

Chinese Abstracts (中文摘要)

磁力显微镜对相分离锰氧化物薄膜中反铁磁绝缘相融化的成像 .661
周海彪^{a,b}, 侯玉斌^b, 陆轻铀^{a,b,*} (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026; b. 中国科学院强磁场科学中心, 合肥 230031)

摘要: 用自制磁力显微镜研究了一个受各向异性应变的锰氧化物薄膜中的相分离以及由磁场导致的从反铁磁绝缘相到铁磁金属相的转变. 磁力显微镜图片显示, 在0 T这两种竞争的相就已经共存, 且两种相的畴呈非常明显的各向异性的条状分布, 这可以定性解释输运上的各向异性. 在2.1 T以上, 反铁磁绝缘相逐渐转变为铁磁金属相, 并在3.2 T时结束. 当去掉磁场时铁磁金属相能够保持.

关键词: 锰氧化物, 相分离, 相变, 磁力显微镜

锐钛矿(001)表面氧化机理的第一性原理计算研究 664
陈宽达^a, 史永亮^a, 赵瑾^{a,b,c,*} (a. 中国科学技术大学物理系及微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学量子信息与量子科技前沿协同创新中心, 合肥 230026; c. 美国匹兹堡大学物理系, 匹兹堡, 宾夕法尼亚州 15261)

摘要: 基于第一性原理计算, 研究了(1×4)重构锐钛矿(001)面的氧化过程和结构, 发现了分子氧化和分离氧化两种氧化结构, 并研究了氧化过程的反应势垒. 通过计算表面的自由能, 比较了不同的氧化结构在不同氧化率时的稳定性, 并依此绘制该表面氧化结构的相图. 同时也研究了晶格应力对氧化结构的影响. 研究结果表明, (1×4)重构锐钛矿(001)面的氧化结构和氧化率强烈依赖于温度和压力, 且晶格应力也起着重要的作用.

关键词: 表面相图, 表面重构, 氧化过程

基于碳纳米管分子封装的一维电子波函数扫描 669
叶贵^a, 李军^a, 邓民森^b, 江俊^{a,*} (a. 中国科学技术大学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 能源材料化学协同创新中心, 合肥 230026; b. 贵州省计算纳米材料科学重点实验室, 贵阳 550018)

摘要: 利用第一性原理, 设计并研究了一类基于单臂碳纳米管的分子封装的分子体系. 计算表明, 半环葫芦脲类化合物可有效封装碳纳米管, 引入微弱的分子间相互作用, 对碳纳米管的电子态能级结构分布仅带来微弱影响. 半环葫芦脲分子与碳纳米管在管径方向的一维电子态波函数充分耦合, 进而有效改变了一些前沿分子轨道的波函数在管径两头的分布以及相应的电子布居浓度. 基于电子输运的模拟, 发现半环葫芦脲分子在碳纳米管一维方向滑动时的某个电压下的电导变化可准确反映电子态波函数在相应分子导电通道上的一维分布信息.

关键词: 单臂碳纳米管, 分子容器, 一维电子波函数分布, 密度泛函理论

大数据时代下的化学经验2.0: 基于键能的大规模反应途径预测 674
陈世程 (北京理工大学原子分子簇科学教育部重点实验室和化学学院, 北京 100081)

摘要: 报道了一个基于键能数据预测反应途径的可编程算法. 运用该算法, 成功预测了F₂+CH₃Cl气相反应的最优产物(CF₄)和对应的反应途径. 提供了一个启示性的化学经验2.0的例子, 并可能开启大数据时代下的大规模反应途径预测的大门.

关键词: 大数据, 键能, 反应途径, 预测

铜掺杂对锐钛矿TiO₂电子结构与光催化活性影响的第一性原理研究 681
黄萍, 商波*, 李凌杰, 雷惊雷 (重庆大学化学与化工学院, 重庆 400044)

摘要: 基于DFT+U方法, 对铜掺杂锐钛矿TiO₂及其氧空缺的稳定性以及对电子结构、光催化性质的性质进行了第一性原理研究. 计算结果表明掺杂浓度和位置对结构稳定性的影响机制符合鲍林规则; 结合晶体场理论和结构形变以及态密度的分析发现铜掺杂对带隙的调制不是通过掺杂带的引入, 而是由结构形变决定. 吸收光谱的模拟结果显示通过铜掺杂会提高可见光的吸收效率, 和实验结果吻合. 对氧空缺的后续研究表明氧空缺的存在会增强铜掺杂锐钛矿TiO₂的稳定性, 提高其光催化活性.

