

Chinese Abstracts (中文摘要)

气相物种活化氮气分子.....507

牟丽慧^{a,b,c}, 姜桂荣^{a,b,c}, 李子玉^{a,c*}, 何圣贵^{a,b,c*} (a. 中国科学院化学研究所, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100190; b. 中国科学院大学, 北京 100049; c. 北京分子科学国家实验室和中国科学院分子科学科教融合卓越中心, 北京 100190)

摘要: 研究气相物种与小分子的反应, 可以在分子水平上理解相关凝聚相过程的基元步骤和转化机制. 其中, 气相物种活化转化氮气(N₂)分子的理论和机制受到了广泛关注. 本文综述了气相金属离子(主要是金属团簇离子)与N₂反应的研究新进展, 包括分子吸附、解离吸附、C-N偶联以及简并配体交换等研究进展, 讨论了金属物种结构的表征方法、活性的影响因素以及活化N≡N键的微观机制. 采用的实验方法包括质谱、红外光解离光谱和阴离子光电子能谱, 理论方法包括密度泛函理论和高精度从头算方法.

关键词: 氮气活化, 原子团簇, 反应机理

二氧化碳分子的电子贴附解离.....521

吴斌, 王旭东, 高小飞, 李浩, 田善喜* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

摘要: 本文综述了我们在二氧化碳分子电子贴附解离动力学实验研究方面的进展. 首先, 介绍电子贴附解离基本概念并列举二氧化碳研究已有的结果. 其次, 研制相关仪器, 特别是近两年来发展的高分辨装置. 再次, 利用上述装置, 我们系统开展了二氧化碳电子贴附解离动力学实验研究, 并与其他人的研究进行了分析比较. 最后, 对火星原地制氧和二氧化碳催化转化等方面的潜在应用进行讨论并展望.

关键词: 电子贴附解离, 二氧化碳, 速度成像, 反应动力学

埋层界面和空气表面和频光谱信号贡献的调控.....532

张良^{a,b}, 谈军军^{a,b}, 裴树炳^{a,b}, 叶树集^{a,b*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学, 量子信息和量子物理协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: 本文研究表明通过膜厚控制和表面等离激元增强方法可有效区分隐藏界面和空气表面的和频振动光谱信号. 以氯化钙基底支撑的PMMA薄膜为模型, 观察到隐藏界面和空气表面对和频信号贡献的变化. 通过监控羰基和甲基伸缩振动基团, 发现薄PMMA膜的和频信号来自PMMA/空气表面的化学基团-CH₂、-CH₃、-OCH₃和C=O, 而厚PMMA膜的和频信号则来自基底/PMMA埋层界面的-OCH₃和C=O基团. 随制膜浓度增大, 埋层界面C=O基团的取向角从65°下降到43°, 且浓度大于或等于0.5 wt%时, 取向角等于45°±2°. 相比之下, 空气表面C=O的取向角落在21°~38°之间. 在金纳米棒存在条件下, 表面等离激元可以极大地增强和频信号, 尤其是来自埋层界面信号.

关键词: 和频光谱, 表面结构, 埋层界面, PMMA, 表面等离激元

pH刺激响应水凝胶微观结构动力学的超快红外光谱研究.....540

洪剑, 周德霞, 郝宏星, 赵敏, 边红涛* (陕西师范大学化学化工学院, 应用表面与胶体化学教育部重点实验室, 西安 710119)

摘要: 本文合成了甲基丙烯酸二甲氨基乙酯/丙烯酸共聚水凝胶, 并在不同pH条件下表征其宏观溶胀行为. 以硫酸根阴离子作为局部红外探针, 结合傅里叶变换红外光谱和超快红外光谱学研究了pH刺激响应水凝胶的微观结构动力学. 超快红外光谱数据表明, 当水凝胶体系的pH从2.0变为12.0时, 硫酸根探针的振动弛豫时间常数从(14±1) ps增加到(20±1) ps. 转动各向异性测量结果进一步表明, 硫酸根探针的转动受到水凝胶中形成的三维网络结构的限制. 尤其是在pH为7.0时, SCN探针的旋转不会衰减到零.

