

## Chinese Abstracts

## (中文摘要)

采用准经典轨迹的方法研究碰撞能对C+CD→C<sub>2</sub>+D反应的影响石英<sup>a\*</sup>, 解廷献<sup>b</sup>, 金星<sup>a</sup> (a. 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012; b. 大连交通大学数理系, 大连 1160)

**摘要:** 运用准经典轨迹方法, 基于<sup>1</sup>A'势能面[Mol. Phys. **98**, 1925 (2000)], 从理论上研究了碰撞能对C+CD→C<sub>2</sub>+D反应的立体动力学性质的影响. 计算并且详细讨论了与产物矢量相关的三个极化分布函数 $P(\theta_r)$ ,  $P(\varphi_r)$ 和 $P(\theta_r, \varphi_r)$ . 此外, 在质心坐标系中, 研究了碰撞能对两个极化微分反应截面的影响. 结果表明, 产物C<sub>2</sub>的立体动力学性质对反应物分子的碰撞能非常敏感.

**关键词:** 准经典轨迹, 极化微分反应截面, 立体动力学

## 脉冲控制量子系统的哈密顿量约化

徐强<sup>a,b</sup>, 王耀雄<sup>a</sup>, 双丰<sup>b\*</sup>, H. Rabitz<sup>c</sup> (a. 中国科学院合肥智能机械研究所, 合肥 230031; b. 中国科学技术大学自动化系, 合肥 230026; c. 美国普林斯顿大学化学系, 新泽西州 08544)

**摘要:** 探索了脉冲控制的含近简并能级的有限维量子系统的哈密顿量的约化. 由一个非简并基态能级和几个近简并激发态能级组成的量子系统被一个短脉冲控制, 目标是控制所有激发态的布居数之和. 考虑了两个可以看成等价二能级系统的例子, 当脉冲强度比较弱时, 得到了原始系统和约化系统的简单关系; 当脉冲强度比较强时, 对于只含一个频率的脉冲, 一阶近似的关系也是存在的.

**关键词:** 量子控制, 布居数转移, 激光脉冲, 维数约化

NAMI-A型钌配合物(HL)[trans-RuCl<sub>4</sub>L(dmso-S)] (L=1-methyl-1,2,4-triazole)水解机理的理论研究陈兰美<sup>a</sup>, 陈锦灿<sup>a\*</sup>, 廖思燕<sup>b</sup>, 刘江琴<sup>a</sup>, 罗辉<sup>a</sup>, 郑康成<sup>c</sup> (a. 广东医学院药学院, 湛江 524023; b. 广州医学院化学教研室, 广州 510182; c. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275)

**摘要:** 用量子化学密度泛函方法结合导体极化连续模型研究了具有潜在抗肿瘤活性的NAMI-A型钌配合物(HL)[trans-RuCl<sub>4</sub>L(dmso-S)] (L=1-methyl-1,2,4-triazole, dmso-S=S-dimethyl sulfoxide) (1)的水解反应过程. 计算得到该配合物水解反应过程中相应的结构特征和详细的反应势能面. 对于第一步水解, 液相中配合物1的活化能垒比已经报道的抗肿瘤药物(Him)[trans-RuCl<sub>4</sub>(dmso-S)(im)] (NAMI-A, im=imidazole)的活化能垒稍高, 这与实验中显示配合物1的水解反应的半衰期稍大的结果相吻合. 对于第二步水解, 反应在热力学上优先生成顺式双水解产物. 另外, 通过对水解反应过程中各平衡构型的电子结构特征的分析, 预示了水解产物被生物分子靶标亲核进攻能力的倾向.

**关键词:** NAMI-A型配合物, 水解, 密度泛函理论, 导体极化连续模型

高效磷光[Ru(terpy)(phen)X]<sup>+</sup>配合物结构和光谱性质的理论研究金丽<sup>a</sup>, 张建坡<sup>a\*</sup>, 张红星<sup>b</sup>, 白福全<sup>b</sup> (a. 吉林化工学院, 化学与制药工程学院, 吉林 132022; b. 吉林大学理论化学研究所, 理论化学计算国家重点实验室, 长春 130023)

