

Chinese Abstracts (中文摘要)

乙醇在TiO₂(110)表面光催化解离的动力学和超快电子动力学 ... 1
马志博, 周传耀*, 毛新春, 任泽峰, 戴东旭, 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: 采用实时双光子光电子能谱和时间分辨双光子光电子能谱技术分别研究了乙醇在该表面光催化解离的动力学和超快电子动力学过程. 通过测量与乙醇光催化解离相关的电子激发态随时间的演化, 发现这个反应满足分型动力学. 乙醇在还原性TiO₂(110)上的光催化解离比在氧化性表面快, 这归结于缺陷的存在降低了反应能垒. 这样一个反应的加速过程很可能是与缺陷电子相关的. 通过干涉双脉冲相关的测量, 得到了乙醇-TiO₂界面电子激发态的超快动力学. 与甲醇的情况类似, 这个电子激发态的寿命为24 fs. 激发态的出现为TiO₂和它周围环境的电子转移提供了一个通道.

关键词: 双光子光电子能谱, 光催化, TiO₂, 动力学, 超快动力学

使用斯塔克诱导的绝热拉曼通道技术实现D₂分子的高效相干布居转移 ... 8

汪涛^a, 杨天罡^{a,b}, 肖春雷^{a*}, 戴东旭^a, 杨学明^{a*} (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. 大连理工大学物理与光电工程学院, 大连 116024)

摘要: 使用斯塔克诱导的绝热拉曼通道技术, 成功地将分子束中的D₂分子从(v=0, J=0)转移至(v=1, J=0). 激发效率达到了75%. 该技术将为交叉分子束和分子束-表面散射实验研究氢分子的振动激发对化学反应的影响提供一个独特的工具.

关键词: 斯塔克诱导的绝热拉曼通道技术, 振动激发, 分子束, 化学动力学, 分子动力学

Cs₂ 2³Δ_{1g}态碰撞线归属和超精细结构解释 ... 13

李丹^a, 谢锋^{b*}, 李丽^c, Ergin H. Ahmed^d, A. Marjatta Lyyra^d (a. 清华大学精密仪器系光子与电子技术研究中心, 北京 100084; b. 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 100084; c. 清华大学物理系, 北京 100084; d. 美国天普大学物理系, 费城 19122-6082)

摘要: 根据最新的Cs₂分子中间态A¹Σ_u⁺-b³Π_u全局解微扰获得的能级数据, 归属了通过微扰增强红外-红外光学双共振中间态A¹Σ_u⁺到上态2³Δ_{1g}的140条碰撞线, 包含之前实验观测到的221条2³Δ_{1g}-A¹Σ_u⁺-X¹Σ_g⁺双共振跃迁[J. Chem. Phys. **128**, 204313 (2008)], 重新计算了2³Δ_{1g}态的分子常数和势能曲线(排除54个微扰能级). 本次拟合得到的离心畸变常数和从经验公式计算得到的值相符合. 在亚多普勒激发光谱中, 没有分辨出2³Δ_{1g}态的超精细结构. 对2³Δ_{1g}态的超精细结构进行初步计算, 比较实验结果给出解释和说明.

关键词: Cs₂, 2³Δ_{1g}电子态, 碰撞诱导能量转移, 超精细结构

卡培他滨、5'-脱氧-5-氟胞苷和5'-脱氧-5-氟尿苷的真空紫外光电离、光解离 ... 20

王健^a, 汤文建^b, 叶丽丽^a, 张李东^a, 潘洋洋^{a*} (a. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029; b. 安徽医科大学药学院, 合肥 230032)

摘要: 利用红外激光解吸/真空紫外光电质谱方法, 研究了核苷类抗癌药物卡培他滨及其代谢物5'-脱氧-5-氟胞苷和5'-脱氧-5-氟尿苷的光电离、光解离过程. 较低光子能量下, 可在质谱图上观察到分子离子峰及少量碎片离子, 增加光子能量使碎片离子峰大量出现. 另外对三种核苷的特征碎片, 如(M-H₂O)⁺、(Base+H)⁺、(Base+2H)⁺、(Base+3O)⁺、(Base+6O)⁺及戊糖离子进行了归属, 并对可能的解离路径进行了讨论. 利用量子化学从头算方法研究了三种核苷可能的脱羟基过程及相应能量.

