

中国科学技术大学
国家同步辐射实验室
2011年报

2012年7月8日

目 录

第一部分

一、国家同步辐射实验室概述.....	1
二、2011 年度合肥光源运行情况.....	2
三、2011 年度合肥光源用户开放情况.....	5
四、实验技术与方法的创新和发展.....	8
（一）激光诱导超声解析/真空紫外光电离质谱组合技术.....	8
（二）基于同步辐射光电离技术的生物质热解平台.....	12
（三）变压力流动管热解实验平台及其模拟方法.....	13
（四）原位同步辐射气溶胶研究装置.....	17
（五）软 X 射线 Nano-CT 系统.....	18
五、重要研究成果与进展.....	20
（一）能源.....	20
（二）大气与环境.....	22
（三）先进材料.....	25
六、科技队伍与人才培养.....	27
七、合作与交流.....	28
八、2011 年大事记.....	错误！未定义书签。
九、2011 年度论文汇总.....	错误！未定义书签。
（一）用户发表论文汇总.....	错误！未定义书签。
（二）国家同步辐射实验室发表论文汇总.....	错误！未定义书签。
十、2011 年度专利授权项目汇总.....	错误！未定义书签。

第二部分

十一、用户报告.....	错误！未定义书签。
--------------	-----------

一、国家同步辐射实验室概述

国家同步辐射实验室(NSRL)是我国批准建设的第一个国家实验室,于 1984 年开工建设,1991 年竣工。实验室现有的合肥同步辐射装置(合肥光源)是目前我国高校唯一在运行的国家重大科技基础设施。

合肥同步辐射装置经过二期工程改造(1998-2004 年),性能大幅度提升,拥有 14 条光束线站,已成为我国重要的多学科交叉研究平台和知识创新、人才培养及高新技术研发的基地。

NSRL 面向国家战略需求和前沿基础科学研究,为国内各领域科学家提供长期、可靠、稳定的技术支撑。自 2005 年以来,已接待境内外 150 多所高校和科研院所的研究人员 2800 多人次,完成了 1400 多个用户研究课题,近 600 篇博士生论文课题完成实验,共发表 1100 多篇 SCI 收录论文。21 世纪科学技术进入了物质操控时代,为迎接未来科学技术发展的重大挑战,NSRL 正进行新的升级改造,目标是将合肥光源建设成为国际同类光源中最好水平的装置,成为合肥物质科学研究中心的重要组成部分以及我国重要的交叉科学研究基地。

承担国家重大项目

2011 年,NSRL 获得批准立项的科研项目 27 项,其中国家自然科学基金项目 22 项(含重点项目 2 项,仪器研制专项 1 项,批准率达到 40.7%),科技部 973 计划 1 项、子课题 3 项,中国科学院知识创新工程重要方向项目 1 项,教育部博士点基金 1 项,累计获批科研经费超过 5000 万元。

主要研究目标

在保证稳定运行、优质开放的基础上,实验室最终目标是建成具有世界一流水平的红外-真空紫外-软 X 射线波段的光源,成为国家综合研究基地(合肥)的重要组成部分、国家交叉科学研究中心和人才培养基地,为用户提供世界先进的实验平台,推动我国同步辐射应用研究取得创新成果。

实验室致力于提升机器性能,发展新的实验技术和方法,积极引进和培养国内外高水平用户,围绕前沿科学领域和国家重大需求,为国内外众多学科领域提供独特的大型综合交叉研究平台,重点发展新能源和环境、纳米科技、量子调控、生命科学等前沿学科领域,同时围绕电子加速器前沿科学和用户需求,开展先进光源物理和关键技术研究。

二、2011 年度合肥光源运行情况

（一）装置运行基本情况

合肥光源 2011 年度运行任务为积分流强达到 600 安培小时，运行时间 7025 小时，有效供束时间 5688 小时。实际全年运行时间 7208 小时，有效供束时间 6350 小时，年积分流强 865.46 安培小时。

合肥光源全年运行流强在 250 毫安培左右，光源系统运行稳定。

表 1. 2011 年合肥光源运行统计

项 目	时间(小时)	比例(%)
运行	7208.26	
供束	6350.67	88.103
机器调整	270.14	3.748
故障检修	457.45	6.346
常规维护	130.00	1.803
积分流强	865.46A·H	

（二）装置升级与改造

2011 年，合肥光源重大维修改造项目在工程设计结束后，储存环、注入器、光束线、实验站、公用设施等各系统陆续完成招投标、采购工作，开始施工，总体进展按计划执行。

储存环、注入器分总体：磁铁、电源、加速管、储存环真空室样段、储存环磁铁支架、控制 IOC 系统和时序系统等关键设备样机相继完成并通过专家评审。主要批量设备陆续完成招标并签订合同。

光束线分总体：镜箱、单色器、光栅等关键设备设计方案确定后，完成招标并签订合同，已进入施工阶段。前端连锁控制系统、基于 EPICS 的光束线控制系统等工作进展顺利，部分系统已应用于 ARPES 光束线。

实验站分总体：ARPES 已完成建设并投入试运行；软 X 射线成像站基本完成安装调试；表面物理、燃烧、原子分子等三个实验站的整体改造设计及主要部件工艺设计已经完成，陆续开始招标、签订合同，投入加工。

公用设施分总体：先后完成了磁测大厅、光束线调试间、微波调试间、综合调试间等的建安工程；储存环隧道棚屋设计方案及储存环大厅、控制室等装修施工设计已经结束，准备评审和招标工作；水冷和线缆工程的方案设计同步进行。

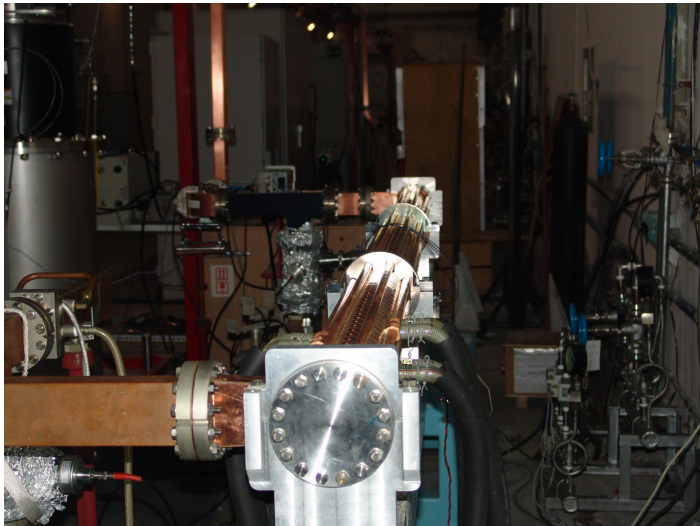


图 1 加速管样机进行高功率老练实验

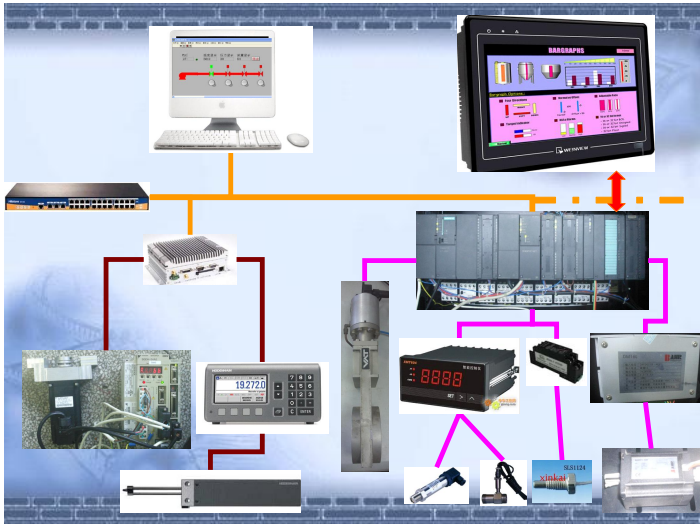


图 2 基于 EPICS 的光束线站控制系统

（三）加速器实验与研究

- ◆ 利用条纹相机进行束团长度的测量实验，在流强一定时，实现对束团长度随腔压变化的观测以及对单束团纵向分布和拉伸效应的观测。
- ◆ 对改造后储存环束测系统将使用的新 Libera 设备进行在线测试实验。利用 Libera Brilliance 进行储存环工作点测量，通过外部激励来测量储存环工作点，检验新 Libera 仪器性能和在线数据分析系统情况；利用 Libera 在线测量 BPM 的线性度和线性范围；尝试对电极信号增益系数进行在线标定。
- ◆ 进行横向反馈系统和纵向反馈系统的调试实验，进行反馈系统调试及其稳定性的测试，以及逐束团流强在线测量和纵向反馈信号分析。
- ◆ 自行研制的基于光阴极微波电子枪的高亮度注入器进行全面调试工作，并且正式出束，各项参数都达到设计目标。
- ◆ 开展带 PPBM 的光位置稳定性的研究和束流纵向测量研究，见下图 3-4。

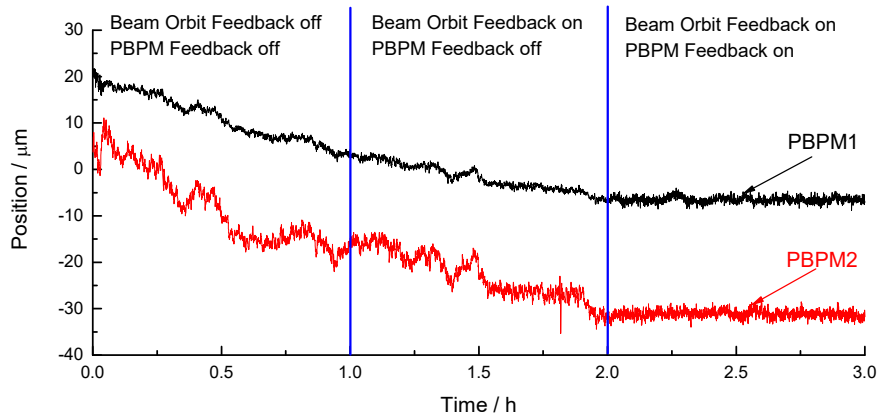


图 3 三种情况下同步光位置测量

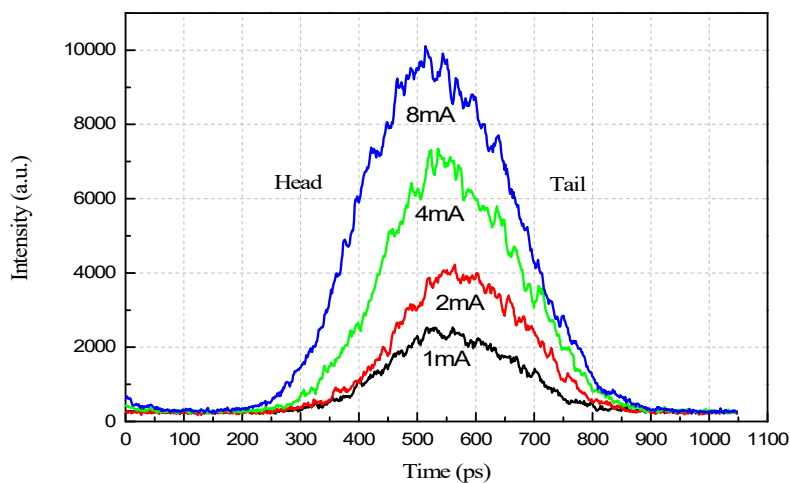


图 4 不同流强时束团势阱扭曲

三、2011 年度合肥光源用户开放情况

2011 年 1-12 月，合肥光源向 42 所高校、22 个科研院所 597 人次提供用光机时 37971 小时，完成用户课题 350 项。

42 所高等院校中：37 所来自国内高等院校，5 所来自境外高等院校(德国比勒菲尔德大学、法国南锡大学、韩国成均馆大学、新加坡南洋理工材料工程学院、香港大学)。

22 所科研院所中：15 个研究所来自中国科学院系统，2 个研究所来自国内其他研究机构，3 个研究所来自国外研究机构(加拿大国立研究院、法国国家科学研究院、韩国浦项加速器实验室)。

