

Chinese Abstracts (中文摘要)

液体水中的自由OH及其结构改变 121
林珂^a, 周晓国^a, 刘世林^{a*}, 罗毅^{a,b*} (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. 瑞典皇家理工学院生物工程学院理论化学系, 斯德哥尔摩 S-10691)

摘要: 液体水中自由OH的确认对理解液体水的微观结构非常重要. 通过随温度变化的水的拉曼光谱分析其相对强度的变化及退偏比, 发现了自由-OH存在的直接证据, 结果显示虽然液体水从5 °C到85 °C结构发生明显变化, 但是自由-OH的含量几乎不变, 且含量非常少, 约为3%. 这表明了氢键从四氢键形式断裂时更容易发生在氢键受体部位.
关键词: 水, 自由OH, 拉曼光谱, 微观结构

量子效应对液体水结构的影响 127
林珂^a, 胡乃银^a, 周晓国^a, 刘世林^{a*}, 罗毅^{a,b*} (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. 瑞典皇家理工学院生物工程学院理论化学系, 斯德哥尔摩 S-10691)

摘要: 利用高灵敏的拉曼光谱系统地研究了由量子效应引起的轻水和重水的结构差异. 测量了5~85 °C的轻水和重水的拉曼光谱, 明显地观察到两种水的拉曼光谱谱形的差别. 使用全局拟合方法分析了所有谱图的谱形, 结果显示在同一个温度下重水的局部结构要比轻水的结构有序, 并且他们结构上的差异随着温度的升高而减少. 另外计算了水结构差异的指标—温度漂移, 从低温到高温时这个指标从28 °C减小到18 °C. 这些结构差异表明量子效应在室温范围内也非常重要. 我们还利用Vant't Hoff关系式分析了水分子相互作用能. 这些结构上的细节可以帮助建立更加可靠的水模型.
关键词: 水和重水, 量子效应, 拉曼光谱, 结构, 温度漂移

近紫外非相干宽带腔增强吸收光谱应用于Cl原子启动的光化学反应过程中OCIO及CH₂O的探测 133

董美丽^{a,b}, 赵卫雄^{a,b}, 黄明强^c, 陈卫东^d, 胡长进^{a,b}, 顾学军^{a,b}, 裴世鑫^e, 黄伟^{a,b*}, 张为俊^{a,b*} (a. 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气成分和光学重点实验室, 合肥 230031; b. 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学实验室, 合肥 230031; c. 厦门大学嘉庚学院环境科学与工程系, 厦门 363105; d. 法国滨海大学, 敦刻尔克 59140; e. 南京信息工程大学物理与光电工程学院, 南京 210044)

摘要: OCIO是Cl原子活性的一个重要的指示剂, 对OCIO的检测有利于更好的理解Cl原子的化学反应过程及其对沿海及工业污染地区空气质量的影响. 本工作建立了一套基于氙灯的近紫外(335~375 nm)非相干宽带腔增强吸收光谱系统, 并将其应用于烟雾箱中OCIO的定量测量研究, 同时测量了反应过程中重要的中间产物CH₂O及大气中重要的痕量气体NO₂. 结果表明, 非相干宽带腔增强吸收光谱可应用于实验室大气卤素化学方面的研究.
关键词: 非相干宽带腔增强吸收光谱, 近紫外, OCIO, CH₂O

硫化镍激光诱导荧光光谱: 一个新的低激发态 140
秦成兵, 臧建正, 张德萍, 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: 采用激光诱导荧光技术在12200~13550 cm⁻¹能量范围内研究了超声射流冷却下的硫化镍光谱. 获得了4个具有转动结构的振带, 并被归属为基态至低激发态[12.4]³Σ₀⁻的跃迁. 通过转动分析, 确定了该低激发态的转动常数、同位素位移以及分子(平衡)常数. 此外, 还测量了这些振带的寿命.
关键词: NiS, 激光诱导荧光, 同位素效应

采用二维坐标和变分方法计算磷烷阳离子的伞型振动 145
戴足阳, 莫宇翔* (清华大学低维量子物理国家重点实验室, 北京 100084)

