高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

Jahn-Teller畸变对功能材料的调控

梁　娜，黄科科
（吉林大学化学学院，长春 130012）

摘要　由Jahn-Teller活性离子引发的本征晶格畸变可降低配位几何结构的对称性及其*d*轨道简并度，从而稳定催化剂表面的反应中间体，并有效调控电极材料在充放电过程中的电子与离子电导率，进而显著影响材料的宏观性能．本文系统阐述了Jahn-Teller畸变的起源与诱发机制，概述了其主要表征方法，并重点讨论了该效应在催化转化及能源存储等功能材料领域的应用，旨在为深入理解Jahn-Teller畸变与材料宏观性能之间的构效关系提供参考．

关键词　Jahn-Teller畸变；轨道简并；对称性
中图分类号　O611.4　　**文献标志码**　A　　doi：10.7503/cjcu20260202

Regulation of Functional Materials by Jahn-Teller Distortion

LIANG Na，HUANG Keke*
（*College of Chemistry*，*Jilin University*，*Changchun* 130012，*China*）

Abstract　The intrinsic lattice distortion induced by Jahn-Teller-active ions reduces the symmetry of the coordination geometry and the degeneracy of *d*-orbitals，thereby stabilizing reaction intermediates on the catalyst surface and effectively regulating the electronic and ionic conductivities of electrode materials during charge-discharge processes，which in turn significantly influence the macroscopic properties of the materials. This review systematically elucidates the origin and triggering mechanisms of the Jahn-Teller distortion，outlines its primary characterization methods，and highlights the applications of this effect in functional materials such as catalytic conversion and energy storage，aiming to provide a systematic reference for an in-depth understanding of the structure-property relationship between the Jahn-Teller distortion and macroscopic material performance.

Keywords　Jahn-Teller distortion；Orbital degeneracy；Symmetry

1937年，Hermann Jahn与Edward Teller[1]提出对于多原子分子体系，若其电子态具有轨道简并（即非自旋起源的简并），则几何构型稳定存在的必要条件是所有原子严格共线（即分子为线性构型）．即若分子为非线性的对称构型，且其电子态存在轨道简并，则该构型不可能处于稳定的平衡状态，必定存在一定程度的位移，导致简并能级发生分裂，体系总能量降低，从而破坏原始构型的对称性，这一理论后来被广泛称为Jahn-Teller定理．该简洁而深刻的定理颠覆了“高对称构型更稳定”的认知，为统一解释配位化学与固体物理中的几何畸变及*d*轨道分裂[2]、理解材料中的协同Jahn-Teller畸变[3~5]、轨道有序[6]、磁性[7]以及结构畸变与超导之间的关联[8~10]等现象，提供了系统的理论基础．

随着各类微观表征技术的发展，Jahn-Teller效应的研究范畴已从最初的分子配合物逐步拓展至过渡金属氧化物等体系[11~13]．例如1995年，Kundu和Manoharan[14]通过电子顺磁共振技术研究了CuN_6笼

收稿日期：2026-05-16. 网络首发日期：2026-08-10.
联系人简介：黄科科，男，博士，教授，主要从事无机固体化学方面的研究．E-mail: kkhuang@jlu.edu.cn
基金项目：吉林省科技发展计划项目(批准号: YDZJ202501ZYTS291, 20260602013RC)和长春市科技计划项目(批准号: 2024GZZ02)资助．
Supported by the Jilin Province Science and Technology Development Plan, China(Nos.YDZJ202501ZYTS291, 20260602013RC) and the Science and Technology Development Plan Project of Changchun, China(No.2024GZZ02).

状配合物中动态与静态Jahn-Teller畸变行为. 此外, 2023年, Kim等[15]首次在具有四方平面配位构型的无限层结构钴酸盐$CaCoO_2$薄膜中实验观测到协同Jahn-Teller效应, 这一发现对丰富Jahn-Teller活性体系的配位化学类型具有重要意义. 值得注意的是, 在Mn^{3+}, Cu^{2+}, Ni^{3+}及Co^{2+}等具有简并e_g和t_{2g}轨道的离子所处的八面体或四面体配位环境中, Jahn-Teller畸变通常引发显著的晶格拉伸或压缩, 并进一步诱导长程轨道有序、铁电性以及非常规超导电性等现象. 随着原位表征技术与理论计算的深度融合, 研究者对Jahn-Teller效应在催化及能源转化中的调控作用也获得了更加深入的认识. 通常情况下, 由简并电子态引发的晶格畸变往往导致结构不稳定及不利的相变, 从而抑制材料的长循环性能. 然而, 进一步的研究表明, 协同性的Jahn-Teller畸变能够打破局域配位结构的对称性, 产生各向异性的金属—氧键长及独特的电子态密度分布, 进而影响关键反应中间体的吸附与脱附行为. 例如, Zhu等[16]通过构筑一系列M-N_4-C型单原子催化剂(M=Mn, Fe, Co, Ni)发现, 过氧单硫酸盐(PMS)在金属位点上的吸附会诱发局部碳平面发生显著弯曲. 该结构畸变增强了Jahn-Teller效应, 改变了金属3d轨道的能级分裂程度, 从而削弱金属d轨道与PMS中氧p轨道之间的杂化能力. 这一电子结构调控降低了O—O键断裂的反应能垒, 进而显著提升了催化剂的反应活性. 在电池研究领域, Jahn-Teller畸变也逐渐由“有害因素”被重新定位为“功能性调控工具”: 适度的畸变有助于维持材料的结构稳定性, 并降低离子嵌入与传输过程中的能量障碍[17,18]. 综上所述, Jahn-Teller畸变在能源催化体系中展现出显著优势. 同时, 畸变所引发的结构不对称性亦能为材料赋予新颖的物理化学特性[19]. 当前, 相关研究正从对材料性能的被动调控, 转向主动利用材料自身的结构-电子关联特性. 这一转变催生了以设计高性能功能材料为目标的新范式, 例如面向能源存储与催化转换领域的催化剂、电池和超级电容器等. 通过深入挖掘结构-电子关联背后的Jahn-Teller机制, 能够更精准地实现功能导向的材料设计.

基于上述背景, 本文旨在系统综述Jahn-Teller畸变及其诱发的物理化学现象. 首先, 从畸变的起源与内在触发机制入手, 阐述电子在t_{2g}与e_g轨道上不均匀占据所引发的轨道分裂现象, 以及由此导致的配位几何构型变化; 随后, 系统归纳了当前用于表征Jahn-Teller畸变的常用方法, 并评述了不同分析技术在揭示该畸变特征方面的适用性与特点; 在此基础上, 进一步探讨了Jahn-Teller畸变在功能材料领域中的相关应用. 通过上述几个方面的综合讨论, 旨在为深入理解材料中Jahn-Teller畸变与宏观性能之间的构效关系提供有益参考, 并为利用Jahn-Teller效应设计功能材料提供理论指导与思路启发.

