

Chinese Abstracts

本期中文摘要

壳对称结构的金属铝纳米粒子熔化行为: 分子动力学模拟研究 215

李昆杰^a, 黄世萍^{a*}, 涂伟霞^a, 朱吉钦^b, 刘辉^b (a. 北京化工大学化工学院分子与材料模拟实验室, 纳米材料先进制备和应用科学教育部重点实验室, 北京 100029; b. 北京化工大学化工资源有效利用国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 用基于镶嵌原子方法势能的分子动力学模拟研究了含有561个原子的铝纳米粒子. 利用总势能和比热来计算铝纳米粒子的熔点: 二十面体、十面体、切去顶端的八面体铝纳米粒子的熔点分别是 540 ± 10 、 500 ± 10 和 520 ± 10 K. 均方位移、键参数和回转半径的变化趋势与势能和比热的变化一致. 通过拟合均方位移得到了Kohlraush-William-Watts弛豫法则中的弛豫时间和伸缩参数, 计算表明在高温区域弛豫时间和温度之间遵循标准阿伦尼乌斯关系.

关键词: 金属铝纳米粒子, 壳对称结构, 分子动力学模拟

分子离子双激发解离通道的竞争 223

来丽坤, 张立敏*, 杨茂萍, 周丹娜 (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 建立了三原子分子离子XYZ⁺(XY₂⁺)解离产生多种离子产物时E_α和E_β两个解离通道之间竞争的理论模型. 实验测量出碎片产物分支比和对两束解离光光强比的依赖关系后, 由理论公式对数据进行拟合获得拟合参数, 可以计算出两个激发解离通道α和β的激发截面分支比.

关键词: 分子离子, 通道竞争, 光解离, 激发截面分支比

用两束超短飞秒激光脉冲选择控制D₂分子的转动波包 228

杨增强*, 郭志荣, 葛桂贤 (石河子大学师范学院物理系, 生态物理重点实验室, 石河子 832003)

摘要: 通过求解D₂分子在飞秒激光场中的含时薛定谔方程, 研究了室温下D₂分子在超快飞秒激光驱动下的转动波包动力学. 选择用第一束超短飞秒脉冲与温度为300 K的D₂分子系综相互作用产生一个相干转动波包, 用第二束超短飞秒脉冲在波包的1/4和3/4恢复周期选择操纵D₂分子取向. 研究表明, 通过选择两束超短飞秒脉冲的延迟时间, 可以有效控制D₂分子转动波包中奇偶态的相对布居, 从而选择性的控制D₂分子取向.

关键词: 转动波包, 超短脉冲, 时间延迟, 奇偶态

取代氯苯化合物的电子结构和键解离能的理论研究 235

张瑞州^a, 李小红^{a,b*}, 张现周^c (a. 河南科技大学理学院, 洛阳 471003; b. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065; c. 河南师范大学物理信息与工程学院, 新乡 453002)

摘要: 利用密度泛函(DFT)三种交换/相关函数(B3LYP, B3PW91, B3P86)结合6-31G**和6-311G**基组, 计算了13个取代氯苯化合物的键解离能. 结果表明B3P86/6-311G**方法是计算取代氯苯化合物键解离能的可行方法, 研究发现C-Cl键的键解离能与所使用的基组和计算方法密切相关, 取代基对C-Cl键的键解离能的影响不明显. 研究了目标化合物的前线轨道能级差, 并对取代氯苯化合物的热稳定性做了评估.

关键词: 密度泛函理论, 键解离能, 取代基效应, 取代氯苯化合物

锂嵌入对α-V₂O₅中O2p和V3d轨道电子结构的影响 241

李志阳^a, 林秀珠^b, 吴启辉^{b*} (a. 厦门华夏职业学院机电工程系, 厦门 361005; b. 厦门大学物理系, 厦门 361005)

摘要: 运用第一性原理计算了锂嵌入对α-V₂O₅中O2p和V3d轨道电子结构的影响. 计算结果表明, 不同的锂嵌入位置对O2p和V3d轨道的电子结构有着不同的影响. 但锂的嵌入会减弱了V₂O₅中V=O1键, 同时导致V3d导带的劈裂变窄或消失和O2p价带变宽. 最后计算出从每个Li2s轨道到V3d轨道的电子传递数为0.52.

关键词: V₂O₅, 锂嵌入, 电子结构

铉和铋二价离子跃迁几率和振子强度的理论计算 246

张天忆, 郑能武* (中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 利用最弱约束电子势模型理论计算了二价铉离子和二价铋离子的能级间跃迁几率和振子强度的数值. 二价铉离子的计算结果与美国国家标准技术研究院(NIST)所给出的可接受值吻合良好. 二价铋离子的计算结果也与现有的其他理论方法的计算结果十分接近.

