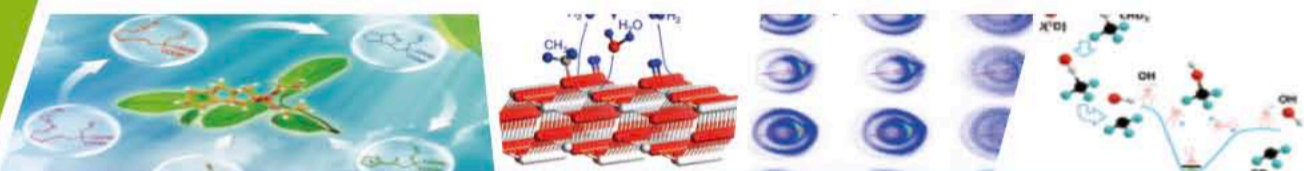




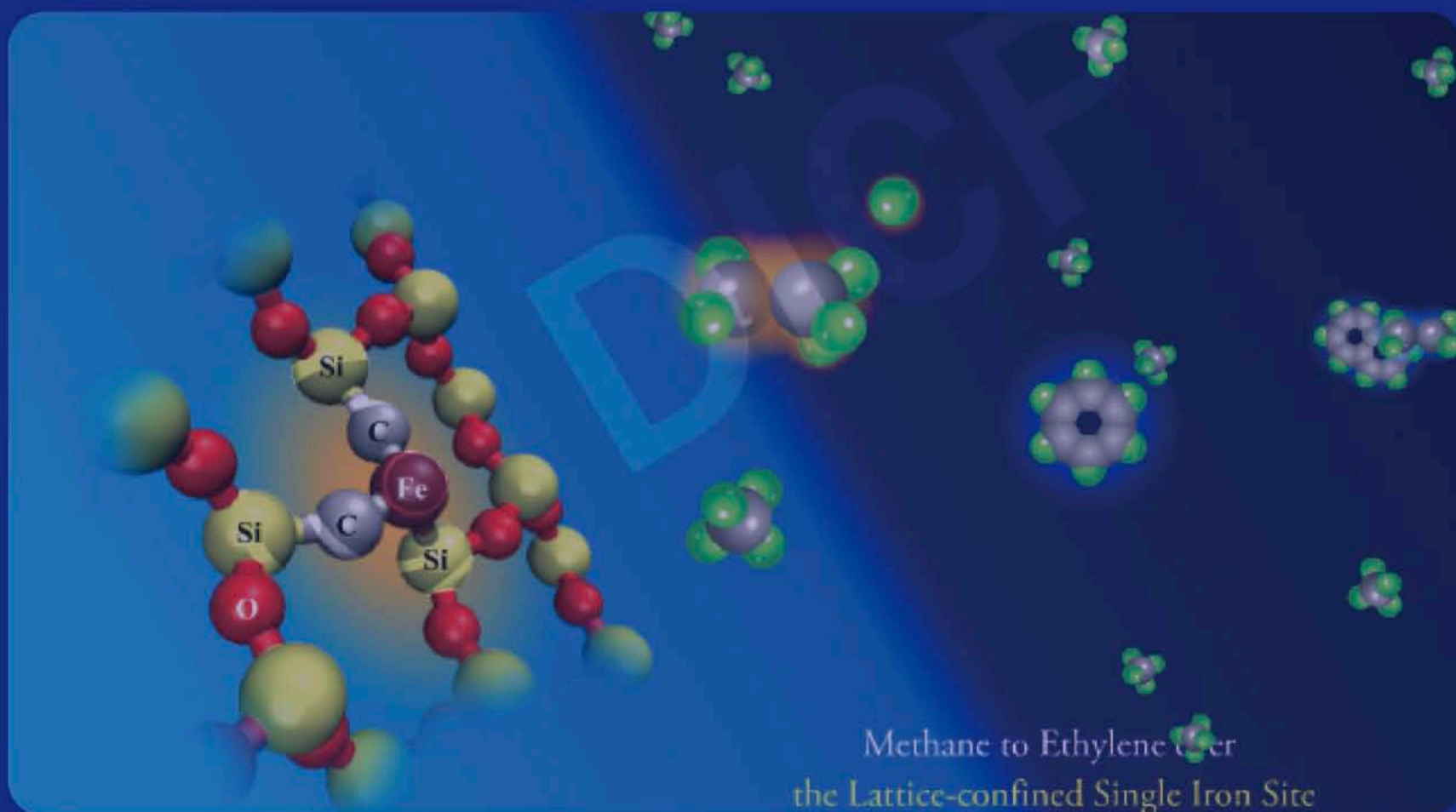
分子反应动力学 国家重点实验室 年度报告

2014



ANNUAL REPORT

OF THE STATE KEY LABORATORY OF MOLECULAR
REACTION DYNAMICS



一、研究水平与贡献

本年度我室共承担各类科研项目 137 项，实到经费 4866 万元，国家重点实验室专项资金的科研经费为 1000 万元，总经费为 5866 万元。其中国家级（科技部和基金委）项目 53 项，经费 3200 万元。中科院经费 929 万元，大连化物所经费 677 万元。承担的项目包括科技部“973”、“863”、国家重大科学仪器设备开发专项，基金委的重大仪器专项、重点、重大、创新群体、优青、面上以及青年项目，中科院的重点部署项目、先导专项、各类人才项目，大连化物所的创新基金等。所有研究项目都按计划进行或结题。我室安排自主课题 9 项，合计总额为 371 万元。

2014 年我室研究人员共发表 SCI 文章 110 篇，包括 1 篇 Science, 3 篇 JACS, 1 篇 Angew. Chem. Int. Edit., 1 篇 Nat. Commun., 4 篇 JPCL 等。中科院论文分区-1 区文章共 10 篇，占总论文数的 9.1%。

1. 承担任务

我室人员组成的团队连续第三次获国家自然科学基金委创新群体项目的资助。新增的项目还包括杨学明牵头的中科院重点部署项目“能源相关基元与催化基础科学问题”。