此外，有 2 个企业单位(江苏博睿光电有限公司、安徽中烟工业公司)在本年度利用合肥光源开展了相关研究工作。

表 2. 2011 年合肥光源用户用光机时和课题数分析

	机时	机时比例	课题数	用户人数
国内	35126	92.51%	330	557
境外	2845	7.49%	20	40
中国科学院院内单位	23490	61.86%	224	319
中国科学院院外单位	14481	38.14%	126	278

用户课题主要来自材料、化学和物理等领域，占总课题数 80%以上，其余来自能源、生命、环境、地球等其它学科领域。

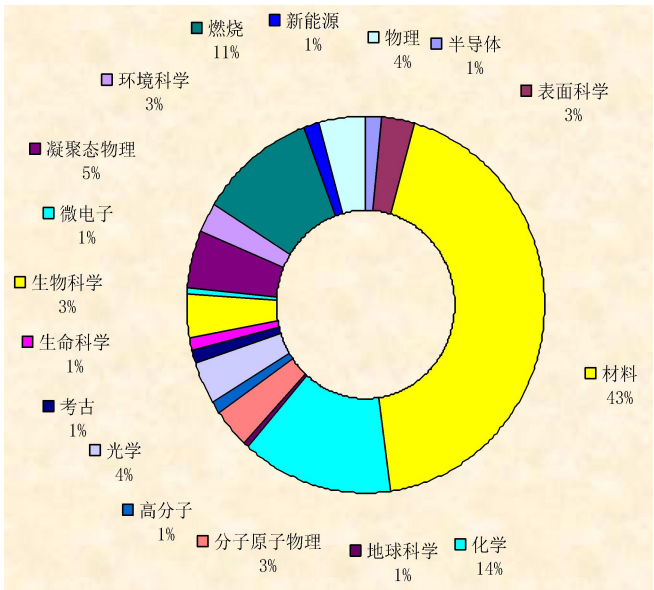


图 5 2011 年用户课题学科领域分布图

2011 年，软 X 射线显微实验站正在进行 Nano-CT 系统的改造，真空紫外圆二色实验站性能不完善、分辨率低、用户少，除这两个实验站不能提供给用户使用以外，其余线站均正常对外开放。

各实验站的用光机时统计见表 3。

表 3. 2011 年合肥光源各实验站用户用光统计汇总表

实验站名称	课题数	用光机时 (小时)	用户人次	设备检修调试 (小时)
光刻	5	558	9	0
红外及远红外	36	4137	71	80
硬 X 射线显微成像	18	3825	18	260
衍射与散射	32	2620	60	0
XAFS	74	3061	136	88
燃烧与火焰 ¹	57	7496	80	572
原子与分子	20	1587	33	825
表面物理	18	3914	43	846
SXMCD	45	4329	54	196
光电子能谱	12	2384	22	2042
真空紫外光谱	16	2300	41	0
计量标准	11	1136	16	220
ARPES ²	6	624	14	
合 计	350	37971	597	5807

注: 1. 机时为 Undulator 引出的燃烧站（与原子分子实验站分时使用）和弯铁引出的光化学站的机时总和；

2. 2011 年，ARPES 实验站为试运行。

2011 年，实验室及用户共发表论文 205 篇，其中 JCR 分区 1 区论文 20 篇，2 区论文 56 篇，影响因子大于 3.0 以上的论文 54 篇。

特别是，据 2011 年 12 月 2 日中国科学技术信息研究所公布的“2010 年度中国科技论文统计结果”显示，NSRL1 篇论文及 1 篇合作论文[PNAS 107 (2010) 13576, Science 328 (2010) 240]入选“2010 年中国百篇最具影响国际学术论文”，表明 NSRL 及用户研究成果的影响力显著提高。

2011 年 NSRL 论文汇总见表 4。

表 4. 2011 年 NSRL 论文统计汇总表

实验站名称	论文总数	1 区论文数	2 区论文数	IF>3.0 的论文数
光刻	6	3	1	3
红外及远红外	11	2	2	4
硬 X 射线显微成像	5	3		3
衍射与散射	18		5	4
XAFS	35	8	11	15
燃烧与火焰	21		15	5
原子与分子	15		3	1
表面物理	8		2	1
SXMCD	24	4	10	13
光电子能谱	3		3	3
真空紫外光谱	9		2	
计量标准	8		2	2
NSRL 其它研究论文	42			
合 计	205	20	56	54

四、实验技术与方法的创新和发展

(一) 激光诱导超声解析/真空紫外光电离质谱组合技术

1 引言

激光诱导声波解析是最近发展起来的一种新技术,它可以有效地气化多种极性或非极性化合物,因此非常适合与质谱技术相结合。这种技术最大的优点是其通过一个金属薄膜将解析过程和电离过程分开,从而避免激光直接照射到样品表面引起样品分子裂解。前人的研究的表明,激光诱导声波解析产生的分子动能和内能比激光直接照射样品产生的分子动能和内能要低得多。

1985 年, Lindner 和 Seydel 首次提出了激光诱导声波解析这种技术,那时激光在这种技术中同时充当着解析和电离两个角色,但他们也认为样品经过激光诱导声波解析不仅会产生离子,更多的应该是中性分子,因此在接下来的几十年时间里,许多研究工作都围绕着如何将激光诱导声波解析技术与不同的电离方法结合来做质谱分析。2000 年, Pérez 等人首次成功地将电子轰击电离法(Electron impact ionization EI)和化学电离法(Chemical ionization CI)与激光诱导声波解析技术结合,实现了对许多热不稳定性和难挥发的物质的质谱分析。然而, Crawford 等人发现 EI 法即便在 10 eV 的低能下也会导致样品分子的碎裂, CI 法则会引入很多“假”峰,使得质谱图变得复杂。还有一些研究工作是将常用的电喷雾电离法(Electrospray ionization ESI)或大气压化学电离法(Atmospheric chemical ionization APCI)和激光诱导声波解析技术结合起来。但总的来说,没有哪种单一的电离方法可以电离所有种类的化合物,新的电离方法的引入将会使得激光诱导声波解析技术得到更广泛的应用和更长远的发展。

NSRL 燃烧课题组首次将同步真空紫外光电离技术和激光诱导声波解析技术结合起来,并对某些易碎化合物和重油进行质谱分析。相比于 ESI、CI 和 APCI 等软电离法,同步辐射真空紫外光连续可调,可实现近阈值电离,不会引入额外的反应离子或质子,也不会产生碎片离子或假离子。

2 实验部分

2.1 同步辐射光源

所有研究工作在 NSRL 质谱分析站进行,该光束线从插入件波荡器引出,采用 1 m Seya-Nomioka 型单色仪,并安装一块 1500 grooves/mm 的光栅,光子能量分辨覆盖 7.8~24.0 eV 的光谱范围,能量分辨($E/\Delta E$)可以达到 1000。

2.2 激光诱导声波解析/同步辐射真空紫外光电离质谱装置

为了能获得一些高分辨和宽范围的质谱图,选择 Qstar Pulsar *i* 三重四级杆飞行时间质谱(AB Sciex, Toronto, Canada)。如图 6 所示,这台质谱仪包括三个四级杆(Q0、Q1 和 Q2)和一个飞行时间质量分析器。自制离子源部分见图 6 中的插图,样品溶剂均匀地涂抹在一片厚度为 10 μm 厚的钛膜上,激光透过一平面镜照射到承载的钛膜的背面,钛膜前 1 mm 处放置了一带孔的推斥板,同步辐射光贴着推迟板表面入射。解析出的中性分子被同步辐射真空紫外光电离后,在推斥板和 Q0 四极杆之间的电场作用下进入质谱中。推斥板和 Q0 四级杆入口边缘的距离设定为 4 mm。钛膜被固定在一个直线导入器上,方便取出钛膜更换样品。依照先前的研究工作,10 μm 厚的钛膜可以产生最强的质谱信号。为了保证电场稳定,钛膜和推斥板使用了相同的电压,经过优化,当加上 32V 电压时获得的质谱信号最强。

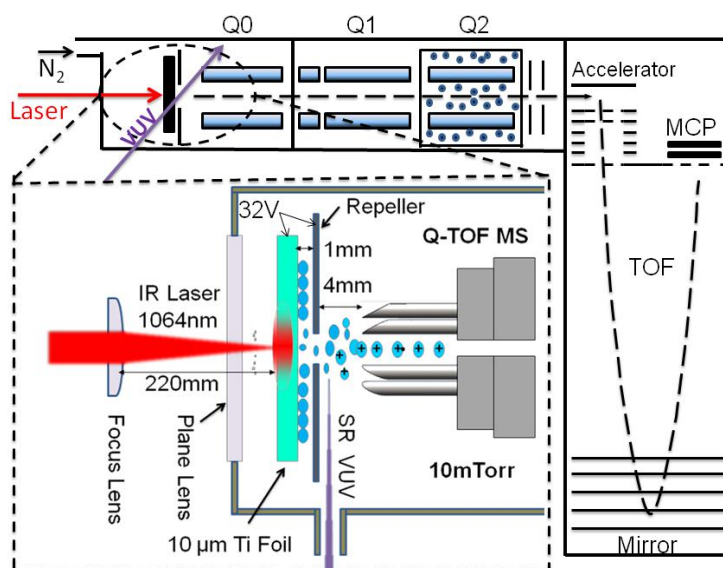


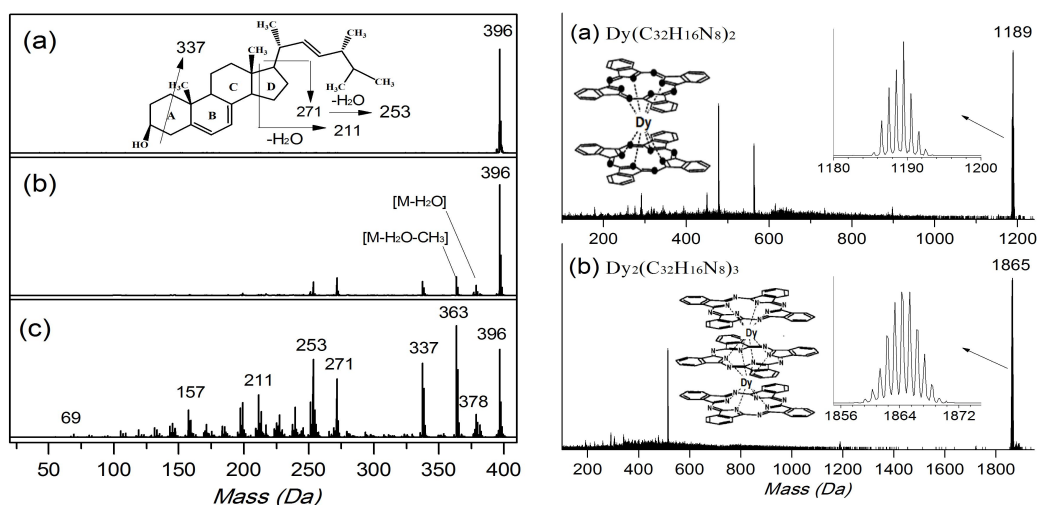
图 6 激光诱导声波解析/同步辐射真空紫外光电离质谱装置;插图显示此装置解析和电离的过程

