

Chinese Abstracts

本期中文摘要

苯二聚体的密度泛函和分子力场的理论研究 635

周余伟^a, 张颖^{a,b}, 吴剑鸣^b, 吴安安^{a*}, 徐昕^{a,b*} (a. 固体表面物理化学国家重点实验室, 福建省理论与计算化学重点实验室, 厦门大学化学化工学院, 厦门 361005; b. 物质计算科学教育部重点实验室, 复旦大学化学系, 上海 200433)

摘要: 针对苯二聚体中的六种重要构象的相互作用, 对四种新的密度泛函方法(B97-D、BLYP-D3、M06-2X、XYG3)和常用的分子力场(CHARMM、AMBER、MM3、AMOEBA)进行了系统的评测. 研究结果不仅突出了这些新型密度泛函方法, 特别是XYG3泛函在描述-相互作用体系的实用性, 同时也为进一步发展适合描述相互作用体系的分子力场奠定了基础.

关键词: π - π 相互作用, 苯二聚体, 范德华力, 色散作用, XYG3

CdSe/CdS/ZnS 量子点体系中的超快载流子动力学 640

姚关心^{a,b}, 伏再喜^a, 张先焱^b, 郑贤锋^b, 季学韩^b, 崔执凤^{a,b*}, 张宏^{c*} (a. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031; b. 安徽师范大学原子与分子物理研究所, 芜湖 241000; c. 荷兰阿姆斯特丹大学分子科学院, 阿姆斯特丹 166-1018)

摘要: 利用飞秒泵浦探测技术对CdSe/CdS/ZnS量子点体系中的超快载流子动力学过程进行了研究. 通过选择不同波长的泵浦光分别激发样品壳层和核层, 研究了载流子在壳层和核层中的超快动力学过程. 实验结果表明, 载流子在CdS壳层导电带中弛豫过程非常迅速(约130 fs), 时间明显短于载流子在CdSe核层导电带中的弛豫时间(约400 fs). 实验中也发现在CdS壳层和CdSe核层的分界面存在一定量的缺陷态.

关键词: CdSe/CdS/ZnS, 飞秒泵浦探测技术, 超快载流子动力学, 瞬态透射谱

2-溴丁烷光解离的离子速度成像方法 647

周丹娜, 茆锐, 张立敏*, 张群*, 陈旸* (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: 用离子速度成像结合共振增强多光子电离技术研究了2-溴丁烷在233.62和233.95 nm的光解离动力学. 从离子速度图像确定了光解产物Br和Br*碎片的速度分布和角度分布. Br和Br*速度分布中包含的两个高斯分量是来自于2-溴丁烷在约234 nm处的两个独立的光解离反应通道. 高能的高斯分量对应于沿着C-Br伸缩模式的直接解离, 低能的高斯分量对应于弯曲振动和C-Br伸缩振动耦合形成的排斥模式的解离. 讨论了2-溴丁烷光解离中 3Q_0 、 3Q_1 和 1Q_1 激发态对产物(Br和Br*)的贡献. 在约234 nm处Br($^2P_{3/2}$)的相对量子产率为0.924.

关键词: 离子速度成像, 光解离

玻碳电极上ABTS的电化学行为 653

曾涵, 汤志强, 廖铃文, 康婧, 陈艳霞* (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: 通过循环伏安法和旋转圆盘电极装置研究了2,2',-偶氮-双-(3-乙基苯并噻唑啉-6-磺酸)二铵盐(ABTS), ABTS²⁻和ABTS⁻氧化还原对在pH=4.4的磷酸缓冲溶液中和玻碳电极上的电化学和传质行为. 由不同转速下记录的*i*-*E*曲线, 得到在磷酸缓冲溶液的电极反应速率常数和传递系数以及ABTS²⁻的扩散系数分别为 4.6×10^{-3} cm/s、0.28和 4.4×10^{-6} cm²/s. 与文献相比, 反应动力学速率常数有近一个数量级的差别, 而传递系数比其他文献假想的值(0.5)有明显偏离. 另讨论了速率常数差异的根本原因, 文献在估算标准速率常数方面可能存在的错误, 以及ABTS²⁻作为中介体的生物酶阴极上所发生的氧化还原反应能效.

