



二氧化碳加氢制甲醇研究取得重要进展

近日，中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心和化学与材料科学学院曾杰教授研究团队，与上海光源司锐研究员合作，通过构筑负载在金属有机框架MIL-101上的Pt单原子催化剂，揭示出其在CO₂加氢反应中的金属-配体相互作用，该相互作用通过调控反应路径提高CO₂加氢制甲醇的选择性。该成果以“Optimizing Reaction Paths for Methanol Synthesis from CO₂ Hydrogenation via Metal-ligand Cooperativity”为题，发表在《自然·通讯》杂志上（Nature Commun. 2019, 10, 1885）。

当今社会，化石能源枯竭、全球变暖等能源和环境危机离我们的生活越来越近。CO₂加氢反应是低碳化学中的重要反应，一方面可以直接减少CO₂的排放，缓解温室效应；另一方面可以合成燃料和化学品，实现人工碳循环，缓解化石能源的短缺。在实际催化过程中，各种各样的反应路径可能共同存在，这极大得限制了目标产物的选择性。因此，优化CO₂加氢反应路径是调控目标产物选择性和反应活性的重要策略。

针对这一问题，研究人员构筑了负载在金属有机框架MIL-101上的Pt单原子催化剂，发现Pt单原子在CO₂加氢反应中会形成Pt-OH活性中心体，该活性中心体中的H原子能够作为氢源直接加成到CO₂的C端形成HCOO*中间体。HCOO*中间体不易形成CO，而易于加氢形成甲醇。与之相比，Pt颗粒在CO₂加氢反应中会形成Pt-H活性中心体，该活性中心体中的H原子会加成到CO₂的O端生成COOH*中间体，而COOH*中间体易于脱羟基形成CO。因此，Pt单原子催化剂在32 bar和150°C的条件下有着高达90.3%的甲醇选择性，远高于相同条件下Pt颗粒对甲醇的选择性（13.3%）。

该工作阐述了金属-配体相互作用在CO₂加氢反应中的调控机制，为人们更好的理解单原子催化机理打开了一扇新的大门。同时也为优化CO₂加氢路径从而提高制甲醇的活性和选择性这一策略开拓了新的视野。

该项研究得到了中科院前沿科学重点研究项目、国家重大科学研究计划、国家自然科学基金等项目的资助。

中国科大在基于光和超导量子比特的纠缠态制备方面取得重要进展

近日，《物理评论快报》在同一期以“编辑推荐”的形式发表了中国科大潘建伟团队在基于光和超导量子体系纠缠态制备方面的两项实验成果：实现了综合性能最优的量子点确定性纠缠光源和国际上最大规模超导量子比特纠缠态12比特“簇态”的制备。

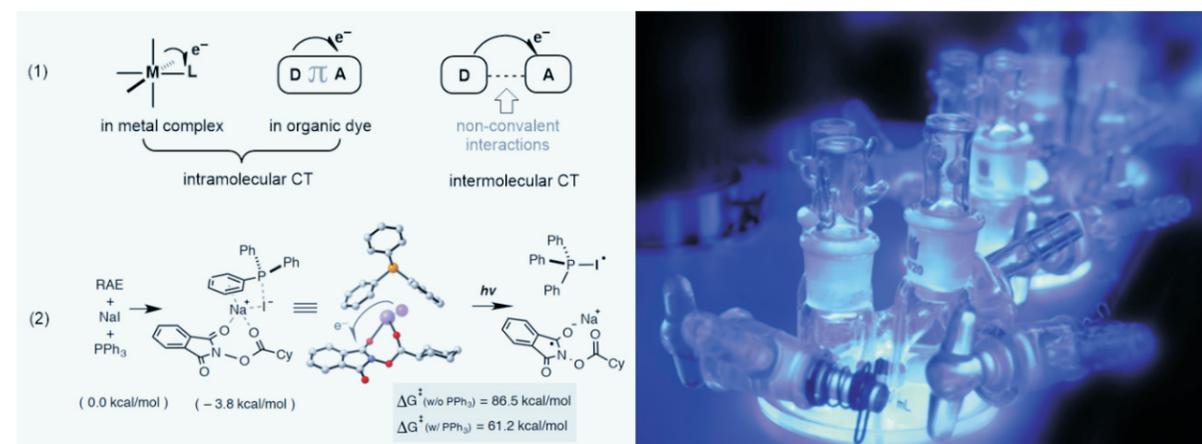
多比特量子纠缠作为量子计算技术的核心指标，一直是国际各研究团队竞相角逐的焦点。然而，要实现多个量子比特的纠缠，需要实验的每个环节（量子态的品质、操控和测量）都保持极高的技术水平，并且随着量子比特数目的增加，噪声和串扰等因素带来的错误也随之增加，这对多量子体系的设计、加工和调控带来了巨大的挑战。

