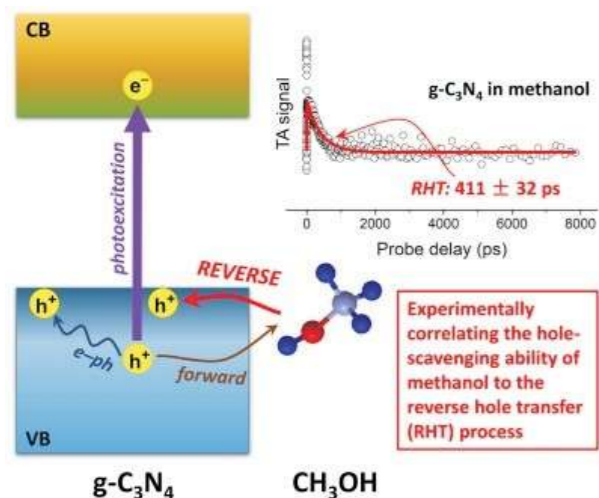




### 凝聚相超快光谱研究取得新进展： 光激发反向空穴转移动力学

最近，中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心罗毅教授团队张群教授研究组在凝聚相超快光谱与动力学机理研究方面取得新进展，揭示出甲醇分子（光催化研究中最常用的空穴牺牲剂之一）吸附于模型半导体材料（ $g-C_3N_4$ ）表面所发生的光激发反向空穴转移动力学行为机制。研究成果以“Experimental Identification of Ultrafast Reverse Hole Transfer at the Interface of Photoexcited Methanol/Graphitic Carbon Nitride System”为题发表在《德国应用化学》（Angew. Chem. Int. Ed. DOI: 10.1002/anie.201713102）。

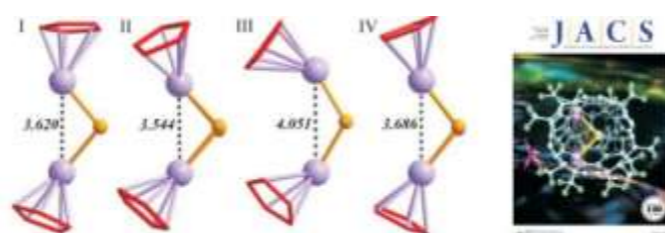
研究人员聚焦具有代表性的 $CH_3OH/g-C_3N_4$ 界面体系中的光激发空穴动力学，采用飞秒时间分辨的超快光谱与动力学测量技术，开展了一套精心设计的比较和控制实验。首先，通过比照分析不同溶剂条件下的超快特征谱及其演化，不仅给出了反向空穴转移过程（由空穴牺牲剂分子到半导体材料表面）的首例实验指认，而且量化了该过程的时间尺度（几百皮秒）。其次，通过质子化 $g-C_3N_4$ 的控制实验，印证了理论所预测的吸附在半导体材料表面的去质子化甲醇分子是主导其空穴牺牲能力的化学物种。此外，还通过比照分析不同波长飞秒激光激发下的实验结果，揭示了该类体系中存在的热空穴转移效应。更为重要的是，通过比照分析不同空穴牺牲剂分子（如甲醇、乙醇、乙二醇等）存在下的反向空穴转移速率，提出了衡量空穴牺牲能力的微观动力学定量判据。这些来自超快光谱与动力学实验研究的新发现，将为相关光催化研究提供具有普适意义的机理认知和指导。



超快光谱研究揭示 $CH_3OH/g-C_3N_4$ 界面发生的光激发反向空穴转移动力学

### 在碳笼中起舞：中国科大在富勒烯分子结构调控方面取得重要进展

近日，中国科学技术大学杨上峰教授课题组通过对内嵌富勒烯进行化学修饰，成功实现了其分子构型的调控，为调控内嵌富勒烯的结构提供了新的思路。该工作以“Steering the Geometry of Butterfly-Shaped Dimetal Carbide Cluster within a Carbon Cage via Trifluoromethylation of  $Y_2C_2@C_{50}(6)$ ”为题，以封面文章的形式发表在最新一期的国际重要化学期刊《美国化学会志》（J. Am. Chem. Soc. 2018, 140, 3496–3499），同时入选当期的JACS亮点文章（Spotlights on Recent JACS Publications）。