关键词: 扩散中介体, 酶的电催化, 速率常数, 扩散系数, 传递系数

Ag(100)表面 α -6T分子的自组装和STM诱导发光 659

陈留国, 张超, 张瑞, 董振超* (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: 利用扫描隧道显微镜诱导发光技术, 对有机分子 α -6T在Ag(100)表面的自组装和光子发射特性进行了研究. 发现在极低的覆盖率下, α -6T分子以四个分子形成一种独特的风车形状的异构体. 随着覆盖率的增加, α -6T分子倾向于肩并肩紧密排列形成条纹状结构. 进一步增加覆盖率时, 分子以低层分子的条纹结构作为模板, 一层一层往上生长. 在五层分子厚度的样品上, 利用光致方法可以获得分子荧光, 这说明顶层分子已经被有效脱耦合. 然而在同样的样品

上, STM诱导发光光谱却只展现出类似等离激元的发射特性. 在这种情况下, 分子荧光的消失说明了仅仅满足电子脱耦合条件还不足以产生分子荧光. 分子动态偶极矩的方向以及分子-金属界面的能级排列对分子荧光的发生可能也是至关重要的, 这样分子才可以通过与局域等离激元场有效耦合而被激发, 并打开向分子注入空穴的通道, 产生分子本征发光.

关键词: α -6T, 自组装, 扫描隧道显微技术, 隧穿电子诱导发光, 表面等离激元, 等离激元-激子耦合

1,4-苯二硫醇分子的表面增强共振拉曼散射的化学增强 665

赵秀明^a, 田小锐^b, 刘莎莎^c, 李源作^{a,b}, 陈茂筠^{a*} (a. 大连理工大学物理与光电工程学院, 高科技研究院, 大连 116024; b. 中国科学院北京物理所凝聚态物理国家实验室, 北京 100190; c. 东北大学化学系, 沈阳 110004)

摘要: 利用密度泛函和含时密度泛函理论方法研究了1,4-苯二硫醇分子在两个金团簇之间的表面增强拉曼散射及表面增强共振拉曼散射光谱. 采用对应四种不同形式的电荷转移激发态能量的入射光, 计算了表面增强共振拉曼光谱. 结果显示, 光谱增强的效果与电荷转移的形式密切相关. 不同的电荷转移形式对增强因子的贡献是有差异的.

关键词: 表面增强拉曼散射, 1,4-苯二硫醇分子, 表面增强共振拉曼散射, 电荷转移

OH自由基启动甲苯光氧化产物的质谱 672

黄明强^{a,b,c}, 张为俊^{a,b*}, 王振亚^{a,b}, 方黎^{a,b}, 孔蕊弘^d, 单晓斌^d, 刘付轶^d, 盛六四^d (a. 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气成分与光学重点实验室, 合肥 230031; b. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031; c. 厦门大学嘉庚学院环境科学与工程系, 漳州 363105; d. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230026)

摘要: 在烟雾腔系统内, 辐照甲苯/CH₃ONO/NO/空气混合系统, 启动甲苯的光氧化反应. 利用同步辐射光电离质谱在线检测甲苯光氧化气相产物, 并用气溶胶飞行时间质谱实时测量甲苯光氧化形成的二次有机气溶胶粒子. 实验结果表明, 呋喃、甲基乙二醛、2-甲基呋喃、苯甲醛、甲基酚和苯甲酸是甲苯光氧化反应形成的气相和粒子相的主要产物, 而乙二醛、2-羟基-3-氧代-丁醛、硝基甲苯和甲基硝基酚只存在于粒子相.

关键词: 甲苯, 二次有机气溶胶, 烟雾腔, 光电离, 反应机理

N₂O同位素的紫外光解: 同位素分馏和产物的转动量子态分布 679

Mohammad Noh Daud (吉隆坡马来亚大学化学系, 吉隆坡 50603)

摘要: 采用时间依赖的量子波包法研究¹⁴N¹⁴N¹⁶O、¹⁴N¹⁵N¹⁶O、¹⁵N¹⁴N¹⁶O、¹⁵N¹⁵N¹⁶O、¹⁴N¹⁴N¹⁷O和¹⁴N¹⁴N¹⁸O的光解动力学. 六种同位素异位体的吸收截面计算出的同位素分馏系数与实验结果符合很好. 对于¹⁴N¹⁴N¹⁶O同位素异位体而言, 同位素氮取代N₂O的N₂转动态分布完全转移到更高的转动态. 与其同位素分馏系数类似, 非对称同位素异位体¹⁴N¹⁵N¹⁶O和¹⁵N¹⁴N¹⁶O的N₂转动态分布明显不同.