关键词: 超快红外光谱, 水凝胶, pH刺激响应性, 结构动力学

利用可见-近红外-中红外超快光谱揭示离子交换法制备的少层MoS₂中缺陷介导的载流子动力学.....547

池振^{a,c}, 陈慧慧^b, 陈卓^b, 陈海龙^{a,d*} (a. 中国科学院物理研究所软物质物理实验室, 北京 100190; b. 北京理工大学材料物理与化学系, 北京 100081; c. 河南大学物理与电子学院, 开封 475004; d. 松山湖材料实验室, 东莞 523808)

摘要: 本文结合可见-近红外-中红外瞬态吸收光谱技术对离子交换法制备的少层MoS₂中缺陷介导的载流子动力学进行了详细的解析. 在近红外瞬态吸收光谱中观察到的宽带漂白信号表明少层MoS₂纳米片带隙中分布着大量的缺陷态. 实验结果明确揭示了载流子被缺陷态的快速捕获以及进一步的复合过程, 证明带隙中的缺陷态对MoS₂光生载流子动力学过程起着至关重要的作用. 在中红外瞬态吸收光谱中观察

到的正信号到负信号的转变进一步证实了在导带下小于0.24 eV处存在被载流子占据的缺陷态. 这些在少层MoS₂纳米片中存在的缺陷态可以作为有效的载流子捕获中心来辅助光生载流子在皮秒时间尺度内完成非辐射复合过程.

关键词: 二维材料, 超快光谱, 缺陷态, 载流子动力学

原位二次谐波研究Si(111)电极/电解液界面.....554

刘彩合^{a,b}, 白锐朋^{a,b}, 白羽^a, 郭源^{a,b}, 张贞^{a,b*} (a. 中国科学院化学研究所, 中国科学院分子科学科教融合卓越中心, 北京分子科学国家研究中心, 分子反应动力学实验室, 北京 100190; b. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文利用电势依赖的原位二次谐波方法(SHG)研究Si(111)电极界面. 研究发现Si(111)电极在不同方位角下, 其不同的偏振组合的SHG强度曲线随外加电势的变化呈现直线型或抛物线型两种不同的线型. 这种电势依赖的SHG响应曲线的差别可以用Si(111)电极的各向异性性和各向同性对SHG信号的贡献来解释. Si(111)电极的各向异性性和各向同性的贡献主要源于Si(111)电极掺杂浓度的增加.

关键词: 二次谐波, Si(111)电极/电解液面, 掺杂密度

结构乱序对二维有机-无机杂化钙钛矿材料中激子行为和动力学的影响.....561

李小霞, 江申龙, 张群* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 量子信息与量子科技协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: 本文合成了2-苯基乙基铵碘化铅(PEPI)和4-苯基-1-丁基铵碘化铅(PBPI)两种二维有机-无机杂化钙钛矿薄膜样品, 并采用稳态吸收光谱、温度依赖的光致发光光谱和超快瞬态吸收光谱开展了细致的比较性研究. 由于含有较多的乙基基团, PBPI比PEPI具有更长的有机链, 其无机骨架发生变形, 从而引入结构乱序. 通过能域光谱线形和时域动力学的比较分析, 揭示出PBPI中更大程度的结构乱序会导致更多缺陷态的形成, 这些缺陷态可作为陷阱态以促进激子动力学. 另外, 温度依赖的超快光谱揭示出激子共振的精细结构, 并表明其与无机骨架而非有机链相关. 更进一步, 在PEPI和PBPI中均观察到光激发相干声子, 并揭示出结构乱序对无机骨架低频拉曼振动的微妙影响. 该工作为二维杂化钙钛矿材料的光学性质、激子行为和动力学以及相干声子效应提供了有益的见解.

关键词: 二维杂化钙钛矿, 结构乱序, 激子动力学, 相干声子, 光致发光, 超快光谱

二维共价有机骨架中的直接激子和间接激子.....569

孙珊, 马慧中, 张潇, 马玉臣* (山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要: 本文利用基于GW方法和Bethe-Salpeter方程的第一性原理计算, 研究了两种二维共价有机骨架材料(COF)的激发态性质. 单层COF是直接带隙材料, 而体相COF呈现间接带隙. 根据直接激子计算的体相COF的光学带隙和吸收光谱与实验一致, 而由位于导带底的光生电子和位于价带顶的空穴形成的间接激子能量的理论计算值远低于实验荧光光谱的测量值. 研究表明, 可以排除间接带隙COF材料的发光由声子主导的可能性. 研究认为体相COF的发光可能源于缺陷处直接激子的复合. 体相COF的AA堆叠结构导致其带隙是间接的. 如果将堆叠方式由AA变成AB, 体相COF将转变成直接带隙材料, 它的发光效率可能会增强.

