

Chinese Abstracts (中文摘要)

表面氧化钛涂层增强金刚石中浅层NV色心的荧光强度 521
张文龙, 楼立人, 祝巍, 王冠中* (中国科学技术大学物理学院, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

摘要: 本文利用原子层沉积技术在金刚石表面沉积了一层氧化钛涂层, 该方法使得金刚石中的浅层(深度小于10 nm)NV⁻色心的电荷态变得稳定, 同时其荧光强度增强至大约原本的2倍. 这种表面涂层技术能够为固态量子体系提供厚度可控的保护层或钝化层, 同时又不损伤或腐蚀体系表面, 有望成为一种固态量子体系钝化或封装的方法.

关键词: 浅层NV⁻色心, 氧化钛涂层, 电荷态稳定性, 荧光增强

CH₃OH在ZnO(0001)表面的光催化解离 525

梁朋晓^a, 徐飞^a, 李振兴^a, 栾志文^a, 王兴安^{a*}, 郭庆^{b,c*}, 杨学明^{b,c*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; 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, 大连 116023; c. 南方科技大学理学院化学系, 深圳 518055)

摘要: 本文利用266 nm波长的激光及程序升温脱附的方法研究了甲醇在ZnO(0001)表面的光催化反应. TPD结果显示部分的CH₃OH以分子的形式吸附在ZnO(0001)表面, 而另外一部分在表面发生了解离. 实验过程中探测到H₂, 紫外光, H₂O, CO, CH₂O, CO₂和CH₃O. 这些热反应产物. 紫外激光照射实验结果表明光照可以促进CH₃OH/CH₃O⁻解离形成CH₂O, 在程序升温或光照的过程中它又可以转变为HCOO⁻. CH₃OH_{Zn}与OH_{ad}反应在Zn位点上形成H₂O分子. 升温或光照都能促进CH₃O⁻转变为CH₃. 该研究对CH₃OH在ZnO(0001)表面的光催化反应机理提供了一个新的见解.

关键词: 甲醇, 光催化, ZnO(0001)表面, 程序升温脱附

Br₂⁺分子离子[1+1]双光子解离动力学 531

梁昊, 周郑芳, 华泽丰, 赵肖肖, 冯绍文, 陈旸*, 赵东锋* (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: 本文利用最近研制的低温离子阱-离子速度成像谱仪在冷离子束中研究了同位素质量分辨的⁷⁹Br₂⁺分子离子的[1+1]双光子激光解离动力学. 借助其¹⁴Σ_{u,3/2}⁻态为中间态使⁷⁹Br₂⁺共振吸收两个光子至4~5 eV区域的高激发态并发生解离. 利用离子速度成像技术获得了光解产物⁷⁹Br⁺的二维速度分布和平动能释放谱. 通过平动能释放谱确定了不同解离能量处量子态分辨的解离产物通道分支比. 光碎片产物的角分布表明⁷⁹Br₂⁺分子离子的双光子解离是¹⁴Σ_{u,3/2}⁻态的ΔΩ=0平行跃迁至一个Ω=3/2高解离态发生的. 由于分子激发态中的强自旋-轨道耦合作用, 高激发的四重态很可能参与到实验观测的光解过程.

关键词: 光解动力学, Br₂⁺, 速度成像谱, 离子阱

氮原子的近红外吸收光谱的研究 536

姜若禹, 叶佳, 邓伦华*, 汪海玲* (华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 本文利用浓度调制的方法测量了氮原子在11870~12700 cm⁻¹波段的高分辨连续吸收光谱. 在实验中, 通过对氮气和氮气混合气体进行放电的方法制备氮原子. 总共测量了120根氮原子吸收谱线, 其中33根谱线是已被报道过的, 45根新测量的谱线可以通过已知的氮原子能级进行标定, 其它剩下的42根新测量的谱线跃迁线根据已知的氮原子能级信息尚无法进行标定. 本次实验中的这些未知的42根氮原子的跃迁谱线, 可以推断氮原子有尚未被报道或测量过的原子能级存在. 本文同时对如何用“Classification”计算软件分析未知氮原子谱线的可能存在的能级进行了演示.