1 Jahn-Teller畸变的起源与原理

Jahn-Teller畸变是量子力学中的一个基本概念, 由Hermann Jahn与Edward Teller于1937年首次提出[1]. 该理论指出, 特定分子体系为降低自身能量、增强稳定性, 会自发诱导结构扭曲. Jahn-Teller畸变与过渡金属材料中的轨道简并密切相关: 简并轨道上电子的不对称占据将诱发自发的对称性破缺. 这一现象广泛存在于分子和配合物中, 可引发电子重排、晶格畸变和相重构, 进而显著改变材料的宏观性能.

1.1 轨道分布

在配位场理论中, 当配体围绕中心金属离子呈对称分布(如球形场)时, 5个d轨道能量相同, 处于简并状态. 反之, 当配体呈非对称排列时, 例如在四面体或八面体几何构型中, d轨道将分裂为不同能级组, 简并性随之消除[20]. 对于八面体配位场, d轨道分裂为能量较低的t_{2g}组(由d_{xy}, d_{xz}和d_{yz} 3个简并轨道组成)和能量较高的e_g组(由$d_{x^2-y^2}$和d_{z^2}两个简并轨道组成). 而在四面体配位环境中, 分裂顺序恰好相反: t_{2g}轨道处于较高能级, e_g轨道则位于较低能级[20].

电子在轨道中的占据方式对材料的结构稳定性具有决定性影响. 以八面体配位环境为例, 当d轨道中的电子呈对称填充状态时, 体系通常不会发生Jahn-Teller畸变. 反之, 若电子填充呈现不对称分布, 则电子构型发生破缺, 体系倾向于通过几何结构变形来降低总能量. 这种畸变的强弱取决于电子不均匀占据的具体轨道类型: 当不对称填充发生在能级较高的e_g轨道时, 引起的结构畸变十分显著,

被归类为强Jahn-Teller畸变；而当电子填充的不平衡出现在能级较低的t_{2g}轨道时，相应的几何变形程度较小，表现为弱Jahn-Teller畸变[20]. 这一差异源于不同轨道与配体相互作用的强度不同：e_g轨道沿轴向指向配体，其能量对配体间距更为敏感，因此其不对称占据会引发显著的晶格弛豫；而t_{2g}轨道指向配体之间，耦合较弱，畸变幅度相对有限.

1.2 拉伸/压缩型Jahn-Teller畸变

对于六配位的八面体配合物，发生拉伸型Jahn-Teller畸变时，沿z轴的轴向键长通常大于xy平面内的赤道键长，这种伸长破坏了理想八面体的对称性. 以高自旋d^4电子构型的离子为例，在八面体晶体场中，若最后一个电子排布到d_{z^2}轨道，则该轨道沿z轴方向上的电子云密度较高，对轴向两个配体产生较大的排斥作用，导致轴向键长被拉长，形成拉长的八面体结构. 这一畸变显著影响了金属中心与周围配体之间的轨道重叠，进而改变d轨道的相对能量. 具体而言，畸变后轨道能级顺序为：d_{xz}、d_{yz}（能量最低的简并轨道）<d_{xy}<d_{z^2}<$d_{x^2-y^2}$（能量最高）[15].

当发生压缩型Jahn-Teller畸变时，沿z轴的轴向键长缩短，而赤道键长则相应略有增长，同样降低分子对称性. 以高自旋d^4电子构型为例，若最后一个电子填入$d_{x^2-y^2}$轨道，该轨道指向赤道方向的配体，为减小电子排斥并稳定体系，会自发发生压缩畸变，使指向z轴的轴向键长缩短，从而消除d轨道的简并并降低总能量. 畸变后d轨道的能级顺序调整为：d_{xy}（能量最低）<d_{xz}、d_{yz}（简并轨道）<$d_{x^2-y^2}$<d_{z^2}（能量最高）[15].

2 Jahn-Teller畸变的表征

样品中存在的静态与动态Jahn-Teller畸变对材料性能具有显著影响. 其中，拉伸型与压缩型Jahn-Teller畸变可诱导材料内部晶格常数、键长以及局部配位环境等结构参数发生可检测的变化. 精确表征这些由畸变引起的晶格尺度演变，对于深入理解催化反应机制至关重要——不仅有助于揭示活性位点的几何构型与电子状态在反应条件下的动态重构行为，还能为解析反应路径与能量传递过程提供关键实验依据. 因此，针对Jahn-Teller畸变类型及其程度的精准识别与定量分析是建立材料结构-性能内在联系的前提，也是设计高效功能材料的重要科学基础.

2.1 拉曼光谱

拉曼光谱作为一种光学检测方法，能够以无损、无标记的方式表征分子的“指纹”信息[图1(A)].

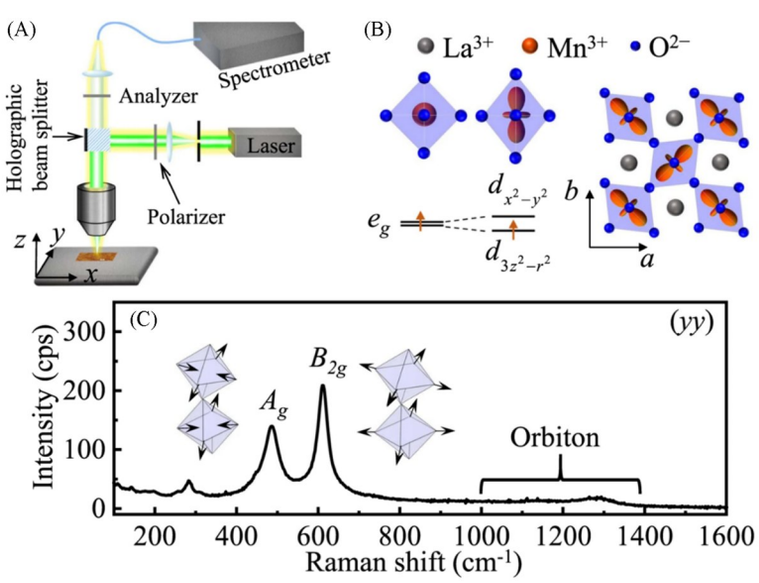


Fig. 1 Schematic of Raman spectroscope(A), schematic diagrams of a Jahn-Teller distortion and the resultant energy shift of Mn e_g levels(B), and Raman spectrum of $LaMnO_3$(C)[24]

Open access.

凭借其高特异性、高灵敏度及光稳定性等优势，该技术已被广泛应用于材料结构分析、环境科学及生物医学等领域[21,22]. 拉曼光谱中的峰展宽、峰位偏移及峰强度变化等特征，往往与样品内部的晶格畸变或缺陷结构密切相关[23]. 当体系中存在Jahn-Teller效应时，材料内部结构对称性会降低，从而消除拉曼振动模的简并性，导致原本简并的峰分裂为多个新组分[23]. 以钙钛矿型$LaMnO_3$(空间群*Pnma*)为例，其Mn^{3+}离子的*d*轨道因4个电子处于高自旋态($t_{2g}^3e_g^1$)，使得简并的e_g轨道上电子呈不对称占据，从而表现出强烈的Jahn-Teller畸变[图1(B)][24].

