

Chinese Abstracts

本期中文摘要

同步辐射光电子能谱研究金团簇在金红石相TiO₂-(1×1)表面的生长和稳定性 339
于欣^{a,b}, 许令顺^a, 张文华^b, 姜志全^a, 朱俊发^b, 黄伟新^{a*} (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 化学物理系, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 利用同步辐射高分辨光电子能谱研究了金团簇在部分还原TiO₂-(1×1)表面的生长和稳定性. 价带谱实验结果观察到少量金团簇的沉积导致了Ti³⁺的3d峰完全消失, 表明金团簇成核在TiO₂-(1×1)表面的氧缺陷位. Au4f芯电子光电子能谱实验结果证明了TiO₂-(1×1)表面氧缺陷位向金团簇转移电荷. 还对比研究了化学剂量比和部分还原的TiO₂-(1×1)表面上金团簇的热稳定性. 当金团簇尺寸相近时部分还原的TiO₂-(1×1)表面上金团簇要比化学剂量比的TiO₂-(1×1)面上金团簇稳定; 在相同的表面上尺寸大的金团簇要比尺寸小的金团簇稳定.

关键词: 同步辐射光电子能谱, 金团簇, TiO₂(110), 电荷转移, 热稳定性

四-(4-吡啶基)卟啉二酸聚集体的共振拉曼光谱 346
李遵云, 卢同同, 何天敬, 刘凡镇, 陈东明* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 研究了近激子吸收带激发下四-(4-吡啶基)卟啉二酸(H₈TPyP⁶⁺)聚集体的共振拉曼光谱. 测量了H₈TPyP⁶⁺单体和聚集体的紫外可见吸收光谱和共振光散射光谱. 在氘代位移的基础上结合相关体系振动光谱研究, 对测得的H₈TPyP⁶⁺单体和聚集体的拉曼谱带进行了指认. 聚集体的形成导致H₈TPyP⁶⁺的卟啉环CC/CN面内伸缩振动向低波数方向位移2~6 cm⁻¹, 而卟啉环鞍形面外振动带向高波数方向位移12 cm⁻¹. 基于拉曼谱带的强度和频率变化分析了聚集引起的H₈TPyP⁶⁺分子内结构变化和分子间氢键作用.

关键词: 卟啉二酸, 聚集体, 共振拉曼, 分子振动

氮气笼型水合物的激光拉曼光谱 353
刘昌岭^{a,b*}, 卢海龙^c, 业渝光^{a,b} (a. 国土资源部海洋油气资源与环境地质重点实验室, 青岛 266071; b. 青岛海洋地质研究所, 青岛 266071; c. 加拿大科学研究院Steacie分子科学研究所, 渥太华, K1A0R6)

摘要: 在253 K和16 MPa的压力下, 于实验室内合成了氮气水合物, 用显微共焦拉曼光谱对其N-N和O-H键伸缩振动的光谱特征进行了研究. 结果表明, 氮气水合物中的N-N和O-H键的拉曼峰分别为2322.4和3092.1 cm⁻¹, 与天然空气水合物中的数据十分接近. 另外, 还测定了液氮和溶解于水中的氮分子中N-N键的拉曼峰, 分别为2326.6和2325.0 cm⁻¹. 氮气笼型水合物分解的拉曼谱图表明, 氮分子同时进入水合物的大笼和小笼中, 但由于氮分子在大、小笼中的环境氛围十分接近, 其拉曼位移相差不大, 故拉曼谱图只能显示N-N键伸缩振动一个峰.

关键词: 氮气水合物, 激光拉曼光谱, N-N键伸缩振动, 拉曼位移

基因网络前馈回路中的涨落共振 359
董翊, 侯中怀*, 辛厚文 (中国科学技术大学合肥微尺度科学国家实验室, 化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 应用化学主方程和线性涨落近似方法, 重点研究了前馈回路(FFL)对外界输入弱信号的响应, 特别考察了它的涨落共振现象. 研究发现Z基因的FR行为很大程度上依赖于FFL的协同性: 协同FFL中Z的FR曲线呈明显的单峰, 而非协同FFL中该曲线出现明显双峰. 由于振荡信号常常在实际应用中用来探测网络的调控结构, 因此可以利用涨落共振曲线的定性差别来区分FFL网络的性能.