关键词: 氮原子, 吸收光谱, 能级

纳米粘土增强环氧树脂复合材料抗原子氧性能的研究 543

王黑龙^{a,b}, Vanessa J. Murray^c, 钱敏^d, Donna J. Minton^c, 董爱义^a, 刘建德^e, 武博涵^f, 车丽^{a*}, Timothy K. Minton^{c*} (a. 大连海事大学理学院, 大连 116026; 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, 大连 116023; c. 美国蒙大拿州立大学化学与生物化学系, 蒙大拿 59717; d. 华东理工大学理学院物理系, 上海 200237; e. 澳大利亚斯威本科技大学科学、工程和信息技术学院, 维多利亚 3122; f. 北京卫星环境工程研究所, 北京 100094)

摘要: 本文采用激光爆破法高能原子氧束源研究了纳米粘土增强环氧树脂复合材料的抗原子氧性能. 研究了四种样品: 纯环氧树脂, 纳米粘土含量为1 wt%, 2 wt%和4 wt%的纳米粘土增强环氧树脂复合材料, 结果表明腐蚀深度随着纳米粘土含量的增加而降低, 当掺杂纳米粘土含量为4 wt%时, 腐蚀深度为纯环氧树脂腐蚀深度

的28%~37%; X射线光电子能谱(XPS)分析表明原子氧轰击后, 材料表面C-C/C-H键比例减少, C-O键、酮类比例增加, 表面氧化程度增加, 掺杂纳米粘土的材料表面生成了新的碳酸盐, 掺杂4 wt%纳米粘土的复合材料表面氧化程度增加最小; 扫描电子显微镜(SEM)结果显示含有纳米粘土的复合材料表面被原子氧轰击后在纳米粘土团簇处形成了“块状”物质, 掺杂4 wt%纳米粘土的复合材料, “块状”物质尺寸和分布密度最大; 综合腐蚀深度, XPS, 以及SEM结果表明, 虽然所有表面都一定程度地被原子氧腐蚀和氧化, 但掺杂纳米粘土的复合材料表面由于生成了“块状”物质, 阻挡了原子氧进一步腐蚀其下的材料, 提高了抗原子氧性能.

关键词: 原子氧, 环氧树脂, 纳米粘土, 低地球轨道

1,2,4-三唑-3-羧酸溶液的拉曼光谱研究 553

陈雪霏, 范伟, 周晓国*, 刘世林 (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, 能源材料化学协同中心, 合肥 230026)

摘要: 本文实验测量了1,2,4-三唑-3-羧酸根(TC⁻阴离子)及其环去质子化衍生物(dp-TC²⁻二价阴离子)在水溶液中的拉曼光谱, 并采用MN15泛函和PCM溶剂模型计算了其几何结构、振动频率和拉曼强度. 基于计算光谱和氘化位移的测量, 对dp-TC²⁻的拉曼光谱做了清楚的光谱标识. 本文还系统研究了TC⁻阴离子的各种质子互变异构体, 发现2H互变异构体比其他互变异构体更稳定, 并且TC⁻溶液的实验拉曼光谱与单体2H互变异构体的计算光谱也基本一致. 与计算光谱相比, 实验观测到的谱带分裂可能来自于TC⁻的氢键结合二聚体的影响.

关键词: 1,2,4-三唑-3-羧酸, 拉曼光谱, 密度泛函理论, 去质子化

二维kagome晶格过渡金属酞菁框架的第一性原理研究 563

陈浩琪^a, 单欢^a, 赵爱迪^{a,b}, 李斌^{a,b*} (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. 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)

摘要: 本文提出了一种新型的具有kagome晶格结构的二维过渡金属酞菁薄膜(记为kag-TMPc), 并通过第一性原理计算的方法系统的研究了其电子和磁学性质. 研究结果表明, 二维kag-MnPc薄膜具有稳定的铁磁基态, 通过基于海森堡模型的蒙特卡洛模拟, 得到其居里转变温度为125 K. 二维kag-CrPc薄膜是自旋S=2的基态磁序为RT3态的理想kagome反铁磁材料. 光吸收谱的研究证明, 与过渡金属酞菁分子相比, 这种自组装形成的二维kagome过渡金属酞菁框架具有更广阔的光吸收范围, 特别是在可见光区域.

关键词: 过渡金属酞菁, 金属有机框架, kagome, 居里温度, 磁序, 光吸收

钴原子插层增强磷烯纳米片析氢反应活性 572

章文亮^a, 张凯^a, 武晓君^{a,b,c*} (a. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026; b. 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; c. 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)

摘要: 本文基于第一性原理计算, 证明了钴插层磷烯的析氢催化活性可以显著增强. 钴插层磷烯具有金属特性, 电荷从钴原子向磷烯转移, 增强了磷烯的催化活性. 钴插层磷烯表面的氢吸附吉布斯自由能与铂(111)表面相当, 与氢覆盖率无关. 研究结果表明钴原子插层提供了一种有效的方法来增强磷烯的析氢反应催化活性.

关键词: 磷烯, 钴原子插层, 析氢反应, 电荷转移

六配位FeN₆自旋翻转化合物的自旋输运特性 579

顾明^a, 黄静^{b*}, 胡玉洁^a, 李群祥^{a,c*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 安徽建筑大学材料与化工学院, 合肥 230601; c. 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计算和非平衡格林函数方法, 研究了六配位FeN₆的自旋输运特性. 理论计算结果表明在外场(如光辐射)作用下通过改变配体与磁芯间键长来实现磁体的高低自旋之间的转换. 基于计算得到的透射谱和伏安曲线, 发现通过高自旋态分子结的电流显著大于低自旋态磁体, 且通过高自旋态分子结的输运特性由自旋向下的电子提供主要贡献. 理论预测出来的分子开关和自旋过滤效应表明此类铁基六配位自旋翻转化合物可用于分子自旋电子学器件设计.