摘要: 提出一个新的二维变分方法计算PH₃⁺(X²A₁')的对称伸缩振动(v₁)和伞形振动(v₂). 因为采用了对称化的笛卡尔坐标, 所以动能项变得简单, 同时伞形振动模式也能得到很好的反映. 相比采用经常使用的一维模型计算伞形振动, 这个二维模型不需要约化质量的假设, 同时也考虑了v₁和v₂振动模式之间的相互作用. 用二维模型对PH₃⁺首次进行了计算, 前七个能级的理论值和实验值的平均相对误差小于3 cm⁻¹. 用相同的方法也计算了NH₃, 结果没有PH₃⁺理想, 说明这个方法有一定的局限性.
关键词: 伞型振动, 磷烷阳离子, 双势阱势能曲线

正丁烷和异丁烷低压热解的产物鉴定及质谱分析 151
张义军^{a,b}, 苑文浩^b, 蔡江淮^a, 张李东^a, 齐飞^{a,b}, 李玉阳^{b*}

(a. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029; b. 中国科学技术大学火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 利用同步辐射真空紫外光电质谱技术研究了正丁烷和异丁烷在流动反应器中的低压热解, 实验温度为823~1823 K. 通过扫描光电质谱(PIE)谱探测并鉴定了20多种热解产物, 特别是多种自由基和同分异构体. 在质谱分析的基础上讨论了正丁烷和异丁烷热解的不同特性, 从而为丁烷同分异构体分解路径的讨论提供了实验依据. 通过讨论可以发现, 丁烷的同分异构体结构对它们的主要分解路径具有强烈的影响, 从而导致了它们质谱和PIE谱的差异, 如不同的主要产物和丁烯产物结构等. 此外与正丁烷热解相比, 异丁烷热解在较低的温度下即可生成苯, 这与后者中炔丙基和C₄物种等苯前驱体的生成得到了加强是密切相关的, 也为解释支链烷烃碳烟生成趋势高于直链烷烃的现象提供了实验线索.
关键词: 正丁烷和异丁烷, 流动反应器热解, 同步辐射真空紫外光电质谱, 产物鉴定, 质谱分析

Bi_{1-x}Yb_xFeO₃的结构相变与磁性 157

郑亚男^a, 吴玉洁^{a,b*}, 秦振兴^a, 陈晓嘉^a (a. 华南理工大学物理系, 广州 510640; b. 广州大学物理与电子工程学院, 广州 510006)

摘要: 用溶胶-凝胶法制备了Bi_{1-x}Yb_xFeO₃(0≤x≤0.2)粉晶样品, 并用X射线衍射光谱和拉曼光谱对其结构进行了研究. 结果表明, 在x=0.1~0.125, 发生了结构相变, 由菱形R3c结构变为正交Pnma结构, 对应的应该是从铁电相到顺电相的转变. 在结构相变边界, 磁化强度达到最大值. 其原因是在低浓度掺杂区域, 随着Yb³⁺的掺杂浓度的增大, BiFeO₃的自旋螺旋结构受到抑制, 部分未被抵消的磁矩被释放出来, 到了相变边界, 自旋螺旋结构受到的抑制达到最大, 磁矩被完全释放出来. 随着x的继续增大, 磁化强度开始逐渐减小, 这是由于逐渐形成了良好的反铁磁序排列.
关键词: 多铁材料, 结构相变, 磁性