序号	课题名称	项目（课题）编号	负责人及单位	起止时间	总经费（万元）	本年度经费（万元）	经费来源	类别	类型	研究方向
1	分子反应动力学的实验与理论研究	21321091	杨学明, 中科院大连化物所	2014.1-2016.12	600	204	基金委	主要负责	创新群体	分子反应动力学
2	基于可调谐红外激光的能源化学研究大型实验装置	21327901	孙世刚, 厦门大学	2014.1-2018.12	625	99.2	基金委	参与	国家重大科研仪器设备研制专项	分子反应动力学
3	能源相关基元与催化基础科学问题		杨学明, 中科院大连化物所	2014.1-2015.12	1000	500	中科院	主要负责	重点部署项目	分子反应动力学
4	预测微纳孔隙中甲烷赋存状态的理论模型	XDB10020201	邓伟侨, 中科院大连化物所	2014.1-2018.1	339	40.5	中科院	主要负责	先导 B	催化反应动力学

2. 研究工作水平

(1) 代表性研究工作

(1.1) 气相分子反应动力学

重大研究成果：甲烷高效转化相关研究获重大突破

2014年5月9日, Science 杂志发表了中科院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室和分子反应动力学国家重点实验室、大连理工大学精细化工国家重点实验室等科研机构基于“纳米限域催化”的新概念, 创造性地构建了硅化物晶格限域的单铁中心催化剂, 成功地实现了甲烷在无氧条件下选择活化, 一步高效生产乙烯、芳烃和氢气等 high 值化学品的研究成果 (Science 2014, 344, 616-619)。