Q0 腔内的真空非常重要,因为其变化将严重影响离子的冷却和聚焦。Q0 腔没有使用额外的真空泵,但高纯氮气仍然需要通过流量计控制充入 Q0 腔内冷却离子。为了估算 Q0 腔压力对质谱信号的影响,我们在 1~20 mTorr 范围内改变压力并最终确定压力为 10 mTorr 时质谱信号最强。此外,为了使得低真空的 Q0 腔(10^{-2} Torr)和高真空的光束线(3×10^{-9} Torr)相匹配,还设计了一套差分腔,差分腔通过一个 300l/s 的莱宝分子泵将真空维持在 5×10^{-6} Torr。

解析采用 Nd:YAG 脉冲激光器发出的 1064nm 的红外激光,脉冲频率为 10~20 Hz,脉宽 7 ns。激光束通过一块 K9 聚焦镜将光斑聚焦在钛膜背面约 1 mm^2 范围内,照射区的激光功率可以达到 10^8 W/cm^2 ,同步辐射光和分析出的中性分子必须很好的重合以便获得最强的质谱信号。

3 结果与讨论

麦角甾醇和重油溶于纯苯溶剂中, 酞菁溶于高纯二氯甲烷中。溶解后的溶液分别涂于钛膜表面。依据信号强弱, 溶液的浓度从 $0.5 \sim 10 \mu\text{mol}/\text{cm}^2$ 不等。图 7 展示了麦角甾醇在不同光子能量下的质谱图。在 8.5 eV 的低能下, 我们可以得到纯的母体离子峰 (396 Da), 随着光子能量增强到 9.5 eV 和 14 eV 时, 许多碎片离子, 如 $378 \text{ Da}([\text{M}-\text{H}_2\text{O}]^+)$, $337 \text{ Da}([\text{M}-\text{C}_3\text{H}_7\text{O}]^+)$, $271 \text{ Da}([\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{17}]^+)$, $253 \text{ Da}([\text{M}-\text{C}_9\text{H}_{19}\text{O}]^+)$, $211 \text{ Da}([\text{M}-\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}]^+)$ 等都相继被探测到。相比于其它的电离方法, 我们能获得无碎片离子的质谱图, 所以这种方法对在复杂的提取物中直接探测麦角甾醇非常有利。



对酞菁的定性是其化学合成过程中关键的一步。图 8 展示了酞菁在 11.00 eV 光子能量下的真空紫外光电离质谱图。没有任何的基质和前处理, 我们探测到了双层和三层酞菁分子的母体离子峰(分别为 1189 Da 和 1865 Da), 碎片离子非常少。

选择一种合适的电离方法来减少碎片离子产生已经在石油质谱分析中引起了广泛的关注, 能量可控的真空紫外光电离质谱非常适于分析复杂的石油, 不同的组分可以在不同的光子能量下相继被探测到。

图 9(a)~(c)展示了加氢后重油芳香分的质谱图, 在能量为 9 eV 时, 其质量范围最大值为 900 Da , 丰度最强的峰位于 400 Da 附近, 200 Da 以下几乎没有信号。当光子能量变化时, 质量分布稍有移动, 丰度最强的峰位于 450 Da 附近, 最大质量数约为 1000 Da , 说明质谱探测到了一些电离能相对较高的分子。但总的来说, 光子能量对加氢后芳香分的质量分布影响并不明显。可能是因为芳香分在加氢过程中丢失了侧链和某些杂原子环的缘故。

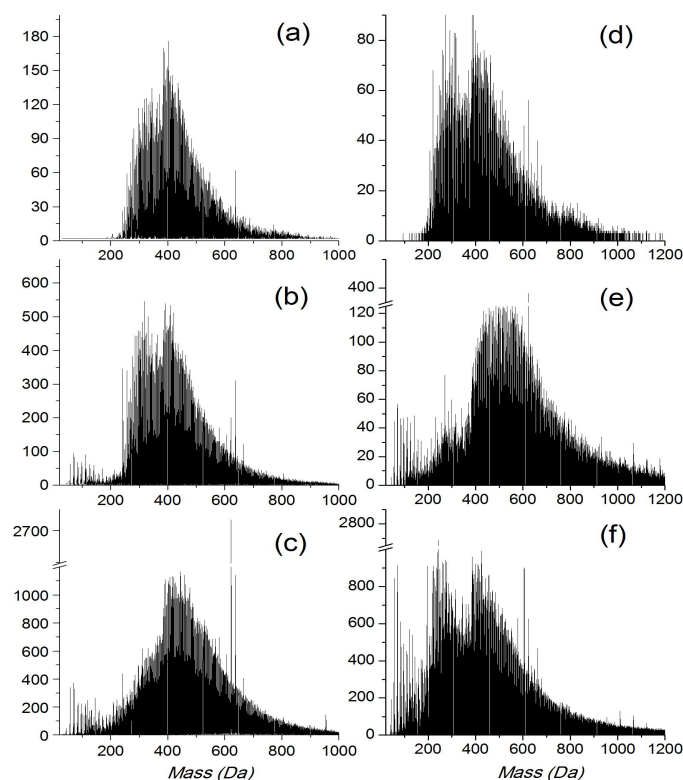


图 9 加氢后(a)~(c)和加氢前(d)~(f)重油芳香分的光电离质谱图：
(a)和(d)光子能量为 9.00 eV，(b)和(e)光子能量为 11.00 eV，(c)和(f)光子能量为 14.00 eV

图 9(d)~(f)展示了不同光子能量下加氢前重油芳香分的质谱图。其质量分布明显受到光子能量的影响。在光子能量为 9.00 eV 时，质量分布在 200~850 Da 范围内，丰度最强的峰位于 400 Da 附近。探测到母体离子主要应该是烯烃类和多环芳烃，因为它们电离能低于 10 eV。当光子升高到 11.00 eV 时，50~200 Da 范围内出现了碎片离子(如图 9(e)所示)且质量分布朝着大质量方向移动，这说明探测到了一些环烷烃(电离能为 10 eV~13 eV)。对比图 9(c)和 9(f)我们可以发现，在 14.00 eV 时，加氢前的环烷烃比加氢后的环烷烃要更容易碎裂，很可能是由侧链断裂造成。

4 结论

相比以前的研究工作，如将激光诱导声波解析结合电子轰击电离法、大气压化学电离法、电喷雾电离法等，同步辐射真空紫外光电离法可以控制碎片离子的产生。激光诱导声波解析/同步辐射光电离技术作为一种软解析和软电离技术在易碎和复杂化合物的质谱分析过程中可以有效降低谱图的难度，这非常有利于激光诱导声波解析技术在新的领域得到更广泛的应用。

（二）基于同步辐射光电离技术的生物质热解平台

1 引言

随着化石燃料的日益耗尽及其带来的严重环境污染问题，生物燃料因其可再生、成本较低、CO₂及SO₂排放量低等优点，受到了密切关注。生物质热解是指是在无氧或缺氧的条件下通过加热升温，使生物质发生降解，最终产生高能量密度的气体、液体和固体产物的过程。研究生物质的热解反应，了解生成产物的分布和产生机理，可以帮助我们更好地掌握其内在的规律，有效提高生物物质的转化效率。

2 实验装置与方法

实验装置为一台三重四级杆飞行时间质谱仪(Qstar Pulsar i, AB Sciex)，如图 10 所示。这台仪器主要由自制的热解腔体、光电离腔体以及三个四级杆(Q0、Q1 和 Q2)和一个飞行时间质量分析器组成。实验时，先把炉子加热到一个预定实验温度，再把装有样品的进样杆推入热解炉中，样品开始热解反应。为了避免二次反应，热解腔体维持在 20 mTorr 的低压环境下。实验前，白杨木在实验室条件下风干。每次进样量为 20 ± 0.1 mg。

3 结果与讨论

图 11 展示了热解温度为 300°C 时的质谱图。随着光子能量的增加，白杨热解产物中的不同组分可相继被观测到。当光子能量从 8.0 eV 到 8.5 eV 时，木质素挥发产物(m/z 110, 124, 152, 178, 182, 210)出现，同时，多糖类产物(m/z 114, 126)也出现。在 9.0 eV 及 10.5 eV，苯酚(m/z 94)，左旋葡聚糖(m/z 162)，2,3 丁二酮(m/z 86)等也相继出现，如图 11c 和 11d 所示。

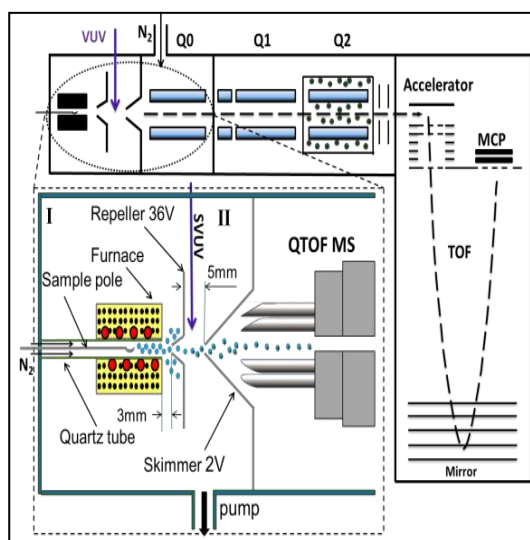


图 10 生物质热解装置示意图，其中 I、II 分别是热解腔体和光电离腔体。

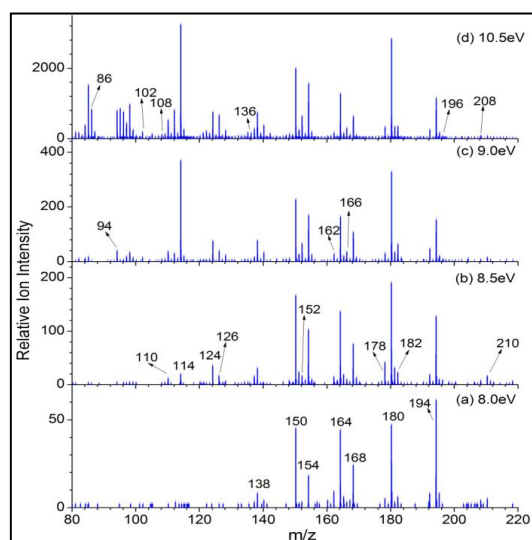


图 11 白杨热解产物在 300 °C 及不同光子能量下的质谱图

4 结论

结合同步辐射真空紫外光电离技术、三重四级杆飞行时间质谱技术、以及高温热解技术等研究手段，研发出基于同步辐射光电离技术的生物质热解平台，实现了低压环境下的生物质热解过程及机理研究。通过对白杨热解过程的研究，获得了不同热解产物的信息，说明同步辐射真空紫外光电离质谱应用于生物质热解分析可以有效地帮助我们更深层次地理解生物质热解的过程和内在机理。