模耦合理论计算纳米粒子在聚合物熔体中的含时扩散系数与常规扩散常数 163

赖鑫昱, 赵南蓉* (四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: 分析和计算了纳米粒子在聚合物熔体中的含时扩散系数与常规扩散常数. 采用广义朗之万方程描述扩散动力学, 并通过模耦合理论计算摩擦记忆内核. 为简单起见, 只考虑了来自两体碰撞和溶剂密度涨落耦合作用两类微观因素对摩擦记忆内核的贡献. 采用聚合物参考作用点模型以及Percus-Yevick闭合条件计算了聚合物-纳米粒子复合溶液的平衡态结构信息函数; 详尽分析了纳米粒子的尺寸与聚合物链的尺寸对扩散动力学的影响. 揭示了结构函数、摩擦记忆内核以及扩散系数等随着纳米粒子半径和聚合物链长的变化关系. 结果表明, 对于小尺寸的纳米粒子或者短链的聚合物, 短时间的非马尔可夫扩散动力学特征比较显著, 含时扩散系数需要更长的时间弛豫到常规扩散常数. 微观因素对扩散常数的贡献随着纳米粒子尺寸的增加而减小, 却随着聚合物链长的增加而增大. 此外, 模耦合理论得到的扩散常数与Stokes-Einstein关系的预测值进行比较, 发现对于小尺寸的纳米粒子或者长链的聚合物, 微观因素对扩散常数的贡献占主导地位. 相反, 当纳米粒子较大或者聚合物链长较短时, 流体力学的贡献会发挥重要作用.
关键词: 含时扩散系数, 常规扩散常数, 聚合物熔体, 模耦合理论, 聚合物参考作用点模型

2,2,6,6-四甲基哌啶氮氧自由基与卤仿形成卤键或氢键的理论研究 172

赵晓冉, 庞雪, 阎晓青, 晋卫军* (北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要: 利用理论计算化学研究了2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基与卤仿形成卤键和氢键络合物的可能性. 从分子静电势、络合物分子的结构参数、络合物的作用能以及自然键轨道理论的角度着手研究. 结果表明, 卤键与氢键络合物的键合能均遵循氯化物<溴化物<碘化物, 氢键络合物作用强度大于相应的卤键络合物. 因此, 卤仿与2,2,6,6-四甲基哌啶-N-氧自由基之间作用模式氢键为主. 需要注意的是, 碘仿形成卤键的作用强度与氢键相当, 因此在碘仿中, 卤键与氢键两种模式应该竞争性的存在.
关键词: 卤键, 氢键, 理论研究, 氮氧自由基, 自然键轨道理论

随机反应扩散格气模型上钙动力学的粗粒化模拟 181

申传胜^{a*}, 陈含爽^b (a. 安庆师范大学物理系, 安庆 246011; b. 安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039)

摘要: 发展了一种基于随机格气模型的粗粒化方法, 该方法能有效模拟内质网表面钙动力学信息. 首先将相邻的微观节点合并成粗粒化节点, 再根据局域平均场近似推导出粗粒化反应速率, 然后执行粗粒化动力学蒙特卡洛模拟. 发现粗粒化动力学蒙特卡洛模拟结果和微观模拟结果非常吻合. 有趣的是, 存在一个最佳的粗粒化比 m , 使得粗粒化模拟与微观模拟的相变点偏差最小. 固定 m , 发现临界点随体系尺度增加而单调增加, 而且相变点的偏差与体系尺度存在一个标度关系. 此外, 该粗粒化方法大大地加快了蒙特卡洛模拟速率, 并且与微观模拟直接相关. 该方法可以广泛用来研究体系尺度效应, 而节省大量计算时间.

关键词: 钙动力学, 动力学蒙特卡洛模拟, 格气模型, 粗粒化

门电场对有机分子器件的影响 185

李宗良*, 傅潇潇, 张广平, 王传奎 (山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

摘要: 基于第一性原理和弹性散射格林函数方法, 从理论上研究了门电场对一系列有机分子结的电输运性质的影响. 结果显示, 含有氧化还原中心并且在门电场方向具有较大电偶极矩的分子结能够对门电场有显著响应. 2,5-二甲基噻吩二硫醇的伏安特性显示了类似N-沟道金属氧化物半导体管性质. 这一独特的伏安特性可以从能级、耦合能以及原子电荷随门电场的演化来理解.

