

## Chinese Abstracts (本期中文摘要) 中国科学技术大学专刊

### 2-溴丁烷在约265 nm光解离的离子速度成像 ..... 373

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(筹), 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-溴丁烷分子在264.77和264.86 nm(约265 nm)的光解离动力学. 从获得的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. 其速度分布可以由一个窄的高斯分布拟合得到, 它对应于沿着C-Br伸缩模式的直接解离. 2-溴丁烷在约265 nm的光解离中 $^1Q_1 \leftarrow ^3Q_0$ 的非绝热跃迁在Br离子碎片的产生中起到非常重要的作用, 确定Br( $^2P_{3/2}$ )的相对量子产额为0.621. 通过约265和约234 nm处2-溴丁烷光解离的比较发现, 各向异性参数和相对量子产率随着波长增加而下降,  $^3Q_0$ 和 $^1Q_1$ 态势能面交叉几率随着波长增加而降低.

**关键词:** 2-溴丁烷, 离子速度成像, 光解离

### 异亮氨酸的真空紫外光电离和光解离 ..... 379

谢阳, 曹兰兰, 张强, 陈军, 储根柏, 赵玉杰, 单晓斌, 刘付轶\*, 盛六四\* (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 核科学技术学院, 合肥 230029)

**摘要:** 利用同步辐射光电离质谱结合理论计算, 研究了异亮氨酸的真空紫外光诱导电离解离. 在光子能量为13 eV的质谱中探测到了 $m/z=86, 75, 74, 69, 57, 46, 45, 44, 41, 30, 28, 18$ 的碎片离子. 对于异亮氨酸的主要碎片离子为:  $C_5H_{12}N^+$  ( $m/z=86$ ),  $C_2H_5NO_4^+$  ( $m/z=75$ ),  $C_5H_9^+$  ( $m/z=69$ ),  $C_4H_9^+$  ( $m/z=57$ )和 $CH_4N^+$  ( $m/z=30$ ). 由光电离效率曲线得到出现势分别为:  $8.84 \pm 0.07, 9.25 \pm 0.06, 10.20 \pm 0.12, 9.25 \pm 0.10, 11.05 \pm 0.07$  eV. 结合量子化学理论计算(B3LYP/6-31++G(d,p)), 详细给出了它们可能的生成路径. 这些解离通道包括简单的键断裂反应和涉及中间体、过渡态的反应, 实验值和理论计算的离子出现能或势垒一致.

**关键词:** 同步辐射, 真空紫外, 光电离质谱, 异亮氨酸, 解离通道

### 荧光标记的聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)链在水溶液中的折叠动力学 ..... 389

李春亮\*, 叶晓东\*, 丁延伟\*, 刘世林<sup>a</sup> (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 化学物理系, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 理化科学实验中心, 合肥 230026)

**摘要:** 使用1.54  $\mu\text{m}$ 的激光脉冲(脉宽约10 ns)诱导丹磺酰基标记的热敏性线性聚(*N*-异丙基丙烯酰胺)(PNIPAM)发生线团到小球的转变. 当聚合物链中NIPAM单体与丹磺酰基基团的摩尔比由110增至300时, 共价键合到聚合物主链上的丹磺酰基发色团对PNIPAM相转变行为的影响会随之减小. PNIPAM链塌缩经历成核过程(伴随着初始珍珠的形成, 快弛豫时间 $\tau_{\text{fast}}=0.1$  ms)和珍珠的增长粗化阶段(慢弛豫时间 $\tau_{\text{slow}}=0.5$  ms), 这之前使用水溶性的1-苯胺-8-萘磺酸铵盐作为荧光探针研究PNIPAM在水溶液中的折叠动力学得到的结果类似.  $\tau_{\text{fast}}$ 在很宽的分子量范围内都与分子量无关, 而 $\tau_{\text{slow}}$ 则随链长增加而略有增大.