关键词: 密度泛函理论, 铜掺杂, 锐钛矿TiO₂, 氧空缺, 光催化

基于改进的多轴差分吸收光谱层析技术的烟羽浓度峰重建 688
韦民红^{a,b}, 童敏明^b, 李素文^{a,*} (a. 淮北师范大学物理与电子信息学院, 淮北 235000; b. 中国矿业大学信息与电气工程学院, 徐州 221116)

摘要: 建立了被动多轴差分吸收光谱层析系统, 实现烟羽气体的时空浓度分布测量, 分别采用传统的同步迭代重建算法(SIRT)和改进的SIRT对测量数据进行了重建分析, 克服了一些实际测试中不能获取大量投影数据或投影分布不均匀、存在噪声的问题, 精确地重建出大气痕量气体的二维空间分布. 在不同的模型及评价指标下, 通过数值模拟对两种重建算法的效果进行比较, 改变改进的SIRT算法中的松弛因子, 在5500次的迭代过程中, 指标 d 从0.435降到了0.044, 指标 r 从0.376降到了0.044, 改进的SIRT算法具有更好的重建效果. 外场重建试验中成功重建了大气痕量气体的二维空间.

关键词: 重建, 差分光学吸收光谱, 修正的同步迭代重建算法

天然Alboatisin电子结构和圆二色谱的密度泛函理论研究 ... 695
苟高章^{a,b,*}, 周波^a, 石玲^a, 迟绍明^c, 陈显兰^a, 刘卫^{a,b} (a. 红河学院理学院化学系, 蒙自 661199; b. 云南省天然药物和化学生物重点实验室, 蒙自 661199; c. 云南师范大学化学化工学院, 昆明 650500)

摘要: 采用蒙特卡罗MMFF94分子力学力场方法搜索一类新发现的生物活性分子Alboatisin A~C的稳定构象, 用梯度校正的B3LYP方法, 计算其稳定构象的旋光度、振动圆二色谱(VCD)、电子圆二色谱(ECD)等光学活性, 并从微观的角度对VCD谱和ECD谱中强或弱的正或负康登效应进行归属. 从分子结构、电子结构和分子振动分析了分子手性的微观起源. 结果表明, 计算与实验的旋光度值相吻合, OH的取代位置与数目可调控旋光度发生在手性骨架上的振动或电子跃迁转移是手性光谱产生的重要原因. Alboatisin的圆二色谱是手性骨架变形振动的光谱响应, 是不对称电子跃迁的光谱响应结果.

关键词: Alboatisin, 旋光度, 圆二色谱, 密度泛函理论, 论科顿效应

反夹心化合物[E-C_{5-n}H_{5-n}N_n-E]⁺和[E-C_{5-n}H_{5-n}P_n-E]⁺ (n=1, 2, 3; E=Al, Ga, In, Tl)的理论研究 703
刘楠楠^{a,*}, 丁益宏^{b,*} (a. 哈尔滨商业大学食品工程学院化学中心, 哈尔滨 150076; b. 吉林大学理论化学研究所, 长春 130021)

摘要: 研究了含有低价族元素的反夹心化合物[E-C_{5-n}H_{5-n}N_n-E]⁺和[E-C_{5-n}H_{5-n}P_n-E]⁺ (n=1,2,3; E=Al,Ga,In,Tl). (η^5 , η^5)配位的反夹心构型[E-C_{5-n}H_{5-n}N_n-E]⁺在能量上不稳定或不存在. 而(η^5 , η^5)配位的反夹心构型[E-C_{5-n}H_{5-n}P_n-E]⁺不但在能量上稳定, 在解离过程中也具有稳定性. 对于含有相同的E元素来说, [E-C_{5-n}H_{5-n}P_n-E]⁺的解离稳定性随着n的增加而降低; 而对于确定的n来说, 含有不同E的化合物的解离能是类似的. 其中[E-C₄H₄P-E]⁺的解离稳定性与已知的[E-C₅H₅-E]⁺非常相似. C_{5-n}H_{5-n}P_n与E之间的相互作用主要是离子性的. 由于在(η^5 , η^5)配位的[E-C_{5-n}H_{5-n}P_n-E]⁺中, E和P原子上都具有孤对电子, 因此该反夹心化合物可以作为多电子供体.

