

Chinese Abstracts

中文摘要

D-葡萄糖热裂解生成丙烯醛的理论研究.....249

沈翀, 张颖, 傅钢, 徐昕* (固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005)

摘要: 用新一代密度泛函方法(XYG3)考察了D-葡萄糖热裂解生成丙烯醛的各种可能途径. 该反应最有利的路径为: 葡萄糖首先异构成果糖, 然后经周环GroB碎片化及电环化脱水, 最终生成丙烯醛. 预测丙烯醛主要源自D-葡萄糖上C4、C5和C6, 与¹³C同位素标记实验相符.

关键词: D-葡萄糖, 热裂解, 丙烯醛, 反应机理, 密度泛函, XYG3

人工模拟捕光天线分子中超快能量转移的瞬态荧光测量.....253

陈海龙^a, 翁羽翔^{a*}, 李希友^b (a. 中国科学院物理研究所, 北京 100190; b. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100)

摘要: 利用飞秒时间分辨瞬态荧光光谱仪测量花四甲酰二亚胺三聚体内的超快荧光淬灭过程. 观察到因能量转移而导致的单体荧光的快速衰减, 这一过程的时间常数约为0.82 ps.

关键词: 非共线光参量放大, 瞬态荧光, 花四甲酰二亚胺三聚体, 人工模拟捕光天线分子, 能量转移

O₂分子吸附的金属表面的O₂(¹Δ_g)猝灭.....256

杜姝彦*, 冷静, 杨何平, 沙河河, 张存浩 (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: 建立了一套流动装置测量单重态氧O₂(¹Δ_g)在O₂分子吸附的金属Cu、Cr、Ni和Ag表面的猝灭几率. 随实验时间和O₂(¹Δ_g)浓度增加, 猝灭几率增加. 当上述金属样品在几帕斯卡的真空中暴露数小时后猝灭几率会回到原先水平. 提出了一种基于表面吸附位上弱化学吸附的表面吸附氧分子O₂(³Σ_g⁻)与气相激发态氧分子O₂(¹Δ_g)之间的近共振传能机理解释O₂(¹Δ_g)在吸附气体的金属表面的猝灭, 并根据实验结果提出相应的动力学模型.

关键词: 单重态氧, 表面猝灭, 猝灭几率

三氟一氟甲烷分子的正负离子对光解离动力学.....261

陈刘利^a, 田善喜^{a*}, 徐云峰^a, 储根柏^b, 刘付轶^b, 单晓斌^b, 盛六四^b (a. 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; b. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 在CFCl₃分子的同步辐射光激发正负离子解离过程中, 利用负离子飞行时间质谱技术观测到了F⁻和Cl⁻(包括³⁵Cl⁻和³⁷Cl⁻), 测量得到了³⁵Cl⁻和³⁷Cl⁻在7.75~22.00 eV的负离子产额效率谱. 实验得到CFCl₃→CFCl₂⁺+Cl⁻的离子对解离阈值为7.94±0.04 eV. 尝试性标识了电子价态到里德堡态跃迁的负离子产额效率谱. 通过热力学计算和其它实验数据, 讨论了多体离子对解离产生Cl⁻的动力学过程.

关键词: 三氟一氟甲烷, 离子对解离, 里德堡态, 负离子效率谱, 飞行时间质谱

N₂O在142.5~147.5 nm射流冷却吸收光谱揭示的解离动力学 267

甄承^a, 胡亚华^b, 周晓国^{a*}, 刘世林^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. 嘉兴大学数学物理和信息工程学院, 嘉兴 314001)

摘要: 在射流冷却分子束下, 测量了142.5~147.5 nm N₂O分子C¹Π态的吸收光谱, 观测到清晰的振动序列结构, 振动频率间隔约为500 cm⁻¹. 结合理论计算的电子态势能面结构, 这个振动序列被标识为解离电子态C¹Π的弯曲振动激发. 傅立叶变换得到了相应的轨道周期为65 fs, 而通过Lorentzian线型拟合获得了各振动峰对应的能级寿命约为20 fs.

