

Chinese Abstracts

本期中文摘要

用于团簇负离子的共线光电子速度成像仪 373

吴侠, 秦正波, 谢华, 吴小虎, 丛然, 唐紫超* (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)

摘要: 描述了包含共线的光电子速度成像仪, 以及与双阈激光溅射团簇源联用的时间飞行质谱装置. 为了避免预混气体, 两个脉冲阀和一个反应通道被用来产生反应负离子. 共线的光电子成像仪采用了改进的速度成像透镜系统, 它的能量分辨率优于3%. 此外还报道了Si₄⁻团簇在532和355 nm, 以及Si₃C⁻团簇在532 nm的光电子速度成像. 从实验图像中可以获得光电子能谱和各向异性参数. 从Si₄⁻团簇能谱上获得了中性的Si₄团簇的基态和第一激发态的振动频率分别为330和312 cm⁻¹. 初步的实验结果证明这套光电子成像装置对研究团簇负离子的电子结构以及光脱附动力学非常有效.

关键词: 激光溅射源, 团簇, 光脱附

反应N^(2D)+H₂→NH+H和N^(2D)+D₂→ND+D的立体动力学理论研究 381

岳现房^{a,b*}, 程杰^a, 冯海冉^a, 李宏^a, Emilia L. Wu^b (a. 济宁学院物理与信息工程系, 曲阜 273155; b. 明尼苏达大学化工与材料科学系, 明尼阿波利斯 55455)

摘要: 基于Ho等人的精确势能面(J. Chem. Phys. 119, 3063 (2003))研究, 运用准经典轨线方法计算了21.3 kJ/mol碰撞能下反应N^(2D)+H₂→NH+H和N^(2D)+D₂→ND+D的产物与反应物之间的矢量相关. 发现两个反应的产物角分布都是前向和后向呈现峰值分布, 产物的转动角动量矢量J'不仅是取向的, 而且是在y轴负方向上定向的. 两个反应显示出的同位素效应主要归因于同位素质量的差别.

关键词: 立体动力学, 准经典轨线方法, 矢量相关, 极化微分反应截面, 同位素效应

2-硝基苯胺合成苯并氧化吡啶反应的密度泛函研究 387

侯春园^a, 陈晓芳^a, 刘建勇^{a*}, 来蔚鹏^b, 王伯周^b (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. 西安现代化学研究所, 西安 710065)

摘要: 用密度泛函理论在B3LYP/6-31G(d,p)计算水平下研究了次氯酸钠氧化邻硝基苯胺生成苯并氧化吡啶的环氧化反应. 考虑溶剂化效应对反应的影响, 使用极化连续反应场模型进行几何优化. 计算了该反应的两种可能反应通道, 它们都是分步反应, 反应通道A经历氧化、移氢、脱水 and 环化四步反应, 在反应通道B中, 氢氧化钠的OH⁻首先进攻邻硝基苯胺的胺基H原子, 生成邻硝基苯亚胺负离子. 计算结果表明, 在反应通道A是可行的反应通道, 1个水分子辅助进行分子内脱水反应是速控步骤.

关键词: 苯胺, 密度泛函, 苯并氧化吡啶

CS₂费米共振耦合振动混态的保真度和互熵 393

彭东平, 侯喜文* (华中师范大学物理系, 武汉 430079)

摘要: 以CS₂费米共振耦合振动为例, 用混合的相干态和压缩态研究四种保真度动力学, 结果表明新近提出的三种保真度是相互正关联的, 其中由Wang等提出的保真度(Phys. Lett. A 373, 58 (2008))与量子互熵的反关联.

