

## Chinese Abstracts (中文摘要)

**增强采样分子动力学模拟在生物分子研究中的进展** ..... 277  
王安辉<sup>a,b</sup>, 张志超<sup>b</sup>, 李国辉<sup>a\*</sup> (a. 中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023; b. 大连理工大学化学学院, 精细化工国家重点实验室, 大连 116024)

**摘要:** 分子动力学模拟能够描述蛋白质分子在行使生物学功能过程中涉及的构象变化, 已发展成为生物学研究中重要的计算工具. 由于生物分子的构象分布存在崎岖的自由能面, 在较为复杂的生物体系的模拟中, 传统的分子动力学模拟的构象采样能力受到极大限制, 模拟的时间尺度与真实的生物学过程之间仍存在差距. 增强采样是解决这一问题的有效手段. 本文综述了两类增强采样方法即约束型和无约束型增强采样算法的理论基础、最新进展及其在生物分子中的典型应用, 同时也简要总结了组型增强采样算法近些年的发展.

**关键词:** 增强采样, 伞形采样, 副本交换, 多元动力学, 加速分子动力学

**7 K下Ag(100)表面单个吡啶分子的位置依赖针尖增强拉曼光谱研究** ..... 287

Atif Ghafour<sup>a</sup>, 杨犇<sup>a</sup>, 郁云杰<sup>a</sup>, 张宇帆<sup>a</sup>, 张先彪<sup>a</sup>, 陈功<sup>a,b</sup>, 张尧<sup>a\*</sup>, 张杨<sup>a</sup>, 董振超<sup>a\*</sup> (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026; b. 郑州大学物理工程学院, 郑州 450052)

**摘要:** 本文在低温条件(~7 K)下对吸附在Ag(100)表面上的单个空心吡啶分子进行了针尖增强拉曼光谱(TERS)研究. TERS光谱的位置依赖性表明, 单个分子内部不同化学组分的局域振动信息是可以区分的; 而且进一步的TERS空间成像也表明不同的拉曼谱峰可以具有不同的空间分布特征, 它们与相应的振动模式密切相关, 甚至能够在亚纳米层次上识别与吡啶芯N-H键有关的振动模式. 这项研究将为深入理解单分子吸附构型的对称性以及单个分子内部的局域振动信息提供有效的手段.

**关键词:** 针尖增强拉曼光谱学, 空间成像, 吸附构型, 吡啶

**飞秒时间分辨离子成像研究NO<sub>2</sub>分子通道分辨超快解离动力学** ..... 292

王钦鑫<sup>a,b\*</sup>, 史丹丹<sup>a</sup>, 张军峰<sup>a</sup>, 王雪<sup>a</sup>, 司宇<sup>a</sup>, 高纯斌<sup>a</sup>, 方健<sup>a</sup>, 罗嗣佐<sup>b\*</sup> (a. 吉林工程技术师范学院电气工程学院, 长春 130012; b. 吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林省应用原子分子光谱重点实验室, 长春 130012)

**摘要:** 本文利用飞秒激光泵浦-探测质谱和离子成像研究了NO<sub>2</sub>分子的超快解离动力学. 结果表明NO<sup>+</sup>离子的动能释放包含两个部分, 分别对应的能量是0.05和0.25 eV, 并且指认了它们可能的解离通道. NO<sup>+</sup>离子通道分辨的瞬态测量提供了区分超快解离路径贡献的方法, 不同动能释放的离子信号变化曲线可以通过双e指数函数进行拟合. 其中衰减时间为0.25 ps的快速变化部分产生于里德堡态的演化. 变化较慢的信号部分是由两个竞争的通道产生的, 其中一个通道是吸收一个400 nm光子到A<sup>2</sup>B<sub>2</sub>激发态, 它的衰减寿命是30 ps; 另一个慢的通道是吸收三个400 nm光子到一个价电子类型的里德堡态, 它的衰减寿命是短于7.2 ps. 通道和时间分辨的实验测量对于区分分子复杂的超快解离动力学具有非常大的潜力.