关键词: 低价, 电子供体, 有机金属, 杂环

金属阳离子和水对MnO₂晶体稳定性的重要影响 711
魏志钢^{a,b,*}, 颜家鸿^a, 吴阳^c, 刘月^a (a. 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006; b. 吉林大学理论化学研究所, 长春 130023; c. 辽宁大学化学学院, 沈阳 110036)

摘要: 利用密度泛函方法对具有代表性的 α 、 β 、 δ 三种MnO₂晶体结构和能量进行了系统的计算, 探讨金属阳离子和水对MnO₂的晶体稳定性的影响. 计算结果表明 α -MnO₂在没有隧道中钾离子支撑的情况下会崩溃; δ -MnO₂在夹层中没有金属阳离子和水存在时, 层间距会明显低于实验结果. 从能量来看, 在金属阳离子和(或)水存在的条件下 α -MnO₂和 δ -MnO₂会比 β -MnO₂更加稳定, 反之则没有 β -MnO₂稳定. 因此, 金属阳离子和水是层状MnO₂和较大隧道状MnO₂晶体存在的必要条件之一.

关键词: MnO₂, 密度泛函理论, 金属阳离子, 形成能, 结构模拟

甲硫醇的低能电子弹性碰撞截面 716
王克栋^{a,b,*}, 孟举^b (a. 南京大学化学化工学院, 理论与计算化学研究, 介观化学教育部重点实验室, 210093; b. 河南师范大学物理与电子工程学院, 新乡 453007)

摘要: 使用R-matrix方法在静态交换和静态交换加极化两种模型下研究电子-甲硫醇的弹性散射. 计算的弹性散射截面与已有的实验结果符合的很好. 静态交换极化模型探测到了两个具有2A'对称性的形状共振态, 能量位置分别在4.06和8.32 eV. 通过波恩修正, 用更高的分波 $l > 4$ 获得了收敛的截面. 还使用计算的动量转移截面数据计算了200~30000 K的高效电子碰撞频率.

关键词: 弹性散射截面, 微分截面, 形状共振

2'-脱氧鸟苷在水溶液中激发态氢键动力学的密度泛函理论研究 721
李东霖, 李慧, 杨勇刚, 刘玉芳* (河南师范大学物理与电子工程学院, 新乡 453007)

摘要: 用密度泛函理论和含时密度泛函理论研究了2'-脱氧鸟苷在水溶液中形成的一水和二水复合物在基态和激发态的氢键性质. 计算了两种复合物的稳定构型、红外光谱、前沿分子轨道以及密里根电荷等光物理参数. 结果表明, 两种水合物的分子内氢键在光激发下变化不一致, 分子间氢键变化相似. 一水复合物的分子内氢键N3...H4-O2在激发态是加强的, 二水复合物的是减弱的. 两种水合物的分子间氢键N2-H2...O3和O3-H5...O2及O3...H7-O4和H5...O1-C1在激发态全是减弱的. 两种复合物红外光谱的计算结果与实验值一致. 二水复合物中分子间氢键O4...H1-N1在激发态断裂, 形成了新的分子间氢键O4...H3-N2, 这种变化可能与鸟嘌呤部分的结构弯曲有关. 最后分析了一水和二水复合物分子的分子内电子转移特性.

关键词: 水合物, 断裂, 含时密度泛函理论, 硬度, 氢键动力学

基因开关体系多稳性质的时间延迟效应 727

朱德清, 江慧军, 侯中怀* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 能源材料化学协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: 利用延迟随机模拟方法, 研究了时间延迟 τ 对一种基因开关体系中多稳性质的影响. 这种基因开关体系在不存在时间延迟时, 依据转录因子结合速率 α 的不同, 可以表现出蛋白质高表达态、低表达态以及高低表达共存态等多稳特性. 研究发现, 时间延迟可以抑制共存态中的一种表达态从而实现到另一种表达态的转变. 通过计算 $\alpha-\tau$ 参数空间的相图, 进一步揭示了随着延迟时间的增加, 共存态的参数区间会显著缩小; 当延迟时间大于某个三相点时, 共存态消失; 高和低表达态可通过共存态实现直接转变.

关键词: 基因开关体系, 延迟, 多稳性

第一性原理模拟U在Gd₂Zr₂O₇烧绿石中的固溶 733

陈青云^a, Kaimin Shih^{b*}, 孟川民^{c*}, 王烈林^a, 谢华^a, 吴涛^a (a. 西南科技大学核废物环境与安全国防重点学科实验室, 绵阳 621010; b. 香港大学城市工程学院, 香港; c. 中国工程物理研究院流体物理研究所, 绵阳 621900)

摘要: 采用第一性原理密度泛函理论模拟U在Gd₂Zr₂O₇烧绿石中的固溶, 在低浓度U掺杂时, Gd₂Zr₂O₇烧绿石保持烧绿石结构; 随着U掺杂浓度增加, Gd₂(Zr_{2-y}U_y)O₇和(Gd_{2-y}U_y)Zr₂O₇体系的晶格常数发生线性变化. 计算结果表明, 由于总能量较低, U原子更偏向于替代无序位后Gd₂Zr₂O₇晶格中B位的Gd原子.