**关键词:** 荧光标记, 激光光散射, 相转变, 刺激响应性聚合物

### SiN掺杂提高BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>荧光粉光学性能的第一性原理研究 ..... 398

王逸飞<sup>a</sup>, 王义飞<sup>a</sup>, 高靖昆<sup>a</sup>, 李明宪<sup>b</sup>, 贺伟<sup>a</sup>, 徐鑫<sup>a</sup>, 郝绿原<sup>a</sup>, 陈俊华<sup>a\*</sup> (a. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥 230026; b. 台湾淡江大学物理系, 台北 25137)

**摘要:** 使用基于密度泛函理论的CASTEP软件计算了BAM:Eu<sup>2+</sup>(BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>)荧光粉在SiN掺杂前后的能带、态密度、吸收光谱和Mulliken布居. Eu<sup>2+</sup>处于BR位置光吸收更强; SiN掺杂使处于BR位置的Eu<sup>2+</sup>的数量上升, 而处于mO位置的Eu<sup>2+</sup>的数量下降, 抵消了SiN掺杂降低Eu的态密度对光谱的影响. 所以适量掺杂的SiN提高了BAM:Eu<sup>2+</sup>荧光粉的吸收发射光谱强度. Si-N键和Eu-N键的Mulliken布居数分别高于Al-O键和Eu-O键, 说明Si-N键和Eu-N键的共价性分别强于Al-O键和Eu-O键. 发光中心Eu<sup>2+</sup>局域结构共价性的增强降低了BAM:Eu<sup>2+</sup>镜面层的活性, 这是SiN掺杂提高BAM:Eu<sup>2+</sup>荧光粉光学稳定性的主要原因.

**关键词:** 荧光粉, BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>, SiN掺杂, 第一性原理

### Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In表面重构的几何与电子性质的第一性原理研究 ..... 403

商波, 袁岚峰\*, 杨金龙 (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家

实验室(筹), 合肥 230026)

**摘要:** 为了确定Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In表面的结构以及理解其电子性质, 构建了六角型和矩形型的六种模型, 并进行了第一性原理计算. 通过模拟这些模型的扫描隧道显微镜图像, 计算了功函数, 并和实验结果进行了比较. 发现hex-H3'模型和rect-T1模型分别为实验中的六角型和矩形型结构. 同时还讨论了In覆盖度在1.0单层附近时In/Si(111)表面结构的演化机制. 认为 $4 \times 1$ 相和 $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ 相具有两种不同的演化机制, 和实验结果一致.

**关键词:** 表面重构, Si(111)- $\sqrt{7} \times \sqrt{3}$ -In, 密度泛函理论, 扫描隧道显微镜图像

### 水合亮氨酸构型的系统寻找与研究 ..... 409

刘莎, 胡安东, 林子敬\* (中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 同时考虑亮氨酸可能的水分子络合方式及亮氨酸分子的所有内轴转动, 对亮氨酸与1~3个水分子的复合结构Leu-(H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>进行了系统寻找. 分别用BHandHLYP/6-31+G\*和BHandHLYP/6-311++G\*\*方法对结构进行了优化和单点能计算. 发现亮氨酸水合结构与孤立亮氨酸有着很好的对应关系, 且亮氨酸的水合结构可以可靠地通过对亮氨酸的结构直接加水得到. 对中性、双电性亮氨酸水合结构的红外计算光谱与溶液中亮氨酸实验光谱进行了比较与分析, 发现双电性Leu-(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>的红外光谱与实验符合得最好, 表明溶质在气相中与适量的水分子络合便能较好地模拟溶质在溶液中的红外光谱.

**关键词:** 氨基酸, 水合作用, 第一性原理计算, 势能面, 红外光谱

### 动力学伊辛模型在振荡外场中的成核 ..... 419

李坤<sup>a</sup>, 江慧军<sup>a</sup>, 陈含爽<sup>c</sup>, 侯中怀<sup>a,b\*</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物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026; c. 安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039)

**摘要:** 研究了二维的动力学伊辛模型在一个具有偏向的振荡外场中的成核过程, 主要关注成核时间与外场振荡周期 $\omega$ 的关系. 随着 $\omega$ 的变化, 成核时间出现最小值, 最小的成核时间对应的平均临界核的大小也是最小的, 这表明存在一个最佳的振荡频率, 相比较于一个确定的外场, 它更有利于成核. 同时还研究了外场的初始相位的影响.

**关键词:** 动力学伊辛模型, 振荡外场, 成核

### Dy@C<sub>82</sub>分子在Au(111)表面依赖于覆盖度的取向研究 ..... 423

陈风云\*, 胡振芑 (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

**摘要:** 利用超高真空扫描隧道显微镜, 在低温(80 K)下研究了同分异构体分子Dy@C<sub>82</sub>在Au(111)表面的吸附与分子取向. 在低覆盖度下, Dy@C<sub>82</sub>分子优先吸附于台阶边缘形成分子团簇与分子链结构. 这种吸附取决于分子-衬底的相互作用, 并存在多种不同的分子取向. 增大分子覆盖度后, Dy@C<sub>82</sub>在金表面形成二维有序密排的单层膜结构. Dy@C<sub>82</sub>分子在金表面的取向倾向于其C<sub>2</sub>长轴与金表面近乎平行. 具有三种取向的分子最具优势, 而同种取向的分子组成许多局限于一个个小区域内的取向有序结构. 随着覆盖度的增加, Dy@C<sub>82</sub>分子在Au(111)表面趋向于短程有序取向排列, 这是由分子-衬底作用与分子间的偶极-偶极作用共同决定的.