关键词: 时间依赖的量子包, 同位素分馏, 产物转动态分布

同位素对Ca+HCl, Ca+DCl, Ca+TCl反应立体动力学性质的影响 686

王立志^{a,b}, 杨传路^{b*}, 梁景娟^a, 肖静^b, 张庆刚^a (a. 山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014; b. 鲁东大学物理学院, 烟台 264025)

摘要: 基于准经典轨线方法和Verbockhaven等人通过多参考组态相互作用计算建立的势能面研究了Ca+HCl/Ca+DCl/Ca+TCl反应中的矢量相关效应. 计算和分析了 $P(\theta_r)$ 和 $P(\phi_r)$ 以及 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{00}/d\omega_t)$ 、 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{20}/d\omega_t)$ 、 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{22}/d\omega_t)$ 、 $(2\pi/\sigma)(d\sigma_{21+}/d\omega_t)$ 等PDDCSs截面, 发现在这些反应中同位素的效应明显, 其产生机理可能与质量因子相关, 并对此作了详尽的分析.

关键词: 同位素效应, 立体动力学, 准经典轨线, 矢量相关

全原子分子动力学模拟结合核磁共振波谱研究N-甘氨酸水溶液的结构和弱相互作用 691

张荣*, 吴文娟, 黄景满, 孟欣 (广东药学院药科学院, 物理化学教研室, 广州 510006)

摘要: 采用分子动力学模拟方法结合核磁共振化学位移系统研究了甘氨酸水溶液体系饱和和溶解度范围的弱相互作用. 径向分布函

数表明体系中不同类型的原子显示出形成氢键的不同能力. 氢键网络分析发现了不同氢键所能形成的分子簇结构. 随温度变化核磁共振化学位移值用于研究形成氢键的变化情况, 并和模拟得到的结果进行比较, 模拟和实验结果得到了较好的吻合.

关键词: 全原子模拟, 核磁共振波谱, 甘氨酸甘氨酸水溶液, 氢键

Ce掺杂SrMnO₃的电子结构和磁性的第一性原理研究 697
罗本华, 王学业*, 张瑜, 夏勇 (湘潭大学化学学院, 环境友好化学与应用教育部重点实验室, 湘潭 411105)

摘要: 用含超软赝势平面波方法的广义梯度近似第一性原理对Ce掺杂SrMnO₃的电子结构和磁性进行了相关研究. 不同的Mn—O键长说明MnO₆八面体发生了强的Jahn-Teller扭曲, 并伴随着晶体构型由立方体(Pm3m)转变为四方晶系(14/mcm), 同时, Jahn-Teller扭曲也稳定了C型反铁磁基态构型. 电子结构结果表明SrMnO₃和Sr_{1-x}Ce_xMnO₃(x=0.125, 0.25)分别为半导体和金属, 这种变化是因为Ce掺杂SrMnO₃后晶体为保持电荷平衡而生成Mn³⁺的结果. 态密度和电荷密度图说明Ce—O和Mn—O存在一定的轨道杂化, Sr—O键之间仅为离子键. 态密度和磁性计算结构证实了在Sr_{1-x}Ce_xMnO₃(x=0.125, 0.25)中Ce的存在价态为正三价.

关键词: 巨磁电阻, 电子结构, 第一性原理, 钙钛矿

硅酸镁钙钛矿弹性及热力学特性的第一性原理计算 703

刘子江^{a,b*}, 孙小伟^b, 张材荣^c, 胡建波^d, 宋婷^b, 祁建宏^a (a. 兰州城市学院物理系, 兰州 730070; b. 兰州交通大学数理学院, 兰州 730070; c. 兰州理工大学应用物理系, 兰州 730050; d. 东京工业大学材料和结构实验室, R3-10, 4259, 横滨 226-8503)

摘要: 基于密度泛函理论的第一性原理计算, 结合准谐德拜模型研究了高压下硅酸镁钙钛矿的弹性及热力学特性. 计算得到的物态方程数据、热容、热膨胀系数等在宽广的温度和压力范围与实验结果及其他理论计算结果吻合. 根据有限应变理论计算了硅酸镁钙钛矿的弹性常数, 并讨论了杨氏模量、泊松比、德拜温度、晶体各向异性随压力的变化.