在D_{2h}点群对称性下，群论分析表明，60个Γ点声子模中包含24个拉曼活性模($7A_g+5B_{1g}+7B_{2g}+5B_{3g}$). 根据晶格动力学计算，610 cm^{-1}附近的B_{2g}声子模和490 cm^{-1}附近的A_g声子模分别对应于MnO_6八面体赤道方向氧原子的对称伸缩振动与反对称伸缩振动[图1(C)]. 其中，A_g模同时受Jahn-Teller畸变和八面体转动影响，而B_{2g}模则纯粹源自协同Jahn-Teller畸变. 因此，通过分析这两个特征拉曼峰的变化，可以有效探测材料中的Jahn-Teller畸变行为.

2.2 粉末衍射

X射线衍射(XRD)数据的Rietveld精修方法广泛应用于复杂物相的晶体结构参数解析及物相定量分析. Jahn-Teller效应通常诱发材料内部产生晶格畸变，进而导致对称性降低、键长分化等结构扭曲特征. 通过对XRD精修数据的解析，可以提取畸变后的原子坐标、键长、键角及晶格参数，从而为揭示Jahn-Teller畸变的程度与空间对称性变化提供关键结构信息.

例如，Lesturgez等[25]通过XRD数据的Rietveld精修，成功揭示了$Ca_{0.66}Mn_{2-x}Al_xO_4$固溶体中两种截然不同的过渡金属位点(Mn1和Mn2). 其中，Mn1位点呈现高度畸变的八面体构型：4个赤道方向的Mn—O键长约为0.192 nm，2个轴向键长分别为约0.222和0.230 nm. 这种典型的拉长畸变是Mn^{3+} Jahn-Teller活性的直接结构证据. 相比之下，Mn2位点具有高度规整的八面体环境，Mn—O键长分布在0.190~0.198 nm之间，平均键长为0.194 nm，该配位特征与Mn^{4+}(非Jahn-Teller离子)或占据此位点的Al^{3+}的配位环境一致. 通过Rietveld精修获得的键长分布在原子尺度上解析结构畸变，可以准确区分Jahn-Teller活性位点与非活性位点. 因此，XRD精修能够从长程平均结构中揭示Jahn-Teller畸变导致的晶格扭曲程度及空间对称性变化，是解析Jahn-Teller畸变的重要表征方法.

自1932年James Chadwick首次发现中子以来，基于中子的研究与应用领域持续拓展，广泛覆盖新材料研发、核能工程及航空航天等关键领域[26]. 中子通过散射和吸收与原子核相互作用，并借助磁偶极相互作用与物质中未配对的电子自旋发生耦合，从而提供关于磁结构的独特信息[27]. 重要的是，中子具有强穿透能力、与物质的弱相互作用以及不依赖于原子序数的散射长度，这些特性使其对轻元素(如H，Li和O)具有较高的探测灵敏度，并且对邻近原子(如Fe与Mn)表现出优异的对比度[28,29]. 因此，中子散射作为一种无损探测技术，能够提供独特的结构信息与相组成解析能力. 在中子粉末衍射图谱中，可对样品的相纯度、晶胞对称性等基本晶体学参数进行解析. 通过对中子衍射数据进行结构精修，可获得原子位置、晶格常数、键长、键角以及原子占有率等精细结构信息，从而精准分析晶体结构畸变的本质及其对材料宏观性能的影响. 鉴于Jahn-Teller畸变通常伴随局部键长与配位环境的显著变化，中子衍射数据分析在精准表征该类畸变、揭示畸变机制及电子态耦合行为方面具有不可替代的重要作用.

Matsubara等[30]通过中子粉末衍射数据的Rietveld精修[图2(A)]，清晰解析了$NaMn_2O_4$中Mn^{3+}的Jahn-Teller效应. 精修结果显示，在200 K和1.5 K下，位于Mn1位的$Mn^{3+}O_6$八面体均呈现显著的拉伸畸变：其中4个Mn—O键长约为0.190~0.195 nm，2个轴向键长则显著伸长至0.219~0.237 nm，平均键长为0.205 nm[图2(B)和(C)]. 畸变参数Δ*d*在200 K时高达74×10^{-4}(作为对比，Mn^{4+}的Δ*d*仅为2.5×10^{-4})，且在1.5 K低温下该畸变基本保持不变. 这一系列数据直接证实，与Mn^{4+}相比，Mn^{3+}因Jahn-Teller效应而表现出强烈的结构畸变.

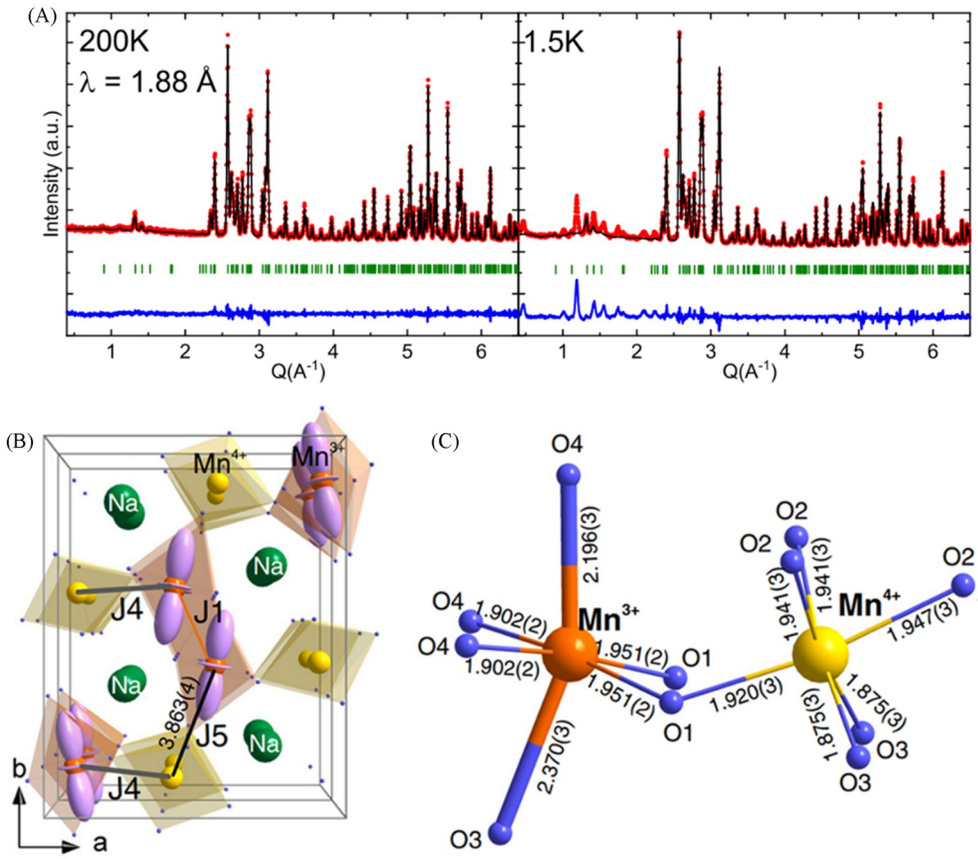


Fig. 2 Rietveld refinement of neutron diffraction data(A), polyhedron representation of the $CaFe_2O_4$-type $NaMn_2O_4$ structure(B), and bond distances(in angstroms) from structural refinements of neutron diffraction data at *T*=200 K(C)[30]

Open access.