**关键词:** 金属包含富勒烯, 扫描隧道显微镜, 分子取向, 单分子层

### 钠掺杂磷酸铁锂晶格变化和电化学性能 ..... 429

辛晓冬<sup>a</sup>, 李红举<sup>a</sup>, 常芹芹<sup>a</sup>, 王文楼<sup>a,b\*</sup> (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230029; b. 中国科学技术大学纳米科学技术学院, 苏州 215123)

**摘要:** 利用固相法合成了钠掺杂的LiFePO<sub>4</sub>, 结构表征显示钠离子成功地掺入了晶格中. SEM显示其粒径在1~3  $\mu\text{m}$ . XRD显示钠掺杂样品晶胞变大. 电池测试表明样品0.1 C放电150 mAh/g, 5和7.5 C下分别放电109和107 mAh/g. 1和5 C循环时, 与初始放电容量相比, 样品容量保持率分别为84%(1000次循环后)和86%(350次循环后), 表现了优异的结构稳定性和循环性能. 研究表明钠离子掺杂可以有效地提高磷酸铁锂的电化学活性, 尤其是循环性能.

**关键词:** 磷酸铁锂, 钠离子掺杂, 结构变化, 循环性能, 锂离子电池

### 石墨炔作为氢气提纯膜 ..... 434

赵文辉, 袁岚峰\*, 杨金龙 (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

**摘要:** 用分子动力学模拟方法研究了石墨炔膜对 $H_2/O_2$ 、 $H_2/N_2$ 、 $H_2/CO$ 和 $H_2/CH_4$ 混合气体的选择渗透性. 在0.047~4.5 GPa的压强下, 氢气可以快速穿过石墨炔膜, 而所有的 $O_2$ 、 $N_2$ 、 $CO$ 和 $CH_4$ 分子都被石墨炔膜阻塞. 压强为0.047 GPa时, 氢气穿过石墨炔膜的流量为 $7 \text{ mol/m}^2\text{s}$ . 氢气流量随着压强的增加而升高, 在1.5 GPa下达到峰值 $6 \times 10^5 \text{ mol/m}^2\text{s}$ . 与其他已知的氢气分离膜相比, 模拟结果表明石墨炔可能具有高选择性和高通过性的最好的平衡.

**关键词:** 石墨炔, 氢气提纯, 选择渗透性, 分子动力学模拟

**用不同类型的分子筛催化剂催化转化生物油制烯烃..... 441**  
黄伟伟, 巩飞艳, 翟起, 李全新\* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 研究了用一系列不同类型的分子筛催化剂催化转化制取低碳烯烃的过程, 按照低碳烯烃的绝对收率和选择性, 催化剂的活性排序为: HZSM-5>SAPO-34>MCM-41>Y型分子筛. 研究表明, 使用HZSM-5分子筛催化剂, 获得的生物油最大低碳烯烃收率约为0.22 kg/(kg生物油), 低碳烯烃的选择性约为50%, 且生物油几乎实现完全转化. 同时还研究了反应条件对生物油制低碳烯烃的影响. 为了弄清催化剂结构与低碳烯烃形成之间的关系, 对相关催化剂进行了详细表征, 对生物油热裂解和催化裂解过程进行了详细比较.

**关键词:** 生物油, 烯烃, 催化裂解, 分子筛催化剂

**油酸钾对不同温度下阳离子瓜儿胶水溶液流变行为影响..... 448**  
汪琴, 李化真, 谢永军, 李化玉, 杨海洋\* (中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

**摘要:** 实验测定了阳离子瓜儿胶水溶液的流变行为, 讨论了油酸钾对其流变行为的影响. 稳态剪切实验结果表明, 加入油酸钾后, 瓜儿胶溶液的零切黏度增加了近三个数量级, 出现类似凝胶的性质. 动态剪切实验结果表明, 瓜儿胶溶液表现模量则随着油酸钾浓度的增加而增加, 储存模量和损失模量对应的剪切模量随着油酸钾浓度的增加而减小. 事实上, 随着油酸钾浓度的增加, 高分子交联在一起的聚集体数量逐渐减小, 强度逐渐增加. 温度的影响刚好相反.