**摘要:** 采用密度泛函方法研究了三个混合配体的Ru(II)配合物[Ru(terpy)(phen)X]<sup>+</sup> (terpy为2,2',6',2''-三联吡啶, phen为1,10-邻二氮杂菲, X为-C≡CH (1)、Cl (2)和CN(3))的几何结构、电子结构和光谱性质. 分别在B3LYP/LanL2DZ和UB3LYP/LanL2DZ水平下优化了它们的基态和激发态结构. 在TD-DFT计算水平下结合极化连续介质模型得到了它们在CH<sub>3</sub>CN溶液中的吸收和发射光谱. 计算得到的Ru-C、Ru-N和Ru-Cl键长与相应实验值符合的较好. 研究表明, 1和2的最高占据分子轨道由Ru原子和单齿X配体占据, 而3则占据在Ru原子和三联吡啶配体上, 此时它们的最低空轨道都是π\*(terpy)型轨道. 因此, 1和2在688和631 nm的最低能吸收属于[d<sub>yz</sub>(Ru)+π/p(X)]→[π\*(terpy)]的跃迁伴有MLCT/XLCT特征, 而3在529 nm吸收归因于[d<sub>yz</sub>(Ru)+π(terpy)]→[π\*(terpy)]的跃迁具有独特的MLCT和LCT特征. 计算得到的三个配合物的磷光发射分别位于1011 nm (1)、913 nm (2)和838 nm (3), 它们与其相对应的最低能吸收有相似的跃迁特征. 通过调节单齿配体的电子捐赠能力可以改变此类配合物的最低能吸收和发射的跃迁.

**关键词:** 混合配体Ru(II)配合物, 电子结构, 光谱特征, 密度泛函计算, UB3LYP方法

UO<sub>2</sub>声子密度的分子动力学模拟张慧芬<sup>a</sup>, 李赣<sup>b</sup>, 田晓峰<sup>a</sup>, 高涛<sup>a\*</sup> (a. 四川大学原子与分子物理研究所, 成都 610064; b. 中国工程物理研究院, 绵阳 621907)

**摘要:** 对UO<sub>2</sub>在300~3000 K的分子动力学模拟结果的讨论, 计算得到了体系的晶格参数均方位移和UO<sub>2</sub>中铀和氧的速度自相关函数得到的声子密度. 在模拟计算中, 采用了两种原子相互作用势, 其中由Basak势计算优化的晶格参数与报道的实验数据符合的非常好; 两种势函数得到的均方位移和Bredig态都比较好. 最后, 讨论了UO<sub>2</sub>的声子密度, 随着温度的逐渐升高, 声子密度的强度是逐渐增大的, 并且, 振动曲线是随着温度的增加逐渐向低频部分平移并变得逐渐平稳; 氧原子的振动贡献于体系振动的高频部分, 铀原子贡献于体系振动的低频部分, UO<sub>2</sub>的这些性质都是由体系随温度升高热振动的变大引起的.

**关键词:** 分子动力学, 声子密度, 速度自相关函数, UO<sub>2</sub>

## 铀的原子模型

李如松<sup>a</sup>, 何彬, 张全虎 (西安高新技术研究所, 西安 710025)

**摘要:** 在U价电子采用(5s4p3d4f)/[3s3p2d2f]收缩基函数, 原子实采用相对论原子实势进行处理的条件下, 通过B3LYP杂化交换-相关泛函对U<sub>2</sub>分子的电子态和势能数据进行了第一性原理计算. 结果表明U<sub>2</sub>分子的基态电子态为X<sup>9</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>. 同时用Murrell-Sorbie解析势能函数对势数据进行拟合. 在自旋极化水平和广义梯度近似下, 采用密度泛函理论(DFT)和Perdew-Burke-Ernzerhof交换-相关泛函确定了U-U嵌入原子方法(EAM)的作用势, 其中采用物理性质(比如内聚能、晶格常数、体积模量、剪切模量、简单立方(sc)和面心立方(fcc)的相对能、六角密排(hcp)和面心立方(fcc)的相对能以及单空位形成能)来计算EAM势能参数. 第一性原理方法确定的U-U对势与EAM势能参数定义的对势一致. 在fcc结构中, 采用EAM势能参数获得的单空位形成能同样与DFT计算结果一致.