（三）变压力流动管热解实验平台及其模拟方法

1 引言

燃料的热解是燃烧过程的第一步，对燃料的热解进行研究将有利于发展更精确的燃烧动力学模型。流动管是一种常规的研究热解的装置，但是以往的热解实验一般都采用常规的方法如色谱法进行探测，无法探测到自由基和有效的区分一些热解产物。

NSRL 科研人员成功地将同步辐射单光子电离技术结合超声分子束取样和飞行时间质谱应用于流动管热解研究，可以定性探测、区分包括自由基在内的大量热解物种，定量计算各个物种的摩尔分数随温度及压力的变化曲线，为燃料燃烧机理的验证及提高精确性提供了非常有价值的实验数据。

2 实验装置

图 12a 为热解实验装置的结构简图，装置主要由热解室、差分室与电离室三部分构成。热解室中包含有一个内径 6-6.8 毫米的刚玉流动管，并用热解炉对流动管进行加热，加热区长度为 50~150 毫米。实验时将汽化后的燃料及氩气混合气通入流动管，经过热解炉加热后在流动管出口外 10 毫米处用石英喷嘴对热解产物进行取样。取样后的热解产物在差分室中形成分子束并通过镍质漏勺进入电离室。在电离室中分子束与真空紫外光交叉，热解产物被光电离后由自制的反射式飞行时间质谱对其进行探测。

热解管中的温度是由控温仪通过插在流动管外加热丝中的热电偶进行控制的。此热电偶测得的温度为 $T_{\text{外}}$ 。在实验后选择不同的 $T_{\text{外}}$ ，并通过另一根可以在流动管内移动的热电偶测量流动管内温度的分布曲线，以此得到 $T_{\text{外}}$ 与管内温度分布的对应关系。图 12c 给出了实验测得的三条温度曲线，每条曲线都以其最高温度 T_{max} 进行命名。温度的测量误差估计为 $\pm 30\text{K}$ 。通过实验发现温度曲线随压力的变化并不大。但是随着加热丝的老化及积碳，温度曲线会产生变化。因此每次实验后需要及时的对流动管内的温度进行测量。

热解腔内的压力可以通过控制分子泵进行改变，变化范围为 2~760Torr。改变压力时取样的石英喷嘴的孔径也要随之改变(~70-500 μm)以保持差分室及电离室的真空度。

通过改变压力可以研究压力效应对燃料热解反应的影响。以实验时一般的进样量(1 SLM), 在 $T_{\max}=600-1900\text{K}$ 及压力 2-760Torr 条件下, 计算得到的雷诺数(Re)都小于 2000, 因此在实验条件下管内都为层流状态。由于实验中氩气的浓度一般都大于 90%, 因此假设管内气体为纯氩, 通过方程 E1 可以计算得到压力沿着流动管的变化。具体的压力计算过程可参照文献。由计算结果可知在热解腔体压力大于 30Torr 时, 流动管中的压力变化小于 10%可以忽略。图 12c 中给出了丁烯热解实验中热解腔 3Torr 时不同温度下流动管内的压力分布。

$$Vdv + dp/\rho + dF = 0 \quad (\text{E1})$$

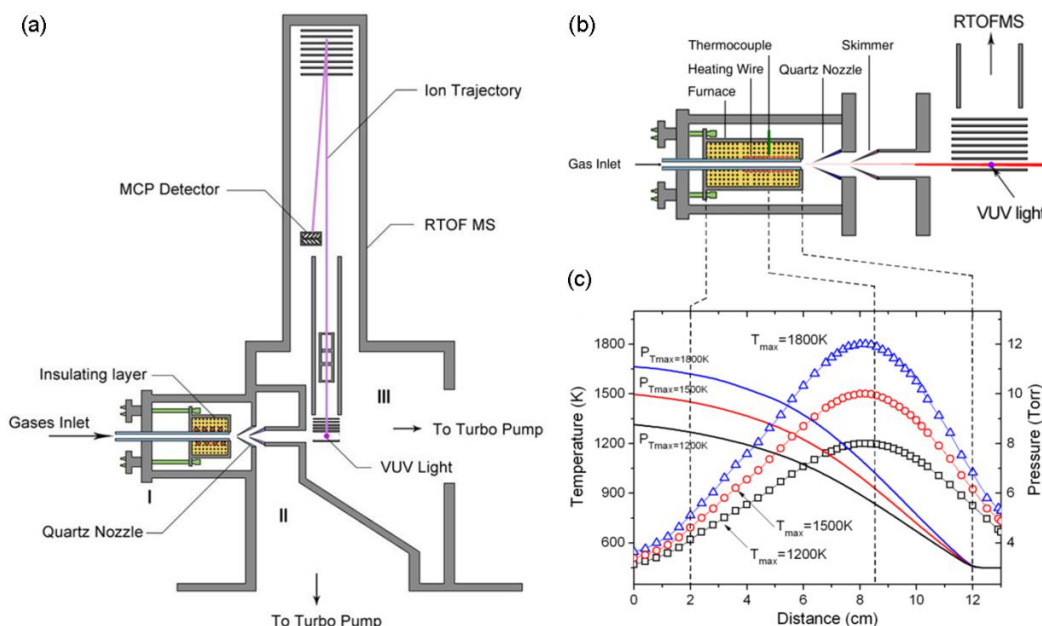


图 12 a.热解装置图; b.实验装置局部细节图, 红点代表 50mm 长的加热丝, 加热丝中间插有热电偶以控制温度; c.实验测量的三条随着流动管变化的温度曲线。

实验有两种探测模式。一是固定热解温度, 改变光子能量测量光电离效率谱(PIE)用于鉴别热解物种。第二个模式是固定光子能量, 改变热解温度以得到热解物种摩尔分数随温度的变化。在第二个模式中一般要选择 8.0-16.5eV 中数个能量来保证每个探测物种都能在近阈值电离条件下获得其摩尔分数, 排除电离碎片的干扰。摩尔分数由公式 E2 可求出:

$$S_i(T, E) = C \times X_i(T, E) \times \sigma_i(E) \times D_i \times \Phi_p(E) \times \lambda(T) \quad (\text{E2})$$

其中 S_i 为质谱信号强度, C 为常数, X_i 为物种 i 的摩尔分数, $\sigma_i(E)$ 为能量 E 下物种 i 的光电离截面, D_i 为质量歧视因子, $\Phi_p(E)$ 为光强, $\lambda(T)$ 为气体膨胀因子。在同一温度下 E2 可以转化为质谱信号与摩尔分数的关系, 并通过定标物种氩气或燃料求出其他热解物种的摩尔分数。

3 数值模拟

使用 Chemkin-Pro 软件中的柱塞流(Plug Flow Code)对热解实验进行模拟。图 13 以正丁烯热解为例介绍了实验的数值模拟。首先输入初始反应物 4%正丁烯和 96%氩气,再根据实验测得的温度曲线及压力曲线模拟得到不同 $T_{\max}$ 条件下正丁烯摩尔分数随着流动管位置的变化(图 13a)。由于取样点位置在 130mm 处,因此将 130mm 处的模拟结果与对应 $T_{\max}$ 测得的实验值进行比较(图 13b)。其他的热解物种也通过此方法将实验值与模拟值进行比较。

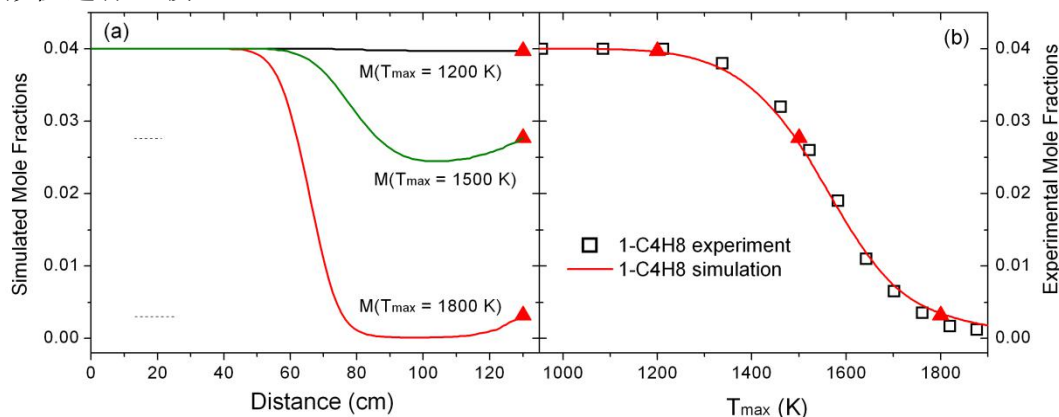


图 13 a.正丁烯热解实验中在 $T_{\max}=1200,1500,1800$ K 条件下模拟得到的正丁烯摩尔分数随流动管位置的变化。b.将 130mm 处的正丁烯摩尔分数的模拟值(三角与线)与实验值(方格)进行对比

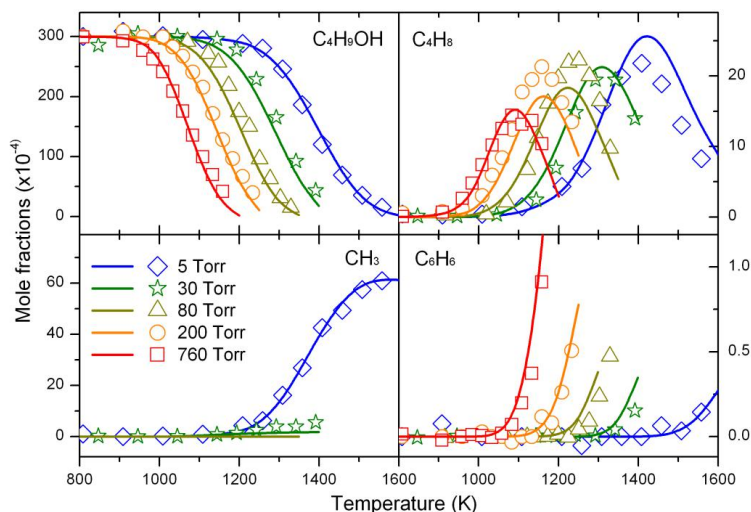


图 14 正丁醇变压力热解中几个热解物种摩尔分数的实验(点)与模拟(线)比较

利用热解装置在 5、30、70、200 和 760Torr 条件下对正丁醇热解进行了研究。其中 5Torr 条件下的滞留时间约为 2ms, 760Torr 条件下的滞留时间约为 200ms。图 14 给出了其中几个物种的实验与模拟结果对比。可以看到正丁醇的热解温度随着压力升高而下降,这是由于越高压力下的滞留时间越长且单分子解离的反应速率越大。大部分稳定物种如正丁烯、丙烯、乙烯醇的峰值浓度随压力变化并不太大,但是压力对自由基的浓度有很大的影响。如图所示,甲基 5Torr 条件下的峰值浓度比 30Torr 条件下的