关键词: 基因调控网络, 涨落共振, 前馈回路

1,4-二取代苯紫外吸收光谱中的取代基效应 366
陈冠凡, 曹晨忠* (湖南科技大学化学化工学院, 理论化学与分子模拟教育部重点实验室, 分子构效关系湖南省高校重点实验室, 湘潭 411201)

摘要: 构建激发态取代基参数与1,4-二取代苯的紫外吸收波数之间的

模型, 成功地关联80个1,4-二取代苯的紫外吸收波数, 其方程的相关系数为0.9805, 标准偏差仅为672.27 cm⁻¹. 结果表明激发态取代基参数适用于1,4-二取代苯紫外吸收能量的研究. 同时提供了研究芳香化合物的紫外吸收光谱的新方法, 并有利于深入理解多取代共轭化合物的激发态物理化学性质中的取代基效应.

关键词: 激发态取代基参数, 1,4-二取代苯, 紫外吸收波数, 取代基的相互作用

密度泛函理论研究镧二聚体低电子能态的相对稳定性、结构以及成键性质 371
夏琼琼^a, 肖伟^a, 章永凡^b, 宁利新^{a*}, 崔执凤^a (a. 安徽师范大学物理系, 芜湖 241000; b. 福州大学化学系, 福州 350002)

摘要: 用密度泛函理论方法研究了镧二聚体(Lu₂)低能量电子态的性质, 计算了电子态相对能量、平衡键长、振动频率以及基态解离能, 考察了密度泛函性质、相对论有效势种类以及Hartree-Fock交换作用大小对计算结果的影响. 结果表明, 无论采用何种密度泛函和相对论有效势, 体系的基态都为三重态, 与其他一些基于分子轨道理论的从头计算方法得到的结论是一致的. 另外, 与分子轨道从头计算结果以及实验结果比较发现, 采用杂化密度泛函理论和Stuttgart小核有效势计算得到的结果总体吻合最好. 最后, 特别分析研究了B3LYP计算中Hartree-Fock交换作用大小对基态键长和基态解离能的影响, 发现随着交换作用的增大, 键长增长, 解离能减小, 这是由于5d轨道杂化导致的共价成键作用减弱造成的.

关键词: 镧二聚体, 密度泛函理论, 相对论有效核势, Hartree-Fock交换作用, 共价键

用密度泛函理论研究纳米级的硼簇B_n(n=13~20)的物理和化学性质 380
Murat Atiş^a, Cem Özdoğan^{b*}, Ziya B. GÄuvenç^c (a. 内夫谢希尔大学物理系, 50300 内夫谢希尔; b. Cankaya大学计算机工程系, Balgat 06530, 安卡拉; c. Cankaya大学电子与通讯工程系, Balgat 06530, 安卡拉)

摘要: 采用密度泛函理论B3LYP与6-311++G方法研究了硼簇B_n(n=13~20)的电子和几何结构、总能量、结合能、谐波频率、点对称性、电荷分布、偶极矩、化学键以及最高分子占据轨道和最低分子占轨道能量差. 此外, 借助第一和第二能级差确定最稳定的硼簇尺寸. 研究表明硼簇几乎所有的物理性质有尺寸依赖性, 双环管状结构的B₂₀具有最高平均结合能. 内有一原子的二十面体结构的B₁₃不具有稳定构型, 这种结构转变为开放式笼状. B₂₀出现二维到三维的结构转变. Mulliken分析表明电荷分布有x-z和y-z平面对称. 硼簇的平面稳定性可以通过离域键(π键和σ键)以及多中心键来解释.

