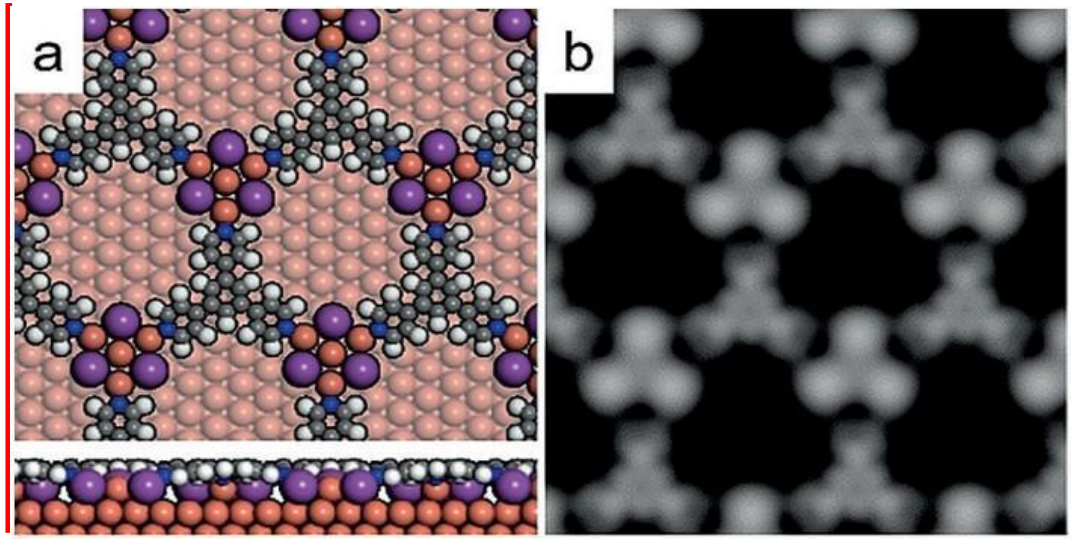
以金属团簇与有机分子为节点的MOF结构已由实验证实存在

Cu_3-THB 网格



Angew. Chem. Int. Ed. **2014**, 53, 12955 –12959

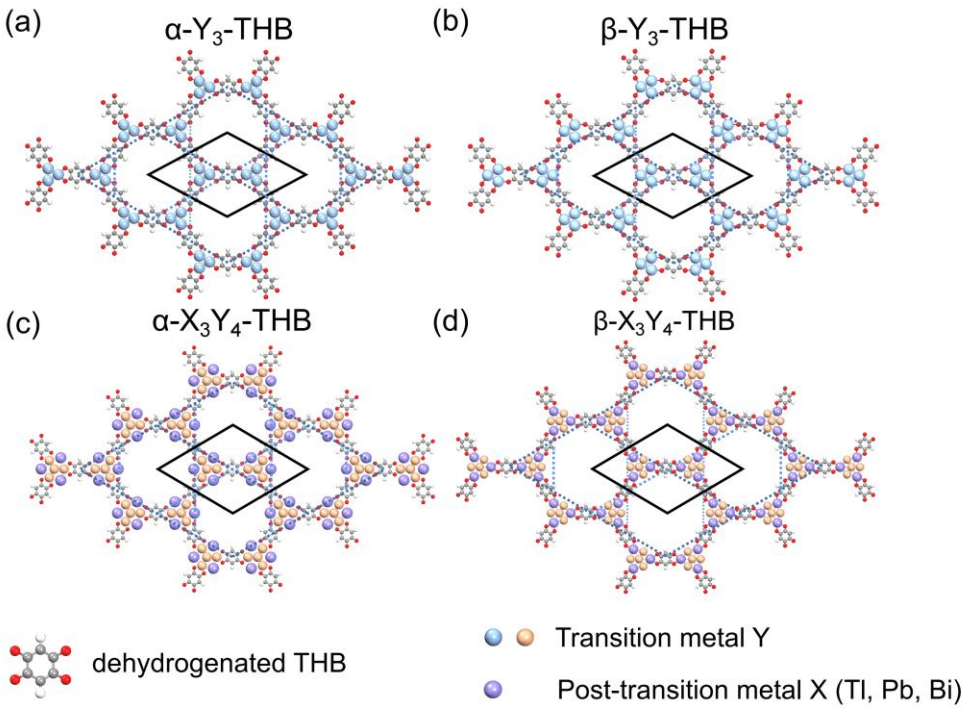
