科学家实现分子间相互作用诱导的金属纳米团簇可逆异构化

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/14717.html

本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！

科学家实现分子间相互作用诱导的金属纳米团簇可逆异构化。实现无机纳米颗粒结构的原子级调控，从而实现材料性质的精确控制是材料化学长久以来的追求。

日前，新加坡国立大学谢建平教授与芬兰于韦斯屈莱大学Hannu H ä kkinen教授合作团队在金属纳米团簇可逆异构化研究中取得突破性进展，首次通过调控表面配体与吸附分子间的分子间相互作用在原子级精度实现了对金属纳米颗粒结构的可逆调控。

研究成果以Reversible isomerization of metal nanoclusters induced by intermolecular interaction为题，于北京时间2021年7月16日晚23时发表在Chem上。

绝大多数的无机材料具备一定的晶体结构，这在原子排列的层面上决定了材料性质，也同样使它成为材料科学研究的重点。对于块体材料而言，人们往往通过物理手段，如压力和温度，来控制其晶体结构。对于无机纳米颗粒而言，因其具备相比于块体材料极大的比表面积，从而为晶体结构的调控提供了一种新的可能，也即是表面调控。

无机纳米颗粒的表面通常吸附有表面配体，这在一方面为其提供稳定性，另一方面也在一定程度上决定了其自身的晶体结构。大量研究表明，改变无机纳米颗粒表面配体可以有效控制其晶体结构。无机纳米团簇作为尺寸更小的无机纳米颗粒（尺寸小于3纳米），其结构同样表现出对表面配体的依赖（图1）。

然而，通过改变表面配体，也即是表面化学相互作用控制无机纳米团簇的结构虽然简单有效，但存在一个无法解决的问题——构效关系的研究不可避免受到表面配体改变的影响。

该论文的第一作者，新加坡国立大学曹溢涛博士（Research fellow），告诉《中国科学报》，这就像是操纵木偶或者是皮影戏表演，表演的主体是木偶或皮影，操纵者的手出现在场景中就破坏了艺术表演的整体美感。