**关键词:** 第一性原理, 嵌入原子方法, 多重态, 分子动力学

## 半经验反演方法计算两个二元气体混合物的粘度和扩散系数

H. R. Rafiee<sup>a</sup>, M. Rastgar, N. Heidari (伊朗拉齐大学化学学院, 克尔曼沙 67149)

**摘要:** 利用粘度碰撞积分方程的直接反演方法计算了两个二元气体混合体系即苯-甲醇和甲烷-四氟甲烷的低密度势能. 另外利用动力学理论以及对态原理计算了两种体系不同温度和不同比例的粘度系数和扩散系数. 计算结果和实验数据具有较好的一致性.

**关键词:** 反演方法, 粘度, 扩散, 气体混合物

单个水分子影响OH+O<sub>3</sub>反应的理论研究龙波<sup>a\*</sup>, 张为俊<sup>c</sup>, 隆正文<sup>b</sup> (a. 贵州民族学院计算机与信息工程学院, 贵阳 550025; b. 贵州大学物理系, 贵阳 550025; c. 中国科学院安徽光密机械研究所环境光学实验室, 合肥 230031)

**摘要:** 利用CCSD(T)和MP2的理论方法研究了OH与臭氧反应, 并考虑大气中水分子的影响. 理论计算探索了OH与臭氧反应的两个反应通道, 计算出的能垒与以前的实验和理论符合得较好. 当水分子被加入时, 反应变得更加复杂, 发现了六个反应通道, 更重要的是反应能垒降低约4.18 kJ/mol. 为了评估这些过程在大气化学中的重要作用, 用过渡态理论计算了反应速率. 计算结果表明, 在298 K, 对于没有水参加反应的反应速率为5.16×10<sup>-14</sup> cm<sup>3</sup>/(molecule s)与实验一致. 当加入水分子时, 速率增加约为两倍.

**关键词:** 臭氧, 羟基, H<sub>2</sub>O, 大气化学, 量子化学

## 网格上布鲁塞尔体系化学振荡的粗粒化模拟

饶汀<sup>a</sup>, 张珍<sup>a</sup>, 侯中怀<sup>a,b\*</sup>, 辛厚文<sup>a</sup> (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学合肥微尺度科学国家实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 将一种有效的粗粒化的动力学蒙特卡罗(KMC)方法用于加速模拟二维格气布鲁塞尔体系中的振荡行为. 这种方法是将微观网格合并得到粗粒化的网格, 并在该粗粒化网格上按粗粒化的反应速率执行KMC, 即粗粒化的KMC. 数值结果表明, 由于非线性三分子反应导致的相邻元胞之间的关联是不能忽略的. 通过正确的考虑这一边界效应, 引入了所谓的b-LMF方法. 大量的数据表明, 只要体系的扩散系数不是很小, b-LMF方法能够很好的重现体系的振荡行为. 另外, 发现该方法所得的结果与KMC的偏离在合适的粗粒化尺度下存在一个接近于0的极小值, 这一粗粒化尺度的大小是由体系的有效扩散长

度, 以及为保证体系振荡的时间相关性所需要的最小尺度共同决定的。  
**关键词:** 化学振荡, 粗粒化, 动力学蒙特卡罗

**从头计算研究超共轭效应对2-氯乙醇电子波函数的影响** ..... 434  
 王克栋<sup>a\*</sup>, 张海霞<sup>b</sup>, 刘玉芳<sup>a</sup> (a. 河南师范大学物理与信息工程学院, 新乡 453007; b. 河南师范大学数学与信息科学学院, 新乡 453007)

**摘要:** 运用从头算的B3LYP和MP2方法研究了2-氯乙醇分子五种构象的电子结构. 在自然键轨道理论分析的基础上讨论了存在的分子内氢键和超共轭作用对构象稳定性的影响, 结果说明后者是构象稳定性的主要因素. 结合电子动量谱学研究了这种超共轭作用对最外价壳层轨道(HOMO)的电子波函数的影响, 演示了动量空间HOMO波函数的不同.

**关键词:** 从头算, 自然键轨道, 超共轭效应, 动量分布, 氢键

**TiY<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>电子结构的第一性原理研究** ..... 439  
 李淑娟<sup>a</sup>, 类淑来<sup>a</sup>, 黄静<sup>b</sup>, 李群祥<sup>a\*</sup> (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. 安徽建工学院材料与化工学院, 合肥 230022)

**摘要:** 采用第一性原理方法研究了TiY<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>分子的几何、振动和电子性质. 理论计算结果表明TiY<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>分子的电子结构性质明显与Sc<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>和Y<sub>3</sub>N@C<sub>80</sub>的不同, 而与TiSc<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>相近. 对TiY<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>分子进行载流子掺杂时, 其磁性发生淬灭. 此外, 对C<sub>80</sub>笼子进行吡咯烷化学修饰, 可以有效增加内嵌团簇的旋转势垒的高度, 使得内嵌团簇在碳笼内更加稳定.

