

非贯通裂隙脆弹性岩石的细观裂纹损伤模型,由考虑时效作用的岩体蠕变损伤函数着手,推导了相应的本构方程与演化方程,提出并验证了节理岩体蠕变损伤-断裂的破坏准则及其长期强度预测。还认为,分布缺陷(损伤)对断裂扩展具有重大影响,而裂纹扩展引起进一步的损伤演化和积累。因此,节理岩体的损伤、断裂过程是它渐进破坏过程中相关物理现象的不同研究侧面。为此,进而建议考虑使用主裂尖损伤区的岩体主断裂分析方法以及岩体断裂-损伤的统一模型,这项研究成果已在某大型电站地下厂房洞室的非贯通裂隙脆弹性围岩稳定分析中得到了成功采用。

在物理有机化学两个基础和前沿问题上的突破

蒋 锡 夔

(上海有机化学研究所)



由于对反应机理的理解、热爱和想象,1955年我就发明了一个有用的新反应,即 SO_2 对氟烯的加成。1978年建立了包括几个分支方向的物理有机化学实验室后,我们在反应机理及结构-特性关系、自由基化学、电子转移反应、亲卤反应、氮氧自由基、有机氟化学、溶剂效应、微环境效应以及分子间的疏水亲脂相互作用、有机分子的簇集及自卷等方面进行了研究。在此只简单介绍在自由基化学和有机分子的簇集和自卷两方面的开拓性工作。

一、自由基化学

在自由基化学中一直存在着两个根本性的未解决问题,即:(一)如何能拆分取代基的极性效应(σ^x)和自旋离域效应,从而得到一套可靠的自旋离域参数 σ^\cdot 。(二)在自由基型反应中,是否可以用单参数方程,还是必须用包括自旋离域参数 σ^\cdot 的双参数方程来研究结构-特性关系?1980年以来,我们通过对对位取代三氟苯乙烯 ^{19}F NMR 数据和热环化二聚反应的动力学研究,经过12年的努力,终于成功地建立了一套可靠而广泛的自旋离域参数 σ_{JJ} 以及相应的极性参数 σ_{mb} ,后者专用于取代基与重键相互作用的情况。因此,方程 $\log k_Y/k_H = \rho_{\text{mb}}\sigma_{\text{mb}} + \rho^\cdot\sigma_{\text{JJ}}$ (1)就是适用于加成反应的双参方程,其中 k_Y 和 k_H 是取代三氟苯乙烯与未取代三氟苯乙烯的相对反应速率。1992 σ_{JJ} 文向 J. Org. Chem. 投稿后,这一工作被两位评审人分别评为:唯一该用的 σ^\cdot 参数和里程碑式的论文。

由于自由基也有亲电性或亲核性,使不少自由基化学家也认为如无位阻效应,自由基型反应只需要用极性单参数(σ^x)方程 $\log k_Y/k_H = \rho^x\sigma^x$ 来进行相关分析,我们则认为需用双参数方程,同时应尽可能地满足下列条件:(一)反应必须十分干净,(二)有足够多的各种类型分布很好的取代基数目(11—12),(三)过渡态不是对称也不是太早,(四)动力学方法所测反应速度必须是控速步骤的速度,(五)在一转化率范围改变较广的相应时间内先后独立测出5—12个相对反应速率。多年来,整个文献至今还没有一套能满足上述严格要求的数据。近三年来,

我们找到了三个符合上述要求的反应体系,并建立了严格的动力学方法,使我们在“双参对单参”的重要争论问题上取得了突破,即,证明了对加成反应必须用双参方程(1)。

自由基的稳定性和反应活性,是涉及到自由基化学、高分子化学、生物化学的许多基本问题的基础课题。我们首次研究了全氟自由基的相对稳定性。更有意义的是,证实了在自由基的 α -位上有一个或二个氟取代时,可使自由基稳定化,但有三个氟取代时,则使自由基减稳定化。此一取代基效应随取代基数目的增加而反转的有趣现象似尚无先例。

二、疏水亲脂相互作用 (HLI)

HLI 作为一种重要的分子间相互作用力,广泛存在于各种生命的现象和过程中。从胶束、微泡、双分子层直到细胞,都可看作是某种形式的复杂簇集体或集合体,它们的形成都依赖于 HLI 和其它力量,如电荷相互作用。但不带电荷的长链分子在水或含水的促簇性溶剂体系中也能形成简单的簇集体 (Ag), 12 碳以上的长链还能自卷,因此研究簇集和自卷就是研究 HLI 最好的模型。由于簇集和自卷直接影响了有关分子的化学和物理特性,这就使这一较新的分支领域具有重要性和开拓性。例如,HLI 可能应用于有机合成上,如大环分子的合成,同时还有助于深入了解生命过程及某些疾病的本质,为此我们曾提出,动脉粥样硬化过程可能涉及有关分子(如甘油三酯,胆固醇等)的共簇倾向性。在这一领域的研究十年来我们在国际上已处于领先地位。例如:(一)提出了临界簇集浓度 (critical aggregate concentration CAgC) 的概念并发展了两种测定 CAgC 的方法。通过 CAgC 概念解决了或正在解决许多重要问题,如结构、形状、环境 (SAGP) 对簇集-自卷倾向性的关系等。(二)运用三种完全不同的途径,直接证明了长链分子的自卷现象。首次成功地运用 HLI 合成了大环。(三)提出了溶剂促簇能力 (SAGP) 的概念,系统研究了有机溶剂和组成 (ϕ) 对 SAGP 的关系。(四)首次证明了取代基的亲脂性在一定条件下可与动力学常数呈线性相关,通过改变 SAGP 可以改变取代基效应的表现形式,即电子效应或 HLI 效应,或二者共存的效应。(五)我们提出下列工作假设,即在血液中各种结构层次的“集合体”之间,存在着极端复杂的动态“平衡”,各种中性分子不断出入其间,每一步出入皆涉及该分子的一种内在特性,即,可用 ΔCAgC 值定量估计的共簇倾向性。为此,我们又找到了如何定量测出共簇倾向性的动力学和荧光方法。更重要的是,我们意外地发现了链可卷性效应能大大减少长碳链胆固醇酯的共簇倾向性,从而首次解释了为何在血管粥样硬块中,饱和的 18 碳胆固醇酯却远小于不饱和的 18 碳胆固醇酯。(六)提出并证实了静电稳定簇集体 (ESAg's) 的概念,它是由带有相反电荷的长链分子形成的共簇集体,是比 Ag's 更高一结构层次的簇集体。ESAg 概念似有助于部分澄清“预胶束”的较模糊概念。(七)提出并初步证实了解簇剂 (DeAgr) 的概念,DeAgr 依靠长链的 HLI 进入 Ag,同时它的亲水基的亲水作用又使 DeAgr 倾向于携带一、二个组成 Ag 之分子离开 Ag,最终达到分散和部分分散 Ag 之目的。这一概念运用于医学上可能对寻求治疗冠心病的药剂有所启发。