高了一个量级，而到 80Torr 时甲基的浓度已经低于实验的可观测值。通过峰值温度的路径分析发现，只有 50% 的甲基发生了后续反应，而超过 99% 的甲基在 760Torr 条件下反应掉了。这说明了低压条件有效的降低了自由基的碰撞，因此若要研究自由基反应的话最好在低压条件下进行试验。通过几个丁烯异构体、正丁醇、叔丁醇等几个热解实验的研究，可以发现燃料及其初级产物的摩尔分数只对与燃料和初级产物有关少数几个反应有很大的灵敏性。这个特性使得流动管热解非常适用于研究燃料及其初始产物的子机理。如图 15 中给出了 C_4H_8 在 30Torr 正丁醇的灵敏性分析，可以看到 $C_4H_9OH = C_4H_8 + H_2O$ 这个反应对正丁烯的摩尔分数的影响最大。若将这个反应的速率常数进行较小的改动，可以看到 C_4H_8 的模拟结果(图 16b)会产生很大的变化，从而偏离实验测量值。因此流动管热解实验可以用于确定一些关键反应的反应速率常数。

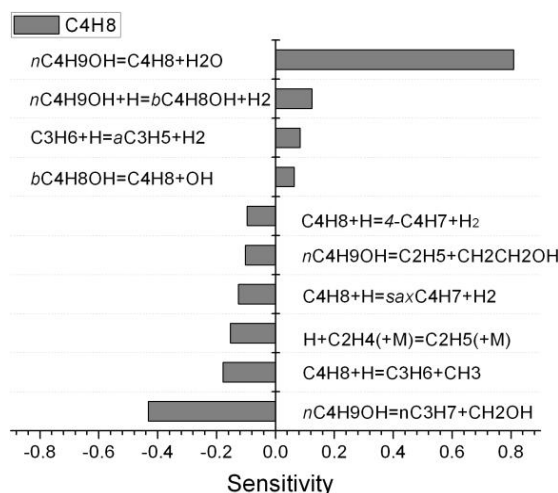


图 15 正丁醇变压力热解[4]中在 1300K 与 30Torr 条件下 C_4H_8 的灵敏性分析

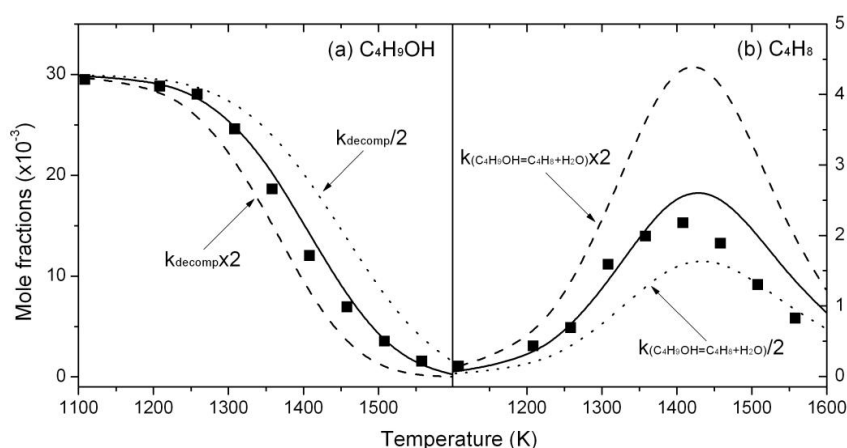


图 16 a.正丁醇变压力热解中 5Torr 条件下正丁醇摩尔分数的实验(点)与模拟(实线)比较，点线与虚线为改变正丁醇单分子解离反应速率的模拟结果。b. 正丁烯摩尔分数的实验(点)与模拟(实线)比较，点线与虚线为改变 $C_4H_9OH = C_4H_8 + H_2O$ 反应速率的模拟结果。

4 结论

用同步辐射的单光子电离技术结合超声分子束取样和飞行时间质谱来研究不同燃料的流动管热解,可以很好的探测、区分各种不同的热解物种。通过改变温度和压力,可以定量计算出各个物种随温度、压力变化的摩尔分数曲线。根据实验测量的温度曲线及计算得到的压力曲线可以对热解过程进行模拟,并将模拟值与实验值进行比较。通过对热解实验的模拟发现燃料及其初级产物的摩尔分数只对与燃料和初级产物有关的少数几个反应有很大的灵敏性。这个特性使得流动管热解非常适用于研究燃料及其初始产物的子机理,并可以用于确定一些关键反应的反应速率常数。因此流动管热解实验可以为燃烧反应机理的建立及精确化提供非常重要的数据。

(四) 原位同步辐射气溶胶研究装置

近期,NSRL 利用热解析可调谐真空紫外光电离飞行时间气溶胶质谱技术研究二次有机气溶胶生成机理取得重要进展。

大气气溶胶在我们生活的大气环境中无处不在,它是液体或固体颗粒均匀地分散在大气中形成的相对稳定的悬浮体系。随着气候变化和环境污染问题的日趋严重,人们已经认识到大气气溶胶造成一系列的气候与环境问题,如影响生态平衡、大气能见度、全球能量收支平衡及降雨量的增减,在城市中形成光化学烟雾,影响对流层和平流层中的 OH 和 O₃ 等的平衡,危害人体健康。生物源和人为源排放的挥发性有机物经过氧化或光氧化反应可以产生二次有机气溶胶 (SOA)。SOA 的探测分析和形成机理研究对探讨区域和全球大气化学、气候变化和环境效应等都有非常重要的意义,是当今大气化学的研究热点之一。

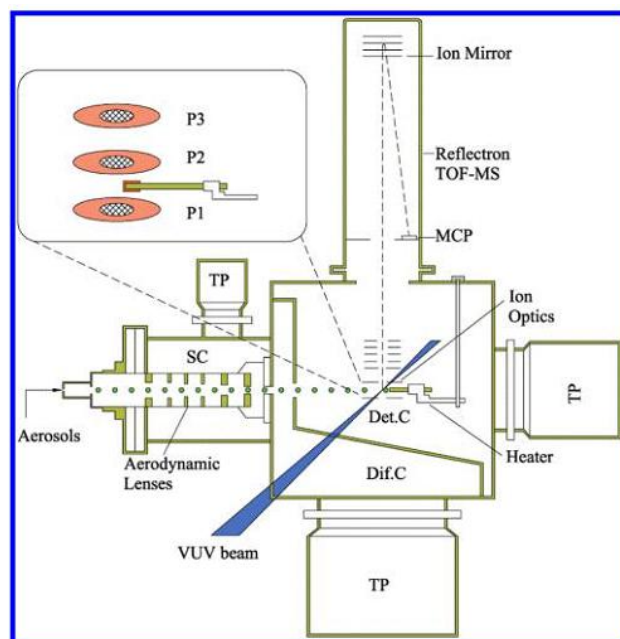


图 17 热解析/VUV 飞行时间光电离气溶胶质谱仪(TD/VUV-TOF-PIAMS)

NSRL 科研人员依托合肥同步辐射装置开展大气气溶胶研究,研制出在线热解析光电离气溶胶质谱仪和环境腔(图 17、18)。在环境腔中模拟大气氧化或光氧化产生二次有机气溶胶过程,利用热解析光电离气溶胶质谱技术及颗粒粒径谱仪,实时在线检测 SOA 的生成,研究其化学成分及物理性质,探索 SOA 的形成机制。

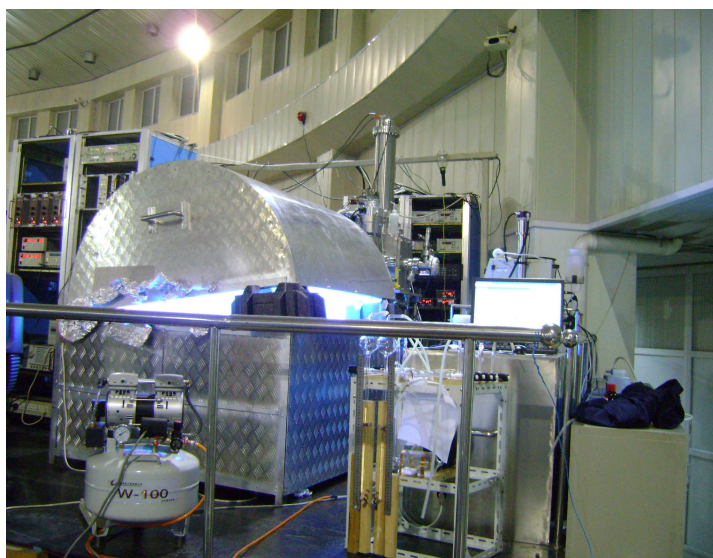


图 18 光化学环境室系统、TD/VUV-TOF-PIAMS 及扫描电迁移率粒径谱仪(SMPS)

(五) 软 X 射线 Nano-CT 系统

1 前言

为了获得完整含水细胞等处于自然状态的厚样品的纳米分辨三维结构图像, NSRL 对原透射全场软 X 射线显微术(TXM)进行了改造, 建成软 X 射线 Nano-CT 系统。其能量工作范围为 250—800eV, 覆盖整个“水窗”波段(284eV ~ 530eV), 因而可利用含水生物样品所提供的天然衬度增强机制, 无须借助染色和化学固定, 对完整含水细胞进行三维成像。同时, 通过液氮冷却装置, 使细胞能迅速冷却并保持在 110K 以下的低温环境, 降低软 X 射线辐射损伤对成像质量的影响。该系统为进行纳米分辨三维结构成像研究, 特别是生物细胞成像提供了高灵敏、高分辨、原位、无创、动态、三维成像的平台。

2 装置简介

软 X 射线 Nano-CT 系统采用毛细管聚焦方式对单色的软 X 射线进行汇聚, 利用成像波带片装置并通过软 X 射线 CCD, 实时探测样品的结构图像。该系统具有低温冷冻功能且高度自动化, 成像时间短, 可实现在低温环境下对细胞样品进行三维结构成像, 成像空间分辨率优于 50nm。目前装置已完成安装调试, 并进行了初步的细胞结构成像实验。结果表明, 系统可实现自然状态下对细胞样品的三维高分辨结构成像。