Bi_3Cu_4-TPyB网格

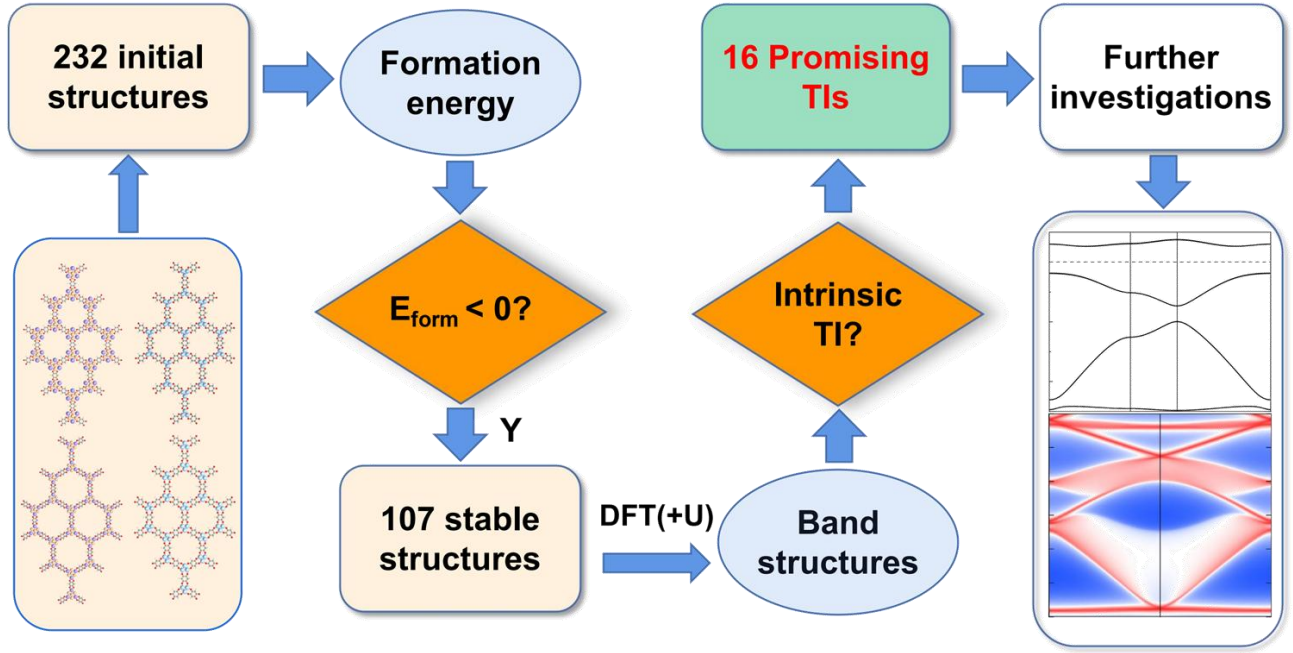


Angew. Chem. Int. Ed. **2018**, 57, 4617

- 相比单金属原子节点，金属团簇节点在结构设计上有更大自由度。
- 在团簇中掺入重金属原子（如Bi）可以在保持对称性的前提下增强SOC效应，有利于实现宽带隙拓扑绝缘体。