关键词: 卡培他滨, 5'-脱氧-5-氟胞苷, 5'-脱氧-5-氟尿苷, 光电离, 质谱, 同步辐射

线性和非线性光谱研究甲醇分子对生物膜的微扰作用 ... 27

田康振^a, 李红春^b, 叶树集^{b,c*} (a. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; c. 中国科学技术大学合肥微尺度国家实验室, 合肥 230026)

摘要: 利用和频光谱并结合衰减全反射傅立叶红外光谱技术研究了甲醇和1,2-dimyristoyl-d54-sn-glycero-3-phosphocholine (d54-DMPC)磷脂双层膜之间的相互作用. 研究结果表明甲醇与生物膜作用后, 嵌入到磷脂分子头部的胺基和磷酸基间的空间内, 并与磷脂分子

头部的甲基以及胺基附近水分子采用相似的取向方向. 嵌入磷脂分子头部的甲醇分子能扰动磷脂分子的整个疏水碳链.

关键词: 和频光谱, 生物膜, 甲醇, 相互作用, 机理

Mn掺杂(MgO)_n(n=2~10)团簇的电子性质和磁性分析: 密度泛函理论 ... 35

王鹏^a, 杨明霞^b, 张胜利^b, 黄世萍^{b*}, 田辉平^{a*} (a. 中国石油化工科学研究院, 北京 100083; b. 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029)

摘要: 利用密度泛函理论方法优化了纯的和Mn原子掺杂的(MgO)_n(n=2~10)团簇的几何结构. 在Mn原子掺杂的氧化镁结构中, 获得了一系列的同分异构体和与之相对应的总能量. MnMg_{n-1}O_n(n=2~10)的几何构型显示Mn原子优先取代低配位的Mg原子. 结构稳定性分析表明, 除了(MgO)₁₀团簇外, 其它纯的和掺杂结构的平均结合能均随着团簇的增大而增强. MnMg_{n-1}O_n团簇的二阶能量差结果表明MnMg₅O₆和MnMg₈O₉比相邻的团簇表现出更高的相对稳定性. 除了MnMgO₂团簇的磁矩为3.00 μ_B外, 其它掺杂结构的磁矩均为5 μ_B左右. 它们的磁性主要受电荷转移大小、原子在结构中的位置以及结构尺寸所影响.

关键词: 密度泛函理论, MnMg_{n-1}O_n团簇, 电子性质, 磁性

二甲基亚锗基锗烯与乙醛生成螺杂环化合物反应机理的密度泛函理论研究 ... 43

卢秀慧^a, 李永庆, 鲍伟杰, 刘东婷 (济南大学化学化工学院, 济南 250022)

摘要: 用B3LYP/6-31G*方法研究了单重态二甲基亚锗基锗烯(Me₂Ge=Ge:)与乙醛环加成反应的反应机理, 根据该反应的势能面可以预言, 该反应有一条主反应通道. 该反应所呈现的反应规律为: 两反应物通过[2+2]环加成反应首先生成了一锗杂四元环锗烯, 由于该锗杂四元环锗烯中Ge:原子的4p空轨道与乙醛的π轨道形成了π→p授受键, 从而使锗杂四元环锗烯进一步与乙醛结合生成了一中间体. 由于该中间体中的Ge:原子在过渡态之后发生了sp³杂化, 从而使该中间体经过过渡态异构化为一螺杂环化合物. 该研究结果从理论上揭示了单重态二甲基亚锗基锗烯(Me₂Ge=Ge:)与乙醛环加成反应的反应机制, 奠定了亚锗基锗烯(H₂Ge=Ge:)及其衍生物(X₂Ge=Ge:, X=H, Me, F, Cl, Br, Ph, Ar...)与非对称性π键化合物环加成反应的理论基础.

关键词: Me₂Ge=Ge:, 锗杂四元环锗烯, 螺杂环化合物, 势能面

UO势能函数及其热力学性质 ... 51

曾秀琳^{a,b*}, 徐司雨^c, 居学海^{b*} (a. 淮南师范学院化学与化工系, 淮南 232001; b. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; c. 西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室, 西安 710065)

摘要: 用从头算组态相互作用(CI)和密度泛函PBE1及B3LYP方法对UO势能曲线进行扫描, 其中U原子选用ECP80MWB-AVQZ+2f基组, 氧原子选用6-311+G*基组. 在CI, PBE1和B3LYP水平下, 经零点振动能校正后的UO解离能分别为2.38、3.76和3.31 eV. 所计算的能量分别以Morse、Lennard-Jones和Rydberg函数进行拟合. 结果表明, 仅Morse函数能较好地描述UO体系的势能曲线. 由PBE1结果得到其非谐振动常数为0.00425, 非谐振频率540.95 cm⁻¹. 还分别依据DFT-UPBE1结果及Morse参数计算了298.2~1500 K时的焓和热容. 建立了焓与温度之间的关系式.