关键词: 最弱约束电子势模型理论, 跃迁几率, 振子强度, 铉二价离子, 铋二价离子

人类Y染色体回文序列中的重复序列与碱基关联 255

金能智, 刘子贤, 齐燕姣, 邱文元* (兰州大学化学化工学院, 功能有机分子化学国家重点实验室, 兰州 730000)

摘要: 利用信息论和统计学的方法并结合生物学的特征研究人类Y染色体回文序列的互信息、“n字”熵、条件熵, 定量分析了回文序列的长程关联和短程关联, 发现其中既存在长程关联也存在短程关联, 并且它们主要是由序列中的重复序列引起的. 研究表明重复序列含量越高碱基之间的关联越强.

关键词: 人类Y染色体, 回文序列, 互信息, 长程关联, 短程关联

基于代表性频率的介电谱解析形式 262

孔博^a, 傅克祥^b, 单敏华^{a*}, 李象远^{b*} (a. 四川大学物理学院, 成都 610065; b. 四川大学化工学院, 成都 610065)

摘要: 基于电介质复折射率的实验数据, 采用最小二乘法结合选取的代表频率拟合得到了电介质的介电谱解析表达式, 可以得到电介质在全频段的光频常数 and 介电常数. 研究了三个典型液态电介质, 水、乙醇和甲苯的介电谱. 在实验数据可以获取的频率范围内, 采用解析表达式得到的光频常数与采用Kramers-Kronig转换得到的折射率实部和实验得到的折射率虚部吻合得很好. 基于介电谱解析表达式可以预测目前实验无法测量的区域的介电谱.

关键词: 频率, 最小二乘拟合, 介电谱, 光学常数, 极化

金属-配体复合物的金属到配体、配体到配体电荷转移的可视化 269

丁勇^{a,b*}, 郭建秀^a, 王相思^a, 刘莎莎^c, 马凤才^a (a. 辽宁大学物理学院, 沈阳 110036; b. 北京大学物理学院, 北京 100871; c. 大连理工大学化学系, 物理与光电技术学院, 大连 116024)

摘要: 利用三种方法可视化化了Ru(II) ammine的金属到配体的电荷转移. 首先原子分辨的态密度显示HOMO上的密度主要在Ru上, LUMO上的态密度在ammine上, 这说明Ru上激发的电子会转移到ammine配体上. 第二, 电荷差异密度揭示了所有的空穴都在Ru上, 所有的电子都在ammine上. 第三, 跃迁密度矩阵揭示了Ru和ammine上的电子空穴对的相关性. 这三种方法也用来研究Os(bpy)₂(pOp)Cl的金属到配体的电荷转移和Alq₃配体到配体的电荷转移.

关键词: 可视化, 金属到配体, 配体到配体, 电荷转移

细胞毒活性化合物Glaucoalyxin A的晶体结构和DFT研究 275

王福东^{a,f}, 汪涛^{b,e}, 吴安安^c, 丁兰^d, 汪汉卿^{a*} (a. 中国科学院兰州化学物理研究所固体润滑国家重点实验室, 兰州 730000; b. 厦门大学物理与机电学院, 厦门 361005; c. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学与化工学院, 厦门 361005; d. 西北师范大学生命科学院, 兰州 730070; e. 菏泽学院化学与化工系, 菏泽 274015; f. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用单晶X射线衍射技术对化合物的晶体结构进行了研究. 研究表明, Glaucoalyxin A分子含3个六元环和1个五元环, 其中六元环均为椅式构象, 五元环为扭曲信封式构象. Glaucoalyxin A晶体结构属正交晶系. 采用密度函数理论和Hartree-Fock方法对该化合物晶体的键长、键角和两面角进行计算, 并与X衍射测定值进行比较, 结果表明理论值与实验值符合相当好. 应用规范不变原子轨道, 分别在不同水平上, 计算了Glaucoalyxin A的¹H和¹³C NMR化学位移, 并对理论计算值的误差进行了统计分析, 结果表明计算值与实验值的符合是令人满意的. 通过对该分子的三维分子表面静电位的研究, 提出了该分子抗癌活性的可能部位.

关键词: 拟缺香茶素, Glaucoalyxin A, X单晶衍射结构, 密度泛函理论

抗癌性喹啉类二氢叶酸还原酶抑制剂三维定量构效关系.....285

陈锦灿^{a,b}, 陈兰美^c, 廖思燕^b, 钱力^b, 郑康成^{b*} (a. 广东医学院分析中心, 湛江 524023; b. 生物无机与合成化学教育部重点实验室, 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; c. 广东医学院药学院, 湛江 524023)

摘要: 在对一系列抗癌性7,8-二氢基-1,3-二氨基吡咯-[3,2-f]喹啉类二氢叶酸还原酶抑制剂的二维定量构效关系(2D-QSAR)研究基础上, 应用比较分子场分析法对该类配合物进行了三维定量构效关系(3D-QSAR)研究. 建立了具有良好的统计学性能及预报能力的3D-QSAR模型, 非交叉验证相关系数为0.993, 交叉验证相关系数为0.619, 估算的标准误差0.208, 统计方差比193.4. 该模型表明立体场因素的影响比静电场因素大很多, 此结果与我们已经报道的2D-QSAR模型结果相一致. 然而, 3D-QSAR模型提供了可视化的立体场、静电场因素对活性的影响. 3D-QSAR研究对实验上提出的二氢叶酸还原酶与药物分子的疏水键合作用机理得到了进一步的理论解释.