2.3 X射线吸收光谱

作为一种基于同步辐射的表征技术，X射线吸收光谱(XAS)在确定元素的氧化态及配位环境方面发挥着关键作用[31]. XAS的一个重要优势在于其元素特异性：即使样品中含有多种元素，XAS也能够选择性地探测目标原子周围的结构信息[32]. 在X射线吸收过程中，内层电子被激发至未占据轨道，所得光谱通常分为X射线吸收近边结构(XANES)与扩展X射线吸收精细结构(EXAFS)两个主要区域[33]. XANES光谱主要反映目标原子的电子结构(如氧化态)及结构对称性，而EXAFS光谱则提供配位数、键长以及结构无序度等原子结构信息[31]. 特别是，EXAFS能够灵敏地检测键长在反应或相变过程中的微小变化，这为研究Jahn-Teller畸变等结构扭曲提供了有效手段. Xu等[17]采用XAS对原子局域结构进行了分析，以揭示Jahn-Teller效应的存在. 在初始态(L0)下，1T-VSe_2表现出较弱的边前峰，表明制备样品中V原子的八面体对称性存在轻微扭曲. 随着锂离子的嵌入，该光谱发生显著变化：从L0及L1到完全放电态(L2)，边前峰强度逐渐增强，表明V-Se八面体的扭曲程度逐步加剧[图3(A)和(B)]. 进一步通过V的EXAFS分析证实，1T-VSe_2在嵌锂过程中发生了压缩型Jahn-Teller畸变. 在L0状态下，V—Se键仅表现为一种键长(0.213 nm)；而在L2状态下，V—Se键分裂为两种不同的键长(分别对应0.155和0.208 nm)，其中轴向V—Se键显著缩短[图3(C)]，这表明Li^+的嵌入诱发了压缩型Jahn-Teller效应. 为提高EXAFS分析的分辨率，研究还进行了小波变换(WT)处理. 由图3(D)可见，WT-EXAFS等高线图中的A、B、C 3个峰位于相同的k值处，均归属于Se原子. 上述结果再次确认：L0状态下的单一V—Se键在锂离子电化学插层作用下分裂为两种不同长度的V—Se键，其中新出现的较短V—Se键对应于轴(z)向键长的缩短，表现为典型的压缩型八面体Jahn-Teller畸变.

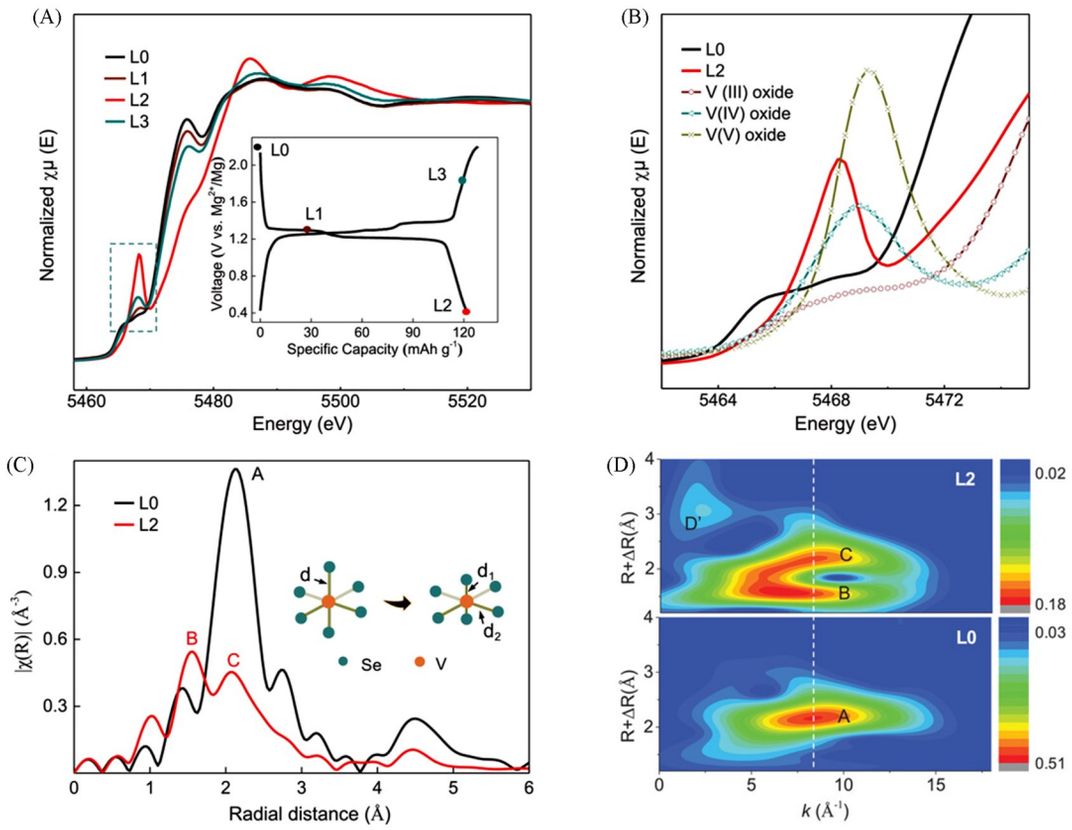


Fig. 3 Local structure analysis for V *via* XAS spectra(A—C), and Wavelet transforms(D)[17]

Open access.

3 Jahn-Teller畸变在功能材料中的前沿应用

具有不对称填充d轨道的金属材料(如Cu^{2+}, Mn^{3+}及Ni^{3+}等)因自发发生Jahn-Teller畸变，可显著调控其电子结构与配位几何. 这种畸变包括静态与动态两种形式：静态畸变稳定了特定的局域构型(如拉长或压缩的八面体)，而动态畸变则涉及电子态与晶格振动的耦合，可诱导结构相变等. 近年来，研究人员针对这两类Jahn-Teller效应在功能材料领域中的独特作用展开了系统探索，涵盖了电催化(如氧析出/还原反应)、光催化(如可见光驱动CO_2还原)及电池(如锰基正极材料)和超级电容器等多个方向. 深入理解和利用这种畸变效应，有望为设计高性能、高稳定性的金属基功能材料提供新思路.