关键词: 吸收光谱, 解离动力学, 傅立叶变换, 一氧化二氮

胸腺嘧啶低能量VUV光解离路径的实验和理论研究.....275

李少波^{a,b}, 郭会军^a, 张李东^{a*}, 齐飞^a (a. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029; b. 合肥学院化学与材料工程系, 合肥 230022)

摘要: 利用同步辐射真空紫外光电离质谱和理论计算研究了胸腺嘧啶的光解离反应路径, 通过改变光子能量得到不同的质谱信号, 光子能量在12.0 eV时主要的碎片有m/z=98 (C₄H₆N₂O⁺), 97 (C₄H₅N₂O⁺), 84 (C₃H₄N₂O⁺或C₄H₆NO⁺), 83 (C₄H₅NO⁺), 70 (C₂NO₂⁺)和55 (C₃H₅N⁺). 并推测了这些碎片可能的解离生成路径.

关键词: 胸腺嘧啶, 解离路径, VUV光电离, 质谱, 理论计算

CH₃[⊕]...Br-Y(Y=H, CCH, CN, NC)缺电子体系中Br原子参与的反向卤键相互作用.....284

刘艳芝^{a,b*}, 袁焜^{a,b}, 吕玲玲^a, 朱元成^{a,b}, 唐慧安^{a,b}, 左国防^{a,b}, 李志锋^{a,b} (a. 天水师范学院生命科学与化学学院, 天水 741001; b. 甘肃高校新型分子材料设计与功能省级重点实验室, 天水 741001)

摘要: 采用B3LYP/6-311++G(d,p)和MP2/6-311++G(d,p)理论方法研究了CH₃[⊕]...Br-Y(Y=H, CCH, CN, NC)缺电子体系中Br参与的反向卤键(IXB)结构. 四个IXB复合物中, MP2/6-311++G(d,p)水平上考虑了基组叠加误差的分子间相互作用能分别为218.87, 219.48, 159.18和143.05 kJ/mol, 相对稳定性的递增顺序CH₃[⊕]...BrCN<CH₃[⊕]...BrNC<CH₃[⊕]...BrH≈CH₃[⊕]...BrCCH.

自然键轨道分析和相关原子化学位移计算表明形成IXB结构时, 电子的流向是从Br-Y到CH₃[⊕], 采用分子中原子理论方法计算了IXBs键鞍点处的电子密度拓扑性质, 结果表明CH₃[⊕]...Br-Y(Y=H, CCH, CN, NC)缺电子体系中的IXBs结构具有较多的供价成分.

关键词: 甲基正离子, 缺电子体系, 反向卤键, 电子密度拓扑性质

骨显像放射性药物钨-双膦酸盐配合物^{99m}Tc-MDP的结构....295

邱玲^{a*}, 林建国^a, 居学海^b, 贡雪东^b, 罗世能^a (a. 江苏省原子医学研究所, 卫生部核医学重点实验室, 江苏省分子核医学重点实验室, 无锡 214063; b. 南京理工大学化工学院, 分子与材料计算研究所, 南京 210094)

摘要: 运用密度泛函理论方法对钨标记双膦酸盐配合物^{99m}Tc-MDP进行了结构预测和计算, 其中MDP代表亚甲基双膦酸. 根据几何异构、构象异构、电荷异构和自旋态异构等特性预测该化合物共有14种异构体. 基于B3LYP/LANL2DZ水平优化的分子结构和计算的总能量, 确定了两种稳定异构体, 并与实验结构进行了比较. 运用B3LYP/6-31G*(LANL2DZ用于Tc, cc-pVDZ-pp用于Tc)和B3LYP/DGDZVP方法对化合物的稳定结构进行了计算. 理论计算值与实验值吻合较好, 而基组对键长的影响明显比对键角的影响大. Mulliken布居分析和自然键轨道分析对体系的电荷分布研究表明配体对金属有显著的供电子效应.

关键词: 放射性药物, ^{99m}Tc-MDP, 结构预测, 密度泛函理论, 基组效应

TD DFT方法研究两个基于Michael反应的氟离子传感器的不同传感机理.....305

李光跃^{a,b*}, 宋平^a, 何国钟^{a*} (a. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023; b. 中国科学院研究生院, 北京 100041)

摘要: 利用含时密度泛函方法计算了两个具有类似结构的传感器分子a和b的氟离子传感机理. 结果证实, 传感器分子a在基态和S₁态下有着类似的几何构型. 在质子性溶剂水中, 氟离子能与传感器分子a发生Michael加成反应, 水溶液提供质子, 促使最终的α,β-加成产物的生成. 而此加成产物在S₁态下会发生构型变化, 导致荧光的猝灭. 传感器分子b的S₁态与基态构型相比发生了构型扭转, 并且在非质子性溶剂乙腈中, 也可以与氟离子发生Michael加成反应. 由于乙腈的溶剂环境不能提供质子, 因此生成的最终产物为碳负离子. 此碳负离子在S₁态下会通过辐射的方式回到基态, 从而发出较强的荧光. 溶剂和取代基的差异导致了传感器分子a和b通过不同的传感机理识别氟离子, 生成不同的Michael加成产物, 使a和b加入氟离子后荧光光谱的变化方式不同.