关键词: 二氢叶酸还原酶, 喹啉, 3D-QSAR, 比较分子场分析

基于多区模型氢气对均质压燃甲烷发动机点火正时和排放影响.290

汪子涵^a, 汪春梅^{a*}, 唐华欣^a, 左承基^a, 徐宏明^b (a. 合肥工业大学机械与汽车工程学院, 合肥 230009; b. 伯明翰大学, 伯明翰 214063)

摘要: 通过使用CHEMKIN多区模型研究添加氢气对甲烷燃烧的影响. 结果显示添加氢气提前点火正时并且提高最高压力和最高温度. 同时, 用简化的化学反应动力学分析它的适用范围. 结果表明羟基在燃料的氧化中起重要作用. 添加氢气增加氮氧化物的排放, 但会降低碳氢和一氧化碳的排放. 废弃再循环也会提前点火正时, 但是它对于排放的影响相反. 通过调节添加氢气与废弃再循环的量, 点火正时可以在低排放的条件下进行调节. 研究发现氮氧化物主要产生在核心区, 而碳氢和一氧化碳主要产生在缝隙区和边界层区.

关键词: 均质压燃, 多区模型, 甲烷, 氢气, 点火正时, 排放

气相中Nb⁺活化CS₂中的C-S键.....297

宋小利, 高立国* (榆林学院化学化工学院, 榆林 719000)

摘要: 以Nb⁺与CS₂反应作为第二过渡金属离子与CS₂反应生成金属硫化物离子和CS的范例体系. 采用密度泛函UB3LYP方法, 对于Nb⁺采用Stuttgart赝势基组, 对于C和S采用6-311+G(2d)基组, 计算研究了Nb⁺在基态和激发态时与CS₂气相反应的机理. 全参数优化了反应势能面上各驻点的几何构型, 并且用频率分析方法和内禀反应坐标方法对过渡态进行了验证. 结果表明Nb⁺与CS₂的反应是插入-消去反应, 在反应过程中会发生系间窜越, 并且找到了两个势能面的能量最低交叉点.

关键词: 第二过渡金属离子, 反应机理, 系间窜越

单电子锂键复合物H₃C·Li-H的甲基非加和性理论研究.....303

李志锋^{a*}, 施小宁^a, 刘艳芝^a, 唐慧安^a, 张俊彦^{b*} (a. 天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001; b. 中国科学院兰州物理化学研究所, 兰州 730000)

摘要: 在B3LYP/6-311++G**及UMP2/6-311++G**水平上对单电子锂键复合物H₃C·Li-H的甲基非加和性进行了理论研究. 通过对复合物构型、能量、电荷转移及拓扑参数进行分析的基础上, 讨论H₃C·LiH、H₃CH₂C·LiH、(H₃C)₂HC·LiH及(H₃C)₃C·LiH的作用强度. 结果表明, (H₃C)₃C自由基与LiH间形成的单电子锂键复合物的强度最强, 其次为(H₃C)₂HC和H₃CH₂C, 而H₃C自由基与LiH间形成的复合物的强度最弱, 甲基非加和性使得体系的作用强度增强, 这也通过自然键轨道和分子中的原子理论分析得到了证明. 另外, 单电子锂键体系中参数间存在着几种线性/非线性关系, 单电子锂键的作用模式与单电子氢键及单电子卤键有所不同.

关键词: 单电子锂键, 单电子氢键, 单电子卤键, MP2, 自然键轨道, 分子中的原子理论

SrF₂和BaF₂熔化温度的分子动力学模拟.....310

黄晓玉^a, 程新路^{a*}, 樊超磊^a, 陈琼^b, 苑晓丽^a (a. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610065; b. 西北民族大学电气工程学院, 兰州

730030)

摘要: 利用壳层模型分子动力学方法, 考虑萤石结构分子中的预熔化现象, 对SrF₂和BaF₂的分子动力学模拟熔化温度进行修正, 获得了高压下SrF₂和BaF₂的熔化温度. 同时给出了300 K、0.1 MPa~7 GPa和0.1 MPa~3 GPa时SrF₂和BaF₂的状态方程, 与已有研究结果的最大误差分别为0.3%和2.2%. 计算所得SrF₂和BaF₂常压下的熔点与已有的实验结果符合较好. 对于SrF₂和BaF₂分子体积变化和已有的熔化模拟的差别也做了比较和讨论.

