

Chinese Abstracts (中文摘要)

交叉分子束研究氟原子与1,2-丁二烯反应动力学 621
肖重发, 沈关林, 王秀岩, 杨学明* (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: 利用通用型交叉分子束研究了氟原子与1,2-丁二烯的反应, 观测到了 C_4H_5F+H 反应通道. 测量产物 C_4H_5F 在实验坐标下的角度分辨的飞行时间谱, 获得了这个通道质心坐标下的产物角分布和动能分布. 实验结果表明, 相对于氟原子束方向, 产物 C_4H_5F 主要是后向散射, 同时也有大量的前向散射. 这表明反应通道主要通过长寿命的络合物形成机理进行的, 同时也伴有直接的双分子亲核取代反应(S_N2)机理.

关键词: 氟原子, 1,2-丁二烯, S_N2 机理, 通用型交叉分子束

激光诱导荧光确定NiB自由基一个新的电子激发态: 在19000-22100 cm^{-1} 的 $^2\Pi$ 态 626

甄宁峰, 王莉, 秦成兵, 张群, 陈阳* (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)

摘要: Ni针放电产生的Ni原子与 B_2H_6 反应产生NiB自由基, 得到了在19000~22100 cm^{-1} 的激光诱导荧光光谱. 通过对激光诱导荧光光谱和色散谱的研究, 发现了一个新的电子跃迁序列[0.77] $^2\Pi-X^2\Sigma^+$, 序列共包括11个振动谱带, 光谱分析得到了这个新的电子激发态和基态的跃迁寿命. 在光谱常数和跃迁寿命等数据的基础上, 讨论了新发现电子激发态的电子构型.

关键词: NiB, 激光诱导荧光激发谱, 激光诱导荧光色散谱, 放电

α -烯烃减阻聚合物隔离包覆中吸附过程的分子动力学模拟 630

李冰^a, 盛翔^a, 邢文国^a, 董桂霖^a, 刘永军^a, 张长桥^{a*}, 陈祥俊^b, 周宁宁^c, 秦占波^d (a. 山东大学化学与化工学院, 济南 250061; b. 临沂市产品质量监督检验所, 临沂 276004; c. 山东省计量科学研究院, 济南 250014; d. 山东省质量认证中心, 济南 250014)

摘要: 采用分子动力学模拟方法, 在 α -烯烃聚合物颗粒聚氨酯类隔离体包覆机理的基础上, 对 α -烯烃减阻聚合物隔离包覆过程所涉及的吸附过程进行了研究. 结果表明, 不同表面活性剂与同一多元羟基化合物、不同多元羟基化合物与同一表面活性剂相互之间的作用类似, 呈现出吸附分布程度不同、与颗粒表面接近程度不一的现象, 通过模拟给出了接近程度的顺序; 包覆过程中进行的加成聚合反应其控制步骤为吸附传质过程, 多元羟基化合物的分布离颗粒表面越近, 越利于其与异氰酸酯在表面进行反应, 模拟结果给出了表面活性剂和多元羟基化合物的选择配伍关系.

关键词: 分子动力学, 包覆过程, 多元羟基化合物, 加成聚合, 优化选择, 隔离剂

碳碳双键共轭分子在玻璃态形成一个新的体积保守的扭转辐射态 ...

孙钦超^a, 刘建勇^{a*}, 郝艳^b, 杨希川^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. 大连理工大学精细化工国家重点实验室, 大连 116012)

摘要: 采用时间分辨的单光子计数技术和TDDFT计算方法研究了激发态HY103分子的特性. 在室温下溶液中HY103分子被光激发后会发出光诱导的沿双键旋转的异构化, 导致了HY103分子非常短的荧光辐射寿命和较弱的荧光辐射强度. 当HY103分子在77 K的玻璃态被光激发后, HY103分子的正常荧光辐射寿命被延长至2 ns左右, 而且荧光辐射的强度也得到增强. 此外还观察到了一个辐射态和具有的性质. 这不仅能够诱导碳碳双键的共轭分子在空间束缚的环境中发生光致异构化, 也可以形成一个新的稳定的辐射态.