关键词: 共价有机骨架, 发光, 激子, 多体格林函数理论

M₂B₇⁻ (M=Mg, Zn)团簇的双重芳香性促进Mg-Mg和Zn-Zn单键的形成.....578

王伟, 汪杰, 宫鑫, 慕超男, 张冬梅, 张新星* (南开大学化学学院, 先进能源材料化学教育部重点实验室, 新能源转化与存储交叉科学中心, 天津 300071)

摘要: 本文使用密度泛函理论设计了两个无需配体的具有Mg-Mg和Zn-Zn单键的团簇Mg₂B₇⁻和Zn₂B₇⁻. 这两种团簇的全局能量最低构型均以M₂²⁺(B₇³⁻)的形式存在, 其中M-M单键处于准平面六边形形状的B₇⁻部分的上方. 化学键分析证实了这些团簇中Mg-Mg和Zn-Zn单键的存在, 这些单键是在异常稳定的B₇³⁻的驱动下生成的. 该B₇³⁻部分同时具有σ和π双重芳香性. 计算得到Mg₂B₇⁻和Zn₂B₇⁻的垂直跃迁能分别为2.79 eV和2.94 eV.

关键词: Mg-Mg单键, Zn-Zn单键, 密度泛函理论, 双重芳香性, 团簇

苯和苯胺在深紫外光照下的电离和解离.....583

耿丽君^{a,b}, 张含宇^b, 吴海铭^b, 孙振东^{a,c*}, 骆智训^{b*} (a. 山东大学物理学院, 济南 250100; b. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 分子动态与稳态结构化学国家重点实验室, 北京 100190; c. 喀什大学物理与电气工程学院, 喀什 844006)

摘要: 本文利用自主研制的反射式飞行时间质谱仪结合177.3 nm深紫外激光研究了苯和苯胺分子的光电离与光解离过程. 质谱实验发现苯在177.3 nm皮秒激光作用下发生高效电离并观测到不对称C—C键解离形成的以C₄H₃⁺为主的较小碎片峰. 相比之下, 苯胺的深紫外光电离中主要产生一个C₅H₆⁺离子自由基和一个较小丰度的C₆H₆⁺碎片, 分别对应于CNH分子和NH自由基的去除. 结合第一性原理计算, 诠释了苯和苯胺这两个仅有一个氨基差异的分子光解离路径, 揭示苯和苯胺分子中氢原子转移对于C—C或C—N键断裂的关键重要作用.

关键词: 光解离, 质谱分析, 苯, 苯胺, 深紫外激光, C—C键活化

利用红外多光子解离光谱和理论计算揭示由脯氨酸和苯丙氨酸构成的质子化异源二聚体的结构 590

任娟^a, 张先斌^b, 孔祥蕾^{a,c*} (a. 南开大学化学学院元素有机化学国家重点实验室, 天津 300071; b. 安徽师范大学物理与电子学, 芜湖 241000; c. 南开大学化学科学与工程学院, 天津 300071)

摘要: 本文利用傅里叶变换离子回旋质谱仪和红外光学参量振荡器激光光源相结合, 在2700~3700 cm⁻¹范围内获得了由脯氨酸和苯丙氨酸组成的质子化异源二聚体ProPheH⁺的红外多光子解离(IRMPD)光谱. 实验光谱表明, ProPheH⁺除了在3565 cm⁻¹处有一个对应于自由羧基O—H拉伸振动的吸收峰之外, 在2935 cm⁻¹和3195 cm⁻¹处有两个宽吸收峰. 进一步对ProPheH⁺的结构在M062X/6-311++G(d,p)水平上进行了广泛的理论计算. 结果表明, 其能量最稳定的构型具有电荷溶剂化结构, 其中质子与脯氨酸单元结合. 这一构型的理论预测光谱与实验谱吻合较好.