**关键词:** 超快动力学, 强场电离, 光解动力学, 速度成像

**钙钛矿/银电极界面降解和离子迁移的原位研究** ..... 299

李雄<sup>a</sup>, 丁红鹤<sup>a</sup>, 李贵航<sup>a</sup>, 王岩<sup>a</sup>, 方志敏<sup>b</sup>, 杨上峰<sup>b</sup>, 鞠焕鑫<sup>a</sup>, 朱俊发<sup>a\*</sup> (a. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029; b. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 量子信息与量子物理协同创新中心, 合肥 230026)

**摘要:** 本文对CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>钙钛矿层与Ag电极之间的界面降解和离子迁移过程进行了全面地研究. 利用原位光电子能谱检测手段, 发现了Ag电极会诱导钙钛矿层的降解, 导致PbI<sub>2</sub>和AgI物种的形成以及Pb<sup>2+</sup>离子在界面处还原成金属Pb物种. I 3d谱峰强度的反常增强为碘离子从CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>下表面迁移到Ag电极提供了直接的实验证据. 此外, Ag电极和钙钛矿层接触会在CH<sub>3</sub>NH<sub>3</sub>PbI<sub>3</sub>/Ag界面处诱导0.3 eV的界面偶极. 这可以促进进一步促进碘离子扩散迁移, 导致钙钛矿层的分解和Ag电极的侵蚀.

**关键词:** 钙钛矿太阳能电池, 界面降解, 离子迁移, 光电子能谱

**2-甲基-2-丙烯-1-醇的光电解离研究** ..... 306

余业鹏, 李照辉, 林烜, 陈军, 张航, 李淹博, 王欢欢, 孙瑞瑞, 孟庆慧, 单晓斌, 刘付轶\*, 盛六四 (中国科学技术大学国家同步辐射实

验室, 合肥 230029)

**摘要:** 利用可调谐真空紫外同步辐射和分子束实验装置在8.0~15.5 eV的光子能量范围内, 研究2-甲基-2-丙烯-1-醇的光电解离. 测出母体离子和碎片离子: C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sup>+</sup>、C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>O<sup>+</sup>、C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sup>+</sup>、C<sub>4</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>、C<sub>4</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>、C<sub>4</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sup>+</sup>、C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>、C<sub>3</sub>H<sub>6</sub><sup>+</sup>、C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>、C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>、CH<sub>3</sub>O<sup>+</sup>和CHO<sup>+</sup>的光电离效率曲线, 并获得母体分子的电离能和碎片离子的实验出现势. 在B3LYP/6-31+G(d,p)理论水平上, 计算光电离过程中母体分子、过渡态和中间体的稳定结构. 采用CCSD(T)/cc-pVTZ 耦合簇方法计算零点能, 得到母体电离能和碎片离子的出现势. 通过实验和理论研究, 提出2-甲基-2-丙烯-1-醇的光解离路径, 分析内氢转移是其中大部分解离途径中的主要过程.

**关键词:** 2-甲基-2-丙烯-1-醇, 同步辐射, 光电离, 真空紫外线, 质谱

**F+H<sub>2</sub>O→HF+OH反应的高精度速率常数的计算研究** ..... 313  
李军\* (重庆大学化学化工学院, 重庆 401331)

**摘要:** F+H<sub>2</sub>O→HF+OH是四原子反应的典型代表, 并在环境和天体化学中扮演着重要角色. 基于全维势能面, 本文采用环聚合分子动力学(RPMD)方法计算了该反应的速率常数. 该势能面可以重现高精度理论化学水平(FPA和HEAT)上得到的反应能垒和放热数据, 它是目前该体系的最准确势能面. RPMD方法重现了之前半经典过渡态理论结合二维主方程得到的速率常数, 二者都与实验结果高度吻合. RPMD方法可以高效可靠地考虑量子效应, 如量子隧穿和零点能效应等. 另外, RPMD计算结果随珠子数量增加收敛较快, 这些都与之前RPMD的诸多计算应用发现的结论一致.

**关键词:** 速率常数, 环聚合分子动力学, 量子隧穿

**MgH<sub>2</sub>(110)表面Pd单原子催化氢脱附反应的第一性原理研究** ..... 319

吴新星, 胡伟\* (中国科学技术大学, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

**摘要:** 本文采用第一性原理密度泛函理论计算研究了MgH<sub>2</sub>(110)表面吸附单原子Pd后的氢脱附反应. 计算发现, 在吸附一个Pd单原子后, MgH<sub>2</sub>(110)表面氢脱附反应的能垒可以从1.802 eV显著地降低到1.154 eV, 表明Pd单原子对于氢脱附具有很强的催化效应. 并且, Pd单原子催化还可以将氢脱附的温度从573 K显著地降低到了367 K, 从而使MgH<sub>2</sub>(110)表面的氢脱附反应更加容易和快速的发生. 此外, 通过MgH<sub>2</sub>(110)表面氢溢出机制的反向过程来讨论了氢脱附反应的微观过程. 该研究表明Pd/MgH<sub>2</sub>薄膜在未来的实验中可作为良好的储氢材料.