关键词: 体积保守的扭转态, 时间分辨的荧光辐射, 光致异构化

O^- 与 CH_3CN 反应机理的密度泛函理论研究 643

于锋, 吴珺霞, 周晓国*, 刘世林 (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)

摘要: 采用G3MP2B3方法研究了氧负离子与乙腈反应的势能剖面. 在(U)B3LYP/6-31+G(d,p)理论水平下分别优化了该反应势能面上反应物、产物、中间体和过渡态的分子结构, 采用G3MP2B3方法校正了这些关键点的能量. 势能面上的各个反应路径均通过针对过渡态的内禀反应坐标理论计算加以确定. 分别考察了四个可能的热力学产物通道, 即质子转移、氢原子转移、 H_2^+ 转移和双分子亲核取代反应途径. 其中, 经 H_2^+ 转移生成 H_2O 的反应通道为该反应的主要产物通道.

关键词: 氧负离子, 乙腈, 反应机理, G3MP2B3, B3LYP

反应物振动激发对 $O(^3P)+D_2 \rightarrow OD+D$ 立体动力学的影响 ... 649

刘世莉, 石英* (吉林大学原子与分子物理研究所, 吉林 130012)

摘要: 运用准经典轨道方法, 基于Roger的 $^3A''$ 势能面, 在碰撞能为104.5 kJ/mol时对 $O(^3P)+D_2$ 反应的立体动力学性质进行了理论研究. 详细讨论与产物矢量相关的极化分布函数以及四个极化微分反应截面进行了. 结果表明, 产物OD的立体动力学性质对反应物分子 H_2 的振动激发态量子数非常敏感.

关键词: 矢量相关, 准经典轨道, 极化微分反应截面, 立体动力学

量子耗散微扰方法的适用性 655

张影, 丁津津*, 徐瑞雪 (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)

摘要: 将微扰量子耗散理论得出的两态线性吸收光谱与严格结果相比较. 所考虑的近似理论为两套完备两阶量子耗散方程, 其一为标准的编时微扰方法, 另一为所谓的完备二阶驱动耗散耦合方程. 对于两态线性吸收光谱, 可以得到解析解, 将结果与严格公式比较, 来评估这两种方法的适用性和应用范围.

关键词: 量子耗散, 微扰理论, 吸收光谱, 驱动耗散耦合方程

巯基苯甲酸在电化学沉积的金/银薄膜表面的吸附行为 659

马文强^{a,b*}, 方炎^b, 郝刚领^a, 王伟国^a (a. 延安大学物理电子系, 延安 716000; b. 首都师范大学物理系, 北京 100037)

摘要: 通过表面增强拉曼散射(SERS)技术和密度泛函理论(DFT)研究对巯基苯甲酸自组装在电化学沉积的金和银薄膜表面的吸附行为. 结果表明电化学沉积的金和银薄膜是良好的SERS活性基底. 通过对巯基苯甲酸的SERS光谱分析和DFT理论计算, 以及表面选择定则, 得到了对巯基苯甲酸主要通过羧基自组装在电化学沉积银膜表面, 并且苯环表面可能和银表面有一倾角, 对巯基苯甲酸主要通过硫原子和金表面相互作用, 并且苯环平面可能和金膜表面有一个倾角.

关键词: 表面增强拉曼散射, 密度泛函理论, 吸附行为

以芘为中心系列衍生物的单光子和双光子吸收特性理论研究 ... 664

丁明翠, 张珍, 宋阳, 王传奎* (山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

摘要: 在含时密度泛函理论的水平上, 利用响应场理论方法研究了以芘为中心系列衍生物的单光子和双光子吸收特性. 研究结果表明, 在低能量范围内, 每个分子有多个电荷转移态. 单光子吸收性质与实验结果符合较好. 随着分子尺寸的增加, 分子的最大双光子吸收截面显著增加, 其中具有四分枝结构分子的最大双光子吸收截面是单枝结构分子的5.6倍. 同时, 分子的双光子吸收截面与分子结构的对称性有关. 其中对称结构分子具有较大的双光子吸收截面.

关键词: 双光子吸收截面, 响应场理论, 以芘为中心衍生物

ONIOM方法计算胺和二芳基碳正离子的亲核反应的速率常数 669

张志平, 王晨, 傅尧*, 郭庆祥* (中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 利用第一性原理计算了胺和二芳基碳正离子的亲核反应的速率常数. 研究不同的溶剂化模型(PCM、CPCM和COSMORS)、不同类型的原子半径(UA0、UAHS、UAHF、Bondi和UFF)、以及一些单点能计算方法(B3LYP、B3P86、B3PW91、BHANDH、BMK、PBEPBE、M06、MP2和ONIOM)在计算这类速率常数时的表现. 通过比较速率常数的实验值和计算值, 发现ONIOM(CCSD(T)/6-311++G(2df,2p):B3LYP/6-311++G(2df,2p))/B3LYP/6-31G(d)/PCM/UFF方法表现最好. 该方法随后被用于计算更多的胺和二芳基碳正离子的亲核反应的速率常数. 65个反应的速率常数的实验值和计算值之间表现出了相当好的相关性, 这表明该方法适用于计算胺二芳基碳正离子的亲核反应的速率常数.