随着世界范围内富含甲烷的页岩气、天然气水合物、生物沼气等的大规模发现与开采, 以储量相对丰富和价格低廉的天然气替代石油生产液体燃料和基础化学品成为了学术界和产业界研究和发展的重点。迄今为此, 天然气的转化利用通常采用二步法: 首先, 在高温条件下通过混合氧气、二氧化碳或水蒸汽, 将天然气中的甲烷分子重整为含一定比例的一氧化碳和氢气分子的合成气 (SynGas); 随后, 或采用由德国科学家上世纪 20 年代发明的费托 (F-T 合成) 方法, 在特定的催化剂上将合成气转化为高碳的烃类分子 (油品和基础化学品等); 或先由合成气制备甲醇, 再经微孔分子筛催化剂脱水, 生产烯烃和其他化学品。这类传统的甲烷转化路线冗长, 投资和消耗高, 尤为突出的问题是, 由于采用了氧分子作为甲烷活化的助剂或介质, 过程中不可避免地形成和排放大量温室气体二氧化碳, 一方面影响生态环境, 另一方面致使总碳的利用率大大降低, 通常不会超过一半。因此, 人们一直都在努力探索天然气直接转化利用的有效方法与过程。众所周知, 具有四面体对称性的甲烷分子是自然界中最稳定的有机小分子, 它的选择活化和定向转化是一个世界性难题, 被誉为是催化, 乃至化学领域的“圣杯”, 长期以来一直是国内外科学家研究的主题。现有的实验表明, 甲烷分子 C-H 键的有效活化通常都需要采用强氧化剂 (如强酸等) 或高温氧原子, 甚至要有强烈的外场 (如等离子体、微波和激光等) 辅助。由于这类方法存在效率低下、化学选择性差和环境不友好等缺陷, 迄今为此, 还没有真正实现工业化生产的实例。

该项研究将具有高催化活性的单中心低价铁原子通过两个碳原子和一个硅原子镶嵌在氧化硅或碳化硅晶格中, 形成高温稳定的催化活性中心; 甲烷分子在配位不饱和的单铁中心上催化活化脱氢, 获得表面吸附态的甲基物种, 进一步从催化剂表面脱附形成高活性的甲基自由基, 随后在气相中经自由基偶联反应生成乙烯和其它高碳芳烃分子, 如苯和萘等。在反应温度 1090°C 和空速 21.4L gcat⁻¹·h⁻¹ 条件下, 甲烷的单程转化率达 48.1%, 乙烯的选择性为 48.4%, 所有产物

(乙烯、苯和萘)的选择性> 99%。在 60 小时的寿命评价过程中, 催化剂保持了极好的稳定性。与天然气转化的传统路线相比, 该研究彻底摒弃了高耗能的合成气制备过程, 大大缩短了工艺路线, 反应过程本身实现了二氧化碳的零排放, 碳原子利用效率达到 100%。

根据该催化过程的动力学行为推测该转化过程为甲烷在催化剂表面产生甲基, 继而甲基在气相中偶联生成乙烯、苯和萘等产物。我室研究人员从理论上说明该过程是否为自由基机理主要是探索是否存在合理的从甲基到乙烯、苯和萘的转化机理, 并且该机理所推测的反应性质与实验观察到的是否吻合。通过深入研究我室研究人员提出甲烷可以通过 C2, C4, C6, C8, C10 的链增长途径和逐步脱氢、成环机理依次转化为乙烯、苯和萘。氢自由基在转化过程中起了重要的催化作用。实验上我室研究人员利用新型的常温催化反应器与真空紫外单光子电离分子束质谱对催化反应中的甲基自由基和中间体进行探测。该反应的实验条件、产品组成及分布与催化剂最佳优化条件相一致。实验的过程中, 我们准确地探测到甲基自由基和中间体, 所得到的产物分布、温度特性、转化率等与理论预测非常吻合, 为验证甲烷无氧制乙烯催化机理提供了重要的实验证据。

代表性研究成果1

利用交叉分子束-时间切片离子速度成像仪, 对 $F + CHD_3 (n_1 = 1) \rightarrow HF + CD_3$ 这一激发态反应进行了深入的实验研究, 首次得到了 C-H 键振动激发对于该反应的反应性和动力学影响定量的信息。