金属团簇与THB分子构建MOF





- 设计了四类共 232 个由金属团簇与THB分子形成的有机金属框架。
- 经过高通量计算，发现了 16 个热力学稳定的本征拓扑绝缘体。

本征拓扑绝缘体

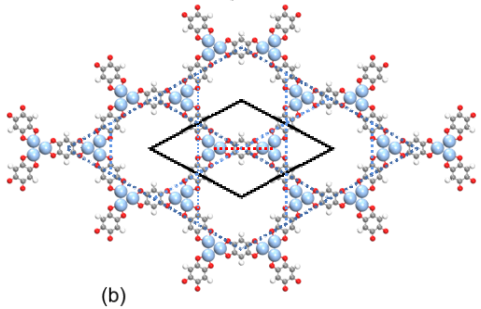
Structure	E_F (eV/uc)	Magnetic ground state	SOC gap (meV)
α-Zn_3-THB*	-14.21	FM	0.2
α-Nb_3-THB	-2.60	FM	12.7
α-Cd_3-THB*	-11.78	FM	0.5
α-Hg_3-THB*	-7.61	FM	0.5
α-Tl_3Cu_4-THB	-4.56	FM	0.8
α-Tl_3Zn_4-THB	-12.47	FM	0.6
α-Pb_3Cu_4-THB	-4.00	NM	2.2
α-Pb_3Zn_4-THB*	-6.84	NM	97.5
α-Pb_3Pd_4-THB	-2.41	NM	1.9
α-Pb_3Pt_4-THB	-3.22	NM	25.1
β-Zn_3-THB	-14.21	NM	0.8
β-Zr_3-THB	-17.44	FM	28.7
β-Cd_3-THB	-10.34	NM	1.1
β-Pb_3Au_4-THB	-3.96	NM	19.1
β-Bi_3Ag_4-THB*	-0.49	NM	6.4
β-Bi_3Au_4-THB*	-1.90	NM	46.7

