

## Chinese Abstracts (本期中文摘要)

**苯低压热解的光电离质谱和动力学模型** ..... 245  
杨玖重<sup>a,b</sup>, 赵龙<sup>a</sup>, 蔡江淮<sup>a</sup>, 齐飞<sup>a,b</sup>, 李玉阳<sup>b\*</sup> (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:** 研究苯在30 Torr和1360~1820 K下的热解过程. 利用同步辐射真空紫外光电离质谱技术对热解产物进行了检测, 并对其随温度变化的摩尔分数曲线进行了测量. 建立了一个低压苯热解动力学模型, 并结合生成速率分析展示了燃料分解和芳烃生长过程中的主要反应网络. 结果显示苯的分解主要通过氢提取反应生成苯基进行, 部分通过单分子解离反应生成丙炔基或苯基进行, 并终止于乙炔、丁二炔及1,3,5-己三炔等具有高热稳定性的聚炔烃类物种的生成. 此外, 低压苯热解中的芳烃生长过程起始于苯和苯基, 并主要受到偶数碳增长机理控制. 这是由于奇数碳增长机理所依赖的C5和C7物种在低压苯热解中很难生成.

**关键词:** 苯, 低压热解, 多环芳烃形成, 同步辐射真空紫外光电离质谱, 动力学模型

**氧化石墨烯如何猝灭罗丹明6G的荧光** ..... 252  
樊凯利<sup>a</sup>, 郭镇坤<sup>a</sup>, 耿志刚<sup>b</sup>, 葛晶<sup>a</sup>, 江中龙<sup>b</sup>, 胡嘉华<sup>a</sup>, 张群<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, 合肥 230026)

**摘要:** 考察了水相溶液中氧化石墨烯对罗丹明6G的高效荧光猝灭. 借助稳态及时间分辨荧光光谱测量, 结合对该二元体系线性吸收谱变化的细致分析, 澄清了相关荧光猝灭机理, 即动态猝灭与静态猝灭的联合猝灭机制. 提出在静态猝灭过程中罗丹明6G与氧化石墨烯所形成的可能的基态复合物, 并进一步讨论了二者之间的光致电子转移过程.

**关键词:** 氧化石墨烯, 罗丹明6G, 荧光猝灭, 相互作用, 机理

**Ar原子偶宇称 $3p^5(2P_{1/2})nl' [K']J (l'=1, 3)$ 自电离Rydberg态共振增强激发光谱** ..... 259

李春燕<sup>a\*</sup>, 何志巍<sup>a</sup>, 王婷婷<sup>b</sup>, 甄军锋<sup>b</sup>, 陈旸<sup>b\*</sup>, 张劲松<sup>c</sup> (a. 中国农业大学理学院, 北京 100083; b. 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; c. 美国加州大学河滨分校化学系, 空气污染研究中心, 河滨市CA92521)

**摘要:** 用脉冲直流放电产生Ar原子亚稳态 $3p^5 4s[3/2]_2$ 和 $3p^5 4s'[1/2]_0$ . 在单光子32500~35600  $\text{cm}^{-1}$ 能量范围内, 结合飞行时间质谱技术获得Ar原子共振增强激发光谱. 光谱分析表明, 所有谱线来源于Ar原子 $3p^5 4s[3/2]_2$ 和 $3p^5 4s'[1/2]_0$ 两个亚稳态吸收单个光子向偶宇称 $np'$ 、 $nl'$ 自电离Rydberg态序列的跃迁. 实验观测到许多新的自电离能级, 并获得更精确和系统的能级位置和量子亏损值数据.

**关键词:** Ar原子, 脉冲直流放电, 共振增强光激发谱, 自电离Rydberg态

**OCS<sup>+</sup>分子经由 $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 跃迁的光解离谱** ..... 265  
周丹娜<sup>a</sup>, 张立敏<sup>a\*</sup>, 陈琳<sup>a</sup>, 吴丹 (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 制备出确定旋轨态的OCS<sup>+</sup>( $X^2\Pi$ )离子, 在260~325 nm波长范围内研究了OCS<sup>+</sup>经由 $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(000)$ 和 $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(000, 001)$ 跃迁的分质量光解离谱. 由光解离谱得到OCS<sup>+</sup>( $B^2\Sigma^+$ )电子态的光谱常数 $\nu_1(\text{CS stretch})=828.9(810.4) \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2(\text{bend})=491.3 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_3(\text{CO stretch})=1887.2 \text{ cm}^{-1}$ . 在 $B^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ 跃迁谱中只能观察到 $B^2\Sigma^+(010) \leftarrow X^2\Pi_{1/2}(000)$ 跃迁的谱峰, 而观察不到 $B^2\Sigma^+(010) \leftarrow X^2\Pi_{3/2}(000)$ 跃迁的谱峰. 用 $X^2\Pi$ 电子态的 $(000)^2\Pi_{1/2}$ 和 $(010)^2\Sigma^+$ 电子振动能级之间的K耦合解释了这种 $B^2\Sigma^+$ 的 $\nu_2$ 弯曲振动模的激发对 $X^2\Pi$ 电子态的旋轨分裂分量( $\Omega=1/2, 3/2$ )的相关性.