关键词: 保真度, 量子互熵, 振动分析

几种钎铋矿相硫族和磷族半金属铁磁体磁电性能的第一性原理 397

刘俊^{a*}, 陈培达^a, 陈立^a, 董会宁^a, 郑瑞伦^b (a. 重庆邮电大学数理学院应用物理研究所, 重庆 400065; b. 西南大学物理科学与技术学院, 重庆 400715)

摘要: 采用基于密度泛函理论中的广义梯度近似的第一性原理研究, 优化了钎铋矿结构化合物CrX(X=As, Sb, O, Se和Te)的几何结构, 并详细计算了它们的磁电性能. 结果表明, 这些磷族或硫族化合物在费米面处的自旋极化率均为100%, 分子磁矩分别为整数3.00和4.00 μ_B; 分子磁矩主要来自于Cr离子; 磷族和硫族化合物中存在亚铁磁性耦合; 它们的居里温度均较高; 磷族和硫族化合物中Cr离子的电子结构分别为a_g²↑↑t_{1u}¹↑↑t_{1u}¹↑e_g²↑和a_g²↑↑t_{1u}¹↑↑t_{1u}¹↑t_{2g}³↑.

关键词: 半金属铁磁体, 磁电性能, 分子磁矩

二氯亚锗基卡宾与甲醛生成锗杂双环化合物的从头算研究 402

卢秀慧*, 车昕, 廉贞霞, 李永庆 (济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 用CCSD(T)//MP2/6-31G*方法研究了单重态二氯亚锗基卡宾(Cl₂Ge=C:)与甲醛生成锗杂双环化合物的环加成反应机理, 根据该反应的势能面可以预言, 该反应有两条相互竞争的主反应通道. 该反应所呈现的反应规律为: 二氯亚锗基卡宾中C原子的2p空轨道因从氧端插入甲醛的π轨道而造成了中间体的形成; 在中间体和两反应物之间, 因二氯亚锗基卡宾和甲醛中的两成键π轨道发生了[2+2]环加成作用, 从而分别生成了Ge-O对位的和Ge-O顺位的两四元环化合物; 由于四元环化合物中卡宾C原子的不饱和性, 进一步与甲醛作用, 从而生成了两锗杂双环化合物.

关键词: 二氯亚锗基卡宾, 反应机理, 势能面

Au_nCo (n=1~7)团簇的密度泛函理论研究 409

杨继先, 郭建军*, 迭东 (西华大学物理与化学学院, 成都 610039)

摘要: 用B3LYP/LanL2DZ方法, 系统研究了钴掺杂金团簇Au_nCo (n=1~7)可能的稳定结构和最低能量异构体的相对稳定性. 确定了系列低能量异构体, 部分异构体的电子态具有较高的自旋多重性. 计算结果表明, 除n=7外, Au_nCo (n=1~7)团簇的基态几何结构为平面结构, Au₂Co为幻数团簇、具有较高的稳定性.

关键词: Au-Co团簇, 密度泛函方法, 结构, 稳定性

Au_nSc (n=2~13)团簇的第一性原理研究 416

葛桂贤*, 闫红霞, 井群 (新疆石河子大学师范学院物理系, 石河子 832003)

摘要: 采用密度泛函理论中的广义梯度近似(GGA)对Au_nSc (n=2~13)的几何构型进行优化, 并对能量和电子性质进行了计算. 结果表明, 当n≤11时, Au_nSc的低能量结构是平面结构, 且掺杂的Sc原子没有扰乱Au_n的框架; 当n≥12, Sc原子陷入了金团簇所形成的笼内. 二阶能量差分、分裂能、电离势、亲和势和能隙表明Au₃Sc, Au₅Sc, Au₇Sc, Au₉Sc, Au₁₁Sc和Au₁₃Sc是较稳定的团簇; 掺杂的Sc原子提高了纯金团簇的稳定性且改变了纯金团簇化学活性的; 当n≤11时, Au_nSc的磁矩在0.000~1.000 μ_B振荡; 对于n≥12, Au_nSc的磁矩出现了猝灭.

关键词: Au_nSc团簇, 几何结构, 电子性质

P(VDF-TrFE)铁电聚合物薄膜不对称铁电开关现象 425

朱国栋*, 罗晓雅, 张吉皓, 严学俭 (复旦大学材料科学系, 上海 200433)

摘要: 报道了铁电聚合物薄膜中观测到的不对称铁电开关双峰现象. 当薄膜被略低于其矫顽场的电场极化时可观测到铁电开关双峰, 当进一步连续施加超过矫顽场的电场后这一开关双峰现象消失. 用空间电荷的注入和再分布模型对这一不对称现象进行了探讨.