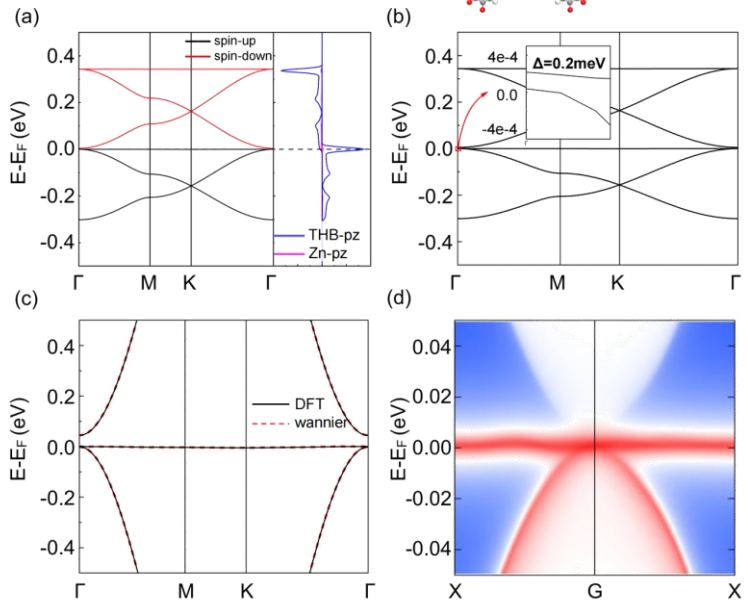
*标注的结构具有拓扑平带

- 6 种材料具有拓扑平带
- Pb和Bi能明显增大SOC带隙

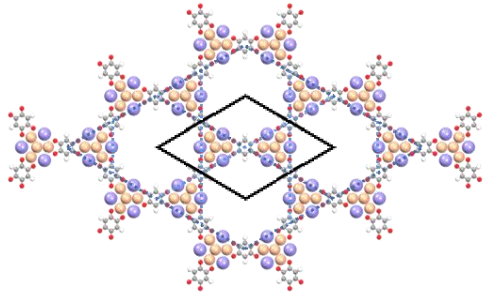
重元素对SOC带隙的调节

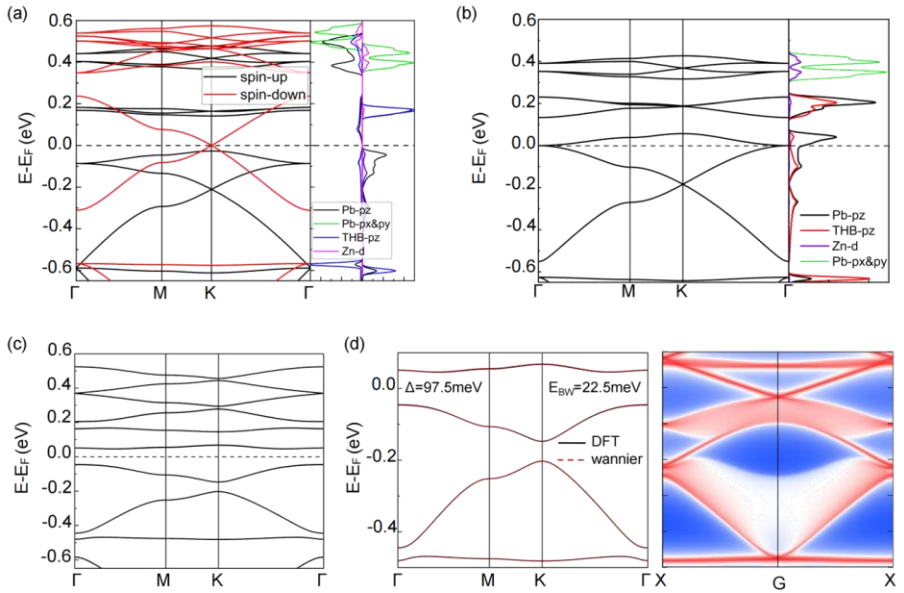
α-Zn_3-THB





α-Pb_3Zn_4-THB



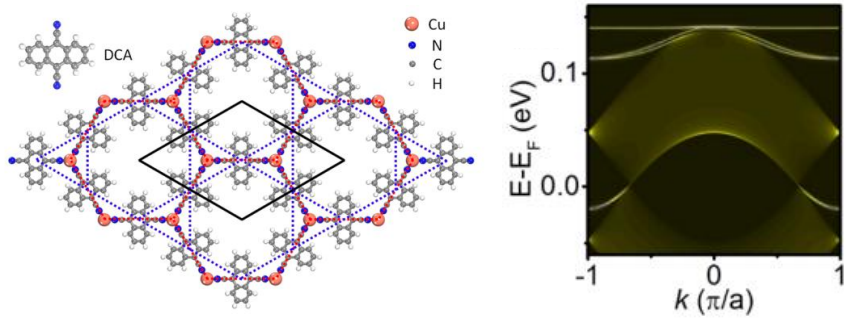


- α-Zn_3-THB是具有拓扑平带的铁磁拓扑绝缘体，其SOC带隙为 **0.2 meV**；
- 引入Pb原子后其拓扑性得以保留，并且SOC带隙增大到 **97.5 meV**。

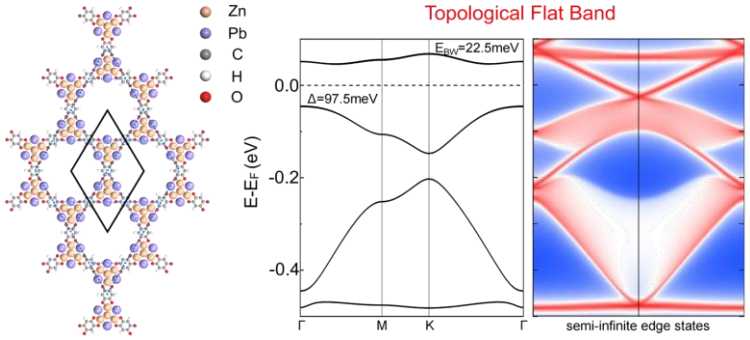
Yin, **Zhang** *et al. Sci China Mater.* **2024**, 67, 1202

小结

- 预言了多种二维有机拓扑绝缘体。



- 利用重元素掺杂实现了对二维拓扑绝缘体的调控。



汇报提纲

一、二维共价/金属有机框架的拓扑催化

二、二维氢键有机框架中的嵌套反铁磁性

三、界面电荷诱导的二维本征有机拓扑绝缘体

四、课题组简介

欢迎加入我们的团队

依托国家纳米科学中心 纳米理论与人工智能实验室

高性能计算集群

总浮点运算能力 ~0.5P (CPU) 和 ~1P (GPU)

有机量子材料理论计算课题组

研究定位：

揭示低维有机材料中的量子效应机制

开发新型有机量子功能材料设计方法

推动分子量子材料在信息领域的应用

欢迎参观、访问与交流，联系人：张礼智（13466687964）