**关键词:** OCS<sup>+</sup>, 光解离, 弯曲振动模, K耦合

**纳米氢液滴-超低温化学研究装置** ..... 270  
张翠梅<sup>a,b</sup>, 张志国<sup>a,b</sup>, 黄存顺<sup>a\*</sup>, 张群<sup>b\*</sup>, 陈旸<sup>b\*</sup> (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. 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:** 成功研制了新一代纳米氢液滴实验装置. 氢液滴是由高压的高纯氢气通过超低温的脉冲阀绝热膨胀形成的, 通过调节连接在超低温氢冷头上的脉冲阀的温度(10~30 K)及脉冲阀内氢气的背景压力(10~40 atm), 氢液滴的大小在包含 $10^3$ 到 $10^5$ 个氢原子间连续可调, 和传统的连续氢液滴束源比较起来, 脉冲束源的强度提高了一

个量级以上, 提供了一个和商品化脉冲激光器结合使用, 研究超低温条件下超流体氦中的化学反应动力学的机会. 通过研究氢液滴中包裹的CH<sub>3</sub>I分子的光解动力学来对仪器的性能进行测试, 利用离子速度影像技术研究了超低温纳米氢液滴中包裹的CH<sub>3</sub>I分子在252 nm下的光解动力学, 光解产物甲基通过(2+1)共振增强多光子电离并运用离子影像进行检测, 结果表明光解产物的平动能及角分布被氦原子环境有效的弛豫. 也证实了运用脉冲氢液滴束源研究衰减光谱的可行性, 通过对氢液滴中掺杂苯的衰减光谱的研究, 还发现小于3%的衰减信号都可以被检测到, 表明所研制的脉冲氢液滴束的稳定性及检测器的灵敏度都是很高的.

**关键词:** 氢液滴, 脉冲束源, 离子影像, 时间飞行质谱

**聚酰胺胺分子和纳米二氧化硅复合过程的从头计算** ..... 277  
靳涛<sup>a\*</sup>, 吕海亮<sup>b</sup> (a. 山东科技大学材料科学与工程学院, 青岛 266590; b. 山东科技大学化学与环境工程学院, 青岛 266590)

**摘要:** 通过密度泛函理论在气相条件下, 利用UB3LYP/6-311G(d)和HF/6-31G基组水平优化了过渡态的结构并寻找了能量最低点, 发现酰胺氮和亚胺氧是最佳结合点, 并分析了这些活性点的活化能大小以及 $\equiv\text{Si}^+$ 和 $\equiv\text{SiO}^-$ 基团和这些活性点的反应步骤, 得出静电作用和离子配位效应是形成稳定复合物的主要因素, 另外在形成稳定复合物过程中, 亚胺氧转向作用和支链的大小和转向对降低整个复合物能量也起着重要的作用.

**关键词:** 聚酰胺胺, 活化能, 过渡态, 密度泛函理论

**电喷雾质谱研究气相中环糊精与锂离子的非共价复合物** ..... 287  
何小丹<sup>a</sup>, 魏王慧<sup>a</sup>, 储艳秋<sup>a\*</sup>, 刘智攀<sup>b</sup>, 丁传凡<sup>b</sup> (a. 复旦大学化学系激光化学研究所, 上海 200433; b. 复旦大学化学系物理化学研究所, 上海 200433)