代表性研究成果2

通过对比研究 $F + HD \rightarrow HF (v_{HF} = 2) + D$ 和 $F + H_2 \rightarrow HF (v_{HF} = 2) + H$ 这两个反应产物的转动态分布, 研究了同位素对动力学共振态的影响。

代表性研究成果3

在 $O(^1D) + CHD_3 \rightarrow OH + CD_3$ 反应中发现“陷入的抽取 (trapped abstraction)”这一新的反应机制。

(1.2) 表面光化学动力学

代表性研究成果4

细致地研究了甲醇分子在 anatase-TiO₂(101) 表面的光化学反应。结果表明，由于 anatase-TiO₂(101) 表面的桥氧原子比 rutile-TiO₂(110) 表面更稳定，在升温过程中，甲醇解离产生的桥氧氢原子不会夺取桥氧原子生成水分子，因此有更多氢原子以氢气形式脱附出来，从而解释了 anatase-TiO₂(101) 表面产氢效率较高的原因。

(1.3) 催化反应动力学

代表性研究成果5（重大研究成果）

从理论和实验上验证了甲烷无氧制乙烯催化机理：甲烷在催化剂表面产生甲基，继而甲基在气相中偶联生成乙烯、苯和萘等产物。（详见重大研究成果二）

代表性研究成果6

对杂环胺在钼催化剂催化下的不对称加氢机理进行系统和深入的研究提出了包括氢气活化和加氢过程的完整催化循环机理，该机理所对应的能垒、手性选择性，以及所预测的溶剂和酸的影响等与实验结果符合得很好。

代表性研究成果列表

序号	成果名称	完成人	刊物、出版社或授权单位名称	年、卷、期、页或专利号	类型	类别	研究方向
1	How Is C - H Vibrational Energy Redistributed in F + CHD ₃ (v ₁ = 1) → HF + CD ₃ ?	杨家岳, 张冬, 姜波, 戴东旭, 吴国荣, 张东辉, 杨学明	The Journal of Physical Chemistry Letters	5(11), 1790-1794	论文	独立完成	气相化学 反应动力 学
2	Isotope-Dependent Rotational States Distributions Enhanced by Dynamic Resonance States: A Comparison Study of the F plus HD → HF (V _{HF} = 2) + D and F + H ₂ → HF (V _{HF} = 2) + H Reaction	汪涛, 杨天罡, 肖春雷, 孙志刚, 黄龙, 戴东旭, 杨学明, 张东辉	The Journal of Physical Chemistry Letters	5(17), 3049-3055	论文	独立完成	气相化学 反应动力 学
3	Trapped Abstraction in the O(1D) + CHD ₃ → OH + CD ₃ Reaction	杨家岳, 邵科杰, 张冬, 帅全, 傅碧娜, 张东辉, 杨学明	The Journal of Physical Chemistry Letters	5(18), 3106-3111	论文	独立完成	气相化学 反应动力 学

4	Molecular Hydrogen Formation from Photocatalysis of Methanol on Anatase-TiO ₂ (101)	徐晨彪, 杨文绍, 郭庆, 戴东旭, 陈茂笃, 杨学明	Journal of the American Chemical Society	2014 年 136 卷 2 期 602 页	论文	第一完成人(非独立完成)	表面化学 反应动力学
5	Direct, Nonoxidative Conversion of Methane to Ethylene, Aromatics, and Hydrogen	Xiaoguang Guo, Guangzong Fang, 李刚, Hao Ma, 樊红军, Liang Yu, Chao Ma, Xing Wu, Dehui Deng, Mingming Wei, Dali Tan, Rui Si, Shuo Zhang, Jianqi Li, Litao Sun, 唐紫超, Xiulian Pan, Xinhe Bao	Science	2014 年 344 卷 6184 期 616 页	论文	非第一完成人(非独立完成)	催化反应 动力学
6	Homogenous Pd-Catalyzed Asymmetric Hydrogenation of Unprotected Indoles: Scope and Mechanistic Studies	Ying Duan, 李璐, Mu-Wang Chen, 余长斌, 樊红军, 周永贵	Journal of the American Chemical Society	2014 年 136 卷 21 期 7688 页	论文	独立完成	催化化学 反应动力学