关键词: 胺, 二芳基碳正离子, 亲核反应, 速率常数, ONIOM

关于硬球流体的Carnahan-Starling状态方程的改进 675

王先智*, 马红儒 (上海交通大学物理系, 上海 200240)

摘要: 使用Weierstrass和Chebyshev定理, 并参考标度粒子理论和Percus-Yevick积分方程理论的状态方程, 证明硬球流体存在一个多项式序列, 致使其状态方程由该序列的极限给出. 获得了从三阶到八阶的最佳多项式, 这样Carnahan-Starling方程可以逐级改进. 得到的状态方程和在稳定和亚稳定流体分支上的模拟结果符合得很好.

关键词: 硬球流体, 维里系数, Carnahan-Starling状态方程

针状纳米 $Mn_xNi_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 的共沉淀法制备及表征 ... 680

李巧玲*, 常传波, 张巍, 张豪 (中北大学理学院化学系, 太原 030051)

摘要: 通过在碱液中共沉淀 Mn^{2+} 、 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 后制备了棒状的前

躯体, 前躯体于不同温度煅烧后制得了 $Mn_xNi_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 棒状体. 利用X射线衍射仪和透射电镜对棒状体的物相、形貌及粒径进行了表征, 并利用振动样品磁强计对磁性能进行研究. 结果表明长径比大于15的棒状, 随着 x 值的增加, $Mn_xNi_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ 样品的直径增加, 长度下降, 长径比变小, 当 $x=0.5$ 时其直径在50 nm左右而长径比减小到7~8. 随着 x 值的增加, 样品的矫顽力先增加后减少, x 值达到0.4时样品的矫顽力再次增加, 当煅烧温度为600 °C, $x=0.5$ 时样品的矫顽力最大为134.3 Oe. 饱和磁化强度随着 x 值的增加先增加后减少, 当煅烧温度为800 °C和 $x=0.2$ 时达到最大为68.5 Oe.

关键词: $Mn_xNi_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$, 纳米棒, 共沉淀法, 磁性能

外延生长 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 薄膜厚度对缺陷影响的慢正电子分析 ... 685

刘建克, 成斌, 杜淮江, 叶邦角* (中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用脉冲激光沉积方法在 $(LaAlO_3)_{0.3}(Sr_2AlTaO_6)_{0.7}$ 衬底上外延生长了 $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ 薄膜, 并采用慢正电子束方法分析了薄膜在不同厚度和不同退火气氛下参数 S 的变化. 分析表明, 薄膜中包含两种机制引入的氧空位, 分别是薄膜生长气氛中氧压偏低造成薄膜的氧缺乏和由于薄膜应变引入空位型缺陷. 当薄膜厚度较薄时, 应变造成的晶格畸变比较大, 当薄膜的厚度大于11 nm时, 薄膜的应变弛豫已经比较完全. 原位退火的样品中正电子主要是被氧缺乏引起的氧空位捕获. 在氧气中退火的样品, S 随厚度的变化反映了应变对薄膜微结构的影响.

关键词: 薄膜, 巨磁阻, 慢正电子束, 缺陷

硅衬底上纳米晶金刚石生长 ... 689

Z. Khalaj^a, M. Ghoranneviss^{a*}, S. Nasiri laheghi^a, Z. Ghorannevis^b, R. Hatakeyama^b (a. 伊朗伊斯兰阿萨德大学等物理研究中心, 德黑兰; b. 日本东北大学电子工程学系, 仙台 980-8579)

摘要: 研究了蚀刻气体对生长在硅衬底上纳米晶金刚石合成的影响. 合成方法为热丝化学气相沉积法, 衬底温度为550 °C, 反应压力为4 kPa. 其中甲烷和氢气分别作为源气体和稀释气体. 氮气、氢气和氨气用作蚀刻气体. 结果表明, 仅氢气作为蚀刻气体可获得最佳工艺条件.