关键词: 门电场, 分子结, 电输运性质

利用快速扫描伏安法测定醋酸根和甲酸根在铂(111)电极上吸附等温线 191

徐杰, 林楚红, 梅东, 张尊彪, 袁道福, 陈艳霞* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

摘要: 快速扫描伏安法是一种可以用来区分氧化/还原, 吸附/脱附反应的有效工具. 这里, 我们将提供一种新的方法, 在一种相对浓度较低的反应物溶液中, 利用不同的电位扫描速率(相对于扩散速率), 可以得到电极表面的吸附/脱附过程的等温线. 本文将以醋酸根在酸性溶液中在Pt(111)上吸附作为例子, 并将此方法扩展到复杂的甲酸氧化反应机理研究中.

关键词: 吸附, 脱附, Pt(111), 醋酸根, 甲酸根

丙烯腈-尿素包合物的形成过程及特征 198

邹均庭, 王雨松, 庞文民, 石磊*, 鲁非 (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: 利用差示扫描量热法(DSC)和X射线衍射(XRD)研究了在不同丙烯腈/尿素投料比情况下的丙烯腈-尿素包合物的形成过程和组成. 实验结果表明DSC是一种研究包合物的客主比及分解热的有效方法. 测定了丙烯腈-尿素包合物的客主比和分解热分别为1.17和5361.53 J/mol. 同时发现丙烯腈-尿素包合物的形成依赖于冷冻时间, 在足够长的冷冻时间之后丙烯腈-尿素的组成达到稳定状态. 实验结果表明, 丙烯腈分子可能是采用堆叠的方式分布在尿素晶道结构中. XRD结果表明只要丙烯腈分子进入尿素晶格中, 丙烯腈-尿素包合物的结构便形成了, 并且这种结构与形成过程终了时的结构是一致的. 只要丙烯腈是足量的, 包合物中的丙烯腈分子排列会随冷冻时间的延长而增长, 直到尿素的晶道结构被丙烯腈分子填满.

关键词: 丙烯腈, 尿素包合物, 物质的量比, 分解热, 形成过程

组分混合磷脂球胶束化动力学 203

徐蕊^a, 王子璐^a, 李华平^a, 何学浩^{b*} (a. 天津大学化工学院材料化学与工程专业, 天津 300072; b. 天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要: 两亲性磷脂分子能够形成各种不同形态的胶束, 其结构形成不仅依赖于磷脂分子结构和组成, 还依赖于两亲性分子的自组装路径. 本工作采用粗粒化分子动力学方法模拟研究了二棕榈酰磷脂酰胆碱(DPPC)与十六烷基磷酸胆碱(HPC)混合磷脂球胶束化行为. 通过调节DPPC/HPC的组分比例和磷脂球尺寸, 观察到多种不同胶束结构形成, 例如: 球形和非球形(扁平或长椭圆)囊泡、盘形胶束、单环或双环胶束和蠕虫状胶束. 研究发现, 由于原位胶束化作用, 采用磷脂球作为初始态有利于形成囊泡和环形拓扑结构胶束. 模拟结果表明, 结合初始态结构设定同时调节磷脂分子组成是一种有效调控磷脂胶束结构的方法.

关键词: DPPC, HPC, 分子动力学, 磷脂小球, 自组装

正庚烷热裂解的反应分子动力学模拟 211

李娟琴^{a*}, 王繁^b, 程学敏^a, 李象远^a (a. 四川大学化学工程学院, 成都 610064; b. 四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: 研究表明正庚烷热裂解的主产物是 C_2H_4 , H_2 , CH_4 以及 C_3H_6 , 模拟结果和实验吻合很好. 温度对产物分布具有明显的影响, 当温度上升, 目标产物乙烯的量会迅速增加. 正庚烷转化率以及主产物的摩尔分数分别通过反应分子动力学和化学动力学模拟计算得到, 两种方法模拟结果相吻合. 我们还通过动力学分析研究了正庚烷热裂解反应的动力学参数, 反应活化能为47.32 kcal/mol, 指前因子为 $1.78 \times 10^{14} s^{-1}$.