关键词: 势能函数, 氧化铀, 密度泛函, 热力学性质

脯氨酸催化的醛或酮反应中不同中间体的相互转换及异构平衡 ... 54

甘利华^a, 裴青, 周瑾 (西南大学化学化工学院, 重庆 400715)

摘要: 烯胺、亚胺离子和恶唑烷酮是脯氨酸催化醛、酮反应中的关键中间体, 在ωB97XD/6-311++G**理论水平上找到了连接其中任意两个中间体的过渡态. 计算结果表明无论在气相还是溶液中恶唑烷酮都是优势物种, 这些物种是可以相互转化的, 且异构平衡受控于所用溶剂和实验温度, 这些物种存在与否以及发挥的作用取决于实验条件. 提出了一条亚胺离子和恶唑烷酮通过亚胺水合物和恶唑烷酮水合物进行相互转换的新路径. 计算结果还表明在醛/酮与N-Boc亚胺的脯氨酸催化反应中, 决速步骤是C-C键的形成而不是中间体的相互转换. 这些计算结果合理地解释了已有实验现象, 并有利于优化醛、酮不对称有机催化反应的条件.

关键词: 不对称有机催化, 互变异构, 过渡态, 密度泛函理论

以低聚(苄-亚乙烯基)为官能团的蒽基线型低聚物光学性质的实验和理论研究: π 延展的作用..... 61

黄田浩^a, 曲丽丽^a, 康智慧^a, 王惠英^{a*}, 卢然^b, 苗二龙^{c*}, 王飞^c, 王高文^c, 张汉壮^{a*} (a. 吉林大学物理学院, 长春 130012; b. 吉林大学化学学院, 长春 130012; c. 中国科学院长春光机所应用光学国家重点实验室, 长春 130033)

摘要: 通过实验和理论方法系统地研究了以低聚(苄-亚乙烯基)为官能团的蒽基线型低聚物($An-OFV_n$ ($n=1\sim 4$))的光物理性质. 稳态光谱测量表明: 苄-亚乙烯基单元的增加会导致吸收光谱的红移, 并抑制低聚物间激基缔合物的形成. 量化计算表明: 随着苄-亚乙烯基单元的增加, HOMO, LUMO能级及带隙逐渐趋于常量. 支臂上的电子云分布也逐渐增强, 使得低聚物吸收光谱的形状逐步趋向于支臂本身吸收光谱的形状. 时间分辨荧光测试表明, 当低聚物中苄-亚乙烯基单元的数目 ≥ 2 后, 激基缔合物的辐射寿命几乎是不变的. 在非线性光学测试中, 双光子荧光产率和双光子吸收截面都会随着苄-亚乙烯基单元的增加逐渐增强, 并于苄-亚乙烯基单元的数目为4时接近一个极值.

关键词: 蒽基线型低聚物, 双光子吸收, 苄-亚乙烯基

二维NOESY核磁共振波谱结合全原子分子动力学模拟研究肌肽在水溶液中的构象变化..... 67

张荣^{*}, 王丹, 吴文娟 (广东药学院药科学院物理化学教研室, 广州 510006)

摘要: 采用二维NOESY核磁共振波谱结合全原子分子动力学模拟研究了肌肽在水溶液中的构象变化和相互作用. 以分子内距离、回转半径、RMSD以及溶剂可接触表面积等性质进行表征. 分子动力学模拟显示肌肽分子在水溶液中表现出了较高的柔性, 其构象在伸展、折叠之间互相转换, 大部分情况下是以伸展的构象为主导的, 而折叠构象较少. 二维NOESY核磁共振实验证实了模拟的结果, 实验与理论得到很好的吻合.