这不仅对我们，对整个领域也是一大挑战。我们需要寻找一种更加间接和隐蔽的操纵手段，寻找操纵木偶的那根线。曹溢涛博士说。

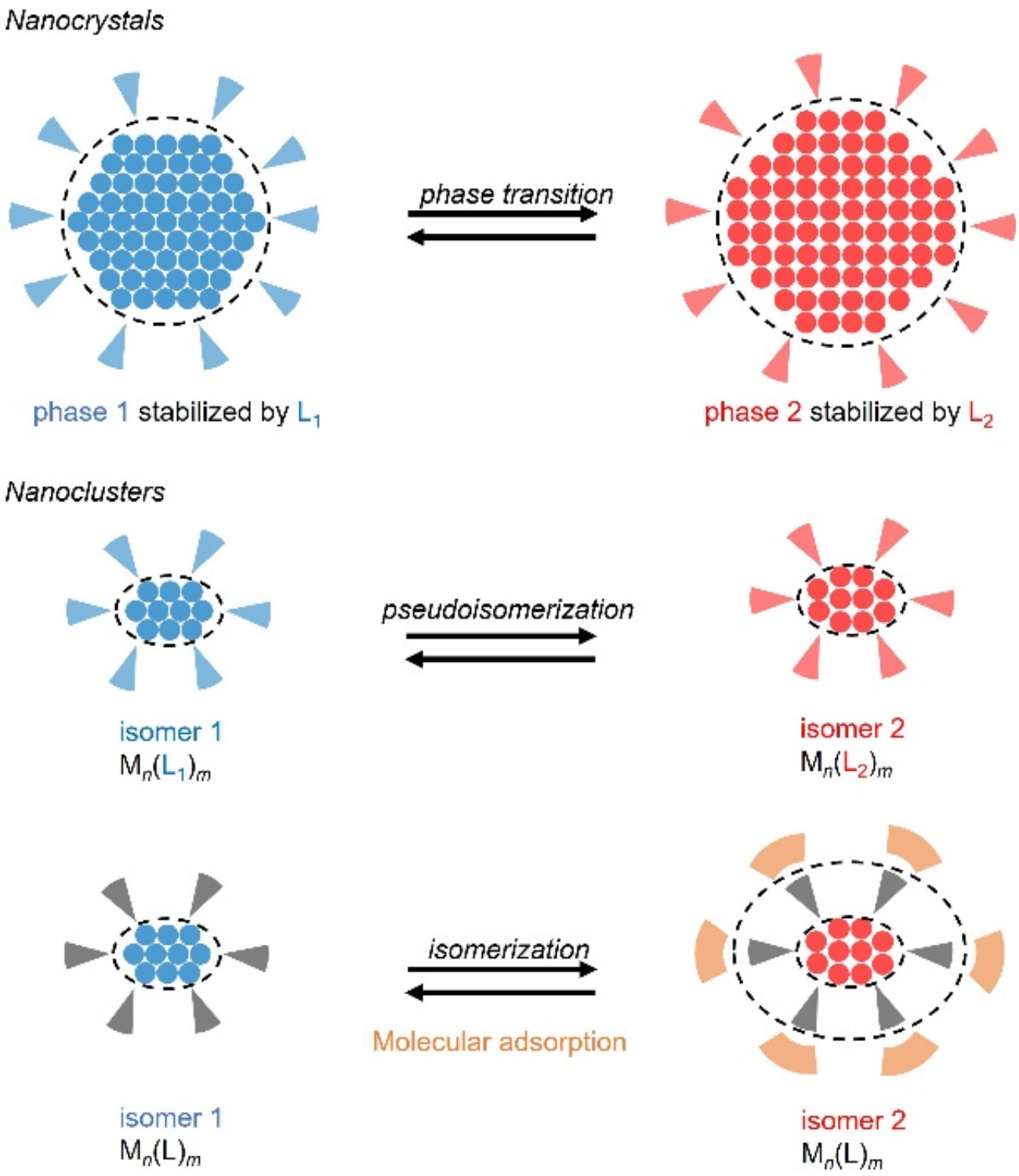


图1：无机纳米颗粒结构的调控策略。直接化学相互作用vs间接分子间相互作用。

具体而言，研究者通过特定外来分子与团簇表面配体之间的相互作用，在团簇表面构建了分子吸附层。由于吸附分子特殊的表面活性剂特性，表面吸附层是由双层分子构建的，这导致了层内的高刚性（图2）。这一刚性吸附层会在金属团簇表面形成整体应力，拉动内部的金属核进行结构变化。而这一过程整体可逆，只需要改变溶剂解除表面分子吸附就能使结构回到初始状态。Hannu H ä kkinen教授团队的理论计算工作为这一反应过程提供了强有力的支持。

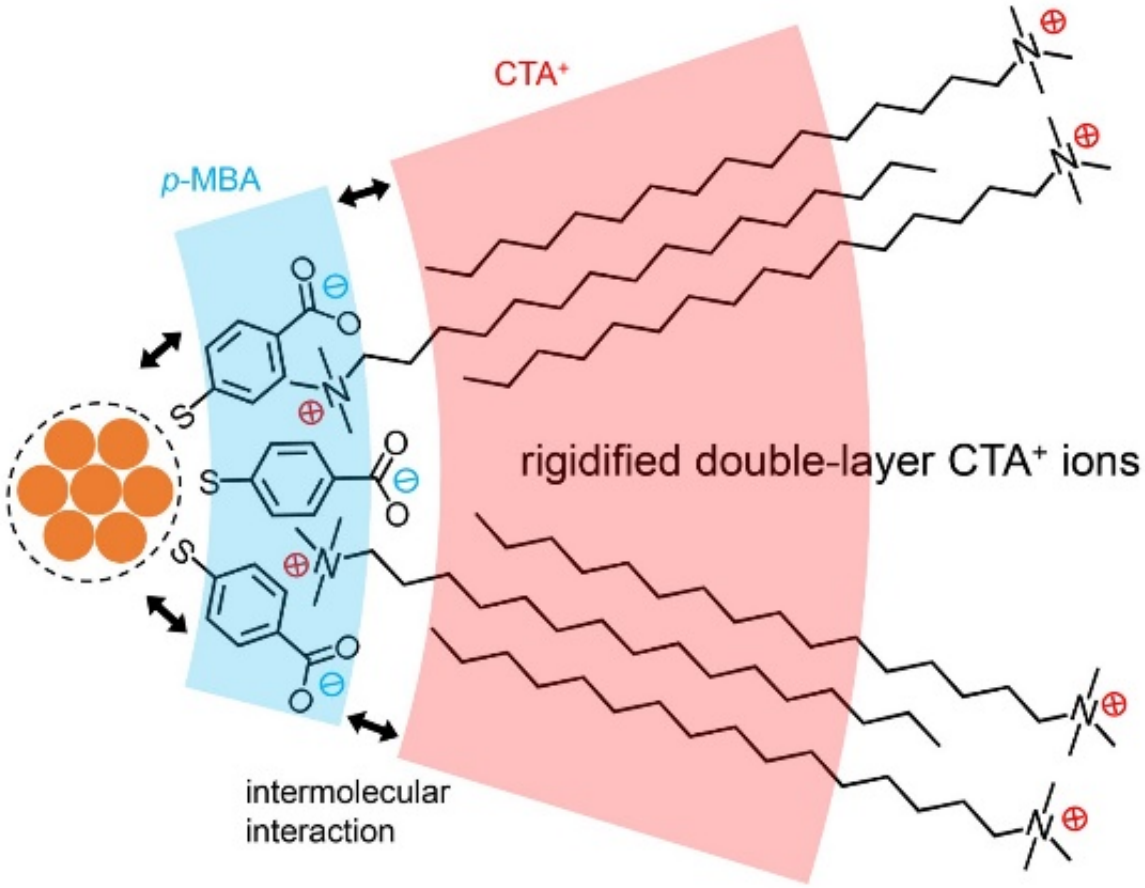


图2：金属纳米团簇表面分子吸附层。

本文的另一亮点是对金属纳米团簇异构化过程反应动力学的揭示。结果显示，金属纳米团簇的异构化过程符合一级反应动力学（图3）。通过不同反应温度的速率常数，计算得到了两个异构化过程的活化能均在1 eV左右。并且，该异构化过程的中间体寿命在10-14 s量级，表明反应过程中不涉及任何可观测的反应中间体。