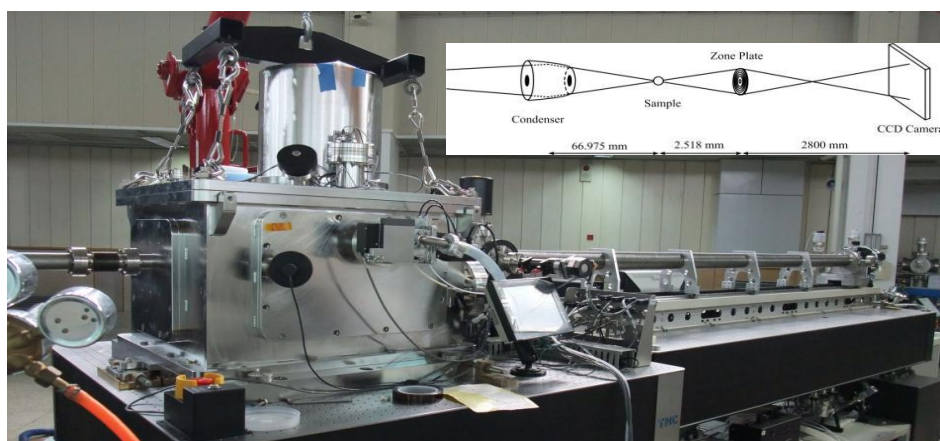


图 19 实验站装置

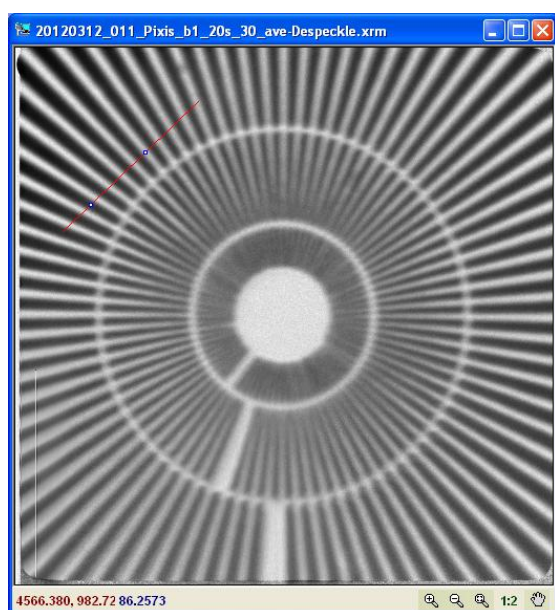


图 20 系统空间分辨率测试

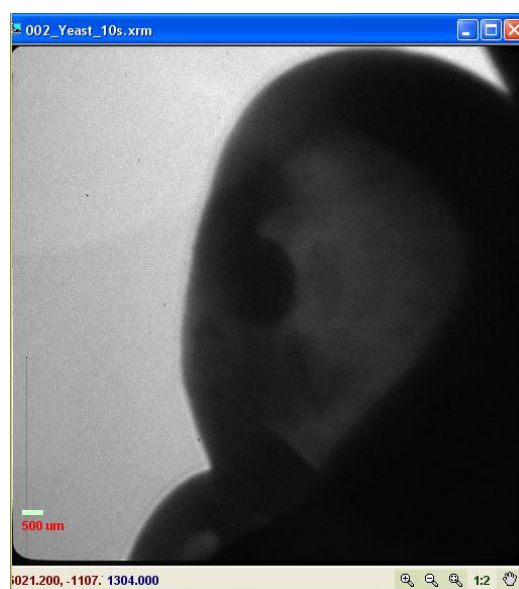


图 21 含水母细胞的成像结果

五、重要研究成果与进展

（一）能源

1 燃烧研究

NSRL燃烧课题组继续发展真空紫外光电离质谱技术在燃烧研究领域的新应用，研发出燃料变压力热解实验平台、生物质燃料热解实验平台，并将同步辐射真空紫外光电离技术和激光诱导声波解析技术结合用于复杂体系的质谱分析，系列研究成果被作为邀请综述发表在Trends in Analytical Chemistry [30 (2011) 1400]。

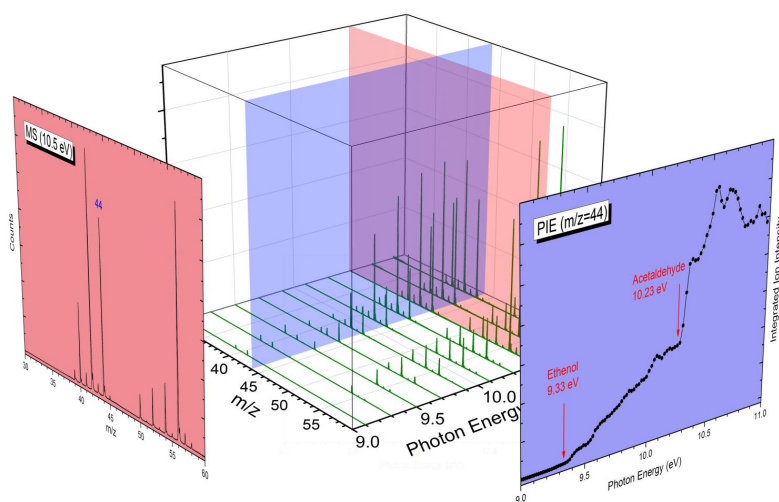


图 22 同步辐射真空紫外光电离质谱技术综述

利用上述新方法，该课题组大力开展国内外合作，针对烷烃燃料、芳香燃料、含氮燃料和生物质燃料进行了系统研究，发展了具有自主知识产权的烷烃、芳烃、醇类燃料精确动力学模型(USTC Alkane Mechanism V1.4, USTC Aromatic Mechanism V1.2, USTC Alcohol Mechanism V1.0)。研究内容涵盖扩散火焰、预混火焰等体系，相关成果发表在燃烧领域顶级杂志上：Combustion and Flame [158 (2011) 1673, 158 (2011) 2, 158 (2011) 756], Physical Chemistry Chemical Physics [13 (2011) 296], Proceedings of the Combustion Institute [33 (2011) 569]。

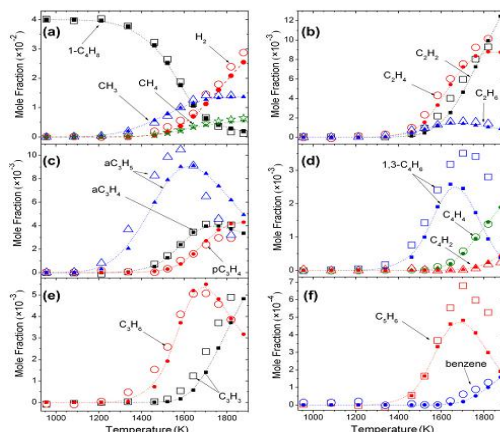


图 23 燃烧动力学研究

生物燃料因其可再生、成本较低、CO₂及SO₂排放量低等优点，生物质燃料的高效开发利用在解决能源危机及环境污染问题等领域有着及其重要的应用价值。NSRL燃烧课题组首次利用同步辐射光电离质谱技术研究了生物质燃料的热解机理，为更深层次地理解生物质热解的过程和内在机理提供了基础数据。

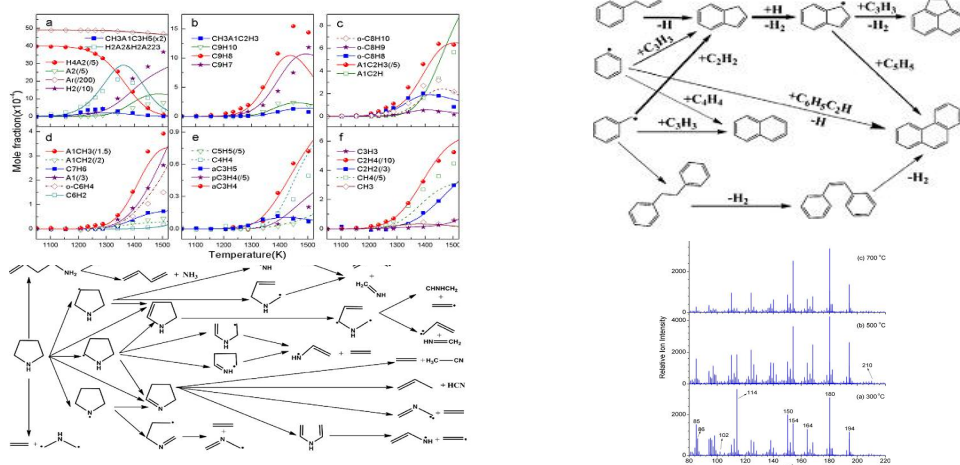


图 24 生物质燃料燃烧研究

2 纳米智能节能材料研究

二氧化钒VO₂ (M)金属-绝缘体相变所伴随的对外界红外光进行智能感知和调控，可以用于智能房屋温度的自动调节，有着极其广阔的智能节能应用前景。中国科学技术大学谢毅研究组利用XAFS等技术，在纳米智能节能材料钒氧化合物体系的研究取得一系列重要进展。

(1)调控电子关联作用提高钒氧化合物热电性能：利用 XAFS 技术，从原子层次证明室温下 H 掺杂 VO₂ 存在稳定的“高温相”金红石结构，并导致热电性能有所提高。相关研究成果以封面形式发表在 J. Am. Chem. Soc. [133 (2011) 13798]。

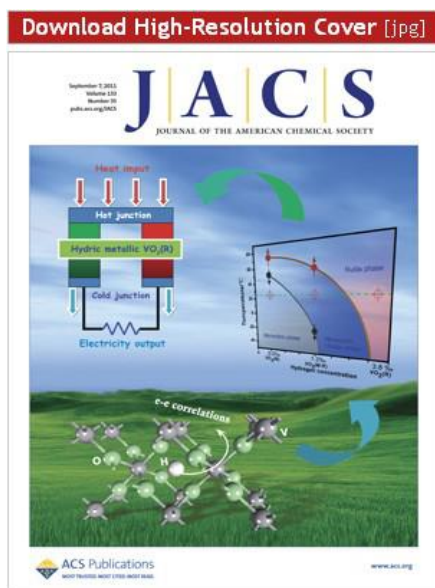


图 25 H 掺杂 VO₂ 结构研究

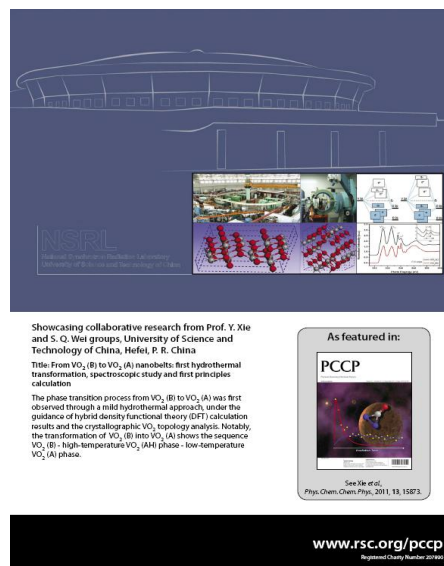


图 26 VO₂ 金属-绝缘体相变研究

(2)利用软 X 射线谱学研究了强关联体 VO₂ 的金属-绝缘体从 B 相转变到 A 相的相变过程微观机理，为相变材料的可控构筑与性能调控奠定了基础。相关研究成果被邀请刊登在 Phys.Chem.Chem.Phys.[13 (2011) 15873]的后封面页上。

(二) 大气与环境

1 二次有机气溶胶生成机理研究

生物源和人为源排放的挥发性有机物经过氧化或光氧化反应可以产生二次有机气溶胶 (SOA)。其中，异戊二烯是最主要的生物源挥发性有机物之一。异戊二烯氧化形成二次有机气溶胶的过程是大气二次有机气溶胶最大的来源，约占到 50%，对全球气候变化及人类健康产生重要的影响。

NSRL 科研人员利用热解析光电离气溶胶质谱仪和环境腔等装置，在环境腔中模拟大气氧化或光氧化产生二次有机气溶胶过程、利用热解析光电离气溶胶质谱技术及颗粒粒径谱仪实时在线研究异戊二烯氧化形成二次有机气溶胶的过程，首次实时在线确认了该过程中各种中间产物。这些详细的分子信息有助于了解及预测 SOA 的化学过程，并最终解释大气中碳水化合物的化学过程及其机理。相关研究成果发表在该领域顶级期刊 Analytical Chemistry [83 (2011) 9024]。