3.1 Jahn-Teller畸变对电催化的影响

Jahn-Teller畸变对催化剂的电子结构与原子排布具有显著的调控作用. 近期多项研究表明，各向异性的Jahn-Teller畸变不仅会引发局域几何构型的自发对称性破缺，还能有效调控活性中心的电子分布与自旋状态，进而稳定催化剂表面关键反应中间体的吸附、优化反应路径，显著提升催化活性. Song等[34]通过衍生化含有分离σ键和π键组分的多元等网状杂化金属有机框架(MOF)，构建具有纳米尺度共格界面的双组分异质结构电催化剂. 这种异质结构具有纳米尺寸的共格界面，能够容纳较大的几何畸变，并协同稳定热力学上不利的、具有Jahn-Teller活性的高价态界面Ni位点的电子态. 高价态界面Ni位点的存在及其相关的协同Jahn-Teller畸变极大地促进了通过Ni^{3+}/Ni^{4+}转变实现的Ni氧化循环，并稳定了Ni-Se双位点上的$^*O$关键中间体，这两者协同降低了总的析氧反应(OER)过电位[图4(A)]. 另外，Khatun等[35]通过在镍铁层状双氢氧化物的层间插入胺基基团，成功引入具有低自旋电子构型($t_{2g}^6e_g^1$)的高价态Ni^{3+}物种，从而显著提升了该材料的电催化性能，使其明显优于传统的同类催化剂. 低自旋Ni^{3+}的不对称电子排布引发Jahn-Teller畸变，导致其e_g轨道进一步分裂为低能级、被单电子占据的d_{z^2}轨道和高能级、空着的$d_{x^2-y^2}$轨道[图4(B)]. 由半占据d_{z^2}轨道导致的伸长型Jahn-Teller

畸变会诱导晶格结构畸变，形成缺陷中心，进而触发有利于析氧反应活性的表面重构．同时，能量较高的空$d_{x^2-y^2}$轨道可作为电子受体，易于接受来自氢氧根(OH^-)中氧原子$2p$轨道的电子，从而促进OH^-在催化位点上的吸附，有效提升OER活性．

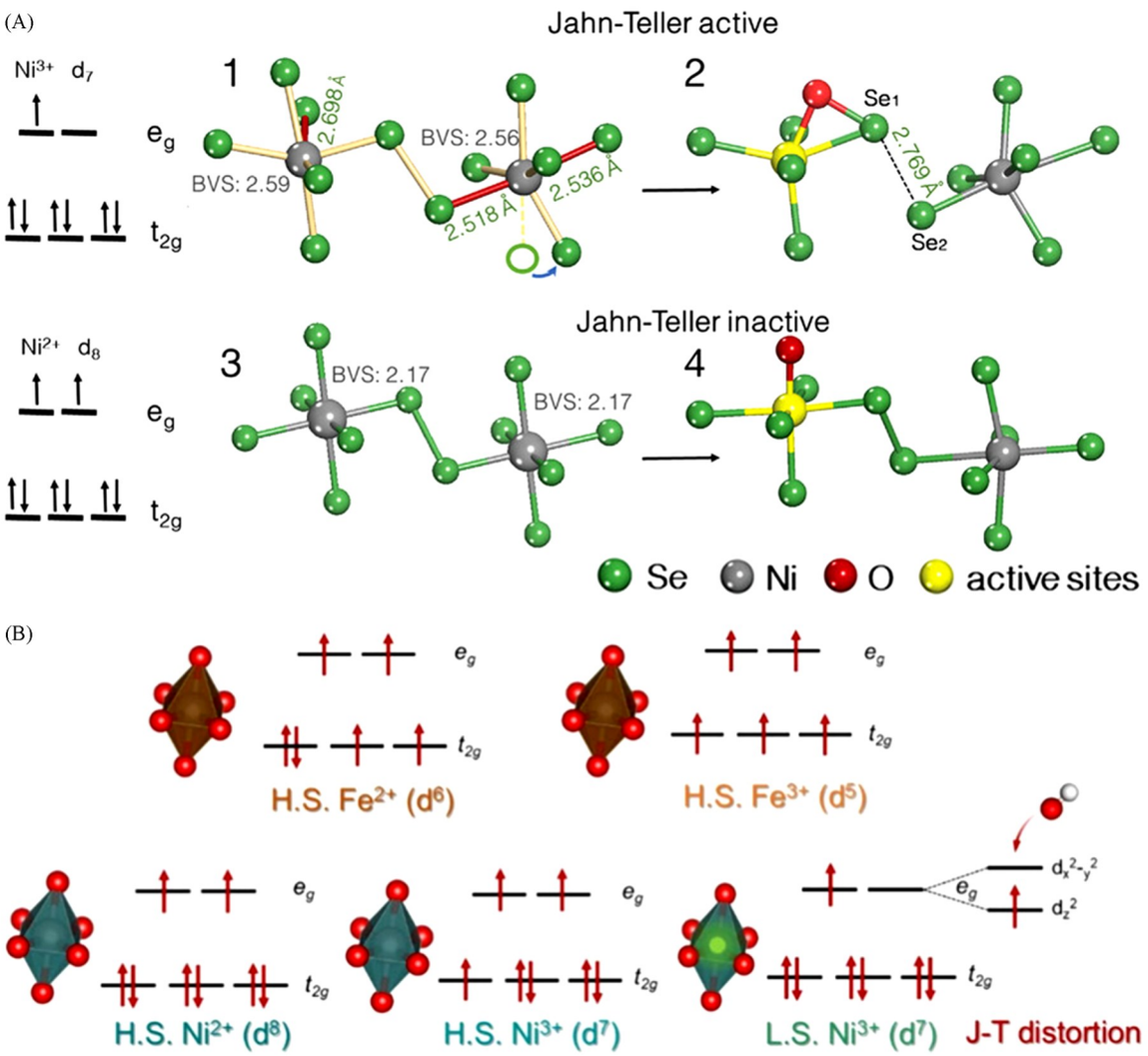


Fig. 4　Electronic configurations and local geometries of Jahn-Teller active Ni^{3+} and Jahn-Teller inactive Ni^{2+} sites in optimized $NiSe_2/FeSe_2$(1, 2) and bulk $NiSe_2$(3, 4) models(A)[34], and schematic representation of electronic spin configurations(B)[35]

(A) Copyright 2023, John Wiley and Sons; (B) Copyright 2024, American Chemical Society.

钴基材料在电催化水电解反应中得到了广泛应用，其催化活性与稳定性已被充分证实[36~38]．在八面体配位场中，Co^{3+}离子通常呈现低自旋态，其电子在d轨道中呈对称填充($t_{2g}^6e_g^0$)．然而，依据配体场强度的不同，Co^{3+}的自旋状态也会发生变化，促使电子排布变为非对称．类似地，低自旋态的Co^{2+}(d^7)亦具有非对称的d电子填充，在八面体配位环境中会诱发Jahn-Teller畸变．通过调控钴基材料的电子结构及钴离子的价态，可以有效调节上述自旋态与配位构型；这种调控有利于生成具有特定Jahn-Teller活性的钴中心，从而显著提升材料对水氧化反应的电催化活性．Ping等[39]研究发现，石墨炔中富含电子的sp杂化碳原子与钴原子之间的相互作用，可诱导CoO_6八面体发生显著的Jahn-Teller畸变，从而导致晶体场分裂能降低．该畸变削弱了八面体配位场的对称性，促使t_{2g}轨道电子向e_g轨道跃迁，使Co^{3+}的电子构型由低自旋态($t_{2g}^6e_g^0$)转变为高自旋态($t_{2g}^{5.188}e_g^{0.812}$)(图5)．高自旋$Co^{3+}$具有更高的$e_g$轨道占据数(1.18)和增强的电子离域能力，同时展现出更快的电荷转移动力学，从而显著提升了对酸性OER的催化性能．