关键词: 输运, 分子开关, 自旋过滤, 电子结构, 第一性原理

费托合成工艺热力学性质的计算化学研究 586

朱泓琨, 宋国梁*, 李振华* (复旦大学化学系, 上海市分子催化与功能材料重点实验室, 上海 200438)

摘要: 本文采用高精度的G4方法, 全面计算了不同反应条件下费托合成工艺中可能的1287个产物的热力学数据, 然后用这些数据得到的热力学量用于分析实际化工生产的热力学和分析费托合成的产物分布。结果表明: 降温、加压和增大氢碳比(H_2/CO)时, 热力学上可能生成的产物数目增多。在低温、高压和高碳氢比下, 很多产物都在热力学上可以生成, 其中产物的选择性主要由动力学因素控制。另一方面, 升温或者降压可以提高小分子产物的选择性。值得注意的是在降温、加压和增大碳氢比到一定条件时, 产物的平衡产率会达到最大值并且不随条件改变而变化, 这说明优化条件改变产率是有一定限度的。热力学分析同样对设计和评价费托合成的反应机理有重大意义, 其中甲醛的平衡产率很低, 可以排除含有甲醛的反应路径。近期有一些采用金属氧化物-分子筛多功能催化剂高选择性获得 C_{2-4} 烯烃和芳烃的报道, 其中有很多可能进入分子筛孔道的中间体, 分析结果显示乙酰酮、甲醇和二甲醚是可能的中间体。

关键词: 费托合成, 热力学, G4方法, 平衡产率, 中间体

单参考态微扰理论发散问题的理论研究 597

易江, 谢忠甫, 陈飞武* (北京科技大学化学与生物工程学院化学与化学工程系, 功能分子与晶态材料科学与应用北京市重点实验室, 北京 100083)

摘要: 本文对闭壳层和开壳层分子系统由于加入弥散函数导致的单参考态微扰理论的发散问题进行了深入的研究。发现对开壳层系统, 微扰能量的振幅随体系自旋多重度的增加而增加。本文利用Feenberg变换来处理微扰理论的发散问题。通过调节Feenberg变换的参数 λ 来加速微扰序列的收敛性。数值计算表明, 存在一个 λ 值, 微扰序列收敛最快。还发现该 λ 值随着自旋多重度增加而增加。

关键词: 单参考态微扰理论, 发散, 弥散函数, 自旋多重度, Feenberg变换

表面增强拉曼光谱对于蛋白质二级结构的酰胺III谱带表征 603

田康振^a, 曹长春^b, 聂新明^{a*}, 王稳^a, 韩彩芹^{a*} (a. 江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 徐州 221116; b. 中国人民解放军95979部队, 新泰 271200)

摘要: 本文利用斜角沉积法制备银纳米棒阵列基底用于蛋白质二级结构的检测, 结合酰胺III谱带光谱分析, 建立了一种基于表面增强拉曼光谱(SERS)蛋白质二级结构的表征方法。用这种方法获得了两种典型蛋白质(溶菌酶和细胞色素C)的SERS信号。通过分析蛋白质骨架酰胺III的光谱, 研究了浓度对蛋白质折叠状态的影响。结果表明在一定范围内随着浓度的增加, 溶菌酶的 α -螺旋结构和 β -折叠结构成分增加, 而细胞色素C的二级结构基本保持不变。

关键词: 表面增强拉曼光谱, 银纳米棒阵列基底, 蛋白质二级结构

臭氧修饰(001)晶面TiO₂纳米片及其光催化降解甲苯研究 611

杨越^a, 王微羽^a, 张帆^b, 樊奕^a, 董晶晶^a, 孙松^c, 高琛^{a,d*}, 鲍骏^{a*} (a. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 能源材料化学协同创新中心, 安徽省高等学校表面与界面化学与能源催化重点实验室, 合肥 230029; b. 北京航空航天大学北京大数据与脑计算高级创新中心, 北京 100191; c. 安徽大学化学化工学院, 合肥 230601; d. 中国科学院北京高等科学与创新中心, 北京 101407)