(2) 标志性成果

态-态分子反应动力学研究

近年来我室在量子态分辨反应动力学研究上取得了一系列重要的突破，我室“态-态分子反应动力学研究”研究成果获国家自然科学基金二等奖。

二、队伍建设和人才培养

(1) 实验室队伍的总体情况

2014 年年底实验室固定人员共 75 人：

中科院院士：4 名；

正高级：22 名（含 4 名中国科学院院士）；

副高级：24 名；

其他研究人员和技术人员：26 名；

行政人员：3 名；

在站博士后：20 名；

博士研究生：63 名；

硕士研究生：55 名。

(2) 队伍建设、人才培养与引进情况

在 2014 年我室继续大力引进人才，通过所级“百人计划”，中科院“百人计划”的机制给予资助，在实验室自主项目上向引进人才倾斜。

2014 年队伍建设的成绩如下：

- (1) 新增博士生导师 2 名：张未卿、金盛烨。
- (2) 新增正高级人员 3 名：刘建勇、赵广久、肖春雷。
- (3) 肖春雷获首批中科院“卓越青年科学家”项目资助。
- (4) 赵广久获国家自然科学基金委员会优秀青年科学基金项目的支持。
- (5) 杨学明院士获邀担任国际顶级杂志 *Science* 的数字化开放获取杂志 *Science Advances* 杂志副主编。
- (6) 张未卿入选辽宁省第八批“百千万人才工程”千人层次。
- (7) 傅碧娜入选 2015 年度中国科学院青年创新促进会会员。

2014 年我室在读研究生共 118 名（含联合培养 49 名），毕业博士研究生 8 名。

杨学明获 2014 年度中国科学院优秀导师奖和中国科学院优秀研究生指导教师奖；陈俊获博士研究生国家奖学金，陈晓获硕士研究生国家奖学金；汪涛获中国科学院院长奖特别奖；杨文绍、陈俊生获得中国科学院院长奖优秀奖；肖春雷的学位论文获得中国科学院优秀博士学位论文。

(3) 培养或引进的优秀人才简介

(3.1) 肖春雷

肖春雷，男，博士，1985 年出生，研究员。2013 年 1 月于中科院大连化物所获博士学位并留所工作，获得大连化物所“百人计划”的破格支持。主要研究方向为气相态-态反应动力学，利用激光技术和交叉分子束技术研究基元化学反应。在国内外核心期刊上发表多篇研究论文，其中包括多篇 *Science* 文章。曾获得 2012 年度中国科学院院长特别奖、2013 年度辽宁省自然科学奖一等奖、2014 年度中国科学院卢嘉锡青年人才奖，2014 年度中国科学院优秀博士学位论文奖，2014 年度国家自然科学基金二等奖；2014 年入选中国科学院青年创新促进会，并获得首批中国科学院“卓越青年科学家”项目资助。

(3.2) 赵广久

赵广久，男，博士，1980年出生，研究员。主要从事复杂分子体系激发态动力学的理论和实验研究。2009年在中科院大连化物所获得博士学位，并荣获中科院院长优秀奖。2011年成为首批中科院创新促进会会员。2012年的一篇文章被评为中国百篇最具影响国际学术论文。曾获2014年度中国科学院卢嘉锡青年人才奖。2014年获国家自然科学基金委优秀青年基金资助。

三、开放与合作交流

1. 国内外学术交流与合作

2014年，本实验室科研人员以及在读研究生约有133人次出席国内学术会议，19人次参加国际学术会议，23人次海外专家学者到实验室访问或进行合作研究，6人次到海外学术机构进行访问和研究。