**关键词:** TiY<sub>2</sub>N@C<sub>80</sub>, 电子结构, 载流子掺杂, 化学修饰, 第一性原理计算

**三枝加盖树状分子的一阶超极化率的理论研究** ..... 444  
 王彦华, 刘凯\* (临沂大学理学院, 临沂 276005)

**摘要:** 利用密度泛函理论计算了一系列三枝加盖树状发光分子的性质. 发现加盖树状分子的二阶非线性光学性质和三支发色团的相对位置, 所加盖子的数量, 以及发色团的长度关系很大. 当树状分子三枝的偶极矩平行度较高时, 可以得到增强的一阶超极化率.

**关键词:** 树状发光分子, 非线性光学, 超极化率

**Cu(L-His)<sub>2</sub>溶液配位结构的X射线吸收精细结构分析** ..... 451  
 潘妍<sup>a</sup>, 张立云<sup>b</sup>, 刘扬中<sup>a\*</sup> (a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学同步辐射国家实验室, 合肥 230029)

**摘要:** 采用X射线吸收精细结构分析(XAFS)方法分析Cu(His)<sub>2</sub>复合物的配位模式, 通过测定不同pH值下的铜的K边XAFS吸收谱, 研究Cu(His)<sub>2</sub>第一配位壳层的结构. 为了更准确地验证Cu(His)<sub>2</sub>配位结构, 对组氨酸的羧基和咪唑分别进行了化学修饰. 研究结果明确了在不同pH环境下组氨酸的羧基、氨基和咪唑的配位情况. 对于争议最大的在生理pH值下组氨酸的配位方式, 其结果更支持六配位模式, 同时可能有少量的五配位模式配合物平衡存在.

**关键词:** X射线吸收精细结构, 配位结构, 铜离子, 组氨酸, 化学修饰, pH

**利用双段床反应器从生物油重整合成气合成甲醇** ..... 457  
 叶同奇<sup>a</sup>, 颜世志<sup>a</sup>, 徐勇<sup>a</sup>, 仇松柏<sup>a</sup>, 刘勇<sup>b</sup>, 李全新<sup>a\*</sup> (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. 合肥天焱绿色能源开发有限公司, 合肥 230029)

**摘要:** 一种组合了合成气在线调整和甲醇合成的双段床反应器, 成功应用于由生物油重整得到的富CO<sub>2</sub>合成气的高效合成甲醇. 在前段催化床反应器内, 富含CO<sub>2</sub>的原始生物油合成气在CuZnAlZr催化剂的催化作用下可以有效地转化为含CO的合成气. 经过450 °C的合成气在线调整之后, CO<sub>2</sub>/CO的比率由6.3大幅降至1.2. 经过调整后的生物油基合成气在后段催化床反应器内由工业CuZnAl催化剂催化合成甲醇, 当反应条件为260 °C和5.5 MPa时得到每小时每kg催化剂的最大甲醇产率为1.21 kg和选择性97.9%, 接近传统的由天然气合成甲醇过程的水平. 还考察了温度、压力和空速对甲醇合成过程的影响.

**关键词:** 生物质甲醇, 生物油合成气, CuZnAlZr催化剂, 合成气在线调整

**纳米ZnO的制备及其在不同牺牲试剂下的光催化产氢性能** ..... 464  
 彭天右<sup>a</sup>, 吕红金, 曾鹏, 张晓虎 (武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

**摘要:** 采用沉淀法与异相共沸蒸馏技术相结合制备了ZnO纳米粉体,

并利用X射线粉末衍射、扫描电镜、透射电镜和液氮吸-脱附等技术对制备的样品进行了分析与表征. 考察了Pt的负载量、煅烧温度以及牺牲试剂的种类和浓度对制备的纳米ZnO的光催化产氢效率的影响. 结果表明: 与其他温度下煅烧获得的产物相比, 400 °C煅烧产物表现出最佳的光催化产氢效率, 且以甲醇为牺牲试剂时纳米ZnO悬浮体系的光催化产氢效率远高于以三乙醇胺为牺牲试剂时的产氢效率. 其原因在于光催化过程中甲醇氧化也对体系的产氢有贡献. 此外, 探讨了基于实验结果对含甲醇的纳米ZnO悬浮体系的光催化产氢机理.