**关键词:** 储氢, MgH<sub>2</sub>(110)表面, Pd单原子催化, 氢脱附反应

**2D SnP<sub>3</sub>: 具有高载流子迁移率和光吸收率的范德瓦尔斯晶体** ..... 327

王辰, 胡婷\*, 阚二军\* (南京理工大学应用物理系微结构能源研究所, 南京 210094)

**摘要:** 本文基于第一性原理计算, 预测了二维SnP<sub>3</sub>层作为新型半导体材料, 具有0.71 eV(单层)和1.03 eV(双层)的间接带隙, 这与体结构的金属特性不同. 值得注意的是, 2D SnP<sub>3</sub>具有9.171×10<sup>4</sup> cm<sup>2</sup>·V<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>的高空穴迁移率和对于整个可见光谱的高光吸收(~10<sup>6</sup> cm<sup>-1</sup>), 这预示2D SnP<sub>3</sub>层有望成为纳米电子学和光电子学的候选材料. 有趣的是, 本文发现2D SnP<sub>3</sub>双层具有与硅类似的电子和光学特性. 考虑到硅基微电子和光伏技术的巨大成功, 本文的研究结果将有助于纳米领域的相关研究.

**关键词:** 磷化锡, 电子结构, 第一性原理计算, 半导体

**用Sin-DVR方法求解在绝热表象下锥形交叉分子振动本征态** ..... 333

史海梅<sup>a,b</sup>, 郭广海<sup>a\*</sup>, 孙志刚<sup>b\*</sup> (a. 青岛科技大学数理学院, 青岛 266061; b. 中国科学院大连化学物理研究所, 分子反应动力学国家重点实验室和理论计算中心, 大连 116023)

**摘要:** 在波恩-奥本海默近似中, 分子中原子核的运动通常采用绝热表象的基态势能面来描述, 一般情况下这样是比较好的近似. 然而当势能面上存在锥形交叉点时, 即使体系的能量远远高于锥形交叉点, 绝热基态势能面近似将不再有效. 锥形交叉点的出现, 使得绝热表象下描述核运动的哈密顿中出现了两个额外的附加项: 对角波恩-奥本海默近似校正(DBOC)项和几何相位(GP)项. 尤其GP项, 使得基态绝热势能面近似失效. 这两项在锥形交叉点处的数值是发散的, 因此在绝热表象中来严格描述核运动, 会使量子动力学的计算存在数值收敛的困难. 在量子分子动力学计算中, 最常用的数值方法是分离变量表象方法(DVR). 本文通过在绝热表象和透热表象下求解涉及两个电子态

且包含锥形交叉的二维的薛定谔方程来验证Sinc-DVR的数值收敛性. 计算结果显示, 在绝热表象中采用通常格点密度分布的Sinc-DVR方法, 即使在没有特别的处理DBOC和GP项时, 也可以得到比较可靠的结果. 此时的数值不确定性并没有比引入任意的向量势来纠正GP效应的不确定性更差. 需要特别注意的是, 纠正GP效应的任意向量势的精确形式, 通常是不易得到其精确形式的.

**关键词:** 分离变量表象, 锥形交叉, 绝热与透绝热表象, 几何相位效应

**冠醚对废旧锂离子电池浸出液中Li<sup>+</sup>选择性密度泛函理论研究**... 343  
姚永林<sup>a,c</sup>, 朱美英<sup>a</sup>, 赵卓<sup>a</sup>, 刘文刚<sup>b</sup>, 童碧海<sup>a\*</sup>, 李明阳<sup>a</sup> (a. 安徽工业大学冶金工程学院, 马鞍山 243032; b. 东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110819; c. 安徽工业大学冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室, 马鞍山 243032)

**摘要:** 本文基于密度泛函理论研究了在水溶液中不同结构冠醚对Li<sup>+</sup>的选择性. 通过对几何结构、结合能和热力学的计算, 发现15-冠-5(B15C5)对Li<sup>+</sup>的选择性强于12-冠-4(12C4)和18-冠-6(18C6). 苯并15-冠-5(B15C5)与Li<sup>+</sup>的结合能小于15C5, 但在溶液中结合Li<sup>+</sup>时具有更低的自由能. 研究了B15C5和Li、Co、Ni水合离子之间的交换反应, 表明B15C5与水合锂离子之间的反应占据优势. 上述结果表明采用B15C5从废旧锂离子电池浸出液中回收锂具有一定的可行性.