关键词: 铁电聚合物, 铁电开关, P(VDF-TrFE)

等离子辅助分子束外延技术研究生长在Si(111)衬底的氮化镓pn结 431

M. Z. Mohd Yusoff^{a,b*}, Z. Hassan^{a*}, C. W. Chin^a, H. Abu Hassan^a (a. 马来西亚理科大学物理学院纳米光子电子技术实验室, 槟城 11800; b. 玛拉工艺大学应用科学系, 峇冬埔, 槟城 13500)

摘要: 利用等离子辅助分子束外延系统研究了生长在硅(111)衬底的氮化镓pn结, 并将其应用于光学器件. 硅和镁分别用做n和p掺杂, 反射高能电子衍射图像显示氮化镓pn结层具有良好的表面形貌, 结层厚度约为0.705 nm, 且为六方结构. 室温下X射线衍射对称摇摆曲线中(0002)面的ω/2θ显示, 半峰宽为0.340, 说明氮化镓pn结质量高. 另外, 在硅和镁掺杂样品中没有A₁峰淬灭. 光致发光光谱表明pn结样品具有良好的光学性能. 镍和铝作为分别作为正面和背面的电极接触应用于光学器件, 该器件的电流电压特性显示了典型的异质结整流特性. 正向接触镍经过氮气中退火处理10 min, 结果表明, 600 °C处理的样品比400 °C处理和未经处理的样品具有更高的增益.

关键词: III族氮化物, 氮化镓, pn结, 分子束外延, 光探测器

具有可见光活性的新型氮掺杂二氧化钛光催化剂的合成 437

彭峰*, 刘义, 王红娟, 余皓, 杨剑 (华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要: 设计合成了一种同时具有取代型与空隙型的氮掺杂二氧化钛, 并采用X射线衍射、X光能谱、漫反射光谱、光致发光谱、电子顺磁共振进行了表征. 结果表明新型氮掺杂二氧化钛中氮不仅取代晶格氧原子存在取代型氮, 而且与氧配位在二氧化钛晶格中形成空隙型氮. 这种新型氮掺杂二氧化钛比取代型和空隙型氮掺杂二氧化钛具有更高的可见光光催化活性, 且两种氮掺杂形式具有协同效应.
关键词: 氮掺杂二氧化钛, 光催化, 取代型氮, 空隙型氮

利用电化学微分质谱在燃料电池的阴极研究碳载体的氧化 442
李明芳^a, 陶骞^a, 廖玲文^a, 徐杰^a, 蔡俊^b, 陈艳霞^{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. 中国科学技术大学物理学院光学与光学工程系, 合肥 230026)

摘要: 利用电化学微分质谱, 在双薄层流动电解池中, 通过检测二氧化碳产物的信号研究氧气与铂纳米粒子对碳载体氧化机理与动力学的影响. 研究发现, 碳载体可以在不同的电位区间内被氧化; 氧气可以加速碳的氧化, 在相同的电位下碳氧化生成二氧化碳产物的速率在氧气饱和溶液中是在氮气饱和溶液中的两倍; 铂纳米粒子可以催化碳的氧化, 在碳电极上, 负载的铂纳米粒子可以大大降低碳氧化的过电势. 讨论了铂与氧气促进碳氧化的机理.
关键词: 碳氧化, 铂, 氧气, 二氧化碳的电化学微分质谱

微晶硅薄膜在粗糙表面的大面积均匀生长机制在 447
赵文锋^{a,b}, 陈俊芳^{a*}, 王燕^a, 孟然^a, 赵益冉^a, 邵士运^a, 李继宇^b, 张宇^b (a. 华南师范大学物理与电信工程学院, 量子信息技术重点实验室, 广州 510006; b. 华南农业大学工程学院, 广州 510642)

摘要: 用氩气稀释硅烷作为反应气体, 利用感应耦合等离子体在廉价衬底上大面积均匀沉积微晶硅薄膜. X射线衍射和拉曼分析表明衬底能显著地影响晶向, 且微晶硅薄膜由小晶粒组成. 台阶仪测试表明, 微晶硅薄膜具有大范围均匀的特点. 探针分析表明衬底附近区域的离子密度及电子温度分布均匀. 基于以上结果可知: 粗糙表面在晶体结构形成具有重要的作用, 电感耦合等离子体反应器可以大面积均匀沉积薄膜. 此外, 氩气能影响反应过程并提高微晶硅薄膜特性.
关键词: 微晶硅薄膜, 电感耦合等离子体, 粗糙表面