关键词: 热力学特性, 弹性特性, 硅酸镁钙钛矿

铜催化的乙酰苯胺间位碳氢芳基化反应机理的理论研究 711

张松林*, 丁玉强 (江南大学化学与材料工程学院, 无锡 214122)

摘要: 通过系统的理论计算研究了Gaunt报道的一个新颖的间位选择性C—H键芳基化反应的机理. Oxycupration机理含有一个关键的Cu(III)基团和酰胺氧原子对苯环C2=C3键的反式加成步. 但是计算结果表明这个反应路径的活化能太高(>175.56 kJ/mol), 所以是动力学禁阻的. 提出了一个含有关键的酰胺导向的Cu(III)-Aryl对底物C2=C3键的顺式加成的机理, 这一步是反应的决速步, 也是决定产物区域选择性的一步. 这个机理的活化能与实验条件是符合的, 而且这个机理预测的产物区域选择性与实验结果一致.

关键词: 碳氢键活化, 铜催化, 铜催化, 密度泛函, 选择性

在不同的退火温度下钴注入二氧化钛结构与磁性 724

丁斌峰 (廊坊师范学院物理与电子信息学院, 廊坊 065000)

摘要: 选用能量为180 keV, 温度为623 K, 注入 4×10^{16} cm⁻²剂量的钴离子束注入TiO₂样品. 在不同的退火温度下, 用高分辨的扫描电镜、同步辐射X射线衍射、卢瑟福背散射/沟道实验和超量子干涉仪, 分别对样品进行结构与磁性的测试. SR-XRD和HRTEM测试结果表明: 在Co注入TiO₂后, 形成了钴的体心立方(hcp)相和面心立方(fcc)相, 且在TiO₂中, 钴-纳米粒子也已经形成. 随着退火温度的增加, 钴的hcp相向fcc相转变, 且钴-纳米粒子的尺度增加了. 当退火温度为1073 K时, 由于钴粒子的注入而使得损坏的晶格明显的变好了. Co注入TiO₂中能够观测到铁磁性, 主要原因是钴-纳米粒子的形成.

关键词: 纳米物质, 磁性材料, 离子注入

Mo(CO)₆在清洁的和氧化的Si(111)表面上吸附的对比 729

姜志全*, 黄伟新* (中国科学院能量转换材料重点实验室, 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: 采用高分辨电子能量损失谱对比研究Mo(CO)₆在清洁的、预吸附氧的和深度氧化的Si(111)表面上的吸附行为. 吸附Mo(CO)₆的C—O伸缩振动模式向低频方向移动, 说明Mo(CO)₆与清洁Si(111)和SiO₂/Si(111)表面发生了不同的相互作用, 前者较弱而后者较强. 与SiO₂/Si(111)表面的强相互作用可能引起Mo(CO)₆部分分解, 形成部分分解的羰基物种. 以Mo(CO)₆为前驱体, 能够

成功地在SiO₂/Si(111)表面上沉积金属Mo, 而在清洁Si(111)表面上则不能. 在SiO₂/Si(111)表面上, 加热使得一部分沉积的金属Mo转化为MoO₃, 并最终在更高的温度下从表面脱附. 理解了Mo(CO)₆在各种基底上的相互作用和吸附特性. 同时也提供了一种简便的金属Mo修饰的氧化物模型表面的制备方法, 且没有表面碳杂质的污染.

关键词: 羰基团, SiO₂/Si(111), 相互作用, 高分辨电子能量损失谱

NO在Ag/Pt(110)-(1×2)双金属表面的吸附: 亚硝酸盐/硝酸盐表面物种的生成 735

李金兵^a, 姜志全^b, 黄伟新^{b*} (a. 中国石化北京北化院燕山分院, 北京 102500; b. 中国科学院能量转换材料重点实验室, 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: 以俄歇电子能谱、X射线光电子能谱和热脱附谱研究了室温下NO在Ag/Pt(110)-(1×2)双金属表面的吸附. 在该双金属表面上观察到了可能的亚硝酸盐/硝酸盐表面物种, 其在更高温度下分解生成N₂. 然而, 室温下NO在清洁Pt(110)表面和Ag-Pt合金表面上并不会生成这种亚硝酸盐/硝酸盐表面物种. 亚硝酸盐/硝酸盐表面物种的形成归因于高度配位中饱和Ag粒子的高活性及其与Pt基底之间的协同作用.

