
中国科学家在分子内运动机制研究方面获重要进展

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/17339.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！

中国科学家在分子内运动机制研究方面获重要进展。北京时间2022年2月9日0时，北京大学郭雪峰教授、华南理工大学唐本忠教授与清华大学帅志刚教授团队合作在Matter上发表了一篇题为Complete deciphering of the dynamic stereostructures of a single aggregation-induced emission molecule的研究。

研究组发展了基于单分子器件平台的独特电学检测技术，从单分子水平捕获到了系综实验难以观察到的亚稳态构象，揭示了分子内运动的内在规律。论文通讯作者是郭雪峰、唐本忠和帅志刚；第一作者是杨才耀、沈平川、欧琪和彭谦。

实现单个分子动态变化的精准检测是理解自然界基本物理现象和新奇效应的本征机制的关键之一。然而，由于传统测量方法的检测灵敏度和时间分辨率有限，在单分子水平实时检测精细的分子内运动一直存在巨大的挑战。

最近，北京大学化学与分子工程学院郭雪峰课题组与合作者利用分子工程学原理，将四苯乙烯（TPE）衍生物分子通过酰胺共价键连接到带有羧基末端的石墨烯点电极，成功构筑了石墨烯基单分子器件（图1）。通过实时电学监测，实现了TPE分子内运动行为的可视化。由于分子结构的动态变化会引起电子结构变化，因此可以通过电流信号的变化反馈分子立体结构的动态变化。

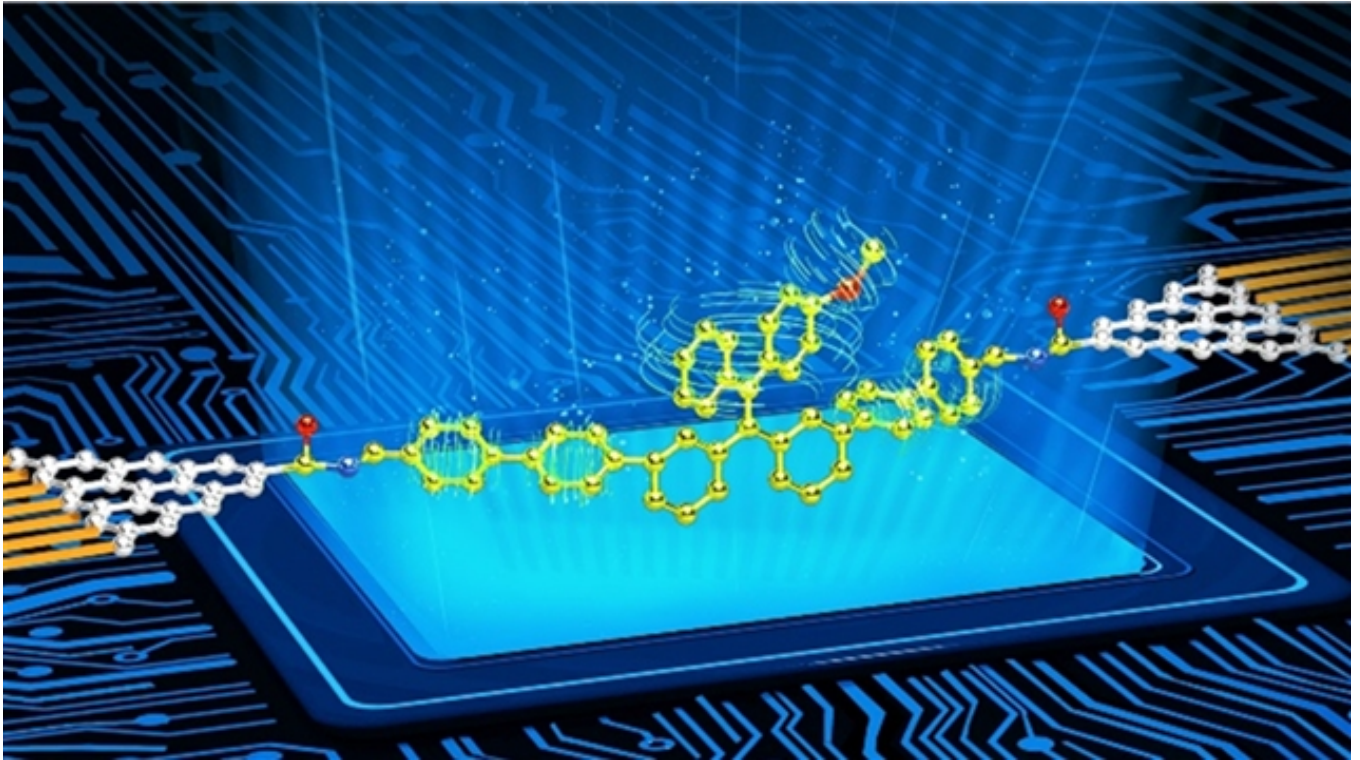


图1：器件结构示意图。

众所周知，分子处于永不停歇的运动，并会影响其性质。四苯乙烯（TPE）分子作为典型的聚集诱导发光（Aggregation-induced emission, AIE）分子，具有丰富的分子内运动类型，可以作为很好的研究体系，并结合光谱技术从单分子水平深刻理解AIE这一现象。作者通过共价连接的方式构筑了稳定可靠的单分子器件，并通过非弹性电子隧穿谱表征了相关分子结构（图2）。