关键词: 纳米晶金刚石, 蚀刻气体, 热丝化学气相沉积

电流对苯甲醚电催化重整过程的影响 ... 693

熊佳星, 阚涛, 李兴龙, 叶同奇, 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: 用电催化重整方法和 $NiCuZn-Al_2O_3$ 催化剂进行生物油模型化合物苯甲醚的水蒸气重整制氢研究, 结果表明, 在700 °C和4 A条件下, 获得的最高碳转化率和氢产率分别为98.3%和88.7%. 电催化重整过程中发现的电流促进效应主要归结于重整反应床中温度分布的改变和电阻丝发射的热电子影响. 利用X射线衍射方法分析了反应前后的 $NiCuZn-Al_2O_3$ 催化剂结构变化. 实验导出的苯甲醚重整反应表观活化能为99.54 kJ/mol, 明显高于乙醇、乙酸和生物油轻质组分的重整反应表观活化能.

关键词: 氢气, 苯甲醚, $NiCuZn-Al_2O_3$ 催化剂, 电催化重整

γ 射线辐射下制备聚苯胺/银纳米复合材料及其输运性质 ... 701

黄志辉, 石磊*, 朱清仁, 邹均庭, 陈谏 (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

摘要: 在 γ 射线辐射下, 采用一步法制备了聚苯胺/银复合材料, 通过红外光谱、紫外-可见光光谱、X射线衍射分析表明, 所制备的样品由聚苯胺和面心立方相的银组成. 反应机理研究表明, 聚苯胺是通过苯胺阳离子与-OH反应生成的苯胺阳离子自由基之间的反应生成的, 银是通过银 Ag^+ 与 e_{aq}^- 的反应生成的. 扫描电子显微镜和透射电子显微镜显示聚苯胺/银复合物呈纳米纤维和纳米颗粒的形貌, 这种形貌可能是由于类似“快速混合”聚合反应的过程造成的. 在80~300 K, 聚苯胺/银复合材料的输运行为可较好地符合变程跃迁模型, 而在80 K以下, 则明显地偏离变程跃迁模型.

关键词: 聚苯胺, 银复合物, 纳米纤维, 输运性质

$Ba_{0.98}Ce_{0.8}Tm_{0.2}O_{3-\alpha}$ 的离子导电性及其燃料电池性能 ... 707

仇立干*, 王茂元 (盐城师范学院化学化工学院, 盐城 224051)

摘要: 用高温固相反应法制备了 $Ba_{0.98}Ce_{0.8}Tm_{0.2}O_{3-\alpha}$ 钙钛矿型氧化物固溶体, 粉末X射线衍射表明该固溶体为单相. 用交流阻抗谱技术和气体浓差电池方法研究了样品在500~900 °C、不同气体气氛中的导电性, 以及该样品为固体电解质的氢-空气燃料电池性能. 该电池能稳定地工作, 在900 °C时, 电池的最大功率密度为110.2 mW/cm²,

高于以 $Ba_xCe_{0.8}RE_{0.2}O_{3-\alpha}$ ($x \leq 1$, RE=Y, Eu, Ho)为固体电解质的氢-空气燃料电池的功率密度.

关键词: $Ba_{0.98}Ce_{0.8}Tm_{0.2}O_{3-\alpha}$, 离子导电性, 气体浓差电池, 交流阻抗谱, 燃料电池

银催化合成 $Tb(BO_2)_3$ 纳米棒 ... 713

杨兰, 周立群*, 黄莹, 唐子威 (湖北大学有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘要: 采用固相反应银作催化剂成功合成出棒状结构的稀土硼酸盐 $Tb(BO_2)_3$ 发光材料. 利用X射线衍射和区域电子衍射研究了产物的结构特性, 在700 °C煅烧时, $Tb(BO_2)_3$ 纳米棒具有良好晶形. 透射电镜分析表明, $Tb(BO_2)_3$ 纳米棒直径为100~200 nm, 厚度为30~50 nm, 长约3 μm . 基于Ag纳米颗粒附着在 $Tb(BO_2)_3$ 纳米棒的顶端和中部的的事实, 探讨了 $Tb(BO_2)_3$ 纳米棒的生长机理. 荧光光谱研究表明, 在369 nm紫外光激发下, $Tb(BO_2)_3$ 能发出 Tb^{3+} 的特征绿色荧光, 发射主峰位于546 nm, 归属于 $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ 跃迁. 同时, 也探讨了煅烧温度对产物的结构、形貌以及发光性质的影响.