关键词: 全原子模拟, 肌肽水溶液, 二维NOESY谱

D+OD⁺反应的量子动力学研究: 交换通道和抽取通道的竞争.. 73

许文武, 张佩宇^{*}, 何国钟 (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: 基于精确的势能面, 研究D+OD⁺反应在0.0~1.0 eV碰撞能范围内的量子动力学. 用CS近似(centrifugal sudden approximation)的含时波包方法研究吸热的抽取反应通道(D+OD⁺→O+D₂⁺)和热中性的交换反应通道(D+OD⁺→D+OD⁺), 计算两个通道的反应几率、总积分反应截面和热速率常数. 发现在交换反应的反应路径上存在一个凸起结构. 计算的总角动量 $J=0$ 时的波包分布的含时演化清楚地表明凸状结构对两个通道的动力学有非常重要的影响.

关键词: 含时量子波包方法, 势能面, D+OD⁺反应

Cu/HMOR催化二甲醚羰基化合成乙酸甲酯: 催化剂制备方法的影..... 77

张雪^{a,b}, 李宇萍^a, 仇松柏^a, 王铁军^{a*}, 定明月^a, 张琦^a, 马隆龙^a, 于玉肖^{a,b} (a. 中国科学院广州能源研究所可再生能源与天然气水合物重点实验室, 广州 510640; b. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用氨蒸发法、尿素水解法、离子交换法及浸渍法制备HMOR负载的Cu催化剂, 考察其催化二甲醚(DME)羰基化合成乙酸甲酯(MA)性能. 结果表明离子交换法制得Cu/HMOR催化剂在Cu的金属中心和酸性分子筛载体的共同作用下具有较好催化反应活性. 在210 °C、1.5 MPa、空速4883 h⁻¹, DME转化率为95.3%, MA选择性为94.9%. 对催化剂进行N₂物理吸附、X射线衍射、NH₃程序升温脱附和CO程序升温脱附等表征发现, 离子交换法制得Cu/HMOR催化剂具有较高比表面、大量弱酸及一定中强酸、适中的CO吸附强度, 提高了CO插入DME羰基化反应活性.

关键词: 生物质能, 乙酸甲酯, 二甲醚, 羰基化, HMOR催化剂

La₂Zr₂O₇:Eu³⁺纳米棒的合成、表征及其荧光性能..... 83

宋荷娟, 周立群^{*}, 黄莹, 李玲^{*}, 王婷, 杨兰 (湖北大学有机功能分子合成与应用教育部重点实验室, 湖北大学化学化工学院, 武汉 430062)

摘要: 采用传统固相法和水热法成功地制备出棒状La₂Zr₂O₇:Eu³⁺荧光粉. 利用X射线粉末衍射仪、透射电镜和荧光光谱仪等分析了产物的结构、形貌和发光特性. 结果表明红色荧光粉La₂Zr₂O₇:Eu³⁺有良好的晶相, 属于立方结构, 空间点群为Fd3m; 其形貌主要为纳米棒, 平均直径约47 nm, 长度

为50~700 nm. 并对纳米棒的生长机理进行了探讨. 在466 nm蓝光激发下, La₂Zr₂O₇:Eu³⁺荧光粉能发射出Eu³⁺的特征红色荧光, 发射主峰位于616 nm处, 归属于Eu³⁺的⁵D₀→⁷F₂超灵敏电偶极跃迁. 此外, 在产物的发射光谱中能够观察到⁵D₁→⁷F_J ($J=0, 1, 2$)跃迁和⁵D₀→⁷F_J ($J=1, 2, 4$)跃迁的劈裂峰, 这说明Eu³⁺处在低对称性的晶体场格位中.

关键词: La₂Zr₂O₇:Eu³⁺, 烧绿石结构, 纳米棒荧光性能

KF-NaF熔盐中电解精炼制备高纯硅线..... 88

邹祥宇, 谢宏伟^{*}, 翟玉春, 郎晓川 (东北大学材料与冶金学院, 沈阳 110819)

摘要: 在NaF-KF混合共晶熔盐中电解精炼冶金级硅制备高纯硅线. 采用循环伏安和交流阻抗法对预电解后的NaF-KF混合共晶熔盐及硅电极过程进行研究. 在循环伏安曲线-0.14 V位置上发现一个氧化峰, 说明阳极过程为Si→Si⁴⁺; 在循环伏安曲线-0.56 V处只发现一个还原峰, 交流阻抗谱中也只有一个响应半圆与之对应, 说明阴极的电极过程都为一步电荷转移过程, 即为Si⁴⁺→Si. 电化学反应过程为扩散过程控制. 制备出的硅线纯度达到99.999%.