用低温电催化重整方法和CoZnAl催化剂进行低温生物油重整制氢 451
林少斌, 叶同奇, 袁丽霞, 侯滔, 李全新* (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)

摘要: 利用电化学催化重整方法和CoZnAl催化剂实现了高效的生物油重整制氢过程. 研究了电流强度对氢气产率、碳转化率以及产物分布的影响. 结果表明, 通过催化剂的电流对氢气产量和碳转化率都有明显的促进作用, 在500 °C低温重整条件下氢气产率和碳转化率分别达到大约70%和85%. 此外, 用XRD、XPS、TGA和BET研究了电流对催化剂的结构和性能的影响. 结果表明, 通电催化床中热电子对生物油中含氧有机物的重整反应起着重要的促进作用.
关键词: 氢气, 生物油, CoZnAl催化剂, 电化学催化重整

镉取代对纳米镍铁氧体结构和磁性的影响 459
Sanjay Pralhadrao Jadhav^a, Bhagwan Ghanshamji Toksha^b, Kamalakar Marutirao Jadhav^{b*}, Shinde Dadarao Shinde^c (a. Adarsh学院化学系, Omerga; b. Babasaheb Ambedkar Marathwada博士大学物理系, 奥尔加巴德 431 004; c. S.C.S学院化学系研究生部与研究组, Omerga 413606)

摘要: 采用湿化学共沉淀法合成了Ni_{1-x}Cd_xFe₂O₄ (0 ≤ x ≤ 0.5)的混合铁氧体, 利用X射线衍射对其结构和晶相进行表征. 结果表明: 随着镉浓度的增加晶格参数逐渐增大. 扫描电子显微镜研究微观结构, TG/DTA研究了硫酸共沉淀物. 揭示了在650 °C合成铁氧体同时进行分解. 测量了纳米粒子的磁化强度和交流磁化率. 结果表明, Ni_{1-x}Cd_xFe₂O₄混合铁氧体的磁化率、居里温度和有效磁矩随着镉含量的增加下降.
关键词: 铁氧体, 结构特征, 磁性

使用硫化物纳米前驱物墨水法制备铜铟硫薄膜 465
汪雯, 熊洁, 朱长飞, 江国顺* (中国科学技术大学材料科学与工程系, 中国科学院能量转化材料重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 提出了一种通过反应烧结来制备CuInS₂多晶薄膜的低成本旋涂工艺路线. 通过将前驱物粉末在氢气中预还原的方法来优化旋涂时使用的墨水成分, 氢气还原会使前驱物纳米粉末从硫化物混合

粉末转变成CuInS₂和Cu-In合金的混合物. 扫描电子显微镜、电子能谱、X射线衍射以及拉曼图谱的结果表明, 这种优化能极大的提高CuInS₂多晶薄膜的性能, 其中包括薄膜的排列密度更高, 杂质相减少, 薄膜质量变得更好等. 吸收光谱测得优化后的铜铟硫薄膜的带隙约为1.45 eV.

关键词: CuInS₂薄膜, 纳米颗粒, 墨水, 旋涂法

溶胶凝胶合成锰掺杂ZnO的室温磁性行为 469
Murtaza Saleem^a, Saadat A. Siddiqi^{a*}, Shahid Atiq^b, M. Saibieh Anwar^b, Saira Riaz^a (a. 旁遮普大学固态物理中心, 拉赫尔 54590; b. 拉赫尔管理科学大学科学与工程学院, 拉赫尔 54792)

摘要: 通过溶胶凝胶自燃法合成锰掺杂氧化锌纳米晶体, 研究了Mn掺杂ZnO稀磁半导体(简称DMS)的性质. X射线衍射光谱表明, 锰掺杂氧化锌保留纤锌矿型状氧化锌六角晶体结构. 采用能量色散X射线能谱和扫描电子显微镜分别对成分和形态进行研究. 温度依赖的电阻率显示了DMS的半导体材料行为. 振动样品磁强计测定的室温磁性行为, 揭示了锰掺杂氧化锌的铁磁性和反磁性特性.
关键词: 纳米晶, 稀磁半导体, 自燃法, 室温铁磁性