关键词: 红外光解离光谱, 质谱, 异源二聚体, 氨基酸

甲基乙烯基克里奇中间体的激发态动力学: 不同的圆锥交叉点决定顺反构型的不同无辐射弛豫通道 595

李亚珍, 杨佳伟, Lily Makroni, 王文亮, 刘峰毅^{*} (陕西师范大学化学化工学院, 陕西省大分子科学重点实验室, 西安 710119)

摘要: 本文为了揭示甲基乙烯基克里奇中间体的不同异构体的光化学过程的异同, 进而深入理解甲基和乙烯基的不同贡献, 在多参考态完全活化空间CASSCF和多参考态二阶微扰理论CASPT2水平开展了电子结构计算, 并基于CASSCF方法进行了轨面跃迁非绝热动力学模拟. 结果表明, 从第一激发态S₁出发的优势反应通道为关环为双环氧乙烷的过程, 其中, 围绕C—O键为顺式的两种构型关环进度明显慢于反式, 说明了乙烯基上的氢与端位氧原子间形成的分子内氢键约束了C—O键的旋转. 更为重要的是, 首次在克里奇中间体的光化学中发现, 甲基和乙烯基两个重基团的协同作用造成C3原子处呈明显的三角锥化, 进而在垂直区域导致两个结构不同、分别趋近顺式和反式构型的势能面交叉点. 从不同初始构型出发的轨线, 其无辐射跃迁对两类不同交叉点的偏好造成了各构型间显著不同的动力学行为.

关键词: 轨面跃迁动力学, 克里奇中间体, 环氧乙烷, 光异构化

基于能量的轨面跳跃新退相干修正方法 603

肖冰洋, 徐佳波, 王林军^{*} (浙江大学化学系, 高新材料化学研究中心, 杭州 310027)

摘要: 本文受轨线分叉修正面跳跃(BCSH)方法[J. Xu and L. Wang, J. Chem. Phys. 150, 164101 (2019)]的启发, 提出了两种轨面跳跃退相干时间计算公式. 本研究的线型和指数型公式均将退相干时间刻画为绝热势能面之间能差的函数, 能够准确地描述BCSH预测的由波包反射导致的退相干效应. 在包含了200个多样化的系列模型中, 采用不同的初始核动量, 以精确全量子解为参考, 对涉及的参数进行了系统训练. 相比广泛使用的退相干公式, 两种新方法在Tully的三个标准模型中都显著地提高了可靠性, 并保持高计算效率.

关键词: 轨面跳跃, 退相干, 非绝热动力学

甲醛和过氧化氢分子振动光谱的路径积分刘维尔动力学模拟 613

张志军, 陈子飞, 刘剑^{*} (北京大学化学与分子工程学院, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871)

摘要: 本文采用路径积分刘维尔动力学计算偶极矩时间导数的关联函数来得到红外光谱, 通过与真实振动频率相比, 发现路径积分刘维尔动力学可以比较忠实地描述振动动力学过程中的核量子效应, 能够准确刻画系统温度变化和同位素取代效应引起的振动光谱变化.

关键词: 量子关联函数, 路径积分刘维尔动力学, 振动光谱

羟基对界面水分子的扰动与其对非离子型氢氟烃杂化表面活性剂聚集行为的改变 623

彭莹莹^a, 廖一凡^b, 干为^{a*}, 佟庆笑^{b*}, 袁群惠^{c*} (a. 哈尔滨工业

大学(深圳)理学院, 柔性印刷电子技术中心, 深圳 518055; b. 汕头大学化学系, 广东省有序结构材料的制备与应用重点实验室, 汕头 515063; c. 哈尔滨工业大学(深圳)材料与工程学院, 柔性印刷电子技术中心, 深圳 518055)

摘要: 本文合成并比较了具有和不具有羟基的两种非离子型氢氟烃杂化表面活性剂, 它们均表现出良好的热稳定性和优异的表面活性. 实验观察到羟基对改变其溶液的表面张力和所形成胶束的形态具有较大的影响. 该作用可归因于烷基基团从空气/水表面上方到其下方的重排以及由羟基诱导的界面水结构的扰动. 本工作提供了一种通过修改界面处的取向结构来弱化碳氢键和碳氟键之间的不混溶性, 从而利于设计具有不同界面性质表面活性剂的策略.