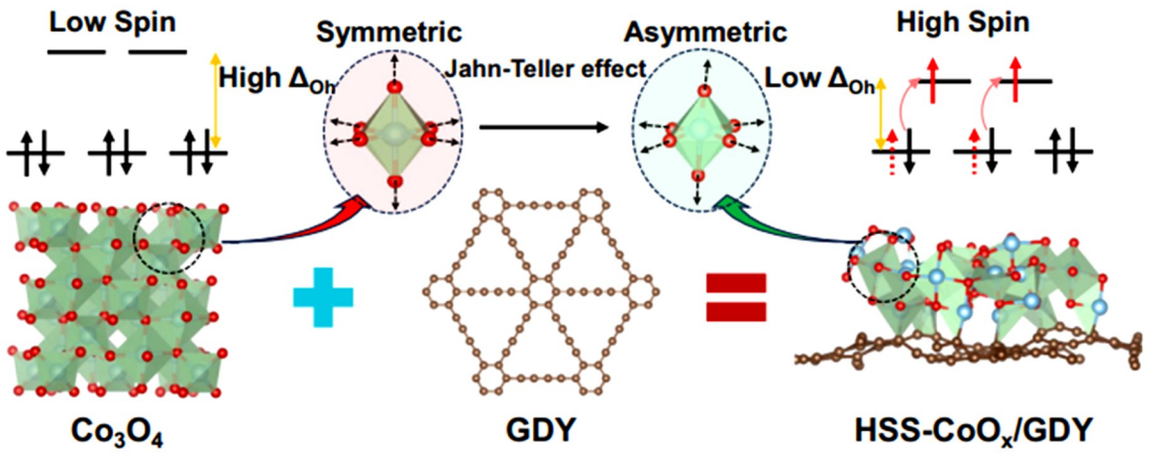


Fig. 5 Illustration of the relationship between the crystal splitting energy(Δ_{Oh}) and the structure in the octahedral field[39]

Open access.

3.2 Jahn-Teller畸变在光催化中的应用

随着气候变化日益受到关注，以及对可持续能源解决方案的紧迫需求，对高效光催化材料的追求正在加速[40]. 在光催化中，Jahn-Teller效应可以消除简并态，降低体系对称性，从而抑制光生电子-空穴对的复合. Jahn-Teller畸变还会导致局部几何形变，在催化剂表面产生活性位点的不均匀分布，这有利于反应物(如水、CO_2等)的特异性吸附和活化. 因此，利用Jahn-Teller效应调控过渡金属基光催化剂的电子结构与几何构型，已成为设计高效、稳定光催化材料的重要策略之一. Liang等[41]通过Mn掺杂诱导Jahn-Teller畸变，在无需外加电场的条件下实现了$BiFeO_3$铁电材料中极化矢量的自对准，从而显著提升了其光催化CO_2还原性能. 具体而言，具有高自旋电子构型($t_{2g}^3e_g^1$)的Mn^{3+}离子因e_g轨道电子不对称占据，引发MnO_6八面体沿z轴发生Jahn-Teller拉伸畸变，进而在晶格中产生局域各向异性应力[图6(A)]. 该畸变通过共享的氧原子传递至相邻的FeO_6八面体，驱使Fe与O原子沿[00$\bar{1}$]方向发生协同位移. 其中，O^{2-}因质量较轻而位移更为显著，导致正负电荷中心空间分离，形成定向电偶极矩，促使极化矢量自发地沿[001]方向统一排列，建立起强大且永久的退极化电场. 在此退极化电场驱动下，光生电子-空穴对得以快速分离与传输，载流子寿命显著延长，最终大幅提高了光催化CO_2的产率. 另外，Liu等[42]发现催化活性位点与光催化CO_2还原中间体之间的弱相互作用会限制还原活性与选择性. 为此，他们通过构建弱对称的Co-Co(Co_2)、弱不对称的Fe-Co以及强不对称的Cu-Co三种双Jahn-Teller位点，系统探究了Jahn-Teller效应对光催化性能的影响[图6(B)]. 实验结果表明，强不对称的Cu-Co双Jahn-Teller位点能够最大程度地极化CO_2分子，并且在光催化过程中与C_1中间体的匹配程度显著优于弱不对称的Fe-Co和弱对称的Co_2双Jahn-Teller位点，从而大幅降低了反应能垒.

3.3 Jahn-Teller畸变对电池性能的调控

随着新能源汽车的快速发展，锂离子电池的需求量急剧增加，从而迫切需要推动锂离子电池的可持续发展. 锰基正极材料，如层状结构的$LiMnO_2$、尖晶石结构的$Li_2Mn_2O_4$等材料，兼具较高的理论比容量、优异的安全特性和低成本优势，因此成为锂离子电池正极材料领域的研究热点. 然而，由于Mn^{3+}存在Jahn-Teller畸变，充放电过程中Mn^{3+}/Mn^{4+}之间的价态转变会导致锰基正极材料普遍面临结构不稳定性问题，进而使其循环寿命较短，目前难以实现商业化应用. 因此，尽管锰基正极材料对锂离子电池的可持续发展具有重要意义，Mn^{3+}引起的Jahn-Teller畸变仍是提升其结构稳定性的关键瓶颈，亟需发展有效的结构调控策略以攻克这一难题. 目前，已有多种方法被报道用于抑制Jahn-Teller效应、稳定锰基材料的结构并提升其电化学性能. 这些方法主要包括：(1) 通过元素掺杂或者组分调控，以改变锰的价态，从而削弱Jahn-Teller效应；(2) 采用高压合成等方法稳定常压下的亚稳态结构，获得无Jahn-Teller畸变的富锂锰基层状氧化物材料；(3) 引入锰/氧空位，调节Mn价态，减少Mn^{3+}比例[43].