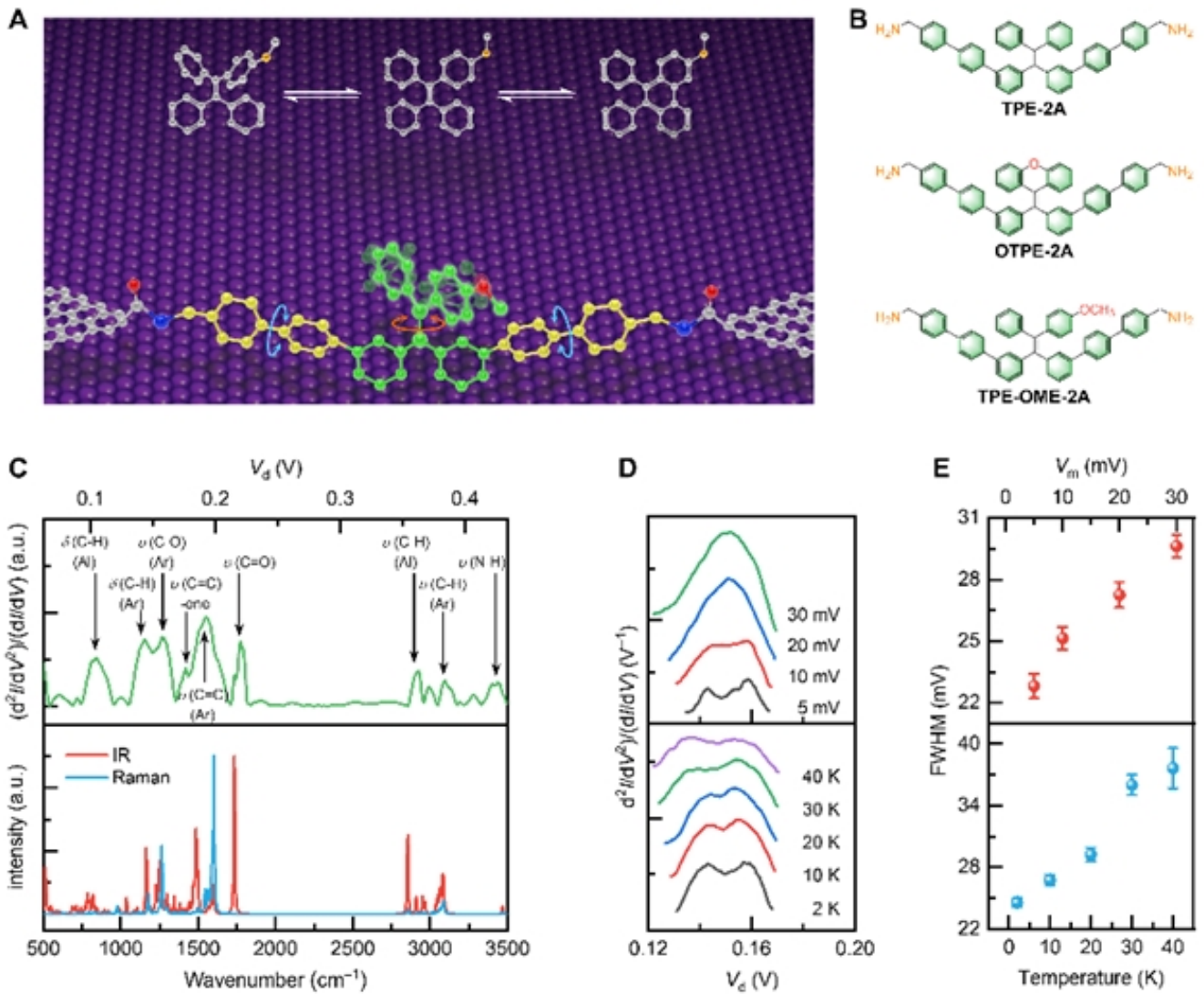


图2：四苯乙烯（TPE）衍生物分子结构及电学表征

通过调节真空环境下的测试温度（2K–180K），对比对照实验的 $I-t$ 信号，并结合理论计算，将电导态进行了严格归属（图3）。这些实时变化的电流信号实现了分子内运动动态变化过程的可视化，包括TPE分子的准双键扭转（异构化）、苯环旋转以及成环中间体形成。其中，成环中间体对应的电流信号仅在含甲氧基的TPE分子中捕获到，而在其它分子中并未观察到相应的电流信号，理论计算解释其主要原因在于含甲氧基分子的环化结构对应基态的局域极小值，结构更加稳定。此外，也在特定温度范围内观察到了分子桥两端联苯分子的扭转，这与该课题组之前报道的立体电子效应的相关工作（Nano Lett. 2017, 17, 856; Angew. Chem. Int. Ed. 2021, 60, 12274）吻合，证明了该平台的可靠性和精准性。