**摘要:** 为了探索环糊精和锂离子的非共价相互作用, 一定计量比的 $\alpha$ -环糊精( $\alpha$ -CD)、 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)、七-(2,6-二-氧-甲基)- $\beta$ -环糊精(DM- $\beta$ -CD)和七-(2,3,6-三-氧-甲基)- $\beta$ -环糊精(TM- $\beta$ -CD)分别与氯化锂混合, 在室温下反应10 min使达到平衡. 溶剂组成为含70%乙腈的水溶液, 甲酸含量为0.1%. 正离子模式下, 电喷雾质谱的结果表明环糊精可以和锂离子结合, 并生成1:1化学计量比的非共价复合物. 碰撞诱导解离观察到一系列带有锂的环糊精的碎片, 表明碰撞后复合物失去了葡萄糖单元, 进一步确认了该复合物的生成. 质谱滴定法测定了四种复合物Li+ $\alpha$ -CD、Li+ $\beta$ -CD、Li+DM- $\beta$ -CD、Li+TM- $\beta$ -CD的解离常数 $K_{d1}$ 分别为 $1.87 \times 10^{-5}$ 、 $2.67 \times 10^{-5}$ 、 $3.36 \times 10^{-5}$ 、 $3.05 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ . Li<sup>+</sup>和 $\beta$ -CD复合物的解离常数小于Li<sup>+</sup>和DM- $\beta$ -CD复合物, 其原因为部分甲基化的DM- $\beta$ -CD具有较大的空间位阻. Li<sup>+</sup>和TM- $\beta$ -CD复合物的 $K_{d1}$ 接近于Li<sup>+</sup>和DM- $\beta$ -CD复合物, 表明 $\beta$ -CD疏水腔的大口完全甲基化的TM- $\beta$ -CD, 与 $\beta$ -CD疏水腔的大口部分甲基化的DM- $\beta$ -CD与锂离子结合能力相近, 该结果意味着锂离子与DM- $\beta$ -CD疏水腔的结合位点很可能位于DM- $\beta$ -CD疏水腔的小口. 密度泛函理论计算结果表明, 一个Li<sup>+</sup>可以和 $\alpha$ -CD的四个相邻的氧原子结合, 四个相邻的氧原子分别来自于伯羟基和糖苷键, 它确认了Li<sup>+</sup>位于 $\alpha$ -CD疏水腔的小口. 对 $[\alpha\text{-CD+Li}]^+$ 复合物而言, 一个Li<sup>+</sup>可以通过静电作用, 在小口与 $\alpha$ -CD疏水腔作用, 并形成非特异性结合的主客体复合物.

**关键词:** 非共价复合物, 锂离子, 环糊精, 解离常数, 质谱法, 密度泛函理论计算

**溶菌酶-蛋白质与奈米钻石/奈米硅土之吸附反应动力学** ..... 295  
赵(吴)为克 (a. 国立高雄应用科技大学化学工程与材料工程系, 高雄 80782; b. 维克人文科技教育顾问公司, D-33602 比勒费尔德)

**摘要:** 利用传统荧光光谱法探讨了在pH=7、9、11、13下, 各为100 nm直径的纳米钻石及纳米硅土(配成0.25  $\mu\text{g}/\mu\text{L}$ 悬浮液)表面上与用7.0 mmol/L PPBS配制不同浓度溶菌酶-蛋白质之吸附反应. 获得了溶菌酶在0~1000 mmol/L不同浓度和不同pH值下的吸附反应常数及表面覆盖率. 估算得到并讨论不同浓度和不同pH值下附着在纳米颗粒表面上溶菌酶分子的螺旋曲度及构型. 每一溶菌酶分子所拥有之表面积大小. 两吸附反应系统中, 最高的吸附量与最佳的分子构型是在pH=13的环境下. 又得到了溶菌酶在约150~250 nmol/L的线性覆盖曲区中及4个pH值范围中, 可保持最佳活性及构型情况下, 每平米纳米钻石及纳米硅土表面积可负载2和10 mg, 每克纳米钻石及纳米硅土表面可承载溶菌酶130与150 mg. 在临界浓度下及4个pH值范围中, 可配制成最紧密、最大承载的溶菌酶量, 每平米纳米钻石及纳米硅土表面积可负载20和55 mg, 每克纳米钻石及纳米硅土表面可

承载810~1680及580~1100 mg的溶菌酶.

**关键词:** 蛋白质吸附, 界面反应动力学, 荧光光谱学, 单分子光谱学, 生物芯片, 蛋白质体学

**过渡金属与碳共掺ZnO磁光学性质的第一性原理研究**.....303  
邓司浩<sup>a,b</sup>, 徐明<sup>a\*</sup>, 段满益<sup>b</sup>, Ong Brian<sup>c</sup> (a. 西南民族大学四川省信息材料重点实验室和电气信息工程学院, 成都 610041; b. 四川师范大学固体物理研究所和物理与电子工程学院, 成都 610068; c. 南洋理工大学国立教育学院等离子源与应用中心, 新加坡 637616)

**摘要:** 采用密度泛函理论第一性原理超软赝势的方法, 计算了过渡金属与C共掺杂ZnO的磁学和光学性质. 计算结果表明, 共掺杂均导致费米能级发生移动, 掺杂体系共价性强弱发生变化, 且共掺杂更有利于高居里温度铁磁性半导体的实现; 为了进一步分析掺杂体系的磁学性质, 研究了其铁磁态与反铁磁态的能量差、空间电荷和自旋密度分布. 各种类型掺杂体系在高能区的光学性质与纯净ZnO几乎一致, 而在低能区却存在较大差异, 结合电子结构定性解释了光学性质的变化.  
**关键词:** ZnO, 共掺杂, 磁性, 光学性质