纳米多孔离子液体复合材料的合成及其在酯化反应中的应用 ... 473
周夫东^a, 储伟^{a,b*}, 戴晓雁^a, 罗仕忠^a (a. 四川大学化学工程学院, 成都 610065; b. 四川大学绿色化学教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 以溴化1-丁基-3-甲基咪唑离子液体和磷钨杂多酸(H₃PW₁₂O₄₀)为原料制备了杂多酸功能化离子液体复合材料催化剂(bmim-PW12), 并用于催化乙酸与正丁醇酯化合成乙酸正丁酯的反应, 考察了bmim-PW12不同热处理温度对其结构以及催化酯化反应活性的影响. 结果表明, bmim-PW12在500 °C热处理时杂多酸阴离子仍保持Keggin结构, 但有机阳离子在350 °C以上发生了部分分解. bmim-PW12在400 °C热处理具有纳米多孔结构和较大的酸强度, 且在丁醇与乙酸酯化合成乙酸丁酯反应中, 具有较高的催化活性和较好的重复使用性能.

关键词: 离子液体, 溴化1-丁基-3-甲基咪唑离子液体, 磷钨杂多酸, 热处理温度, 酯化反应

H₂O₂水热合成双峰介孔硅MCM-48球 479
田冬^{a,b}, 雍国平^{a*}, 董红武^a, 刘少民^{a*} (a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 淮南师范学院化学系, 淮南 232001)

摘要: 在温和的条件下, 通过H₂O₂水热处理预合成的MCM-48, 得到了有序的双峰介孔硅MCM-48球. 结果表明H₂O₂对于同时去除有机模板剂及形成双峰介孔硅MCM-48球具有重要的作用. 采用XRD、TEM、FT-IR和N₂吸附-解吸等方法对双峰介孔MCM-48材料进行了表征, 对双峰介孔MCM-48的形成机理也进行了探讨.
关键词: MCM-48, 双峰介孔硅, 水热方法, H₂O₂

在有限空间内生成的晶格高度取向的ZnO纳米颗粒 484
龚树梅^a, 刘巧鸿^a, 王文楼^{a*}, 刘先明^b (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学理化科学实验中心, 合肥 230026)

摘要: 应用固态反应的方法, 在260和300 °C空气中分别热分解层状锌油酸固体得到氧化锌纳米颗粒/团簇. 高分辨透射电子显微镜和选区电子衍射表明, 这种团簇是带有各种缺陷的单晶. 光致发光激发光谱表明这两个样品在272和366 nm有两个频段. 前者可能是由于不到200个氧化锌分子组成的团簇从价带到导带的电子转移引起的.
关键词: 固态反应, 氧化锌团簇/纳米颗粒, 高取向, 光致发光光谱

在相反电荷表面活性剂存在下阳离子瓜尔胶水溶液流变行为 ... 491
李化真, 杨海洋*, 谢永军, 李化玉, 何平笙 (中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 合成了阳离子瓜尔胶(CG), 研究了其水溶液在十二烷基硫酸钠(SDS)存在下的流变行为. 测定结果表明, 随SDS浓度的增加, 溶液零切黏度增加了3个数量级以上. 小幅振荡剪切实验结果表明模量几乎和SDS浓度无关, 但是弛豫时间则随着SDS浓度增加而迅速增加. 因此, SDS的加入将会使交联点的强度增加, 但是不会改变交联点密度. SDS对CG流变行为的影响可以用两阶段模型加以描述. 在SDS存在下CG水溶液流变行为主要受到由SDS胶束形成的交联点的控制. 根据Arrhenius公式得到的瓜儿胶水溶液的流动活化能在将SDS分子疏水尾端从胶束移到水相之中所需能量是一致的.
关键词: 阳离子瓜尔胶, 十二烷基硫酸钠, 流变行为, 弛豫时间, 零切黏度