关键词: 密度泛函理论, 团簇, 硼

含时密度泛函理论研究低带隙的中性和带电的交替共聚芴的光学特性 389
丁勇^{a,b*}, 赵俊凤^a, 王相思^a, 刘莎莎^{c,d}, 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. 大连理工大学化学学院, 大连 116024; d. 大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

摘要: 用含时的密度泛函(TD-DFT)方法研究了低带隙的中性和带电的交替共聚芴(Green 1), 该化合物是由烷基取代芴和(1,2,5-噻吩基-3,4-硫重氮基)噻啉啉啉(T-TDQ-T)单元交替重复组成, 对他们的激发态特性用二维(2D)和三维(3D)实空间分析方法做了进一步分析. 对于中性的Green 1, 分别得到其带隙、键能、激子结合能和核弛豫能. 用3D跃迁密度方法对中性 and 带电的Green 1的跃迁偶极矩进行比较可显示出跃迁偶极矩的取向和强度; 用3D电荷差异密度方法显示出激发后的中性和带电的Green 1电荷重新分布和比较, 用2D实空间分析方法(跃迁密度矩阵)来研究中性和带电的Green 1处于激发态时的电子空穴相干性. 中性Green 1的激发态特性分别用TD-DFT和ZINDO两种方法进行了计算, 比较得出电子-电子相互作用(在TD-DFT中)对激发态性质的重要影响.

关键词: 电荷空穴相干, 电荷转移, 中性和带电的低带隙, 共聚芴

密度泛函理论研究Gd(H₂O)_n³⁺ (n=8,9)化合物的结构及相对稳定性 395
肖伟^a, 夏琼琼^a, 章永凡^b, 宁利新^{a*}, 崔执凤^a (a. 安徽师范大学物理系, 芜湖 241000; b. 福州大学化学系, 福州 350002)

摘要: 用密度泛函理论方法研究了气相和水溶液中Gd(H₂O)_n³⁺ (n=8,9)化合物的结构和相对稳定性, 其中水溶剂效应利用极化连续介质方法结合多种溶质空腔模型进行模拟. 气相计算得到的化合物结构与实验观察结果一致. 计算结果表明, 在气相中9配位Gd(H₂O)₉³⁺比8配位Gd(H₂O)₈³⁺稳定, 而在水溶液中稳定顺序刚好相反, 这一结果不依赖于计算中采用的空腔模型种类, 而且也与实验结果吻合. 最后, 通过采用各种空腔模型计算Gd³⁺的水合自由能, 并与实验值比较, 发现当化合物只包含第一层配位水分子时, UA0、UAHF及UAKS空腔模型最适合研究Gd³⁺在水溶液中的性质.

关键词: 密度泛函理论, 钆基水化物, 相对稳定性, 极化连续模型, 溶质空腔

人类和黑猩猩的回文序列的对称性分析 401
齐艳娇, 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: 首次通过分析人类和黑猩猩的X染色体上的一条回文序列, 来寻找这种对称性破缺的规律. 分析结果表明, 与红毛猩猩相比, 尽管在人类回文序列上发生的突变总数比在黑猩猩上的少, 但是在各自的序列上, 它们的左臂的突变总数与右臂的突变总数都基本上是相同的, 这意味着它们的回文序列的进化都是同步的. 然而, 在每个臂上, A/T→G/C的突变数目却大于G/C→A/T的, 这表明回文序列的成分并没有达到平衡, 并且GC含量有上升的趋势. 此外, 通过两臂之间的序列比较发现, 发生在人类回文序列上的突变数目多于发生在黑猩猩上的突变数目, 并且这种突变更容易发生在具有相似化学结构的碱基之间. 因此, 黑猩猩回文序列上的对称性看起来要比人类回文序列上的对称性高.