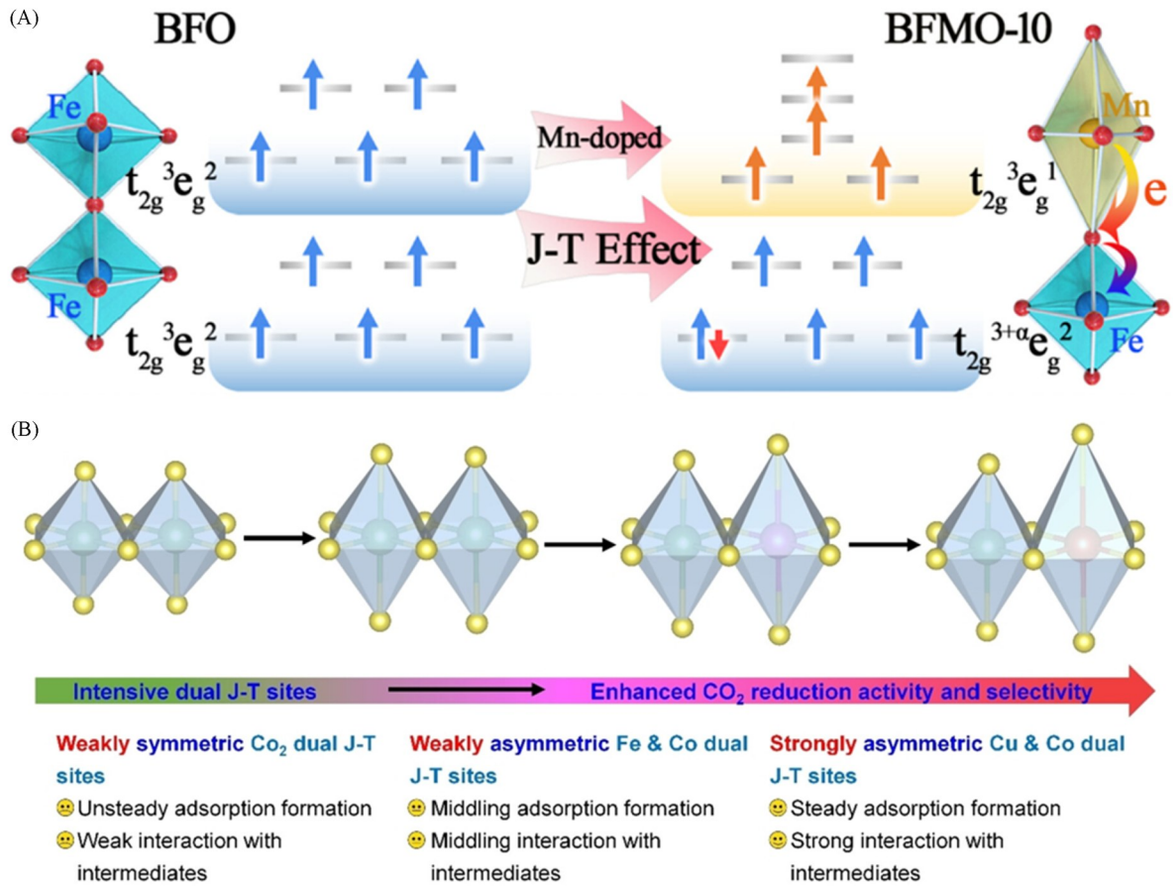


Fig. 6 Schematic illustration of the electron transfer(A)[41], and schematic illustration of the dual Jahn-Teller sites(B)[42]

(A) Copyright 2025, American Chemical Society; (B) Copyright 2023, John Wiley and Sons.

强烈的Jahn-Teller畸变会导致严重的结构变形，这极大地影响了电极材料的循环稳定性[44]. 然而，Xu等[17]发现，弱Jahn-Teller效应不仅能够保持材料的结构稳定，还能调控电极材料在充放电过程中的电子和离子电导率. 他们设计了1T-VSe_2/Mg基混合(Mg^{2+}/Li^+)电池，证实了Li^+在嵌入1T-VSe_2时引发了压缩型Jahn-Teller效应，从而显著提升了电极材料的结构稳定性和低温动力学性能，使材料在低温下实现了长循环寿命、优异的倍率性能以及高电化学容量. 该工作以1T-VSe_2为模型，在原子尺度上深化了对Jahn-Teller效应的理解，为设计更多新型低温电极材料提供了新思路. 此外，Liu等[18]通过在P2型层状氧化物正极材料中引入镍元素，成功生成了具有Jahn-Teller活性的Ni^{3+}离子. Ni^{3+}离子的存在有助于使Na^+在层间分布得更均匀，从而增强材料的结构稳定性. 与此同时，具有Jahn-Teller活性的Ni^{3+}离子能够有效调控其周围离子的价电子分布，进而降低Na^+嵌入与传输过程中的能量障碍，促进更多Na^+的可逆脱嵌，提升材料的实际容量. 然而，当Ni^{3+}离子含量过高(约占Ni元素总量的74%)时，将显著加剧Jahn-Teller畸变，导致晶格扭曲，进而使材料的倍率性能急剧恶化. 此研究揭示了Ni^{3+}离子对P2型层状氧化物正极材料的多重影响机制，为高容量、高实用性钠离子电池正极材料的设计提供了新的理论依据与调控思路.

3.4 Jahn-Teller畸变对超级电容器的改性

近年来，随着航空航天、可再生能源、电动汽车以及智能电子设备等领域的快速发展，叠加全球能源短缺与环境危机的日益加剧，发展清洁、高效且可持续的能源体系变得愈发迫切[45]. 在这一背景下，能源存储技术的研究与应用受到了广泛重视. 其中，电容器作为一种高效的储能装置，凭借其独特的性能优势，逐渐成为人们关注的焦点. Jahn-Teller效应因其独特的电子和原子结构，作为精确调控的“开关”，在提升材料本征导电性与离子存储动力学方面发挥了关键作用. 例如，Zhu等[46]研究了层

状K_xMnO_2中Jahn-Teller畸变对其电子结构及赝电容储能性能的调控机制，提出并验证了通过调控Mn^{3+}/Mn^{4+}比例优化带隙、提升电容性能的材料设计思路．研究表明，在层状MnO_2中嵌入K^+后，部分Mn^{4+}（电子构型：t_{2g}^3）被还原为Mn^{3+}（电子构型：$t_{2g}^3e_g^1$）．在八面体晶体场中，Mn^{3+}因e_g轨道简并而引发Jahn-Teller畸变，导致MnO_6八面体发生不对称拉伸与压缩，形成两种不等价的Mn—O键长．密度泛函理论计算进一步揭示，适度的Jahn-Teller畸变显著调制了材料的电子态密度，使$K_{0.25}MnO_2$的带隙收窄至0.84 eV，并在费米能级附近诱导出由Mn_{3d}和O_{2p}轨道贡献的局域电子态，从而大幅提升其本征电导率与电容储能特性．值得注意的是，畸变程度进一步加剧后，带隙反而增宽，且导带变窄，导致电子迁移率下降，结构可逆性恶化，性能下降．该工作从Jahn-Teller效应出发，建立了畸变程度、带隙宽度、电子导电性与赝电容性能之间的关联，为层状过渡金属氧化物在超级电容器中的应用设计提供了深刻的晶体场理论指导．

4 总结与展望

通过精准调控材料的电子结构，可有效诱发Jahn-Teller畸变．该畸变能够消除d轨道的简并度，降低体系的总体能量，从而驱动晶格发生自发对称性破缺．具体表现为原子间键长与键角发生显著变化，原有几何结构的对称性被打破．这种结构重排一方面有利于优化活性位点对反应中间体的吸附构型与活化能垒，另一方面可促进光生载流子的空间分离与迁移，从而提升功能材料在电催化、光化学及能源转换等领域的性能．尽管已有研究表明静态Jahn-Teller畸变对材料本征性质具有重要调控作用，但目前对于动态Jahn-Teller畸变在真实反应过程中的演化行为及其对反应路径的影响机制仍认识不足．因此，随着原位表征技术的不断发展，实时追踪结构形变对反应中间体吸附行为及局部配位结构的动态影响，进而揭示动态Jahn-Teller效应与宏观性能之间的内在关联，已变得至关重要．