中国科大潘建伟教授及其同事陆朝阳、霍永恒等与国家纳米中心戴庆研究员合作，利用自组装半导体镉量子点实现了目前综合性能最优的确定性纠缠光源[Phys. Rev. Lett. 122, 113602 (2019)]。研究人员通过设计宽带“靶眼”谐振腔，利用双光子脉冲共振激发，首次实现了保真度90%、产生效率59%，提取效率62%，光子不可分辨性90%的纠缠光源。该实验中发展的高品质纠缠光源技术，未来将可进一步应用于高效率多光子纠缠实验和远距离量子通信等方面。该工作被美国物理学会旗下在线新闻网站“物理”（Physics）以“量子点器件结合了产生纠缠光源的所有必要的属性”为题进行了精选报道（Featured in Physics）。

在超导量子计算方面，虽有此前报道了基于IBM超导量子云平台的16比特纠缠，但其并不是真正的多体纠缠（genuine multipartite entanglement），经过测试，其至多只能保持4体的真正纠缠。因此，能否制备更大规模纠缠态成为衡量超导量子计算系统综合性能的重要指标。潘建伟教授及其同事朱晓波、陆朝阳、彭承志等通过设计和加工了高品质的12比特一维链超导比特芯片，并且采用并行逻辑门操作方式避免比特间的串扰，以及热循环操作去除不需要的二能级系统对于比特性能的影响，首次制备并验证了12个超导比特的真纠缠，保真度达到70% [Phys. Rev. Lett. 122, 110501 (2019)]，打破了2017年由中科院、浙江大学、物理所联合研究组创造的10个超导量子比特纠缠的记录。这也是目前固态量子系统中规模最大的多体纠缠态，可为下一步实现大规模随机线路采样和可扩展单向量子计算奠定基础。



中国科大在可见光催化脱羧偶联反应领域取得重要突破



图：催化剂体系和电荷能量转移模型（左）、光催化反应装置（右）

中国科学技术大学傅尧和尚睿研究团队长期致力于发展生物质来源的有机酸脱羧转化领域的研究。基于绿色催化的理念，该团队首次提出了基于可见光激发的分子间电荷转移用于光氧化还原催化的新概念，发现了一种简单易得、高效环保的非金属阴离子复合物光催化体系，成功实现了温和条件的脱羧偶联反应，突破了传统反应需要贵金属光催化剂或有机染料限制。研究成果以“Photocatalytic decarboxylative alkylations mediated by triphenylphosphine and sodium iodide”为题，于2019年3月以研究长文的形式在线发表在国际权威期刊《Science》上。

文中通过理论计算发现碘化钠、三苯基膦以及活性羧酸酯通过库仑力形成电荷转移复合物（CTC）释放能量值为3.8 kcal/mol。按照Marcus理论，碘到邻苯二甲酰亚胺片段的电子转移能垒为61.2 kcal/mol，而不加入三苯基膦时，类似的电子转移过程必须克服更高的能垒（86.5 kcal/mol）。三苯基膦一方面可以促进电子的转移，另一方面可以捕获碘自由基形成Ph₃P-I•。理论计算结果表明Ph₃P-I•具有还原能力，其自旋密度离域于碘原子和磷原子之间，这种阴离子复合物类似于氧化还原型光催化剂的氧化态的形式，具有参与构建光诱导的氧化还原循环圈的可能。

结合上述理论计算研究，该研究团队成功实现了催化脂肪羧酸衍生物脱羧反应，生成的烷基自由基中间体可以和多种底物结合，实现温和条件下的Minisci反应和Heck反应。通过该催化体系，多种天然、非天然氨基酸可以与烯醇硅醚发生反应，并且放大到克级规模时仍可保持较高的催化效率，为β-氨基酮类化合物的制备提供一种有效途径。更有价值的是，该催化体系与商业化的手性磷酸协同催化时，氨基酸可以与氮杂环反应，实现氮杂环C2位不对称α-氨基烷基化反应，为含氮杂环类药物分子的不对称修饰提供了一种有效手段。此外，天然产物和合成化学品中广泛存在的烷基胺类衍生物还可以发生脱氮Heck反应。

这种新型非金属阴离子复合物光催化体系大大降低了催化剂成本，可应用于多种重要的功能分子的合成，解决了过渡金属在功能化合物和药物合成中残留等问题，为生物质羧酸分子转化、手性药物合成和多肽修饰提供了新的手段，具有重要的合成化学价值和良好的工业应用前景。

该研究工作得到了科技部、基金委、中科院和合肥大科学中心的支持。