关键词: Gd₂Zr₂O₇烧绿石, 核废物, U固溶, 密度泛函理论

1,2,3-三氮唑基团连接的双丙烯酸酯单体环聚合成PEG聚合物刷的合成及表征 739

赵晓颖, 刘和文* (中国科学院软物质化学重点实验室, 中国科学技术大学高分子材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 通过带有PEG官能团的双丙烯酸酯大分子单体的RAFT环聚合反应合成含有十一元环重复结构的PEG大分子刷. 不同PEG长度的连接1,2,3-三氮唑的双丙烯酸酯大分子单体通过点击化学反应合成. PEG侧链的较大位阻效应影响双丙烯酸酯大分子单体的聚合行为, 以致于双丙烯酸酯大分子单体优先进行环化聚合反应而不发生交联反应. 核磁数据和凝胶透色层谱证明高效的环化聚合反应, 而且没有副反应发生. PEG大分子刷在紫外光激发下有较强的荧光, 而荧光则强烈依赖于聚合物刷的浓度, 这归因于环聚合物在水中的聚集. PEG大分子刷的荧光能被DNA淬灭.

关键词: 环化聚合, 大分子刷, 荧光淬灭, DNA

铜铟铝硫磺薄膜的低成本非真空混合法制备 746

刘兆范^a, 夏伟^a, 袁晨辰^b, 罗派峰^{a*} (a. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; b. 中国科学技术大学中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 采用溶剂热法制备出铜铟铝硫Cu(In,Al)Se₂ (CIASe)粉末, 然后滴涂铜铟铝硫CIASe浆料获得前驱体薄膜, 最后通过硫化/硫化过程制备出铜铟铝硫CIASe和铜铟铝硫CIASeS薄膜. 通过XRD、SEM、XRF及光吸收等表征, 发现所制备的薄膜为单相的黄铜矿结构, 具有(112)择优取向. 同时, 在使用硫元素替代硒之后, 薄膜的XRD主峰向高的 2θ 角度漂移, 多孔薄膜也变得更加致密. 薄膜带隙值也增加到更为合适的范围, 从1.21 eV增加到1.33 eV, 这也说明了硫化过程有利于提高CIASeS薄膜的质量.

关键词: 溶剂热法, 非真空, 硫化

聚氨酯/硫化银纳米复合材料的合成及荧光传感性能 751

王珊*, 黄怡, 岳建设 (咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000)

摘要: 通过生物矿化合成了聚氨酯/Ag₂S纳米复合薄膜. 通过傅里叶变换红外光谱研究、扫描量热法(DSC)、扫描电镜等方法研究了硫化银纳米粒子对复合薄膜物理性质的影响. 用DSC测定了复合材料的热稳定性. 通过对纳米复合材料荧光性能的研究发现薄膜对Ni(II)的存在非常敏感, 少量Ni(II)离子的存在使得荧光光谱强度迅速增加. 可以预测此复合薄膜可被开发成水溶液中Ni(II)的传感器.

关键词: 聚氨酯, 硫化银纳米条, 荧光, 镍离子传感器

离子液体掺杂聚苯胺/普鲁士蓝复合膜的高灵敏葡萄糖传感器 .. 755
姚瑶^a, 吴守国^{a*}, 徐海红^b, 王立文^a (a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 合肥市第三人民医院检验科, 合肥 230022)

摘要: 利用经典的循环伏安法制备出普鲁士蓝/离子液体-聚苯胺/多壁碳纳米管(PB/IL-PANI/MWNTs)复合膜. 离子液体为润滑剂, 能够显著增强聚苯胺链的电子去极化度并减少其链的结构缺陷. 离子液体的引入使该复合膜在H₂O₂检测中呈现出更优异的特性, 线性范围为2.5~5.0 mmol/L, 灵敏度为736.8 $\mu\text{A}\cdot(\text{mmol/L})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$, 复合膜比纯PB膜在中性溶液中稳定性好; 传感器在12.5~1.75 mmol/L对葡萄糖也呈现很好的线性关系, 检测限为1.1 $\mu\text{mol/L}$ (信噪比为3), 灵敏度为94.79 $\mu\text{A}\cdot(\text{mmol/L})^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}$. 该传感器还用于检测未经过任何预处理的人血清中的血糖含量, 结果和医院提供的值吻合较好.