关键词: 传感器, 荧光, 氟离子, 传感机理, 含时密度泛函理论, Michael加成反应

亚锆基卡宾及取代亚锆基卡宾与环氧乙烷抽提反应机理的密度泛函理论研究.....311

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

摘要: 采用B3LYP/6-311G(d,p)方法研究了单重态亚锆基卡宾及取代亚锆基卡宾X₂Ge=C(X=H, F, Cl, CH₃)与环氧乙烷的氧转移反应机理. 结果表明, 由于环氧乙烷中氧上的2p孤对电子向X₂Ge=C:中C上的2p空轨道迁移, 形成了p→p授受键, 从而生成了各中间体. 随着p→p授受键的不断加强(即C—O键的逐渐缩短), 中间体经过过渡态生成了抽提产物. 取代基的电负性是影响该类反应的主要因素, 取代基的电负性越大, 反应的活化能越小, 反应速率越大.

关键词: 亚锆基卡宾, 抽提反应, 环氧乙烷, 势能面

从头算研究3-氨基-1-丙醇的电离能..... 315

王克栋*, 贾迎宾, 赖振讲, 刘玉芳 (河南师范大学物理与信息工程学院, 河南省光伏材料重点实验室, 新乡 453007)

摘要: 采用MP2/6-311++G**方法研究了3-氨基-1-丙醇势能面上能量最低的14种构象. 运用B3LYP, MP3和MP4计算了构象的相对能量, 结果说明含有分子内OH...N氢键的两种构象最稳定. 电子传播子理论的P3/aug-cc-pVTZ近似方法计算了构象的电离能, 与光电子能谱的实验数据符合较好. 运用自然键轨道理论解释了构象间最外层轨道电离能的差异. 结合统计力学原理, 计算了不同温度下的构象分布, 解释了光电子能谱依温度的原因.

关键词: 从头算, 3-氨基-1-丙醇, 垂直电离能, 氢键, 自然键轨道

不对称二聚物粒子在两嵌段共聚物形成的支撑膜上的自组装.... 319

秦笑春, 任春来* (南京大学物理学院国家固体微结构实验室, 南京 210093)

摘要: 结合自洽场理论和密度泛函理论, 研究了不对称的二聚物粒子在AB两嵌段共聚物形成的支撑膜上的自组装行为. 不对称的二聚物粒子是由两个不同的球组成的两性分子. 其中一个球与A嵌段相亲, 另外一个喜欢B嵌段. 不对称粒子能在支撑膜上形成一个双层结构. 由于衬底的存在, 所形成的支撑膜上下两叶的对称性被破坏, 导致了二聚物粒子在膜上形成的结构也变的不对称. 随着二聚物粒子浓度的增加, 在膜上的二聚物粒子的结构将发生变化, 从稀四方、六角、密四方再到圆柱结构. 在一个高浓度的密堆积下, 二聚物粒子将形成弯曲的圆柱结构. 在支撑膜上二聚物粒子的结构是在两嵌段共聚物的熵、系统的焓和空间体积排斥作用的共同影响下形成的.

关键词: 二聚物粒子, 两嵌段共聚物膜, 自洽场理论, 密度泛函理论, 自组装

高场不对称波形离子迁移谱谱图峰分析方法研究..... 325

陈池来^{a,b*}, 孔德义^a, 汪小华^a, 王焕钦^a, 双丰^a, 梅涛^a (a. 中国科学院合肥智能机械研究所传感技术国家重点实验室, 合肥 230031; b. 中国科学技术大学精密机械与精密仪器系, 合肥 230027)

摘要: 从离子运动轨迹入手, 引入损耗高度, 建立了高场不对称波形离子迁移谱(FAIMS)的谱图峰模型. 该模型将流场分布、离子迁移管结构、分离电压以及补偿电压等FAIMS关键参数与FAIMS谱图峰形、峰高、半高宽联系起来, 得到了清晰的量化关系, 与实验数据符合较好.