关键词: 晶体生长, 气相生长, 纳米结构, 荧光粉

两种不同液晶肉桂酸酯在溶液态及液晶态的光化学反应 ... 719

董晓明, 郭金宝, 魏杰* (北京化工大学材料学院, 北京 100029)

摘要: 采用紫外可见分光光度计, 研究了两种肉桂酸酯类化合物在液晶态及溶液态的光化学行为. 结果表明, 在液晶态下紫外曝光, 向列相液晶同时发生光二聚和光异构; 而胆甾相液晶将会发生可以被分为三个阶段的相对比较复杂的光化学反应. 同时, 溶液态光化学反应的结果表明, 紫外光谱分析可以对肉桂酸酯光化学反应进行动力学分析.

关键词: 肉桂酸酯, 液晶, 光化学

钙钛矿型 $Pr_{1-x}Rb_xMnO_3$ (0.05 $\leq x \leq$ 0.08)的合成和性质 ... 726

王冬, 唐凯斌*, 梁振华, 聂雁翔 (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 化学系, 合肥 230026)

摘要: 将 Rb^+ 掺杂到 $PrMnO_3$ 体系, 合成出 $Pr_{1-x}Rb_xMnO_3$ (0.05 $\leq x \leq$ 0.08), X射线衍射表明该系列化合物都为正交相, 空间群为 $Pnma$. 磁性研究发现, 该系列化合物在高于200 K时符合居里-外斯定律; 在低温时表现出一定的自旋玻璃态的性质, 说明在低温下存在着铁磁和反铁磁的相互竞争. 同时测试了化合物 $Pr_{0.92}Rb_{0.08}MnO_{3.02}$ 在0和2 T下的电阻-温度曲线, 计算出该化合物为半导体带隙约0.3 eV, 116 K时其磁阻变化率大, 约为30%.

关键词: 钙钛矿, 自旋玻璃态, 半导体, 磁阻效应

碳酸钙在溶液中的演化机理 ... 731

郭亚平^{a,b,c*}, 唐海雄^b, 周玉^b, 贾德昌^b, 宁聪琴^c, 郭亚军^a (a. 上海师范大学化学系, 上海 200234; b. 哈尔滨工业大学特种陶瓷研究所, 哈尔滨 150001; c. 中国科学院上海硅酸盐研究所高性能陶瓷和超微结构国家重点实验室, 上海 20050)

摘要: 以EDTA作为添加剂, 在 $CaCl_2/NaCO_3$ 混合液中采用共沉淀法制备了碳酸钙, 并探讨它在母液中的演化机理. 热力学和动力学计算表明虽然形成无定形碳酸钙(ACC)的驱动力小于方解石和球霏石, 但在共沉淀反应的初始阶段ACC的形核速率高于方解石和球霏石. 随着陈化时间的延长, 最新生成的碳酸钙成为球霏石和方解石异形相核的活性点. 通过SEM发现ACC和球霏石在母液中通过溶解-再结晶机理转化成方解石. 此外, EDTA添加剂不仅提高了ACC和球霏石的稳定性, 而且有助于碳酸钙在母液中陈化7天后转化成棒状、菱形的方解石晶体. 如果将碳酸钙放置在空气介质中, ACC和球霏石也可以通过溶解-再结晶反应转化成方解石, 但其转化速率低于溶液介质.

关键词: 碳酸钙, 溶解-再结晶反应, 相变

星形两嵌段共聚高分子薄膜微相分离的耗散粒子动力学模拟 ... 738

徐毅^{a*}, 冯剑^b, 陈捷^a, 相明辉^a, 宋新旺^c, 祝仰文^c (a. 上海大学环境与化学工程学院, 上海 200444; b. 滁州学院化学与生命科学系, 滁州 239012; c. 中国石油化工股份有限公司胜利油田分公司地质科学研究院, 东营 257015)

摘要: 利用耗散粒子动力学模拟研究了星形两嵌段共聚高分子薄膜的微相分离行为. 结果表明, $(A_x)_4(B_y)_4$ 体系的相图较 $(A_xB_y)_4$ 体系具有明显的对称性, 且前者比后者更易发生相分离, 与体相中的情况相近, 并可归因于两类星形高分子在结构上的差异; 组成相同的星形共聚高分子体系在体相与薄膜中所形成的介观结构之间存在对应关系; 减小薄膜厚度与加大A-B组间排斥强度均有利于增强所形成结构的有序性. 同样是缘于分子结构差异, 两类星形高分子薄膜中的均方回旋半径随体系组分率的变化规律几乎相反.

关键词: 微相分离, 星形两嵌段共聚高分子薄膜, 耗散粒子动力学