参 考 文 献

[1] Jahn H., Teller E., *Proc. A.*, **1937**, *161*(905), 220—235
[2] Wang S., Zhang Z., Chen C., Zhang H., Shi S., Xie J., Cai Y., Gao S., Chen W., Dong C., Guan X., Liu G., Lu P., *Chem. Eng. J.*, **2025**, *504*, 158638
[3] Margadonna S., Karotsis G., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*(51), 16436—16437
[4] Whangbo M. H., Koo H. J., *Solid State Sci.*, **2002**, *4*(3), 335—346
[5] Nagle-Cocco L. A. V., Steele J. M. A., Deng S., Zhang X., Daisenberger D., Genreith-Schriever A. R., Saxena S. S., Grey C. P., Dutton S. E., *J. Phys.: Condens. Matter*, **2025**, *37*(20), 205401
[6] Jeng H. T., Lin S. H., Hsue C. S., *Phys. Rev. Lett.*, **2006**, *97*(6), 067002
[7] Platunov M. S., Fedorova N. A., Pyastolova Y. V., Laptash N. M., Knyazev Y. V., Tomilin F. N., Dubrovskiy A. A., *J. Alloys Compd.*, **2024**, *999*, 175104
[8] Mumtaz M., Tanzeel-ul-Rehman., Waqee-ur-Rehman M., Slimani Y., Khan N. A., *J. Supercond. Novel Magn.*, **2019**, *33*(2), 331—336
[9] Keller H., Bussmann-Holder A., Müller K. A., *Mater. Today*, **2008**, *11*(9), 38—46
[10] Pradhan B., *Eur. Phys. J. B*, **2019**, *92*(4), 77
[11] Conradie, J., *Results Chem.*, **2023**, *6*, 101191
[12] Živković I., Soh J. R., Malanyuk O., Yadav R., Pisani F., Tehrani A. M., Tolj D., Pasztorova J., Hirai D., Wei Y., Zhang W., Galdino C., Yu T., Ishii K., Demuer A., Yazyev O. V., Schmitt T., Rønnow H. M., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 8587
[13] Xu X., Xiu Z., Zhao H., Lei Y., Wu Y., Hao X., *Small*, **2026**, *22*(14), e09616
[14] Kundu T. K., Manoharan P. T., *Chem. Phys. Lett.*, **1995**, *241*, 627—634
[15] Kim W. J., Smeaton M. A., Jia C., Goodge B. H., Cho B. G., Lee K., Osada M., Jost D., Ievlev A. V., Moritz B., Kourkoutis L. F., Devereaux T. P., Hwang H. Y., *Nature*, **2023**, *615*(7951), 237—243
[16] Zhu K., Wang L., Hu Z., Liang X., Zhuang Z., Li X., Yang J., Qiu R., Wang D., Yan K., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*(1), 11047
[17] Xu X., Ye C., Chao D., Davey K., Qiao S. Z., *Adv. Energy Mater.*, **2023**, *13*(12), 2204344
[18] Liu Z., Peng C., Wu J., Yang T., Zeng J., Li F., Kucernak A., Xue D., Liu Q., Zhu M., Liu J., *Mater. Today*, **2023**, *68*, 22—33
[19] Yu J., Zhu R., Li R., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(6), 1586—1606
[20] Singh B., Draksharapu A., *J. Mater. Chem. A*, **2026**, *14*(2), 830—851
[21] Wu S., Zhang Y., He C., Luo Z., Chen Z., Ye J., *Anal. Chem.*, **2024**, *96*(44), 17476—17485
[22] Zhang R., Li L., Zhang Q., Wang Y., Wang M., Geng D., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2025**, *41*(6), 1637—1644

[23] Fujioka Y., Frantti J., Puretzky A., King G., *Inorg. Chem.*, **2016**, *55*(18), 9436—9444
[24] Kim Y. J., Park H. S., Yang C. H., *npj Quantum Mater.*, **2021**, *6*(1), 62
[25] Lesturgez S., Goglio G., Weill F., N'Guyen O., Toulemonde O., Durand E., Hernandez J., Demourgues A., *Dalton Trans.*, **2016**, *45*(11), 4647—4658
[26] Chadwick J., *Nature*, **1932**, *129*(312), 3252
[27] Wang H., Ning D., Wang L., Li H., Li Q., Ge M., Zou J., Chen S., Shao H., Lai Y., Zhang Y., Xing G., Pang W. K., Tang Y., *Small*, **2022**, *18*(19), 2107491
[28] Liang G., Didier C., Guo Z., Pang W. K., Peterson V. K., *Adv. Mater.*, **2019**, *32*(18), 1904528
[29] Ren Y., Zuo X., *Small Methods*, **2018**, *2*(8), 1800064
[30] Matsubara N., Nocerino E., Kamazawa K., Forslund O. K., Sassa Y., Keller L., Sikolenko V. V., Pomjakushin V., Sakurai H., Sugiyama J., Månsson M., *Phys. Rev. Res.*, **2020**, *2*(4), 043143
[31] Yano J., Yachandra V. K., *Photosynth. Res.*, **2009**, *102*(2—3), 241—254
[32] Groot F. D., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1779-1808
[33] Fang L., Seifert S., Winans R. E., Li T., *Small Methods*, **2021**, *5*(5), 2001194
[34] Song H., Xu X., Chen J., Zhang Y., Zhao J., Zhu C., Zhang H., Peng Y., Chen Q., Sheng G., Sun T., Han Y., Li X., Zhu Y., *Adv. Funct. Mater.*, **2023**, *33*(32), 2301490
[35] Khatun S., Roy P., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2024**, *7*(20), 9110—9120
[36] Hu W., Zhang J., Fan Y., Zhao C., Wang H., Du J., Fang Y., Li C., Cao C., Li Y., Li A., Li Z., Li C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2026**, *148*(15), 16267—16277
[37] Simondson D., Tesch M. F., Spanos I., Jones T. E., Guo J., Kerr B. V., Chatti M., Bonke S. A., Golnak R., Johannessen B., Xiao J., MacFarlane D. R., Hocking R. K., Simonov A. N., *Nat. Energy*, **2025**, *10*(8), 1013—1024
[38] Huang J., Clark A. H., Hales N., Crossley K., Guehl J., Skoupy R., Schmidt T. J., Fabbri E., *Nat. Chem.*, **2025**, *17*(6), 856—864
[39] Ping X., Xue Y., Chen S., Zheng Y., Chen S., Gao Y., Li Y., *Nat. Commun.*, **2026**, *17*(1), 2904
[40] Xue Z. H., Luan D., Zhang H., Lou X. W., *Joule*, **2022**, *6*(1), 92—133
[41] Liang N., Zhu Q., Jiang M., Hou X., Shao Z., Wang S., He Y., Zhang W., Huang R., Zhang Y., Yue H., Wu X., Chen J., Huang K., Feng S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(47), 43380—43390
[42] Liu H., Chen Y., Li H., Wan G., Feng Y., Wang W., Xiao C., Zhang G., Xie Y., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2023**, *62*(31), e202304562
[43] Liu S., Wang B., Zhang X., Zhao S., Zhang Z., Yu H., *Matter*, **2021**, *4*(5), 1511—1527
[44] Shang Y., Li X., Song J., Huang S., Yang Z., Xu Z. J., Yang H. Y., *Chem.*, **2020**, *6*(7), 1804—1818
[45] Zhong M., Zhang M., Li X., *Carbon Energy*, **2022**, *4*(5), 950—985
[46] Zhu S., Wang Y., Zhang J., Sheng J., Yang F., Wang M., Ni J., Jiang H., Li Y., *Energy Environ. Mater.*, **2022**, *6*(3), e12382

(Ed.: W, K, M)