**关键词:** 密度泛函理论, 冠醚, 几何结构, 结合能, 热力学参数

**金属-介质-金属渔网超表面结构调控的荧光辐射: 空间选择性激发和双增强**... 349  
任远, 鲁拥华\*, 臧天阳, Sonia Ghafoor, 王沛\* (中国科学技术大学光学与光学工程系, 安徽省光电子科学与技术实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 增强荧光辐射在生物成像、高灵敏探测、集成光源等方面都具有重要的应用价值. 金属纳米颗粒的周围或者金属纳米结构的间隙都可以产生强的电磁场, 相应的, 这些结构附近的局域态密度也被极大地增强. 虽然增强荧光辐射已经在多种金属纳米颗粒和颗粒对中证明, 但是利用金属纳米结构对荧光分子的吸收和辐射过程同时进行调制仍然是一个有挑战的问题. 本文研究了金属-介质-金属超表面对荧光辐射的调控, 其中局域表面等离激元(LSP)和磁等离激元(MPP)分别与于分子的吸收和辐射过程发生耦合相互作用. 对于吸收过程, LSP的耦合作用使得可以通过旋转泵浦激光的偏振态来实现荧光分子的空间选择激发. 此外, MPP模式的偏振依赖特性使得矩形渔网结构中的荧光分子的辐射波长和偏振态也受到调控. 实验观测结果经过了时域有限差分模拟的验证. 本文报道的纳米结构在光辐射器件和纳米尺度集成光源等方面都具有潜在的应用价值.

**关键词:** 表面等离激元, 荧光辐射增强, 光谱调控, 超表面

**o-C<sub>8</sub>碳: 新的超硬碳同素异形体**... 357  
寇君茹, 曹爱华, 刘松利, 甘利华\* (西南大学化学化工学院, 重庆 400715; 长江师范学院材料科学与工程学院, 重庆 408100)

**摘要:** 通过粒子群优化算法和密度泛函计算, 证明了空间群为PMMa的正交晶系的碳同素异形体o-C<sub>8</sub>是稳定的超硬相. 声子谱计算表明, o-C<sub>8</sub>碳相是动力学稳定的; 体积压缩计算表明, 它是体模量为298.6 GPa的高度不可压缩材料. o-C<sub>8</sub>相是一种新型的密度为2.993 g/cm<sup>3</sup>、维氏硬度为67.0 GPa的低密度超硬材料.

**关键词:** 碳, 硬度, 稳定性, 结构

**高活性氧化亚铜薄膜材料的绿色合成研究**... 365  
Achraf El Kasmi<sup>a,b\*</sup>, Henning Vieker<sup>d</sup>, 吴令男<sup>a</sup>, André Beyer<sup>d</sup>, Tarik Chafik<sup>b</sup>, 田振玉<sup>a,c\*</sup> (a. 中国科学院工程热物理研究所, 北京 100190; b. 阿卜杜勒马立克·爱莎蒂大学, 坦吉尔 B.P. 416; c. 中国科学院大学, 北京 100049; d. 德国比勒菲尔德大学, 比勒菲尔德 D-33615)

**摘要:** 本文采用一步脉冲雾化化学气相沉积法在250 °C下制备了氧化亚铜薄膜催化剂. 实验研究了前驱体中掺杂水对氧化铜薄膜表面形貌、拓扑结构、表面成分和光学特性的影响规律. 结果表明所制得的催化剂为纯相的氧化亚铜. 前驱体溶液中掺杂水会导致氧化亚铜的晶

粒变小, 从而使得其光学能隙从2.16 eV降至2.04 eV. 原子力显微镜结果表明随着水的加入, 氧化亚铜的表面粗糙度降低, 表面更加均匀. 此外, 利用密度泛函理论计算得到了水和乙醇在氧化亚铜薄膜表面的吸附和反应特性, 并提出了氧化亚铜的形成机理. 本文开发了一种低成本且实际可行的薄膜制造方法, 该方法在太阳能电池和半导体等领域具有潜在应用.