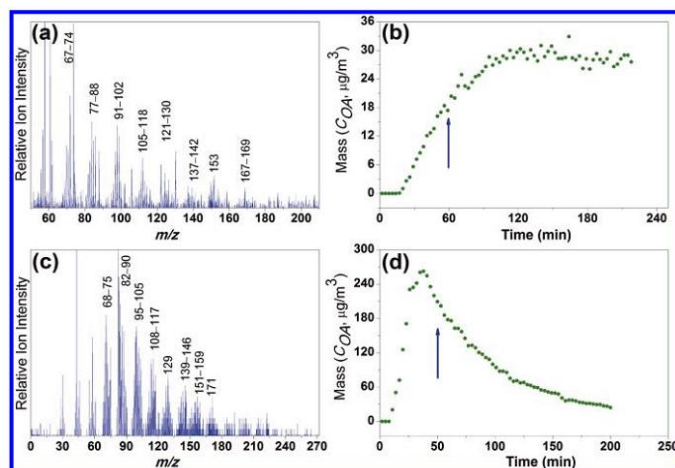


图 27 羟基启动二次气溶胶的质谱。 a. OH+甲苯的 SOA 气溶胶质谱 b. OH+甲苯的 SOA 气溶胶的质量浓度随时间变化图 c. OH+异戊二烯的 SOA 气溶胶质谱 d. OH+异戊二烯的 SOA 气溶胶的质量浓度随时间变化图

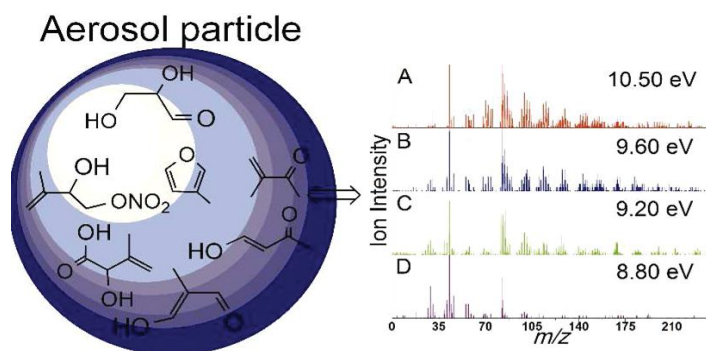


图 28 羟基启动光氧化异戊二烯生成二次有机气溶胶的 TD/VUV-TOF-PIAMS 图

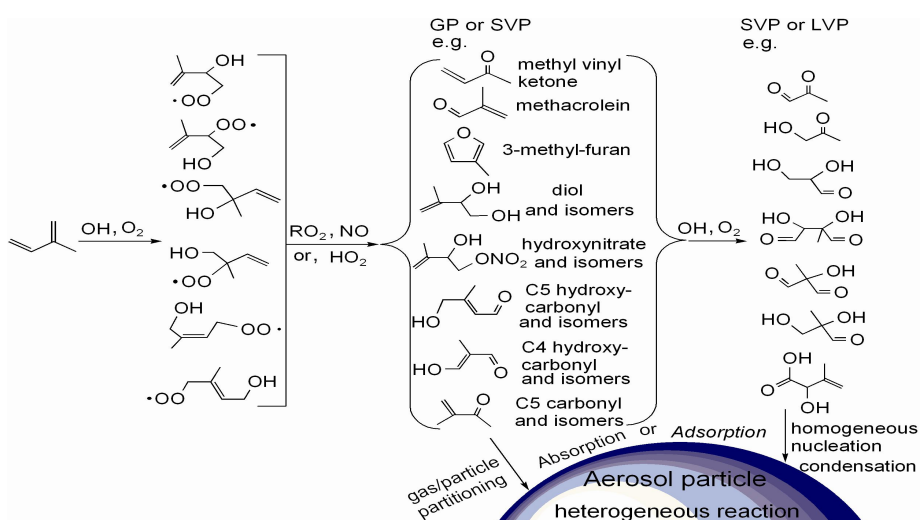


图 29 羟基启动光氧化异戊二烯生成二次有机气溶胶的部分生成途径机理图

2 环境科学研究

(1)中国科学院等离子体物理研究所王祥科研究组利用 XAFS 谱学技术, 在重金属污染物 Ni(II)在天然丝光沸石、硅藻土和蒙脱石等环境中取得一系列创新成果, 为准确预测污染物在环境介质中的迁移转化行为和生态效应提供了有力的理论依据。相关工作发表在 *Geochimica et Cosmochimica Acta* [75 (2011) 6520], *Environmental Science Technology* [45 (2011) 7718], *Dalton Trans.* [40 (2011) 10953]。

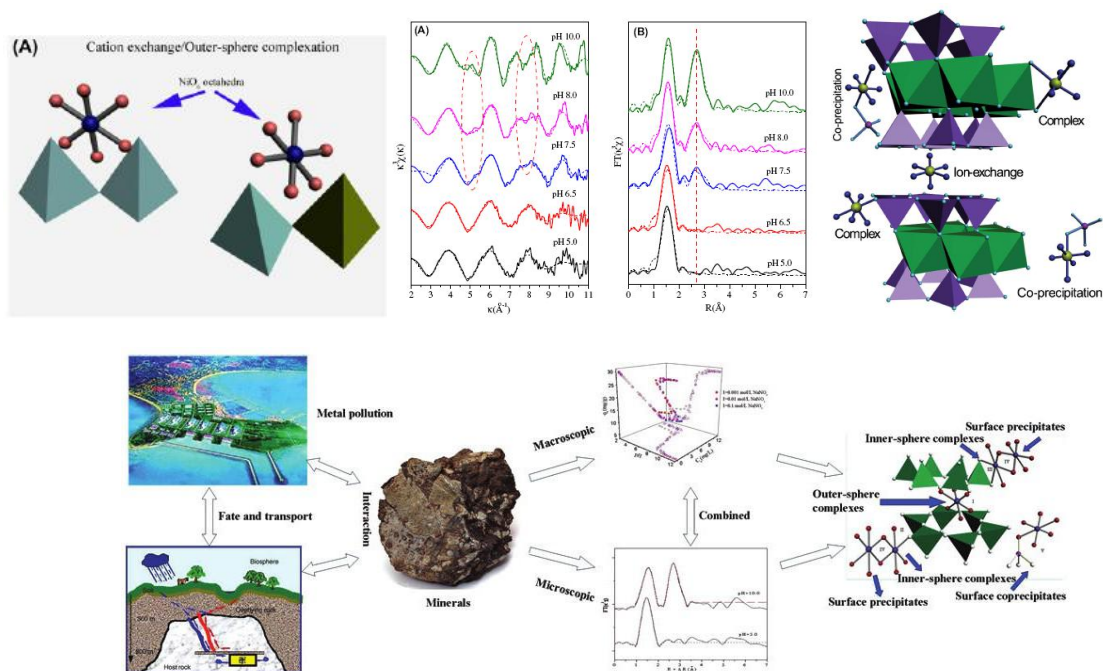


图 30 天然矿物/水微界面的吸附形态和微观机理

(2)华中农业大学黄巧云研究组利用 XAFS 等技术, 研究蓝藻与铜和铬等有害金属的螯合机制, 对开发重金属生物吸附剂、修复被污染的水源具有重要的指导意义。相关研究成果发表在 *Journal of Hazardous Materials* [190 (2011) 810]。

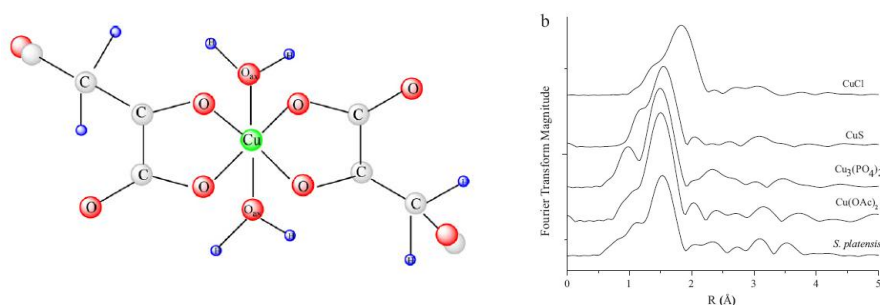


图 31 蓝藻与铜和铬的螯合机制

(3)NSRL 微纳加工课题组与中国科学技术大学俞汉青教授合作, 继续开展微分析电极研制及应用研究。基于微电极阵列开展了树枝状纳米银结构的电沉积工艺研究, 实现了纳米银结构的控制生长, 有效地提高了微电极的比表面积。

基于微电极研究了好氧颗粒中的硝化过程，清楚地给出了好氧颗粒中的氮损机理，有利于了解颗粒状淤泥中生物的亚硝酸盐氧化过程，为污染环境的治理提供科学的指导。相关研究成果见 *Electrochimica Acta* [56 (2011) 9088], *Biotechnology & bioengineering* [108 (2011) 2844]。

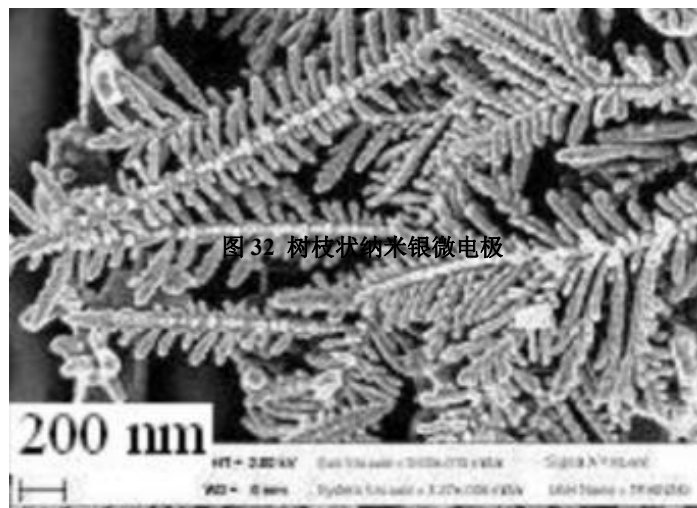


图 32 树枝状纳米银微电极

（三）先进材料

1 稀土聚合物研究

环境敏感的顺磁性分子材料在分子器件和传感方面有重要的应用前景。为了深入理解通过配位环境实现钴离子在稀土钴聚合物中自旋态的调控的机理，南京大学郑丽敏研究组和 NSRL 研究组设计并合成了一种以三氮杂环三甲基膦酸为多齿配体的包含两个金属中心的稀土钴层状配位聚合物(如图 33)，利用同步辐射 XAFS 技术对钴离子和镧离子在热处理前后的第一配位壳层进行了研究，分析结果表明 Co-O 键长随着热处理温度的升高逐渐拉长，Co-N 键长略有缩短；而镧离子的配位数和 La-O 键长则基本没有发生变化。从而阐明了镧离子配位水的脱去伴随着对邻近膦氧原子的吸引拉拽，驱动了钴离子配位八面体发生畸变从而导致自旋态变化的机理。阐明了过渡金属离子在新功能材料—单分子磁性材料中调控自旋态机理，相关研究成果发表在 *Angew. Chem. Int. Ed.* [50 (2011) 5504]杂志上。