关键词: 碳氢-氟碳混合型表面活性剂, 表面活性, 不混溶性, 胶束, 水

CuC₃H⁻团簇阴离子与CO反应: H辅助的C—C偶联 628

李晓娜^{a,c*}, 姜利学^{a,b,c}, 刘清宇^{a,c}, 任熠^{a,b,c}, 魏冀平^{a,b,c} (a. 中国科学院化学研究所, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100190; b. 中国科学院大学, 北京 100049; c. 中国科学院分子科学科教融合卓越中心, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100190)

摘要: 本研究利用质谱和密度泛函理论计算研究了CuC₃H⁻团簇阴离子与CO的反应. 实验结果指出CO与团簇CuC₃H⁻中的C₃H⁻部分偶联可生成唯一产物COC₃H⁻. 此反应的活性和选择性远高于团簇CuC₃H⁻与CO的反应. 理论计算结果进一步明确了H辅助的C—C偶联反应.

关键词: C—C偶联, H辅助反应, 质谱, 密度泛函理论计算

4-硝基联苯酚三重态质子化和去质子化过程中瞬态物种的指认 635

龙静^a, 叶昭^a, 杜勇^b, 郑旭明^a, 薛佳丹^{a*} (a. 浙江理工大学化学系, 杭州 310018; b. 中国计量大学太赫兹研究中心, 杭州 310018)

摘要: 近年利用超快光谱技术对于4-硝基联苯酚(HO—Bp—NO₂)的研究发现, 其在单重态和三重态时均会发生光致质子耦合电子转移(PCET)反应. 其瞬态吸收光谱450 nm处有一个独特的尖锐吸收带, 但无羟基取代的对硝基联苯(Bp—NO₂)未观察到此现象. 本文利用酸性溶液作为外加可控质子供体, 通过在强酸(~10⁻¹ mol/L)和弱酸(~10⁻⁴ mol/L)溶液中的光谱和动力学结果, 指认这个新吸收带为开壳层单重态O—Bp—NO₂H. 它是HO—Bp—NO₂的互变异构体, 由三重态HO—Bp—NO₂中硝基氧得质子后羟基快速去质子产生. 动力学分析表明, 非质子极性溶剂中三重态HO—Bp—NO₂与基态母体间还会发生PCET或先质子后电子转移生成自由基·O—Bp—NO₂. 这一反应与O—Bp—NO₂H竞争, 导致其产率较低. 这些结果阐明了三重态HO—Bp—NO₂在非质子极性溶剂中的失活机制.

关键词: 质子耦合电子转移, 分子内电荷转移, 瞬态吸收, 三重态, 硝基联苯酚

FA离子重定向引起的电荷局域显著抑制了FAPbI₃钙钛矿电子-空穴复合: 时域从头算研究 642

贺进禄, 朱永皓, 龙闰^{*} (北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要: 本文利用从头算非绝热分子动力学结合时域密度泛函理论模拟, 计算表明部分FA(FA=HC[NH₂]₂⁺)阳离子的重定向造成电子和空穴局域在不同位置, 减小了非绝热耦合并抑制了原子运动, 从而显著抑制了FAPbI₃的非辐射电子-空穴复合. 虽然慢的核运动同时增加了退相干时间, 但是减小的非绝热耦合是影响电荷复合的主导因素, 将电子-空穴复合的时间尺度延长至纳秒, 比原始的FAPbI₃激发态寿命长约3.9倍, 与实验结果相符. 研究厘清了实验报导的FAPbI₃激发态寿命增加的机理, 为设计高性能的钙钛矿太阳能电池和光电器件提供了合理的策略.

关键词: 杂化有机-无机钙钛矿, 局域电荷, 非辐射电子-空穴复合, 非绝热动力学, 含时密度泛函理论

利用时间切片离子速度成像技术对AlO在193 nm的光解反应动力学研究 649

李芳芳, 马玉杰, 刘嘉兴, 王冠军, 王凤燕^{*} (复旦大学化学系, 上海市分子催化和功能材料重点实验室, 能源材料化学协同创新中心, 上海 200438)

摘要: 本文利用时间切片离子速度成像技术对AlO分子在193 nm下的光解反应动力学进行了研究. 实验通过产物Al⁺的离子速度和角度分布分析, 发现了两个光解离反应通道, 分别为中性AlO分子的单光子解离生成产物Al(²P_u) + O(³P_g)的通道, 和AlO分子吸收两个光子电离产生AlO⁺进而解离生成产物为Al⁺(¹S_g) + O(³P_g)的反应通道. 每一个解离通道包括了AlO(v=0~2)振动态的贡献, 其中中性解离反应通道与离子解离反应通道相比, 产物的各向异性参数对AlO的振动态依赖更大.

关键词: 时间切片离子速度成像, 光解反应, AlO, 振动态, 193 nm