关键词: 硅线, 电解精炼, 循环伏安, 交流阻抗谱

可聚合型溶致液晶单体3,4,5-三(11-十一烷氧丙烷氧基)苯甲酸钠的自组装及紫外光固化性能..... 95

白玉勤, 郭金宝^{*}, 王影, 魏杰^{*} (北京化工大学材料科学与工程学院, 北京市水性聚合物合成与应用工程技术研究中心, 北京 100029)

摘要: 以3,4,5-三羟基苯甲酸为原料, 依次经过酯化、醚化、酰氯化和钠盐化四步反应合成一种可聚合型溶致液晶单体3,4,5-三(11-十一烷氧丙烷氧基)苯甲酸钠, 并对其结构进行了傅里叶变换红外与¹H核磁表征. 在室温下研究了该单体在水中的自组行为, 组装体结构通过偏光显微镜与X射线衍射仪进行表征. 研究表明, 单体与水比例为80:20时可自组装为层状(L_a)相, 92:8时组装为反六方(H_{II})相, 这与临界堆积参数的理论计算相吻合, 表明单体浓度是影响组装体结构的重要因素. 在组装的基础上研究了含不同光引发剂的溶致液晶体系的双键转化率及固化后组装体结构的保留. 经实时红外表征及溶胶-凝胶法的验证发现在光强为30 mW/cm²的365 nm下曝光30 min, 含引发剂Darocur2959的溶致液晶体系双键转化率可达78%. 聚合之后L_a相与H_{II}相的纳米结构都得到了保留.

关键词: 可聚合型溶致液晶, 自组装, 层状相, 反六方相, 紫外光固化

太阳能电池中新腐蚀液实现纳米黑硅表面的一步腐蚀制备..... 102

汤叶华^{a,b}, 周春兰^a, 周肃^{a,b}, 赵彦^{a,b}, 王文静^{a*}, 费建明^c, 曹红彬^c (a. 中国科学院电工研究所, 中国科学院太阳能利用及光伏系统重点实验室, 北京 100190; b. 中国科学院研究生院, 北京 100049; c. 欧贝黎新能源科技股份有限公司, 南通 226602)

摘要: 通过引入添加剂, 调节腐蚀溶液的pH值, 实现了一步法制黑硅表面. 在取得低表面反射率的同时, 减小了黑硅层的腐蚀深度, 对于16 min腐蚀的黑硅层, 其表面加权平均反射率可达5% (300~1200 nm), 但腐蚀深仅约为200 nm. 减小腐蚀深度能够降低黑硅太阳能电池的表面复合速率, 从而提高太阳能电池性能, 尤其是开路电压及填充因子. 以新腐蚀液制备的黑硅为衬底, 在常规太阳能电池产线上制备大面积p-Si黑硅太阳能电池, 实现了15.63%的转换效率, 具有高的开路电压(624.32 mV)和填充因子(77.88%), 改进了大面积黑硅太阳能电池的性能.

关键词: 改良腐蚀液, 黑硅表面, 浅腐蚀深度, 黑硅太阳能电池

多种金属掺杂的镍基催化剂用于中温重整生物油制氢的设计... 109

袁丽霞^{a,b}, 丁芳^a, 姚建铭^a, 陈祥松^a, 刘伟伟^a, 吴金勇^a, 巩飞艳^b, 李全新^{b*} (a. 中科院合肥物质科学研究院等离子体物理研究所生物质能源研究中心, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学安徽省生物质洁净能源重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 一种新的由共沉淀法合成的多种金属(铜、镁、钨)掺杂的镍基混合氧化物催化剂, 在250~500 °C用于生物油高效重整制氢. 摩尔比为Ni:Cu:Mg:Ce:Al=5.6:1.1:1.9:1.0:9.9的催化剂表现出较高的催化重整活性, 在传统的水蒸气重整模式和500 °C条件下, 氢产率达82.8%; 电催化重整模式中, 在400 °C和3.1 A, 氢产率达91.1%. ECR模式中重整温度和通过催化剂电流促进生物油的重整和热裂解. 另外催化剂在300~600 °C显示出较高的水煤气变化反应活性, 生物油重整过程中催化剂性质的变化利用ICP、XRD、XPS和BET进行了表征. 生物油重整机理基于基元反应、催化剂表征进行了讨论.

关键词: 制氢, 生物油, 镍基催化剂, 中温