英国牛津大学 David C. Clary 通过中科院“爱因斯坦讲席教授”计划，美国蒙塔纳州立大学 Timothy K. Minton 以国家外专局高端外国专家和中科院“外籍专家特聘研究员”计划，美国加州大学伯克利分校 Mark Reinhard Hoffmann 通过中科院“外籍专家特聘研究员”计划，印度 Kumaun 大学的 Mohan Singh Mehata 博士通过中科院“发展中国家访问学者”计划，美国加州大学伯克利分校 Daniel M. Neumark 和美国犹他大学化学系教授 Peter J. Stang 通过大连化物所张大煜讲座计划，香港浸会大学黄维扬教授、台湾国立交通大学朱超原教授、美国 Rice 大学郑俊荣博士通过大连化物所高级伙伴研究员计划来访并进行学术讲座和交流。我室特意邀请国际著名表面化学动力学专家 Daniel Jonathan Auerbach 为室里研究生教授“表面动力学”专业课。

2. 公众开放活动

在5月16-17日大连化物所举办的“公众开放日”活动中，我室作为重要展点之一迎接了约3000名参观者，并被评为优秀展点。沙国河院士举办了“奇妙的科学实验”的讲座，研究生罗健作了“化学反应”科普报告。沙国河院士荣获中国科学院科学传播局颁发的“中国科学院科普工作先进个人”荣誉称号。

因张存浩获国家最高科技奖和张东辉等获国家自然科学奖二等奖，中央电视台、科技日报、大连电视台等媒体多次到我室采访。这些开放活动极大地提高了我室在国内外的知名度。

3. 开放与共享

2014 年度，国内外多人次通过开放课题和合作培养研究生等机制，利用本室的研究实验系统和计算机机群，进行和研究工作。例如大连理工大学陈茂笃教授派出的研究生在我室进行了卓有成效的研究工作。

我室设备的特点是专用性高且开放共享，在具体的使用和运行管理方面，有以下措施：

(1) 实验室的实验系统均采用免费服务。

(2) 所有设备都对全室和室外用户开放，原则上室外用户优先使用。

(3) 实验室设立开放课题，室外用户可以随时自主申请开放课题。

(4) 合作培养研究生是非常卓有成效的开放方式，因为合作培养的研究生可以在我室复杂的实验研究系统上进行长时间的训练和学习，从而得到非常好的研究成果。

四、专项经费执行情况与效益分析

1. 自主研究课题的设置及执行情况

我室安排自主课题共 9 项，合计总额为 371 万元。我室自主课题主要用于资助新引进人才、培育具有良好发展潜力的新的研究课题以及研发新的先进的物理化学实验和理论研究技术、仪器和方法。

(1) 气溶胶动力学研究

负责人：江凌

执行情况：

设计一套新的气溶胶实验装置（图 1），把独特的高亮度的真空紫外激光与高分辨的时间飞行质谱相结合，发展一套新的基于 VUV 的气溶胶动力学研究实验装置。

(2) 金属/二氧化钛表面的光催化动力学研究

负责人：周传耀

执行情况：

研究了甲醇在 Pt/TiO₂(110)表面的光催化解离，程序升温脱附测量到了甲醛，氢气，一氧化碳和水。其中氢气和一氧化碳来源于甲醇在 Pt 上的解离。甲醛的脱附温度以及紫外光电子能谱测到的缺陷态密度的增加表明甲醇在 Pt/TiO₂(110)表面的反应与在 TiO₂(110)表面的反应相同，都是生成甲醛和表面羟基。

(3) F/Cl + CHD₃ → HF/HCl + CD₃反应中 CH 伸缩振动激发效应的六维态-态量子动力学研究

负责人：刘舒

执行情况： 发表论文 2 篇

基于新的高精度从头算点，运用神经网络拟合方法分别构建了 F/Cl + CH₄反应的电子基态全维全域势能面。基于多步 RPD 和 PCB 方案的含时波包 (time-dependent wave packet) 方法，使用简化维度的 Free-torsion 七维模型，编写出了一套完整通用的动力学程序。