**关键词:** 流变行为, 静电相互作用, 阳离子瓜儿胶, 油酸钾

**糠醇辅助的聚合凝胶法制备纳米 $Li_4T_5O_{12}$ 负极材料..... 457**  
丁楚雄, 白耀彩, 魏丛, 陈春华\* (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:** 以硝酸锂、钛酸正丁酯和糠醇为反应物, 采用糠醇聚合凝胶法制备了纳米 $Li_4T_5O_{12}$ 粉体. 利用XRD、SEM和BET比表面测试对产物进行了表征, 并研究了纳米 $Li_4T_5O_{12}$ 粉体作为锂离子电池负极材料的电化学性能. 在700℃或更高温度烧结时产物为纯相的尖晶石型. 通过柠檬酸、聚乙烯吡咯烷酮、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)表面活性剂的加入能够减少产物颗粒的团聚程度, 增大粉体的比表面积, 提高其电化学性能. 加入0.5 g CTAB、700℃烧结12 h的 $Li_4T_5O_{12}$ 粉体展示出最高的比容量和最佳的循环性能, 10℃下充电比容量高达156.7 mAh/g.

**关键词:** 聚合反应, 锂离子电池, 锂钛氧, 纳米材料, 倍率性能

**具有核壳结构的纳米凝胶的相变..... 463**  
刘小兵, 周剑锋, 叶晓东\* (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 通过可逆加成-断裂链转移聚合合成了一系列不同分子量的聚丙烯酸大分子链转移剂, 用 $^1H$  NMR和水相GPC对其进行了表征. 以三硫代碳酸盐的聚丙烯酸钾作为稳定剂, 在水相中进行N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)的分散聚合合成了一种具有多重响应的核壳结构的纳米凝胶. 结合动态光散射的表征研究了聚丙烯酸稳定PNIPAM表面的能力, 发现稳定表面的能力与其分子量及用量密切相关. 利用动态光散射以及zeta电位分析仪研究了在溶液中纳米凝胶相转变和zeta电位对温度以及pH值的依赖性.

**关键词:** 核壳纳米凝胶, 分散聚合, 多重响应, 相变

**金电极上氢析出反应的温度效应..... 469**  
汤志强, 廖玲文, 郑勇力, 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(筹), 化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 用循环伏安法研究了多晶金电极在0.1 mol/L  $HClO_4$ 和0.1 mol/L KOH中氢析出反应的温度效应. 在278~333 K时, 随温度和电位的增加氢析出反应电流显著增加, 在酸性溶液中Tafel斜率从118 mV/dec增加到146 mV/dec, 超电势从0.2 V增加到0.35 V时, 其活化能从37 kJ/mol降低至30 kJ/mol, 反应的指前因子比在碱性溶液中的高出一个数量级. 在碱性溶液中Tafel斜率约为 $153 \pm 15 \text{ mV/dec}$ , 且未呈现明显随温度变化的趋势. 平衡电位的反应活化能在酸性和碱性溶液中分别约为48和34 kJ/mol. 当超电势增加时, 在碱性溶液中的指前因子单调增加, 在酸性溶液中指前因子

不随电位而变化. 还讨论了金电极上氢析出反应在酸性和碱性溶液中具有不同的随电势变化的动力学参数的原因及其与反应机理的联系.

**关键词:** 氢析出反应, 金电极, 温度效应, 活化能, 对称因子

**不同晶相结构和形貌 $TiO_2$ 负载Ru催化剂的CO选择甲烷化..... 475**  
王桂英, 高玉仙, 汪文栋\*, 黄伟新 (中国科学技术大学化学物理系, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 用水热法得到的钛酸纳米纤维前体, 通过不同后处理方法合成了多种纳米结构的 $TiO_2$ . 采用 $N_2$ 等温吸附和BET比表面、X射线衍射、透射电镜和能量分散X射线分析表征了 $TiO_2$ 及负载Ru催化剂的微结构, 包括比表面、晶相结构和形貌以及Ru纳米颗粒尺寸分布等. 对负载Ru催化剂在富氢条件下CO选择甲烷化反应活性测试表明: 金红石相 $TiO_2$ 和 $TiO_2$ -B为载体负载的Ru催化剂比锐钛矿相 $TiO_2$ 负载的Ru催化剂表现出更高的反应性能. 其活性区别说明了不同晶相结构和形貌 $TiO_2$ 载体与Ru纳米颗粒的相互作用存在差异.