关键词: 动力学模拟, 反应力场, 正庚烷, 热裂解

煅烧温度对Cu/HMOR催化剂结构及其催化二甲醚羰基化反应性能影响 220

张雪^{a,b}, 李宇萍^a, 仇松柏^a, 王铁军^{a*}, 马隆龙^a, 张琦^a, 定明月^a (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: 采用离子交换法在不同煅烧温度下制备HMOR负载Cu(Cu/HMOR)催化剂, 用于催化二甲醚(DME)羰基化合成乙酸甲酯(MA)反应. 活性测试结果表明430 °C煅烧制得Cu/HMOR具有较好催化活性, 在210 °C、1.5 MPa、空速4883 h⁻¹下DME转化率为97.2%, MA选择性为97.9%. 对催化剂进行X射线衍射、N₂物理吸附、NH₃程序升温脱附、CO程序升温脱附及拉曼方法表征. 催化剂经一定的煅烧温度有利于Cu离子迁移及扩散和硝酸铜完全分解, 从而使HMOR载体具有较多的酸性活性位、大比表面、适宜的微孔结构以及更多的CO吸附位.

关键词: 二甲醚, 乙酸甲酯, 催化, 羰基化, 丝光沸石

基于氧化锌纳米颗粒-石墨烯异质结构的高性能紫外光探测器 225

刘金养^a, 于欣欣^{b*}, 张光辉^a, 吴昱昆^a, 张琨^c, 潘楠^c, 王晓平^{a,c} (a. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026; b. 安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039; c. 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: 报道了一种基于水热反应制备无表面活性剂的氧化锌纳米颗粒-还原石墨烯异质结构的新方法. 研究表明异质结构中氧化锌纳米晶体颗粒的平均直径为5 nm, 这些颗粒均匀分布在还原石墨烯表面, 其密度可以通过反应物的浓度进行有效调节. 并进一步构建了基于这种异质结构的光电探测器. 该探测器对紫外光的响应很快, 光电流响应变化可达四个量级. 这些结果表明该异质结构特别适合作为替代材料用于设计和构建高性能的紫外光探测器.

关键词: 氧化锌纳米颗粒, 还原石墨烯, 异质结构, 紫外光探测器

ZnO和MgO的纳米笼子对NO的电子响应 231

Ali Ahmadi Peyghan^{a*}, Maziar Noei^b (a. 伊朗伊斯兰阿扎德大学德黑兰分部, 年轻学者和精英俱乐部, 德黑兰 230026; b. 伊朗伊斯兰阿扎德大学马赫沙尔分部化学系, 马赫沙尔 230039)

摘要: 从能量、几何构型与电子性能的角度研究比较了Zn₁₂O₁₂和Mg₁₂O₁₂纳米笼对NO的吸附. 从能量角度考虑, MgO纳米笼对NO吸附比ZnO更有利. MgO的HOMO-LUMO能隙(E_g)在NO分子的存在下, 显著地降低, 它从一个本征半导体($E_g \approx 5.00$ eV)转化为p型半导体($E_g \approx 1.93$ eV). 可以预测, Mg₁₂O₁₂纳米笼的电子和电导性能对于NO分子很敏感, 它有可能成为检测NO分子的一种工具.

关键词: 传感器, 电子性质, 密度泛函理论, 类富勒烯团簇, NO

粗生物油催化裂解制取低碳烯烃 237

袁燕妮^a, 王铁军^b, 李全新^{a*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 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)

摘要: 利用La/HZSM-5催化剂, 研究了催化裂解粗生物油及其模型化合物(包括甲醇、乙醇、乙酸、丙酮和苯酚)制取轻烯烃的过程. 获得的最大轻烯烃产率为0.19 kg/kg粗生物油. 研究表明, 温度、重时空速和铜对HZSM-5分子筛的改性等因素可用来调制烯烃产率和选择性. 分子筛中添加铜, 可适当的调节催化剂酸度和强弱酸位比例, 从而提高烯烃选择性、产率和催化剂稳定性. 生物油制备轻烯烃的效率与原料的化学成分和氢碳有效比(H/C_{eff})密切相关. 此外, 比较了粗生物油催化裂解和热裂解过程, 同时利用模型化合物研究了生物油转化为轻烯烃的相关反应历程和机理.

关键词: 粗生物油, 低碳烯烃, 催化裂解, 分子筛催化剂