关键词: 过氧化氢, 普鲁士蓝, 离子液体, 葡萄糖传感器

盐水中重载超疏水钢网小船的制备 762

姜再兴^a, 王明强^a, 程浩^a, 吕海宝^b, 姚永涛^b, 白永平^a, 邵路^{a*}, 黄玉东^{a*} (a. 哈尔滨工业大学化工学院高分子材料与工程系, 哈尔滨 150001; b. 哈尔滨工业大学先进复合材料环境重点实验室, 哈尔滨 150080)

摘要: 通过简单的涂覆方法, 结合宏观粗糙的表面和处理的低表面能材料制备超疏水钢薄片. 海水的接触角高达130.16°, 新的卡西-巴克斯特方程从理论上预测了这种新型材料的接触角, 得到的预测结果与实验吻合. 表征了超疏水钢网小船的装载能力. 最大载重约为17.50 g, 这种微型钢网小船经过含量为2%的三甲氧基硅烷溶液处理. 小船优异的负载能力可能归因于钢丝网表面的空气膜的作用.

关键词: 超疏水, 钢网, 承载能力

块功能化的花衍生物在有机场效应晶体管的应用 767

梁作芹^{a*}, 周洁^a, 王筱梅^a, 陶绪堂^{b*} (a. 苏州科技学院化学生物与材料工程学院江苏省环境功能材料重点实验室, 苏州 215009; b. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 利用Sonogashira偶联反应在苊的1,3,6,8位引入炔键合成了一个X型化合物(SiPy). 它的光物理性质、热学性质、薄膜形态和有机场效应晶体管性质被研究. 热重分析结果表明SiPy具有高的稳定性. 原子力显微镜图像显示SiPy的薄膜形态依赖于衬底的温度. 基于SiPy的薄膜OFET器件被制作, SiPy呈现p型半导体特征.

关键词: 苊, 炔, 有机场效应晶体管, 载流子迁移, 开/关比

Sm共掺对Sr₄Al₁₄O₂₅:M (M=Mn⁴⁺, Cr³⁺)荧光粉发光性能的影响 771

许育东^{a*}, 彭旭东^a, 王雷^{a*}, 石敏^a, 张原^a, 汪泉^a, 齐三^a, 丁宁^b (a. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; b. 蚌埠钰诚新材料科技股份有限公司, 蚌埠 233000)

摘要: 用固相反应法合成了Sr₄Al₁₄O₂₅:M和Sr₄Al₁₄O₂₅:(M+Sm³⁺)(M=Mn⁴⁺, Cr³⁺)荧光粉, 研究了其发光性能. Sm³⁺的共掺并没有改变Sr₄Al₁₄O₂₅:Cr³⁺激发带和发射带的位置, 但是显著提高了材料的发光性能; Sm³⁺共掺Sr₄Al₁₄O₂₅:Mn⁴⁺反而降低了发光强度. 对于Cr³⁺, Sm³⁺共掺的Sr₄Al₁₄O₂₅荧光粉, 呈现了从Sm³⁺到Cr³⁺的辐射形式的能量传递过程, 说明了Sm的共掺对于Sr₄Al₁₄O₂₅:Cr³⁺荧光粉的发光强度提高的原因.

关键词: 荧光粉, 共掺, 钒酸铈, 能量传递

低成本溶胶-凝胶法制备SiO₂/TiO₂双层膜的减反射与自清洁性能 777

张慧, 范多旺*, 俞天智, 王成龙 (兰州交通大学光电技术与智能控制重点实验室, 兰州 730070)

摘要: 将玻璃基底依次在低成本的SiO₂溶胶和TiO₂溶胶中浸渍后, 在500 °C下煅烧制备了同时具备减反射与自清洁性能的SiO₂/TiO₂双层膜. 该膜的光学性能与结构特征分别通过紫外-可见分光光度计和场发射扫描电镜进行了表征. 同时, 源于超亲水性和光催化作用的自清洁性能也凸显出来. 实验结果表明制备的SiO₂/TiO₂双层膜对光的透射率最高可达到95%, 同时具备自清洁性能.

关键词: SiO₂/TiO₂双层膜, 减反射, 自清洁, 溶胶-凝胶法