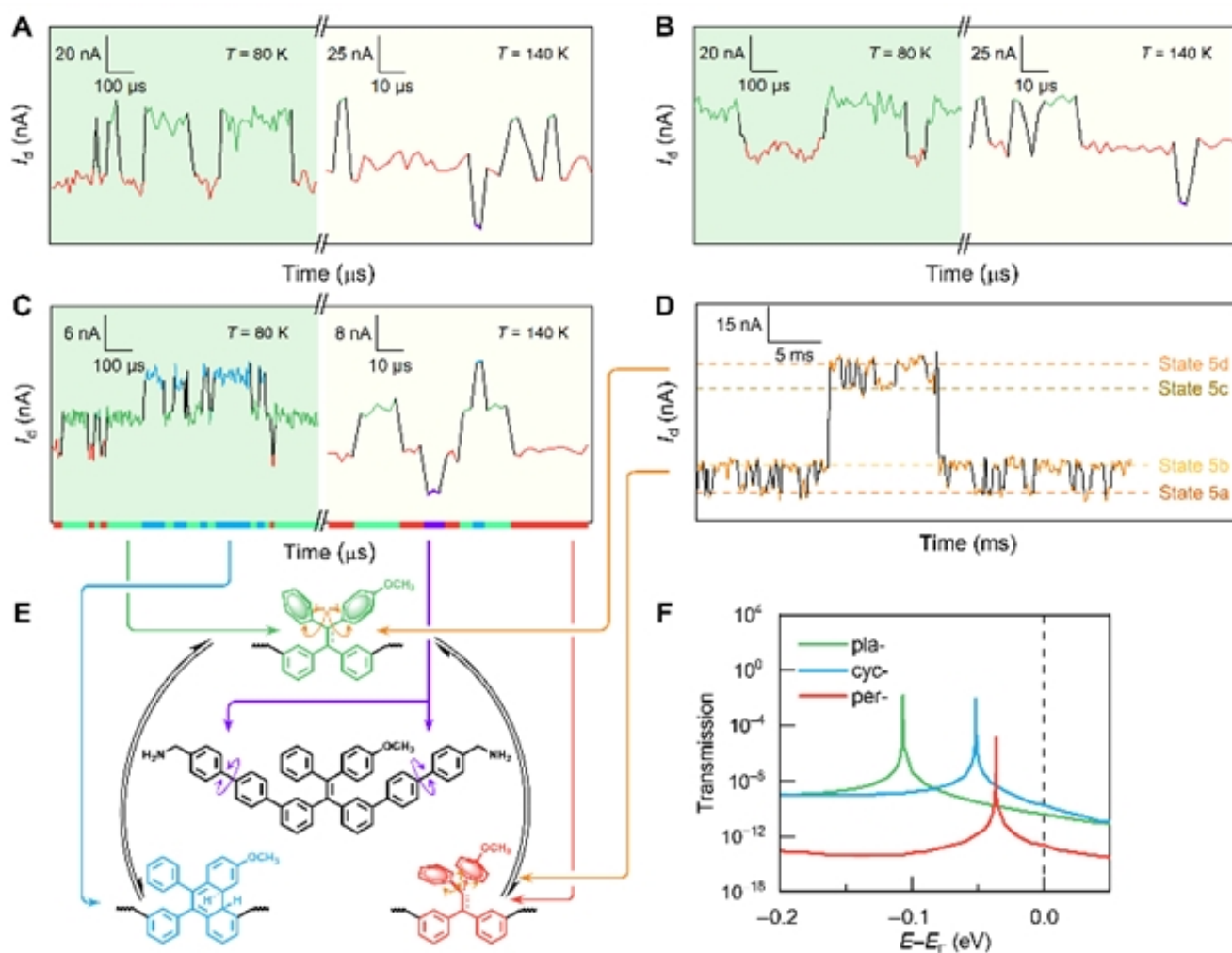


图3：实时电导态信号及其对应分子内运动类型的归属

最后，作者详细研究了温度及电场强度对TPE分子双键异构化的影响，根据实验统计数据推导出相应的热力学及动力学参数。随着温度升高，实验测得的两种亚稳态构象（准平面及垂直构象）的寿命显著减小且占比发生改变，表明温度升高促进了异构化过程。同时，电场可以通过降低活化能，而不改变每种状态的势能，来促进双键异构化。

研究得到了国家自然科学基金委、科技部和北京分子科学国家研究中心的联合资助。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.matt.2022.01.016>

作者：郭雪峰等 来源：《物质》

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](http://iikx.com)转发