(4) 二维红外光谱研究醇、氰与水混合物的微观结构及动力学

负责人：邓罡华

执行情况： 发表论文 1 篇。

(1) 乙醇分子的各个基团的转动

(2) 电解质水溶液在低温下的结构和动力学新现象

(3) 电解质水溶液在低温下的结构和动力学新现象

(4) 锂离子电池中锂盐的结构

(5) 钙钛矿基纳米材料的光电转化动力学研究

负责人：邓伟侨

执行情况：

总结并使用了一种较为精确的泛函计算此类钙钛矿太阳能电池带隙的方法。筛选了 44 种含二价氧化态的金属钙钛矿太阳能电池的带隙,并取得初步成果。

(6) 磷脂分子的粗粒化模型的建立与应用

负责人: 沈虎峻

执行情况:

建立了 DMPC 磷脂分子和一些自组装分子的粗粒化模型及其力场。

(7) 脱氧核糖核苷酸二聚体的激发态动力学研究

负责人: 羊送球

执行情况:

研究了单个脱氧胸腺嘧啶核苷分子的光化学反应几率和激发态构型的关系。

(8) 通过原位热解飞行时间质谱研究煤的热解动力学

负责人: 史磊

执行情况:

完成了仪器的改造工作。

(9) 催化材料界面单分子光催化分解水反应动力学研究

负责人: 金盛焯

执行情况:

已完成了(超)高分辨单分子荧光光谱系统的搭建和样品制备与合成实验室的建设。定位精度达到 $\pm 20\text{nm}$ 。为下一步实现光催化材料表面光催化分解水反应的单分子检测奠定良好的理论和硬件基础。

2. 开放课题的设置及执行情况

2014 年我室安排开放课题共 9 项, 当年支出经费 28.6 万元。

(1) 大连理工大学陈茂笃教授多年来通过开放课题和合作培养研究生方式与我室在气相化学反应动力学和表面化学反应动力学方面进行了多年的卓有成效

效的合作研究。代表性研究成果 4 就是这一开放课题的结晶。本年度在 HD 分子的高效率振动激发实验的基础上，成功开展了一系列交叉分子束的实验研究。

(2) 辽宁大学宋朋利用我室的计算资源，探索外电场对共轭分子体系电子转移过程的调控机理，采用量子力学微扰方法和非绝热跃迁理论，发展了外电场下 Marcus 电子转移非绝热理论模型；该模型被广泛用来研究外电场对复杂共轭分子体系电子给体和受体之间电子耦合强度的影响。

五、依托单位的支持

1. 依托单位在人、财、物条件方面的保障和支持

类别	2013 年度	2014 年度	增长数	增长比率
专职管理人员（个）	3	3	0	0
专职技术人员（个）	4	4	0	0
硕士研究生招生（个）	7	12	5	71%
博士研究生招生（个）	15	16	1	7%
单位配套运行费（万元）	50	50	0	0
单位配套设备费（万元）	0	0	0	0
实验室总面积（平方米）	5861	5861	0	0
实验室总资产（万元）	18051	19102	1051	6%

2. 依托单位给予的其他支持

在 2014 年期间，实验室从大连化物所获得各种资助 657 万元。从中国科学院获得的资助总额 949 万。大连化物所答允提供资金用于由本室承担的国家自然科学基金委国家重大科研仪器设备研制专项“基于可调极紫外相干光源的综合实验研究装置”项目的实验室和研制装置所需的公用设施的建设，预计支出 1600 万元。

实验室主任：张东辉研究员

学委会主任：郑兰荪院士

2014 ANNUAL REPORT

中国科学院大连化学物理研究所
分子反应动力学国家重点实验室

地址：大连市沙河口区中山路457号
[http: www.skimr.dicp.ac.cn](http://www.skimr.dicp.ac.cn)