关键词: 一氧化氮, Ag-Pt双金属表面, 亚硝酸盐/硝酸盐表面物种, 协同作用

机械-化学方法在硅(100)表面制备芳香烃重氮盐单层膜 741

史立秋^{a*}, 张林^a, 于峰^a, 闫永达^b, 孙涛^b, 董申^b (a. 佳木斯大学机械工程学院, 佳木斯 154007; b. 哈尔滨工业大学精密工程研究所, 哈尔滨 150001)

摘要: 利用机械-化学方法同时实现硅表面的图形化和功能化. 在芳香烃重氮盐(C₆H₅N₂BF₄)中用金刚石刀具刻划单晶硅(100), 使单晶硅表面的Si—O键断裂, 形成硅的自由基, 进而它们与溶液中含有的有机分子共价结合以形成自组装单层膜. 用原子力显微镜对自组装前后的表面形貌进行表征, 用飞行时间二次离子质谱和红外光谱对自组装单层膜进行检测和分析, 通过确认C₆H₅离子的存在证明自组装单层膜是通过Si—C共价键连接于硅表面的. 并用原子力显微镜力曲线测量自组装单层膜的粘附力, 发现单晶硅表面的粘附力降低了.

关键词: 机械-化学方法, 硅, 单层, 芳香烃重

利用生物质气化合合成气在FeCuZnAlK催化剂上高效制备清洁生物燃料 745

仇松柏^a, 徐勇^a, 叶同奇^a, 巩飞燕^a, 阳芝^a, 山本光夫^b, 刘勇^c, 李全新^{a*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 东京大学, 东京 153-8902; c. 合肥天焱绿色能源有限公司, 合肥 230026)

摘要: 研究了生物质气化合合成气在Fe_{1.5}Cu₁Zn₁Al₁K_{0.117}催化剂上高效转化为清洁生物燃料的合成过程. 利用生物质气化合合成气合成的生物燃料最大产率为1.59 kg/(kg_{catal}·h), 其中醇占0.57 kg/(kg_{catal}·h), 液体烃占1.02 kg/(kg_{catal}·h). 在生物燃料中, 醇类产物主要为C₂+醇(主要为C₂—C₆高碳醇), 其含量占总醇的73.55%—89.98%. 在烃类产物中, 液态烃的选择性占总烃的60.37%—70.94%. 合成的生物燃料也具有较高的热值: 40.53—41.49 MJ/kg. 并且考察了合成温度、压力、空速等反应条件对合成效果的影响. 同时, 利用XRD、ICP/AES、H₂-TPR、BET等表征手段对催化剂的形态和结构进行了表征.

关键词: 生物质, 生物燃料, 高碳醇, 液体烃, FeCuZnAlK催化剂

水热法合成ZnO纳米棒图案及其场增强效应 753

汤傲^{a*}, 杜琳^a, 庞文辉^a, 郑晶晶^a, 田小春^a, 庄金亮^{b*} (a. 福州大学化学化工学院, 教育部暨福建省食品安全和分析检测重点实验室, 福州 350108; b. 法兰克福大学无机及分析化学研究所, 法兰克福 60325)

摘要: 利用水热合成方法在图案化的Au岛上合成了ZnO纳米棒图案, 采用的溶液体系为六次甲基四胺和硝酸锌溶液, ZnO纳米棒的基底是ITO导电玻璃上的有序Au岛. 由于ZnO的异相成核速度在Au和ITO基底上具有不同的成核速度, 因此ZnO优先生长在成核速度快的Au岛上, 同时由于受到了溶液中前驱物种扩散的限制, 纳米棒继续生长也被受到了约束. 通过调控六次甲基四胺和硝酸锌的浓度, 可以调整不同的图案. 此外, 利用X射线衍射、光致发光谱和场发射特性性能对水热合成的ZnO纳米棒图案进行了研究. ZnO纳米棒表现出良好的场增强性质, 并具有高增强因子.

关键词: 异相成核, ZnO纳米棒图案, 选择性生长, 场增强