关键词: 高场不对称波形离子迁移谱, 离子运动轨迹, 损耗高度, 谱图峰模型, 参数优化

含酚羟基席夫碱的合成及其阴离子识别..... 330

刘阔*, 高玲 (赤峰学院化学系, 赤峰 024000)

摘要: 设计和合成一个基于3,5-二叔丁基水杨醛-p-硝基苯胺含酚羟基的新型阴离子受体1. 在加入AcO⁻和F⁻后, 受体1发生从深黄色到紫色的颜色变化. 然而, 在加入其它阴离子(H₂PO₄⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻)没有明显的颜色变化. 通过紫外和荧光滴定研究了受体与AcO⁻和F⁻结合的性质. 结果表明受体1与AcO⁻和F⁻有较高的结合能力, 且通过氢键的相互作用形成了一个1:1主-客体配合物.

关键词: 席夫碱受体, 阴离子识别, 荧光, 分子内电荷转移

掺杂Cs₂O的12CaO·7Al₂O₃型发射材料的制备与特性..... 335

宁坤, 沈静, 李兴龙, 李全新* (中国科学技术大学化学物理系, 生物洁净能源实验室, 合肥 230026)

摘要: 研究了掺杂Cs₂O的12CaO·7Al₂O₃(C12A7)型负离子存储发射材料的发射特性、离子发射分支比以及温度对发射强度的影响, 同时对该材料的X射线衍射和电子顺磁共振的表征结果进行了分析. C12A7中Cs₂O的掺入不仅降低了发射温度, 同时还增强了发射强度. 掺杂Cs₂O后, 在800 V/cm的引出场下, 发射温度由570 °C降低至500 °C, 在700 °C时, 发射强度由0.23 μA/cm²增强到0.54 μA/cm², 低温区(<550 °C)O⁻的发射纯度接近100%. 表明掺杂Cs₂O是改善C12A7功能型材料发射特性的有效方法.

关键词: 氧负离子, Cs₂O掺杂, C12A7, 存储特性, 发射特性

溶剂热合成法制备的Zn_{1-x}Mn_xO和Zn_{1-2x}Mn_xLi_xO纳米材料的磁学性质..... 340

邹优鸣*, 董伟, 屈哲 (中国科学院强磁场科学中心, 合肥 230031)

摘要: 用溶剂热合成法在160 °C制备出Zn_{1-x}Mn_xO纳米棒和Zn_{1-2x}Mn_xLi_xO纳米颗粒. XRD和拉曼测试结果表明Mn离子已很好地掺入ZnO母体中. M-H图中未观察到磁回滞, ESR谱中的精细结构说明掺杂的Mn离子间没有铁磁相互作用. 共掺Li仅仅改变了产物的形貌, 并不能改变其磁学性质.

关键词: 氧化锌, 稀磁半导体, 顺磁

三维海胆状Co₃O₄的微纳结构制备及锂电池性能..... 343

李惠^a, 费广涛^{a*}, 崔平^a, 金翼^b, 冯旭勇^c, 陈春华^c (a. 中国科学院合肥物质科学研究院. 固体物理研究所材料物理重点实验室, 安徽纳米材料与技术重点实验室, 合肥 230031; b. 南京Lithing能源技术有限公司, 南京 211135; c. 中国科学技术大学材料与科学工程系, 中国科学院材料能源转换重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 水热法制备的合成海胆状Co₃O₄前驱物在空气中退火得到三维海胆状Co₃O₄的微纳结构. 采用FESEM、TEM、HRTEM以及XRD对产物进行形貌和结构的表征. 结果表明, 合成的海胆状结构Co₃O₄由许多粒径约为15 nm的颗粒串接形成. 锂电池测试性能表明, 制备的海胆状Co₃O₄首次放电容量达到1.369 Ah/g, 经过20次循环后放电容量仍保持在1.204 Ah/g, 体现出优异的电化学性能.