**关键词:** 氧化亚铜薄膜, 脉冲雾化热蒸发化学气相沉积, 绿色合成, 光学和拓扑特性, 光学带隙, 密度泛函理论计算

**NiSb纳米颗粒的热液路线制备及电催化析氢性能研究**... 373  
钱银银, 杨静, 李焕然, 邢诗琪, 杨晴\* (中国科学技术大学化学系, 合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 本文发展了一种简单经济的过渡金属钨化物热液合成路线, 在160 °C的温和条件下, 由商业易得的乙酰丙酮镍和三苯基铷在油胺介质中还原制备出NiSb纳米颗粒. 反应中, 还原剂甲硼烷-叔丁基胺络合物的使用能够有效促进金属源的快速还原, 用以促进NiSb纳米颗粒的生成. 结构表征显示, 所制备的NiSb产物为六方相(空间群P6<sub>3</sub>/mmc)颗粒状纳米晶, 其粒径约为10 nm. 该合成方法可拓展用于CoSb和Ag<sub>3</sub>Sb等纳米颗粒的温和制备. 电催化析氢性能研究显示, NiSb纳米颗粒具有良好的电催化析氢反应性能. 结果显示, 当阴极电流密度达到50 mA/cm<sup>2</sup>和10 mA/cm<sup>2</sup>时所需要的过电位分别为531和437 mV. 同时, NiSb纳米颗粒还具有较小的电荷转移阻抗和优良的循环稳定性.

**关键词:** 热液合成路线, NiSb纳米颗粒, 配体交换, 电催化析氢反应

**Patchy胶体粒子的结晶、玻璃化和凝胶化问题**... 379  
刘书静<sup>a,b</sup>, 李江涛<sup>a</sup>, 顾芳<sup>a\*</sup>, 王海军<sup>a,c\*</sup> (a. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002; b. 河北农业大学理学院, 保定 071001; c. 河北大学河北省化学生物学重点实验室, 保定 071002)

**摘要:** 本文探讨了中性多缔合位点Patchy胶体粒子系统的相图及其相关问题. 在研究中, 计入了分子间的硬芯Lennard-Jones势和缔合作用, 进而阐明了系统的流体相(F), 无规密积相(RCP)和面心立方相(FCC)之间转变的相态结构. 在体系丰富的相结构中, F-F, F-RCP及F-FCC相转变以及描述粒子间联结性的溶胶-凝胶转变相互影响, 致使一些相态在不同相互作用强度下可以呈现亚稳态和稳态. 同时, 本文重点阐述了缔合能量以及patch数目对体系的临界温度、临界密度、临界三相点以及溶胶-凝胶转变等的调控机制.

**关键词:** Patchy粒子, 溶胶-凝胶转变, 相转变, 玻璃化转变

**具有介孔结构的MnSiO<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C纳米粒子的制备以及作为pH响应的T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>\*双模MRI造影剂的研究应用**... 391  
段北晨<sup>a</sup>, 徐鹏平<sup>a</sup>, 郭振<sup>b\*</sup>, 陈乾旺<sup>a\*</sup> (a. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 中国科学技术大学功能纳米实验室, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学生命科学学院, 安徽省细胞动力学和化学生物学重点实验室, 合肥 230027)

**摘要:** 本文通过一个简单的、温和的方案制备了平均尺寸为120 nm, 介孔结构的纳米粒子MnSiO<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C. 粒子的细胞毒性微小, 可以用作T<sub>1</sub>-T<sub>2</sub>\*双模MRI造影剂. 酸性条件下MnSiO<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C释放出大量的Mn<sup>2+</sup>缩短T<sub>1</sub>弛豫时间, 提高成像分辨率. 超顺磁性的Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>可以增强T<sub>2</sub>对比成像, 检测病变组织. 类似于肿瘤微环境/细胞器的酸性PBS(pH=5.0)中Mn<sup>2+</sup>的释放率达到31.66%, 约为中性条件(pH=7.4)下的7倍. 释放的Mn<sup>2+</sup>通过内吞作用被细胞摄取, 经肾脏排出, 细胞毒性实验表明, MnSiO<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C具有低的细胞毒性, 即使高浓度的200 ppm MnSiO<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C对HeLa细胞的毒性也相对较小. 对荷瘤小鼠静脉注射定量MnSiO<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C后, 可以观察到一个快速增强的对比成像, 给药24 h后, T<sub>1</sub>MRI信号显著增强, 达到132%, 而T<sub>2</sub>信号则明显降低至53.8%, 活体MR成像证明了MnSiO<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C可以同时作为阳性和阴性造影剂. 此外, 得益于介孔MnSiO<sub>3</sub>优秀的酸敏感性, MnSiO<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C可以作为一种潜在的药物载体, 实现肿瘤的诊疗一体化.

**关键词:** 造影剂, 双模, MR成像, MnSiO<sub>3</sub>@Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@C