



教学科研

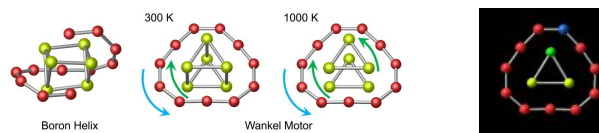
您的位置: 首页 > 教学科研

翟华金教授研究团队发现“类地月系统”硼基动力学流变团簇

信息来源: 纳米团簇实验室 发布者: 时间: 2017-07-16 阅读次数: 13084

我校纳米团簇实验室翟华金教授及其团队最近在新颖分子马达的理论设计方面取得突破性成果,发现亚纳米硼基同轴三维分子马达,其动力学流变特性类似天体“地月系统”。相关论文在国际权威期刊Angew. Chem. Int. Ed.正式接受发表。忻州师范学院青年教师、山西大学在读博士后郭谨昌博士是论文第一作者,纳米团簇实验室硕博连读生冯林雁、博士生王迎进为共同作者。墨西哥Gabriel Merino教授课题组是论文合作者。

近年来分子机器(包括分子转子)的设计和构建受到化学、材料科学、纳米科技等多学科研究人员的广泛关注,是一个新兴的前沿热点交叉领域。硼团簇是纳米转子理性设计的沃土。2010年翟教授和同事对共芯双重pi芳香性B₁₉团簇的谱学实验表征激发国际同行实时提出“分子汪克尔引擎”的科学概念;2015年翟教授课题组发现“亚纳米坦克履带”B₁₁⁻/B₁₁团簇。此后分子汪克尔引擎和纳米坦克的概念在持续拓展之中。那么,分子的动力学结构流变性能否为我们带来更多更新的发现和惊喜?翟教授团队的最新研究进展对此给出肯定的回答。



基于对硼纳米团簇十余年的持续研究,经充分调研、前沿研判,翟教授团队将突破点聚焦于三维、二元硼基团簇,经不懈探索最终巧妙地设计了二元混合Be₆B₁₁⁻团簇。对该体系的计算机结构搜索结果显示,团簇具有两种近似等能量的新颖纳米结构:同轴三环三明治和硼基螺旋(见左图)。

在同轴三环三明治Be₆B₁₁⁻团簇中,两个Be₃环以重叠形式将B₁₁环夹在中间,Be₆为完美三棱柱构型,但Be₃环之间并没有明显的成键作用。在接近室温300 K时,分子动力学模拟表明外围B₁₁环如同“呼啦圈”一样绕着其Be₆核转动,能垒仅为0.2 kcal/mol。该动力学模式类似于地月系统的月球绕地球“公转”(revolution)。随着模拟温度的上升,三棱柱Be₆核的两个Be₃环变得活跃起来,彼此获得一定程度的相对独立性。在1000 K时两个Be₃环可以自如地相对转动(或者说扭摆),类似于地月系统的地球自转(rotation;见右图动画)。自转能垒为4.7 kcal/mol,比公转高出一个数量级。基于“公转”和“自转”两种模式,Be₆B₁₁⁻可视为亚纳米尺度的动力学地月系统,前者外环直径为0.54 nm。化学成键分析表明该结构具有四重芳香性: B₁₁环是10pi和10sigma离域体系,呈pi和sigma双重芳香性;而两个Be₃环各由一个2sigma离域系统所稳定,具有sigma芳香性。这种独特成键在已知团簇和化合物中是没有先例的,正是四重芳香性为系统提供高度离域的、流变的电子云作为“润滑剂”,支撑其双重动力学流变性。

同时,Be₆B₁₁⁻团簇的硼基螺旋结构是另一异构体(见图)。这是迄今发现的首例硼螺旋结构,是手性分子。上述两种重要团簇结构中, B₁₁环都是高度荷电的(形式上为B₁₁⁹⁻或者更高),这为理性设计和稳定单链硼环或硼螺旋提供新思路。团簇内电荷转移不仅有效补偿硼的缺电子性,同时也强化Be-Be成键。

结构流变 Be_6B_{11} 团簇将地月系统的尺度微缩18个数量级,而二者的动力学特征神似,这是令人难以置信的。翟教授打了一个比方:“从来到纳米的尺度变换还是可以想象的。设想你是一个巨人,站在山西大学初民广场,伸出你的巨长的长臂去抓一只在天安门广场上爬行的蚂蚁,那么你的长臂和爬行的蚂蚁之间的尺度比,大体类似于米和纳米的差别。”但从天体地月系统到亚纳米“类地月” Be_6B_{11} 流变团簇,你必须经过两次这样的尺度微缩。“这是任何人凭直觉都无法想象的操作”,翟教授如是说。

入职山西大学以来翟华金教授研究团队先后在硼球烯、全金属芳香三明治、动力学结构流变团簇、平面硼、硼碳基化学等物理化学、纳米团簇前沿领域取得重要原创性成果。本工作得到国家自然科学基金和山西省“三晋学者”特聘教授支持计划共同资助。

论文链接:

<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201703979/full>

地址:山西省太原市坞城路92号 邮编030006 联系电话:0351-7010166 投稿邮箱:xiaobao@sxu.edu.cn
COPYRIGHT SHANXI UNIVERSITY ALL RIGHT RESERVED 版权所有:山西大学党委宣传部