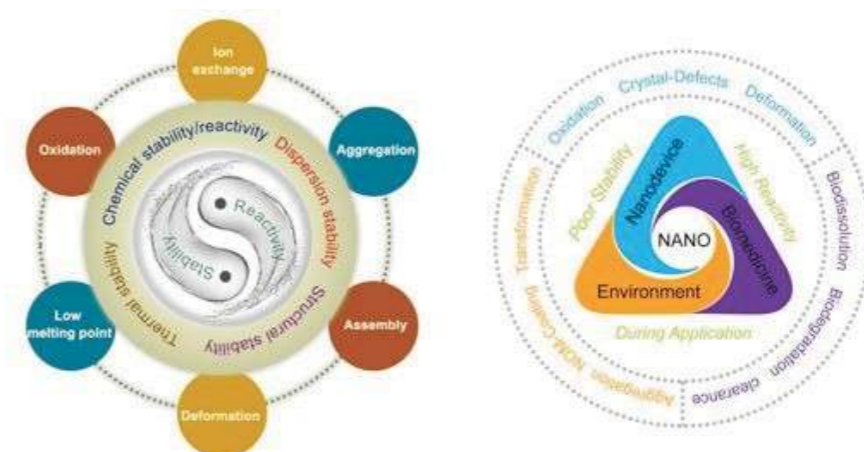


该研究组首先合成和分离出含有内嵌双金属碳化物原子簇富勒烯 $Y_2C_2@C_{50}$ 的组分，然后与莫斯科州立大学Sergey I. Troyanov教授组合作，对其进行三氟甲基化反应并对产物进行分离得到了 $Y_2C_2@C_{50}(6)(CF_3)_6$ 的四种同分异构体。通过对其进行X射线单晶结构研究，研究者发现随着加成的16个三氟甲基在碳笼上加成位点的改变，所内嵌的蝴蝶状的 $Y_2C_2$ 原子簇的几何构型也发生了明显的变化（该现象类似于蝴蝶起舞，如图所示），这是由于碳笼上未加成三氟甲基的两个五元环（用于与所内嵌的Y原子配位）的相对位置发生了改变所导致的。由于内嵌富勒烯的性质（如磁性）与内嵌原子簇的几何构型密切相关，这一结果对于调控内嵌富勒烯的结构和性质具有重要意义。审稿人认为“这是一篇重要的文章，首次报道了在同一个碳笼中对 $Y_2C_2$ 的几何构型进行调控”（“This is an important paper reporting the manipulation of the geometry of  $Y_2C_2$  cluster within the same  $C_{50}(6)$  carbon cage for the first time.”）；“这是一个显著的成功”（“This is a notable achievement.”）。

合肥微尺度物质科学国家研究中心博士生金飞为该论文的第一作者，杨上峰教授为唯一通讯作者。

此前，基于前期在新结构内嵌原子簇富勒烯的合成、分离、结构和性质研究方面的系列工作，该研究组受邀为国际重要综述期刊《化学会评论》撰写了题为“*When metal clusters meet carbon cages: Endohedral clusterfullerenes*”的综述文章（Chem. Soc. Rev. 2017, 46, 5005-5058）。

### 中国科大在《Chemical Reviews》发表有关纳米材料稳定性和反应性的评述



近日，国际顶级化学综述期刊美国化学会《Chemical Reviews》发表了合肥微尺度物质科学国家研究中心俞书宏教授课题组受邀撰写的评述论文“*Stability and Reactivity: Positive and Negative Aspects for Nanoparticle Processing*”（Chem. Rev. 2018, 118, 3209-3250），全面总结了国际上关于纳米材料稳定性和反应性研究领域取得的研究进展，阐述了作者对纳米材料稳定性和反应性研究的认识和理解，提出了今后有关纳米材料稳定性和反应性研究的建议和今后值得关注的科学问题。

纳米材料高的表面能使其具有双重特性，即低的稳定性和高的反应性。一方面，由于其高的反应性，纳米材料可以通过温和的化学转化过程制备功能纳米材料；另一方面，纳米材料高的反应性也会导致纳米材料低的稳定性。例如，纳米材料在使用的过程中很容易被氧化。事实上，纳米颗粒的稳定性和反应性构成了一对矛盾的统一体。尽管纳米颗粒的氧化会导致材料性能的衰减，但是氧化刻蚀却是以“Top-down”方式加工纳米材料的良好手段。近年来，俞书宏教授课题组围绕纳米材料的反应性和稳定性开展了较系统的研究。该课题组发展了宏量制备具有高反应活性的超细碳纳米线的技术，研究了其稳定性和化学反应性，以其为模板成功研制了一系列功能纳米线材料，例如三元或多元金属-硼-碲合金纳米线、铂、钨、金、碲化铋、碲化铜、碲化铅、碲化银、碳质纳米纤维及其复合物等，探索了此类材料在催化和能量转换等领域的应用（Science Advances 2015, 1, e1500714; Acc. Chem. Res. 2013, 46, 1450–1461; J. Am. Chem. Soc. 2017, 139, 5890–5895; J. Am. Chem. Soc. 2015, 137, 7862–7868; Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 6396–6400; Angew. Chem. Int. Ed. 2015, 54, 11495–11500; Angew. Chem., Int. Ed. 2013, 52, 7472–7476; Angew. Chem., Int. Ed. 2012, 51, 7420–7425; Angew. Chem. Int. Ed. 2012, 51, 5101–5105; Adv. Mater. 2011, 23, 1467–1471; Adv. Mater. 2010, 22, 3925–3937; Adv. Mater. 2009, 21, 1850–1854）。

在该评述论文中，在基本概念部分，主要介绍了“悬键”和表面化学微环境这两个概念，并阐述了“悬键”和表面化学微环境与纳米材料稳定性和反应性之间的关联性；从四个方面具体讨论纳米颗粒的稳定性和反应性：分散稳定性、热稳定性、结构稳定性、化学稳定性与反应性；在有关纳米材料的实际应用方面，作者主要从纳米器件、生物医药和环境的角度讨论纳米材料在不同应用条件下的稳定性和反应性。最后，提出了有关纳米材料稳定性和反应性研究的建议，指出原位的定量表征将有利于更深入和清晰地理解纳米材料的变化过程，将有助于客观和定量地评估纳米材料的稳定性和反应性；在实际应用过程中，纳米材料的稳定性和反应性不仅与其自身密切相关，也强烈依赖其它影响因素，例如纳米材料整体的组织结构、用于分散和负载纳米材料的物质以及使用过程中的气氛、温度、湿度等。