亚纳米尺度下原位研究分子吸附扩散机制获进展

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：https://www.iikx.com/news/progress/18604.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！

亚纳米尺度下原位研究分子吸附扩散机制获进展。近日，中科院精密测量院郑安民研究团队和清华大学陈晓、张晨曦、魏飞研究团队合作在亚纳米尺度下原位研究分子吸附扩散机制方面取得重要进展。采用分子筛皮米电镜原位成像策略并结合从头算分子动力学模拟，实现了小分子吸脱附行为和分子筛骨架结构动态演变的原位实时观测。

研究首次发现了刚性分子筛的亚单胞拓扑柔性结构特点，揭示了分子扩散突破孔径限制的微观机制，在分子筛择形催化基础研究领域取得重大突破。相关研究进展在《科学》上发表。

郑安民团队长期致力于分子筛限域孔道中吸附和扩散机制研究，这些基础研究对于分子筛催化反应条件选择和优化具有重要意义。团队在前期工作中，采用多尺度理论模拟结合扩散实验发现分子筛限域孔道中存在反常的热阻效应，从微观层面构建了分子筛结构和扩散性能间的构效关系，丰富了反常扩散的种类，揭示了高温下长链烷烃扩散受阻的微观机理。进一步研究发现具有连续性交叉孔结构的分子筛存在扩散路径的自发选择性机制，在高浓度下依旧能够保持优良的扩散性能，并基于扩散自由能分析揭示了连续性交叉孔促进高浓度快速扩散的微观机理。

沸石分子筛是一类具有有序微孔结构的刚性骨架材料，广泛应用于石油化工、煤化工、二氧化碳转化、环境治理和气体分离等多个领域。其利用三维纳米级孔道（0.3~1.3 nm）对不同大小的分子进行筛分，在微观上对分子运动和反应行为进行精准限域控制，从而实现高附加值产品的高选择性制备。如利用ZSM-5分子筛的孔道限制作用，可高选择性地得到低碳烯烃与单环芳烃，抑制更大的双环芳烃、焦炭等副产物的生成。在实际应用过程中，人们发现能在孔道中扩散或生成的最大分子直径往往大于晶体学孔径0.7埃左右，突破了分子筛孔道的刚性几何限制，这一现象是长期以来学术界悬而未决的问题。

清华大学魏飞研究团队利用表面原子级平整ZSM-5分子筛的通透直孔道作为成像窗口，将苯分子作为探针分子，研究了苯分子在ZSM-5中的动态吸脱附行为和对应的分子筛孔道结构演变过程。实验发现，苯分子进入孔道后，在空间限域作用下采用一致的取向排列，呈现一维类固体的存在形式，在孔道投影方向表现为纺锤体形状，并非分子动力学所假设的对称球形。

研究人员首次观察到分子筛在限域苯分子作用下表现出刚柔并济的亚单胞拓扑柔性结构特点——其单个孔道沿限域苯分子的长轴方向可发生15%的最大形变，以允许比晶体学孔径（0.56 nm）更大的苯分子（0.585 nm）进出。同时，MFI结构独特的Pnma空间群对称性使得相邻孔道发生相反方向的形变，相互抵消，使得整个晶胞的结构维持刚性，单胞尺寸（~2 nm）变化小于0.5%。

基于实验结果，郑安民研究团队采用从头算分子动力学研究确定了分子筛骨架结构柔性的微观机制。理论模拟表明，分子筛骨架原子处于不停的热运动之中，从而产生孔口呼吸效应——纳米孔道不断发生柔性振动，孔径长短轴随时间交替变化。在温度为473
K时，孔道沿长轴方向发生可达15%形变，允许苯分子以最小截面取向进入孔道。

苯分子进入后，孔道受苯分子限制，维持形变状态；苯分子从孔口脱出后，则恢复局部柔性振动特征。键长和键角的统计分析表明分子筛孔道这种刚柔并济的现象来自于分子筛拓扑结构中硅氧或铝氧四面体之间的柔性连接——四面体连接处的T-O-T键角可以从135°增加大到153°。科研人员称这类整体刚性亚晶胞局部柔性的现象为亚晶胞拓扑柔性。

该研究表明，亚单胞拓扑柔性是多孔沸石分子筛材料与分子相互作用的固有结构特征，解决了长期以来关于大的分子扩散突破孔径限制进入小的孔道的争议，为分子筛新材料的设计、合成和分子筛催化机制的认识提供了全新的机理与实验分析方法。

与此同时，该工作实现了在实空间下亚埃级分辨率下的分子动态行为和骨架结构实时演变的直接观测，提供了一种在分子尺度上直接观察和研究小分子在限域空间内吸附、扩散和催化反应中真实过程的研究范式，并为未来原位实时研究物质扩散和转化过程建立起坚实基础。

上述合作研究成果以《刚性分子筛在吸脱附过程中亚单胞拓扑柔性的原位实时成像》为题在线发表。论文第一作者为清华大学2019级博士生熊昊，精密测量院特别研究助理刘志强为共同第一作者。(来源：中国科学报荆淮侨)

相关论文信息：https://doi.org/10.1126/science.abn7667

版权声明：凡本网注明来源：中国科学报、科学网、科学新闻杂志的所有作品，网站转载，请在正文上方注明来源和作者，且不得对内容作实质性改动；微信公众号、头条号等新媒体平台，转载请联系授权。邮箱：shouquan@stimes.cn。
作者：郑安民等 来源：《科学》

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