摘要: 本文系统研究了臭氧修饰对(001)主导晶面锐钛型TiO₂光催化降解甲苯性能的影响。利用自行搭建的光催化VOCs降解装置对催化剂光降解甲苯的性能进行了测试。通过多种表征手段, 结合原位DRIFTS和DFT计算研究了臭氧表面修饰及甲苯吸附和降解机理。结果表明, 用臭氧进行表面修饰可以显著提高(001)主导晶面TiO₂光催化降解甲苯的性能。(001)晶面上丰富的5c-Ti不饱和配位是臭氧分子的吸附位点, 其解离后形成的Ti-O键与H₂O分子结合, 在表面生成

大量孤立的Ti_{5c}-OH。Ti_{5c}-OH是甲苯分子的吸附位, 它的形成显著提高了对甲苯分子的吸附能力。在光照下Ti_{5c}-OH与光生空穴结合能形成·OH自由基。通过臭氧解离产生的O₂也可以与光生电子结合形成超氧自由基。这些具有强氧化性活性自由基的形成促进了对气相甲苯的光催化降解速率。

关键词: 臭氧修饰, (001)晶面, 甲苯降解, TiO₂, 原位DRIFTS

单原子作为保护基团实现石墨双炔纳米线的表面合成 620

单欢, 毛亚会, 赵爱迪* (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 量子信息与量子科技前沿协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: 由于在贵金属表面的双炔单元具有高反应活性, 表面合成半导体的石墨双炔纳米线通常会受到副反应的严重影响, 难以分立的纳米线的高质量制备。本文利用化学气相沉积1,4-bis(4-bromophenyl)-1,3-butadiyne分子到表面发生Ullmann偶联反应, 可实现无支链的石墨双炔纳米线[-C≡C-Ph₂-C≡C-]_n (PYP)的高产率合成。进一步的单化学键分辨的非接触原子力显微镜表征揭示了单个金原子与双炔键之间形成了 π -ligand键, 有效地充当了反应过程中双炔单元的保护基团, 避免了偶联过程中的副反应, 从而实现了分立的超长石墨双炔纳米线的合成。这项研究将启发对在表面反应中各类表面原子所起保护作用的更深入研究。

关键词: 表面合成, 石墨双炔, Ullmann偶联, 保护基团, 原子力显微镜

Ni纳米团簇修饰的板钛矿TiO₂准纳米立方块的制备及其光催化产氢性能 625

曾鹏^{a,c}, 刘金雁^b, 汪进明^b, 彭天右^{b*} (a. 宜春学院江西省高校应用化学与化学生物学重点实验室, 宜春 336000; b. 武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072; c. 肇庆学院食品和制药工程学院, 肇庆 526061)

摘要: 本文采用化学还原法制备了系列Ni纳米团簇(NiNCs)修饰的板钛矿TiO₂准纳米立方块(Ni/BTN)。结果表明, Ni NCs的负载量和氧化态对Ni/BTN复合材料的光吸收、光催化活性和稳定性均存在显著的影响。在制备的系列Ni NCs负载产物中, 0.1%Ni/BTN复合材料的光催化产氢活性(156 $\mu\text{mol/h}$)最佳, 为单纯的BTN产氢活性(36 $\mu\text{mol/h}$)的4.3倍。进一步的研究结果表明, Ni NCs的超细尺寸(~ 2 nm)和高分散性有利于快速捕获BTN的光生电子, 从而可缩短光生电荷的传输距离和提高BTN的光催化活性。结果证明了板钛矿TiO₂是一类潜在的高效光催化材料, 为采用低成本Ni基助催化剂进一步提高其光催化性能的研究提供了重要的思路。

关键词: 板钛矿TiO₂, 镍纳米团簇, 产氢反应, 助催化剂, 光催化剂

自清洁功能的超疏水微/纳米结构铜网用于高效的分离油水 635

张泰恒^a, 颜韬^a, 赵国庆^a, 胡文吉豪^{a,b*}, 焦飞鹏^{a*} (a. 中南大学化学化工学院, 长沙 410083; b. 阿尔伯特塔大学化学与材料工程系, 埃德蒙顿 T5K1B9)

摘要: 本文介绍了一种简便的方法制备n-十二烷基三甲氧基硅烷@三氧化钨包覆的超亲油超疏水的铜网。所制备的铜网显示了较为突出的超亲油和超疏水性能, 该铜网的水接触角大约有154.39°, 而油接触角接近于0°。实验利用了各种有机溶剂和水的混合物对所制备网膜进行分离性能测试, 结果表明所得涂覆铜网的油水分离效率高达99.3%, 并且水的通量大约为9962.3 L·h⁻¹·m⁻²。所制备的铜网具有良好的稳定性, 经过10次分离循环后分离效率仍然保持在90%以上。由于三氧化钨优异的光催化降解性能, 所制备铜网具有自清洁能力。因此, 被润滑油污染的网膜可以恢复超疏水性, 而这种自清洁性使所制网膜可以反复用于油水分离。

关键词: 超疏水, 微/纳米结构, 三氧化钨, 自清洁, 油/水分离