关键词: Co₃O₄, 海胆状结构, 水热, 锂电池, 放电容量

阳离子激光染料吸附入聚合物/表面活性剂的薄膜..... 348

Pabitra Kumar Paul^{a*}, Syed Arshad Hussain^b, Debajyoti Bhattacharjee^b, Mrinal Pal^c (a. 印度贾达沃普尔大学物理系, 加尔各答-700032; b. 印度特里普拉邦大学物理系, Suryamaninagar-799130; c. 印度中央机械工程研究所, 杜尔加布尔-713209)

摘要: 利用静电吸附技术将阳离子激光染料罗丹明6G(R6G)成功组装到预组装在石英衬底上聚电解质/表面活性剂的复合膜中. 聚丙烯酰胺酸盐(PAH)和十二烷基硫酸钠(SDS)分别作为阳离子和阴离子表面活性剂. 紫外可见吸收光谱揭示水溶液中仅形成H-型的R6G聚合物, 而PAH/SDS/R6G薄膜同时存在H和J型两种R6G聚合物. R6G吸附动力学表明PAH/SDS/R6G复合薄膜两个聚集带的吸收强度比与用于制备PAH/SDS自组装薄膜的SDS溶液浓度无关. 原子力显微镜揭示R6G在PAH/SDS/R6G复合薄膜的形成.

关键词: 层层自组装, 阳离子染料, 静电吸附, 紫外可见吸收光谱

Ho³⁺掺杂对ZnO薄膜的微观结构和磁性的影响..... 353

Ghulam Murtaza Rai^{a*}, Muhammad Azhar Iqbal^a, Yongbing Xu^b, Iain Gordon Will^b, Wen Zhang^b (a. 巴基斯坦旁遮普大学物理系, 拉合尔 54590; b. 英国约克大学电子部自旋电子学实验室, 约克 YO105DD)

摘要: 研究Ho³⁺掺杂对氧化锌半导体材料的微结构和磁学性质影响. 利用热蒸发技术制备了一系列沉积在Si(100)衬底的Zn_{1-x}Ho_xO (x=0.0, 0.04, 0.05)薄膜. X射线光谱、表面形貌以及磁性的实验结果表明, Ho³⁺掺杂对ZnO薄膜材料的性能影响很大. X射线衍射图显示峰位出现高角度转变并且趋向于(101)取向, 在ZnO晶格显示Ho³⁺置换. 扫描电子显微镜和能谱仪对薄膜的表面形貌以及化学计量分析表明, 晶粒尺寸随着Ho³⁺的增加而降低. Zn_{0.95}Ho_{0.05}O薄膜的室温铁磁性测定结果表明, 铁磁性可能是由于Ho³⁺替代氧化锌晶格Zn²⁺造成的.

关键词: 稀磁半导体, 结构分析, 扫描电镜, 磁性

硝酸处理的活性炭催化苯一步合成苯酚..... 358

陈翠红, 徐加泉, 靳明明, 李桂英, 胡常伟* (四川大学化学学院绿色化学与技术教育部重点实验室, 成都 610064)

摘要: 将市售的煤质活性炭用不同浓度的硝酸处理后, 在乙腈体系下催化苯一步羟化成苯酚. 并对处理过的活性炭进行Boehm滴定、XPS/EDX、BET等方法表征, 发现活性炭表面羧基的数量是影响其催化活性的主要因素. 得到苯酚的最高收率为15.7%, 选择性为87.2%.

关键词: 活性炭, 催化活性, 羧基, 过氧化氢, 苯酚

蒸发诱导三组分共组装制备有序介孔碳的制备条件对介观结构稳定性的影响..... 365

游波^a, 杨俊^{a*}, 雍国平^a, 刘少民^a, 谢卫^b, 苏庆德^{a*} (a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 福建中烟工业公司技术中心, 厦门 361000)

摘要: 采用蒸发诱导三组分共组装方法制备一系列的有序介孔碳. 并利用X射线衍射仪、透射电镜以及N₂吸附脱附仪探讨了碳含量、老化时间以及酸度对其介观结构稳定性的影响. 结果表明: 碳含量由36%增加到46%时, 介观结构的稳定性随之增强, 继续增加碳含量反而破坏了其结构稳定性; 老化时间从0.5 h逐渐增加到5.0 h, 其中2.0 h介孔碳的结构稳定性较优且有效减少了介孔碳制备过程中的骨架收缩; 0.2~1.2 mol/L的HCl均能制得高度有序的介孔碳, 且当酸度接近硅的等电点时, 得到的介孔碳具有较稳定的介观结构. 在46%碳含量、老化时间2.0 h、0.2 mol/L HCl制得的有序介孔碳具有最稳定的介观结构且BET表面积高达2281 m²/g.

关键词: 三嵌段共聚物, 介观结构稳定性, 自组装, 有序介孔碳