**关键词:** 光催化制氢, 纳米ZnO, 光催化活性, 牺牲试剂

**化学浴沉积法制备CdS多晶薄膜** ..... 471  
 何星伟, 刘伟丰, 朱长飞\*, 江国顺 (中国科学技术大学材料科学与工程系, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 利用化学浴沉积法制备适合于铜铟镓硒太阳能电池缓冲层材料的CdS多晶薄膜, 研究了在不同温度和不同时间下沉积薄膜的性质. 薄膜生长开始由ion-by-ion机制控制, 随着时间的进行, cluster-by-cluster机制占据主导. 薄膜的生长速度随着沉积温度的升高而快速增加, 直到达到饱和和厚度. 并且饱和厚度随温度升高而相应降低. SEM表明随沉积时间增加以及温度升高, 薄膜表面形貌从多孔到粗糙的不均匀转变. XRD结果显示, 薄膜由立方和六方两相结构组成, 控制沉积时间对薄膜的主要晶相结构很关键. 所有温度下沉积的CdS薄膜厚度接近100 nm, 透光率都达到65%以上, 温度升高, 吸收边存在“红移”现象. 结合薄膜的两种生长机制对带隙的变化也作了简要的分析.

**关键词:** 化学浴沉积, CdS多晶薄膜, 铜铟镓硒太阳能电池, 半导体材料直接带隙

**生物油及生物质炭电催化制氢** ..... 477  
 李兴龙, 宁坤, 袁丽霞, 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:** 报道了以生物质热裂解产物-生物油和生物质炭为原料, 利用双固定床反应器和电催化水蒸气重整方法高效制氢过程研究. 获得的最大绝对氢产率达到110.9 g H<sub>2</sub>/1 kg干生物质, 气相产物包括72% H<sub>2</sub>、26% CO<sub>2</sub>、1.9% CO和痕量的CH<sub>4</sub>. 研究了添加生物质炭对生物油制氢效果的影响, 以及重整反应温度、通入催化床的电流等反应条件对生物油和生物质炭制氢效果的影响. 结果表明, 生物质炭的添加使绝对氢产率增加了大约20%~45%, 提高的重整温度和通入催化床的电流可以增强生物油中的有机物重整反应. 此外, 在水汽转化床中利用CuZn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂进一步提高了绝对氢产率.

**关键词:** 氢气, 生物油, 生物质炭, Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂, CuZn-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂, 电催化重整

**利用CTAB/KBr胶束体系为探针研究β-环糊精与CTAB的包合作用** ..... 484

陈晓明<sup>a,b</sup> (a. 安徽建筑工业学院材料与化学工程学院, 合肥 230601; b. 先进建筑材料安徽省重点实验室, 合肥 230601)

**摘要:** 利用十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/溴化钾(KBr)胶束体系为探针研究了β-环糊精与CTAB的包合作用. 发现在CTAB/KBr水溶液中添加β-环糊精时溶液相对粘度减少, 归因于β-环糊精与CTAB的包合作用使CTAB/KBr胶束体系解散, 而根据粘度在β-环糊精与CTAB的浓度比为2时达到最小值, 则可计算β-环糊精与CTAB主客体包合比为2:1.

**关键词:** 十六烷基三甲基溴化铵, 溴化钾, β-环糊精, 粘度

**在NaCl和HTAB共存条件下甲基纤维素溶液凝胶化行为** ..... 489  
 周珊, 杨海洋\*, 谢永军, 李化真, 刘光明 (中国科学技术大学高分子科学与工程系, 中国科学院软物质化学重点实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 利用流变仪研究了甲基纤维素(MC)溶液在NaCl、十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)以及两者共存下MC溶液的凝胶化行为, 发现其凝胶化温度随着NaCl浓度的增加而下降, 随着HTAB浓度的增加而上升; 但是MC/NaCl的凝胶化温度保持不变, 与HTAB浓度无关, 而MC/HTAB溶液的凝胶化温度则随着NaCl浓度的增加而下降. 以上的实验结果表明, 在NaCl存在下, HTAB将被诱导形成胶束, 因此MC/NaCl的凝胶化温度保持不变; 反之, 当NaCl不存在时, HTAB将优先吸附到MC上而不会在溶液中形成胶束, 尽管其浓度要比CMC高出一个数量级. 由此可见, 由于吸附作用的存在, HTAB在溶液本体中的浓度要远小于其表观浓度.

**关键词:** 凝胶化转变, 甲基纤维素, NaCl, 十六烷基三甲基溴化铵