关键词: 分子动力学模拟, 熔化温度, 状态方程, 高压

二氧化硅负载型磷酸及磷酸二氢钠初始反应: 试验和理论研究.315

张志强, 屈一新, 王水, 王际东* (北京化工大学化学工程学院, 北京市生物加工过程重点实验室, 北京 100029)

摘要: 利用XRD、TG、DRIFTS、³¹P MAS NMR和密度泛函理论研究了浸渍法制备的硅胶负载型磷酸和磷酸二氢钠催化剂, 阐明了催化剂制备过程中生成的初始缩合产物和其反应机理. 光谱试验结果显示, 在二氧化硅负载的磷酸上, 除了聚磷酸外, 还有硅磷酸盐的存在; 在二氧化硅负载的磷酸二氢钠上, 仅发现聚磷酸钠存在. 密度泛函模拟结果也证明, 磷酸与二氧化硅表面硅羟基之间的反应在缩合反应的初始阶段比其自身的二聚反应更为有利. 但是在硅胶负载的磷酸二氢钠上, 磷酸二氢钠的二聚和三聚是缩合反应初始阶段的主要反应.

关键词: 磷酸, 磷酸二氢钠, 缩合, 二氧化硅, 密度泛函理论

低温陈化超声波共沉淀制备SO₄²⁻/ZrO₂-La₂O₃催化剂.....322

陈同云^a, 储向峰^{a*}, 胡克良^b (a. 安徽工业大学化学与化工学院, 马鞍山 243002; b. 中国科学技术大学结构分析中心, 合肥 230026)

摘要: 低温陈化超声波共沉淀法制得SO₄²⁻/ZrO₂-La₂O₃前驱体, 经H₂SO₄处理, 在不同温度下焙烧得到纳米晶催化剂SO₄²⁻/ZrO₂-La₂O₃; 用Hammett指示剂法测定其酸性. 用XRD、BET、TEM、IR和XPS对样品进行表征, 其催化活性用醋酸和甘油的酯化反应进行了评价. 结果表明经超声波搅拌和低温(-15 °C)陈化, 650 °C焙烧4 h得到的固体超强酸表现出较高催化活性.

关键词: 超强酸, SO₄²⁻/ZrO₂-La₂O₃, 催化剂, 超声波, 制备

基于pH响应型微凝胶模板的二氧化锰空心球制备.....327

张伟, 张志成* (中国科学技术大学高分子材料与工程系, 合肥 230026)

摘要: 以pH响应型微凝胶为模板制备出了二氧化锰空心球材料, 并利用XRD、TGA、SEM、FT-IR和TEM等手段对其进行表征. 结果表明, 通过调节KMnO₄的用量可以有效控制二氧化锰空心球的球壳厚度. 对洗脱后上层清液中的pH响应型微凝胶进一步研究发现, 部分微凝胶呈现出非可逆的膨胀-收缩转变, 这一现象主要是由于其内部的交联程度不高造成的. 在对表征结果进行分析后提出了空心球结构的形成机理.

关键词: pH响应型微凝胶, 模板法, 二氧化锰空心球

Pt/Ti/Si₃N₄/SiO₂/Si基底的多层薄膜制备及拉曼研究.....333

谭秋林^{a,b*}, 张文栋^{a,b}, 薛晨阳^b, 刘俊^a, 李郡泓^b, 熊继军^{a,b} (a. 中北大学仪器科学与动态测试教育部重点实验室, 太原 030051; b. 电子测试技术国家重点实验室, 太原 030051)

摘要: 选用三水醋酸铅、乙酰基丙酮酸铅、四异丙氧基钛、乙酰丙酮作初始材料, 用同样的方法分别制备了铅钛酸铅(PZT)和钛酸铅(PT)两种固体前驱物. 采用改良型的溶胶-凝胶工艺技术, 分别在不同的Pt-Ti-Si₃N₄-SiO₂-Si基底上, 按照不同的组合方式, 制备了三种多层薄膜: PZT、PT/PZT-PZT/PT、PT/PZT-/PZT/PT. 较详细地讨论了薄膜制备的工艺技术, 发现当凝胶通过烧结和干燥后变成固态物质时, 薄膜内部存在着较大的残余应力, 当薄膜在600 °C下退火时其内部残余应力可以被减小. 通过拉曼衍射和XRD分析, 发现PT/PZT-PZT/PT结构的薄膜具有较好的结晶性和较小的残余应力. XRD分析表明, 多层混合薄膜的衍射峰是PZT和PT两种薄膜衍射峰的叠加.

关键词: 多层薄膜, 热释电, 溶胶-凝胶, 拉曼, X衍射分析