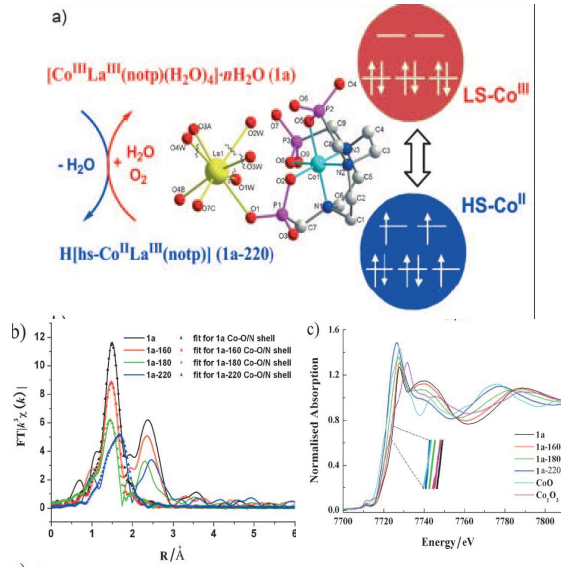


图 33 稀土层状配位聚合物结构

2 纳米 Fe_3O_4 的一阶金属-绝缘体相变研究

利用红外谱学研究了纳米 Fe_3O_4 的一阶金属-绝缘体相变，不同形状的纳米 Fe_3O_4 显示出不同的红外谱学特征，源于 $\{001\}$ 和 $\{111\}$ 截断面不同的晶格扭曲。这个结果为解释纳米 Fe_3O_4 相变过程中 Fe 原子的电荷有序提供了证据。相关成果发表于 Nanotechnology [22 (2011) 485706]。

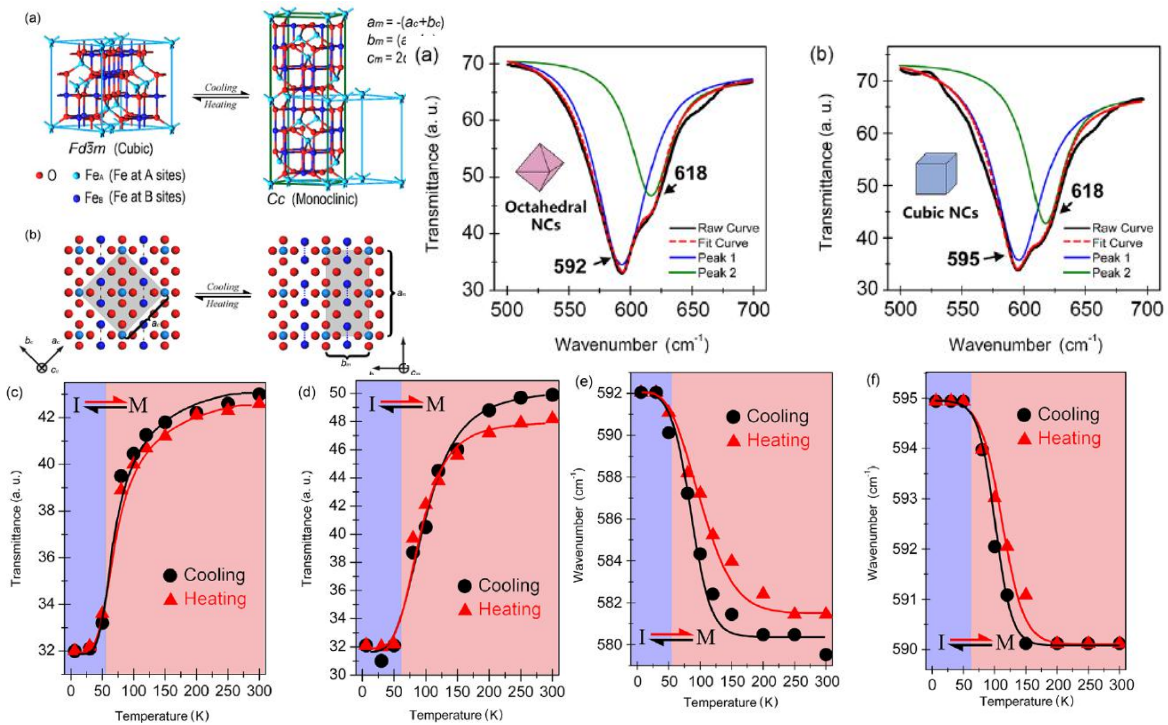


图 34 纳米 Fe_3O_4 金属-绝缘体相变与电荷有序

六、科技队伍与人才培养

国家同步辐射实验室一直致力于建设一支稳定运行、优质开放的服务队伍，同时，根据科学技术发展的需要，着力打造高水平的国际化创新人才队伍，培育若干重点领域创新团队，以应对未来科学发展的重大挑战。

表 5. NSRL 人员统计表

设施 人员 总数	按岗位分类			按职称分类			学生			在站 博士后	引进 人才
	运行 维护 人员	实验 研究 人员	其他	高级 职称 人数	中级 职称 人数	其他	毕业 博士	毕业 硕士	在读 研究生		
169	114	27	28	60	40	69	14	20	326	21	3

通过项目合作、国际会议、骨干研究人员出国研修等方式促进青年研究人员的培养，加强人才队伍建设；成立实验室引进人才与服务办公室，建设相关学科领域优秀人才资源库，一方面加强对高层次人才的引进和服务，一方面深入开展现有人才的培训和稳定工作。2011 年引进人才 3 名。

实验室成立研究生部，加强研究生培养工作。坚持“走出去”、“请进来”，派出优秀博士生导师参加研究生招生宣讲活动，成功举办“第一届交叉学科优秀本科生夏令营”，加强研究生招生工作的宣传力度，研究生的招生质量和报考人数都有明显的提高。2011 年度，NSRL 一名博士生荣获“中国科学院优秀博士学位论文奖”。



图 35 第一届交叉学科优秀本科生夏令营

七、合作与交流

（一）学术会议

第4届同步辐射成像技术国际研讨会，会议由 NSRL 作为主要承办单位，在法国波尔多召开。会议交流了国际上同步辐射成像新理论、新方法和新技术，并针对具体的研究课题共同探讨实现合作的可能性和途径。NSRL 与意大利国家核物理研究院有着长期友好的合作关系，已成功地联合主办三届同步辐射成像技术国际研讨会，积极促进了中意两国的交流与合作，推动了我国在这一领域相关理论、方法和技术的发展。

基于同步辐射的燃烧与能源研究前沿国际研讨会，会议由 NSRL 主办、中国科学院上海应用物理研究所协办，在上海召开。来自中、美、德、法、英、日、瑞士、瑞典、俄罗斯等 10 个国家和地区的 50 余人代表参加了会议。会议探讨了基于红外、真空紫外、软 X 射线和硬 X 射线的同步辐射诊断方法在燃烧与能源研究领域中的应用。



图 36 基于同步辐射的燃烧与能源研究前沿国际研讨会

2011 年发光材料与同步辐射应用会议，在合肥召开。会议交流了国内外发光材料、先进功能材料、医学成像与同步辐射应用研究工作的最新研究成果，以及讨论国内外同步辐射应用研究的新进展和主要发展方向。

第二届中意双边会议——21 世纪的先进相干光源，在北京召开。会议交流了国际上先进相干光源的发展现状和趋势，推动我国在这一领域相关理论、方法和技术的发展。

国家同步辐射实验室 2011 年度运行会议，在湖北十堰召开。会议进一步促进合肥光源稳定运行和做好下一个年度的开放工作，加强与兄弟单位交流学习；督促检查合肥光源重大维修改造项目的进展情况，解决运行和改造工作中面临的问题和难题。



图 37 2011 年度运行会议

(二) 实验室邀请报告表

报告内容	报告人	职称	报告人单位
Hard X-rays generated by synchrotron radiation as a versatile lithographic toll for soft matter and oxide films	Plinio Innocenzi	教授	意大利 Sassari 大学教授, 意大利撒丁岛 Sardinia 材料研究所科学顾问
高分子物理研究中的一些理论方法	苗兵	教授	中国科学院研究生院材料科学与光电技术学院
Liquid crystalline order in polymers and elastomers	Wim de Jeu	教授	Department of Polymer Science and Engineering University of Massachusetts
Silicon Nanostructures: Fabrication, Properties and Applications	李述汤	院士	香港城市大学
I.Mechanism for Decomposition of Protonated Glycine and its Dimer. II.Ion Chemistry Applications in AMS.	Sha Joshua Ye	研究员	Ionics Mass Spectrometry Group Inc., Toronto; IsoTrace Laboratory, University of Toronto, Canada.
X 射线显微术系列讲座 Lectures on X-ray microscopy	Janos Kirz	教授	SUNY Distinguished Professor Emeritus at Stony Brook University
高研院太阳能中心介绍	陈小源	教授	中国科学院上海高等研究院能源环境部主任
Nb 系无铅压电陶瓷研究	王瑞平	研究员	日本产业技术综合研究所
A Porous Molecular Network from Tetrahydroxybenzene	Fabian Bebensee	博士	Aarhus University, Denmark

报告内容	报告人	职称	报告人单位
XPS Investigations of Reactions on Stepped Pt and Flat TiO ₂ Surfaces	Regine Streber	博士	Aarhus University, Denmark
Metrology and Alignment at CERN	Dominique Missiaen		Section Leader of Large Scale Metrology at CERN
CLIC pre-alignment studies: description of methods and instrumentation	Hélène MAINAUD DURAND	博士	Section Leader of Large Scale Metrology at CERN
Strain-Induced Morphotropic Phase Boundary in Multiferroic BiFeO ₃ Thin Films	Lang Chen	博士	School of Materials Science and Engineering, Nanyang Technological University, Singapore
Recent progress in graphene on Cu	Cheolho Jeon	教授	Center for Nanotubes and Nanostructured Composites (CNNC), Sungkyunkwan University, Korea
Exploring Sensitivity Limits in Cavity Ring-Down Spectroscopy	Haifeng Huang	博士	Combustion Research Facility, Sandia National Laboratories, U.S.A
富勒烯的应用基础研究和工业化生产	王春儒	研究员	中国科学院化学所分子纳米结构与纳米技术国家重点实验室
利用时间分辨 X 射线技术研究物质的超快性质	文海丹	副研究员	美国 Argonne 国家实验室 X 射线科学部

(三) 其它

2011 年度，通过中国科学院特聘研究员、中国科学技术大学客座教授等形式，NSRL 聘请了多位来自美国、荷兰、意大利、瑞士、俄罗斯、丹麦、法国、韩国等在加速器及同步辐射应用研究领域有深厚的学科背景及国际影响力的海外知名专家来访，进行了有效的合作与交流，解决了合肥光源运行及重大维修改造中一些关键问题并开展了一些创新性研究工作。

在全国科技活动周期间，国家同步辐射实验室全面展开科普宣传活动，共接待了 4995 名参观者，其中团体参观达到 52 批次，占总人数 50% 以上，多为安徽省内各地区中学生。