关键词: 回文, 对称性, 序列比较, GC含量, 突变

铁电-铁磁复合材料xLa_{5/8}Ca_{3/8}MnO₃:(1-x)ErMnO₃的电磁学性能 406
王永凤, 韩云鑫, 朱长飞* (中国科学技术大学先进功能材料与器件实验室, 材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 系统研究了xLa_{5/8}Ca_{3/8}MnO₃:(1-x)ErMnO₃ (x=0、0.2、0.4、0.5、0.6、0.8、1)铁电铁磁复合材料的晶体结构和低温下的电磁输运性质. X光衍射结果表明金属铁磁相La_{5/8}Ca_{3/8}MnO₃和绝缘铁电相ErMnO₃由于晶体结构上的巨大差异几乎完全不相容. 电阻率随x的增大而降低, 其导电特性可用经典的渗流理论来解释. 当x>x_c时, 样品电阻特性由La_{5/8}Ca_{3/8}MnO₃主导, 电阻温度曲线会出现金属绝缘体转变. 磁性测试表明, 由于La_{5/8}Ca_{3/8}MnO₃的掺入, 复合材料的磁性相比单相ErMnO₃得到加强. 从电磁性质综合分析认为这种复合材料是一种新的多铁性材料, 相比单相多铁性材料ErMnO₃, 它具有更强的磁性和更广的使用温度范围.

关键词: 多铁性材料, 渗流理论模型, 界面效应

镍钴磷包覆的碳纳米管与成分关联的磁性 411
叶敏^{a,b*}, 解挺^{a,b}, 何宝临^c, 吴玉程^{a,c}, 孟国文^a, 张立德^a (a. 中国科学院固体物理研究所材料物理重点实验室, 合肥 230031; b. 合肥工业大学摩擦学研究所, 合肥 230009; c. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 用化学镀方法在碳纳米管表面沉积了具有不同镍/钴成分配比的镍钴磷合金层. 讨论了Co²⁺与Ni²⁺的浓度比、镀液温度、pH值对沉积速率的影响. 并利用场发射扫描电镜、透射电镜、X射线衍射仪、能谱仪和磁性测量仪对镍钴磷包覆碳纳米管进行了系统的结构和性能表征. 结果表明: 当镀液中Co²⁺与Ni²⁺的浓度比为1, pH值为9时沉积速率最大; 镀液温度的升高会使沉积速率增大. 磁性测试结果显示碳纳米管表面镀覆Ni-Co-P镀层后, 其磁性能对镀层中的Ni、Co相对含量有强烈的依赖性. 当Co²⁺:Ni²⁺=2:1时, 饱和磁化强度最大. 矫顽力分别在Co²⁺:Ni²⁺=1:2和Co²⁺:Ni²⁺=4:1时有2个峰值; 而磁导率分别在Co²⁺:Ni²⁺=1:4和Co²⁺:Ni²⁺=4:1时有2个峰值.

关键词: 镍钴磷合金, 碳纳米管, 化学镀, 成分, 磁性

氯负离子存储-发射功能材料[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺(Cl⁻)_{3.80}(O²⁻)_{0.10}的制备及表征 417
孙剑秋^a, 宋崇富^b, 宁坤^a, 林少斌^a, 李全新^{a*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 生物质洁净能源实验室, 合肥 230026; b. 阜阳师范学院化学系, 阜阳 236041)

摘要: 通过碳酸钙、γ-三氧化二铝、氯化钙在氯气/氩气混合气气氛下的固态反应制备了一种氯负离子存储-发射功能材料[Ca₂₄Al₂₈O₆₄]⁴⁺·(Cl⁻)_{3.80}(O²⁻)_{0.10} (C12A7-Cl⁻). 通过离子色谱、电子顺磁共振、拉曼光谱验证, C12A7-Cl⁻材料中存储的负离子主要是氯负离子, 浓度为(2.21±0.24)×10²¹ cm⁻³, 此外还有小部分的氧二价负离子、氧负离子、氧分子负离子. 这与通过飞行时间质谱得到的结果一致: 从C12A7-Cl⁻材料表面发射出的负离子主要是氯负离子(大约90%), 还有小部分的氧负离子和电子. 材料结构和表观变化分别由X射线衍射和场发射扫描电子显微镜表征.