我们希望这些反应特性可以为今后更多金属纳米团簇异构化反应的发现提供一定的依据。曹溢涛博士说。

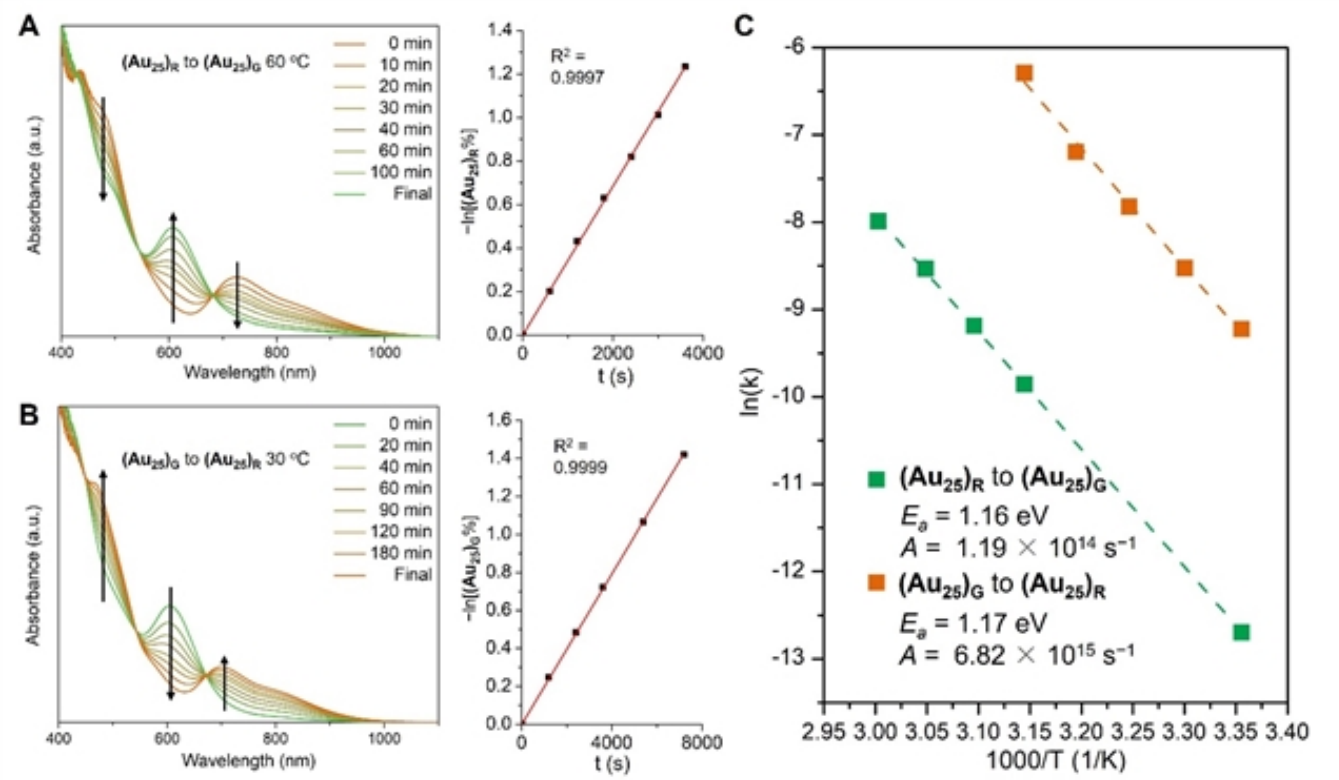


图3.异构化反应过程的动力学研究。A和B.可逆反应过程的吸收光谱及一级反应动力学拟合。C.基于阿伦尼乌斯公式的反应活化能计算。

最后，研究人员总结到，正所谓牵一发而动全身，该项工作正是牵住了金属纳米团簇的头发，从而使其整体的结构发生了改变，同样也希望这一工作可以牵动更多相关领域在未来的研究，为其发展提供新的思路。（来源：科学网）

相关论文信息：https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.06.023

特别声明：本文转载仅仅是出于传播信息的需要，并不意味着代表本网站观点或证实其内容的真实性；如其他媒体、网站或个人从本网站转载使用，须保留本网站注明的“来源”，并自负版权等法律责任；作者如果不希望被转载或者联系转载稿费等事宜，请与我们接洽。
作者：谢建平等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 https://www.iikx.com/news/progress/

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，爱科学iikx.com转发