**关键词:** CO选择甲烷化, Ru催化剂, 二氧化钛, 微结构

**热处理对 $CuIn(S,Se)_2$ 薄膜断面成分均匀性的影响..... 481**  
谢海兵, 刘伟丰\*, 江国顺, 李欣益, 严飞, 朱长飞\* (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:** 用同时磁致共溅射Cu-In预镀层的方法制备了 $CuIn(S,Se)_2$ 薄膜. 为了了解热处理对 $CuIn(S,Se)_2$ 薄膜断面成分均匀性的影响, 对经“一段式”热处理(500℃)和“二段式”热处理(250℃保温然后500℃)的样品进行了研究. XRD测试结果表明, 经过“一段式”热处理后的样品XRD(112)峰出现劈裂现象, 而经过“二段式”热处理的样品XRD(112)峰比较匀称. GIXRD和EDS测试证明样品经过“二段式”热处理后断面成分均匀性较好. 通过XRD和Raman测试对两种热处理下的反应机理进行了研究, 阐述了两种热处理对 $CuIn(S,Se)_2$ 薄膜断面成分均匀性的影响的内在原因.

**关键词:** 热处理, 断面成分均匀性,  $CuIn(S,Se)_2$ 薄膜

**乙醇水混合物在碳纳米管中的吸附与结构性质..... 487**  
杜生平, 赵文辉, 袁岚峰\* (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

**摘要:** 用分子动力学模拟研究乙醇水混合物在碳纳米管中的结构与吸附. 在(6,6)到(10,10)碳纳米管内, 几乎总是充满乙醇分子, 很少有水分子. 在更粗的碳纳米管中有一些水分子, 管内的乙醇质量分数远远高于体相值. 对管内的分子进行了径向、轴向、角向的密度和取向的分布以及氢键数目的分析. 管外第一溶剂化层中分子的角向密度分布指出乙醇分子的甲基和碳壁有最强的作用, 被钉扎在碳纳米管的六角形中心位置. 基于对这些现象微观机制的理解, 推测碳纳米管在甲醇和乙醇中更倾向吸附乙醇, 通过对乙醇甲醇混合物与碳纳米管的分子动力学模拟验证了这个预测.

**关键词:** 乙醇, 水, 碳纳米管, 选择性吸附

**一种采用锌粉还原制备高电导率的还原石墨烯的绿色、柔和的合成方法..... 494**  
耿志刚<sup>a</sup>, 张光辉<sup>b</sup>, 林岳<sup>a</sup>, 于欣欣<sup>a</sup>, 任文贞<sup>b</sup>, 吴昱昆<sup>b</sup>, 潘楠<sup>b\*</sup>, 王晓平<sup>a,b</sup> (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026; b. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 报道了一种在室温下, 采用锌粉还原氧化石墨烯制备还原石墨烯的简单、绿色的合成途径. 随着反应时间的变化, 由氧化石墨烯被还原到还原石墨烯的过程分别可通过XRD、UV-Vis以及Raman光谱进行表征, 同时通过XPS的结果可知石墨烯的碳氧比由原先的1.67增加到13.7, 其电导率高达 $26.900 \pm 2.2 \text{ kS/m}$ . 在厚度大约为20 nm、波长为450~1500 nm时, 其透过率超过70%.

**关键词:** 氧化石墨, 还原, 锌粉

**单分散银纳米颗粒的超声辅助制备及表面拉曼与荧光增强效应..... 501**  
毕夏<sup>a,b</sup>, 左健<sup>a</sup>, 杨晴<sup>a,b\*</sup> (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹); b. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

**摘要:** 以硝酸银和甲硼烷叔丁胺络合物分别为反应前驱物和还原剂, 在油胺油酸体系中, 利用超声辅助方法在室温下制备出粒径为3.4 nm的单分散银纳米颗粒. 通过XRD、TEM和EDX对产物进行表征, 结果显示产物具有典型的面心立方结构, 单分散特征明显、尺寸分布均匀, 且最可几尺寸为3.4 nm. 超声反应时间、油胺和油酸的用量及其比例对银纳米晶的形貌和尺寸有重要影响, 其中油胺溶剂的使用是控制单分散银纳米晶尺寸的关键. 同时, 研究显示单分散银纳米颗粒对罗丹明6G模型分子具有很强的拉曼增强效应; 双光子荧光照片显示其具有很好的荧光增强效应.

**关键词:** 银纳米颗粒, 超声辅助合成, 拉曼增强效应, 荧光增强