关键词: 氯负离子, 存储-发射材料, C12A7-Cl⁻, 表征

不同管径的多壁碳纳米管-二氧化钛光催化剂的苯酚光催化降解 423
李晨^{a,b}, 汪文栋^{a*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 淮南师范学院化学与化工系, 淮南 232001)

摘要: 采用溶胶-凝胶法制备了不同管径的多壁碳纳米管-二氧化钛(MWCNTs-TiO₂)催化剂. 应用热重分析、N₂等温吸附和BET比表面、X射线衍射、扫描电镜以及漫反射紫外可见吸收光谱等对样品进行了表征. 选择光催化降解苯酚反应对光催化性能进行了测试, 结果表明, MWCNTs-TiO₂催化剂在苯酚降解反应中表现出明显的协同效应, 并分别采用表观反应速率常数、总有机碳消除和光子效率对此协同效应进行了评价.

关键词: 光催化降解, 苯酚, 二氧化钛, 多壁碳纳米管, 复合催化剂

采用甲烷燃料的管状固体氧化物燃料电池浸渍阳极电化学性能 429
张龙山, 高建峰*, 田瑞芬, 夏长荣 (中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 以NiO和8%(摩尔分数)氧化钇稳定的氧化锆为原料, 采用注凝成型工艺制备了管状固体氧化物燃料电池阳极支撑体. 用离子浸渍法对阳极支撑体进行表面修饰. 用电化学工作站测单电池交流阻抗和输出性能并且用化学气相色谱仪对电池尾气进行分析. 测试结果表明修饰后的阳极在通甲烷的情况下出现了一定程度的积炭, 但是积炭现象在一定的测试时间内达到平衡, 没有对电池造成破坏, 并且显著地提高了电池阳极的电化学性能. 单电池在通入氢气和甲烷的情况下最大输出功率密度分别达到了225和400 mW/cm².

关键词: 管状固体氧化物燃料电池, 凝胶浇注, 离子浸渍, 甲烷

用表面增强拉曼散射研究电解法制备的纳米银膜 435
康頌璞, 刘仁明, 司真真* (楚雄师范学院物理与电子科学系, 楚雄 675000)

摘要: 用一种廉价的电解方法制备了纳米银膜, 并详细研究了在这种银膜上的表面增强拉曼散射效果. 结晶紫为本实验的检测性分子. 通过实验发现, 这种银膜用便携式拉曼光谱仪测试并计算出的表面增强拉曼散射的增强因子为603, 并对结晶紫的最小检出限为0.1 nmol/L.

关键词: 自组装银膜, 表面增强, 结晶紫

钡纳米颗粒形貌控制合成及其SPR/SERS性质 440
沈小双, 王冠中*, 洪勋, 祝巍 (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 物理系, 合肥 230026)

摘要: 在水溶液中分别以十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和CTAB/柠檬酸钠混合剂为包覆剂合成钡纳米颗粒, 并研究其形貌演变. 钡纳米颗粒在成核阶段会形成具有不同晶面结构的晶核, 在生长阶段又会选择性的放大某一组晶面, 这两个因素导致了钡纳米颗粒形貌的多样性. 在合成中CTAB既会影响钡纳米颗粒的成核, 也会影响颗粒晶面的选择性生长. 通过改变CTAB和还原剂的量可以调控钡纳米颗粒的形貌. 溶液中CTAB和还原剂浓度的改变, 非常明显地影响合成产物中不同形貌钡纳米颗粒的产率. 通过向溶液中加入柠檬酸离子调控纳米颗粒的成核与生长过程, 首次合成出了星状钡二十面体和截面为五角星形的钡纳米棒. 这些不同形貌的钡纳米颗粒有着不同的表面等离子体共振和表面增强拉曼散射性质.

关键词: 钡, 纳米颗粒, 形貌控制, 表面增强拉曼散射