

## 化学化工学院程俊教授课题组在金团簇动态相变催化研究取得重要进展

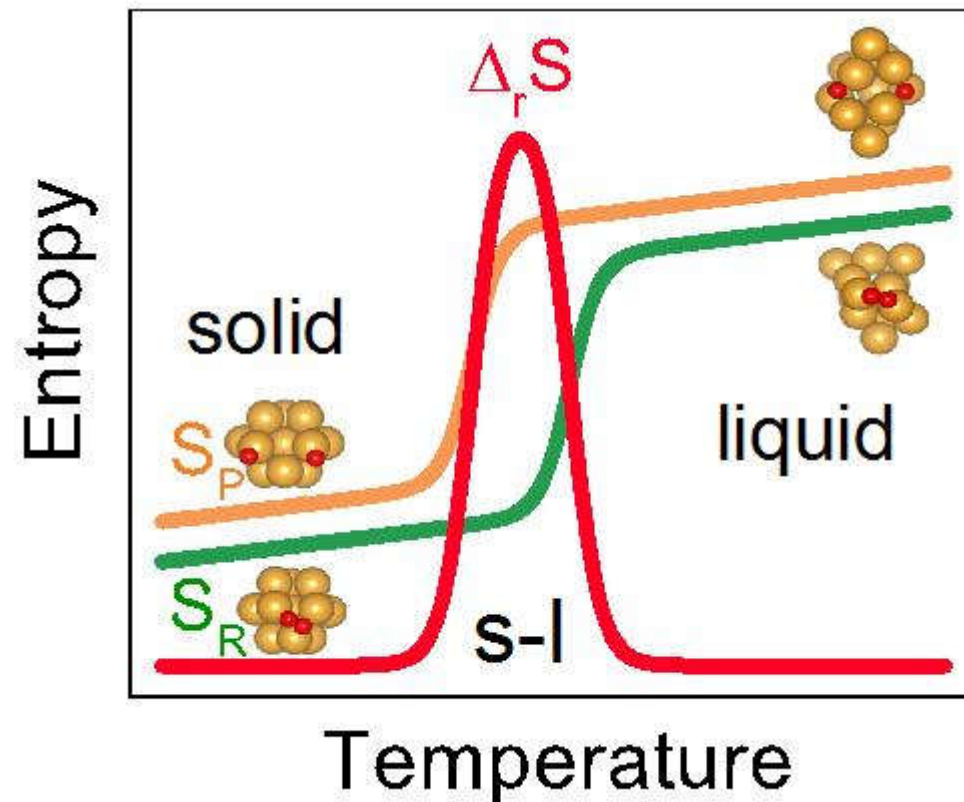
发布时间： 2019-12-02 浏览次数： 652

化学化工学院程俊教授课题组在金团簇动态相变催化研究方面取得重要进展，相关研究成果以“Solid-to-liquid phase transitions of sub-nanometer clusters enhance chemical transformation”为题在线发表于《自然·通讯》(Nature Communications, 2019, 10, 5400)。



1925年Taylor提出催化活性位点的概念后，化学家们就致力于表征活性位点的微观结构，并理解活性位点的原子特殊排列是如何加速化学反应。近年来，越来越多的原位谱学和显微学表征以及电子结构计算研究表明在反应过程中催化剂结构是在不断变化的。催化剂动态结构演化往往发生在宏观时间尺度，而基元反应往往发生在纳/皮秒的时间尺度，因此在研究基元反应过程时催化剂活性位结构仍然被认为是静态不变的。但是，如果催化剂结构动态变化的时间尺度与化学反应的时间尺度一致将会出现什么情况呢？在此之前还未有研究工作报道从这一角度来研究催化剂结构动态变化对基元反应的影响。

程俊教授课题组首次结合从头算分子动力学模拟和自由能计算方法详细研究了模型基元反应与金团簇结构动态演化耦合效应，准确计算沿反应坐标的自由能曲线，获得反应自由能变化和能垒。通过系统研究不同温度下的自由能变化，观察到反应自由能随温度升高而异常降低，并且发现反应熵变在特定温度区间出现一个由基元反应过程中团簇准一级固-液相变造成的类高斯分布的巨大峰值。在亚纳米团簇催化剂上，反应物种的吸附状态（从反应物经过渡态至产物）可以改变团簇的相变温度，进而导致在特定温度区间团簇从固态变成液态。相变导致的巨大熵增使得反应自由能骤降，推动反应进行。



团簇固液相变引起的异常反应熵的变化示意图

同时，在模型负载催化体系Au/MgO也发现这一现象，说明这一理论计算发现的相变催化现象很可能广泛存在于实际催化过程中。对不同类型反应的研究表明，这种相变催化效应大小不同，说明其对催化选择性会有影响。这一研究工作的重要性体现在对局域化学反应与广域化学环境（含催化材料）的复杂长程耦合作用（特别是熵效应）提出一个新的诠释，也为生物酶催化中蛋白质结构动态演化的重要作用提供一些新的思路。



该研究工作在程俊教授指导下完成，博士生孙娟娟为第一作者。研究工作得到国家自然科学基金委“碳基能源转化利用的催化科学”重大研究计划培育项目的支持。

论文链接：<https://www.nature.com/articles/s41467-019-13509-3>

（化学化工学院）

责任编辑：林济源

<!--[endif]-->