**三苯胺染料在钴电解质电池中的光伏性能**.....310  
贾江南, 唐恺, 梁茂\*, 韩虹雨, 武全萍, 薛松\* (天津理工大学应用化学系, 天津 300384)

**摘要:** 合成了4种己氧基取代的三苯胺类有机染料, 制备了钴电解质的染料敏化太阳能电池, 研究了染料的共轭桥结构对电池的光电压和光电流的影响. 结果表明, 以噻吩环为共轭桥的有机染料在钴电解质的染料敏化太阳能电池中表现良好的光伏性能, 在100 mW/cm<sup>2</sup>太阳光照射下, 获得6.1%的光电转换效率. 同时研究了染料的构效关系.  
**关键词:** 染料敏化电池, 有机染料, 钴电解质, 电荷分离, 光电效率

**重新审视桥式吸附甲酸根在铂电极上电催化氧化甲酸过程中的作用**.....321

徐杰, 梅东, 袁道福, 张尊彪, 刘少雄, 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:** 基于以前报道的电化学原位ATR-FTIRS数据 (Langmuir 22, 10399 (2006)和Angew. Chem. Int. Ed., 50, 1159 (2011)), 详细讨论了甲酸在铂电极上电催化氧化机理及动力学过程. 提出了直接反应路径的动力学模型, 即甲酸吸附(同时C-H键活化)作为此反应的快速步骤, 此反应路径贡献甲酸氧化反应的大部分电流. 该动力学模型可以很好地拟合在无CO毒化影响和浓度在0.1 mol/L以下的红外光谱结果. 这种机理预测了甲酸氧化直接途径可能只需要一个Pt原子作为反应位点, 甲酸根阻碍活性位点, 并非为反应中间体. 另外还详细检验了之前其他小组曾提出的甲酸根途径(一级或二级反应)为甲酸氧化直接途径, 并指出了引起分歧的原因.  
**关键词:** 甲酸氧化, 机理, 电催化, 甲酸根途径, 直接途径

**正庚烷高温裂解的温度敏感性**.....329

丁俊霞, 何国钟, 张亮\* (中国科学院大连化物所分子反应动力学国家重点实验室, 大连 116023)

**摘要:** 利用ReaxFF分子动力学模拟方法对正庚烷在高温条件下的热解行为进行了研究. 细致分析了温度对正庚烷高温裂解过程以及产物分布的影响. 结果显示温度对正庚烷的热解过程的影响是分阶段的. 高温能加速正庚烷的分解, 但是当温度达到一定阶段之后这种影响逐渐变小. 正庚烷的热解可以分为三个阶段. 主要产物C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>3</sub>和C<sub>4</sub>的质量百分数随转化率的变化规律与实验值符合很好. 利用一阶动力学模型得到的正庚烷热解的表现活化能和指前因子分别为53.96 kcal/mol和55.34×10<sup>13</sup> s<sup>-1</sup>, 与实验值相符.  
**关键词:** 正庚烷, 高温裂解, 温度效应, ReaxFF

**花状磷酸铁锂的聚乙二醇辅助水热合成及其电化学性能**.....337

郭鑫, 张遥骋, 项宏发\* (合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

**摘要:** 通过聚乙二醇辅助水热法制备了厚度为200 nm的片状磷酸铁锂晶体, 并由此自组装为花状磷酸铁锂颗粒. 聚乙二醇在水热体系中作为共溶剂使用, 它能有效地降低磷酸铁锂片的厚度, 并且作为软模板, 使磷酸铁锂片自组装成花状结构. 这样的花状磷酸铁锂虽然没有经过碳包覆改性, 在锂离子电池中仍具有高达140 mAh/g的放电容量, 并且表现出优异的循环性能, 在循环50次后, 容量未出现衰减. 这种未经碳包覆的磷酸铁锂材料表现出良好的电化学性能.  
**关键词:** 磷酸铁锂, 水热合成, 锂离子电池

**BiVO<sub>4</sub>空心微球的合成及其光催化降解亚甲基蓝的性能研究**...341

马占营<sup>a,b</sup>, 姚秉华<sup>a\*</sup> (a. 西安理工大学应用化学系, 西安 710054; b. 咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000)

**摘要:** 以Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O和NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>为原料, 柠檬酸为络合剂, 成功合成了BiVO<sub>4</sub>空心纳米球. 采用TEM、XRD、UV-Vis等测试技术对样品的形貌、相结构以及光吸收性能等进行了表征. 结果表明, 所制备的BiVO<sub>4</sub>空心微球在紫外区和可见区均有较强的光吸收, 空心球平均粒径为160 nm, 空腔直径为10~80 nm. 以亚甲基蓝染料溶液的脱色降解实验为模型反应研究了样品的光催化性能. 光催化实验结果表明, 在可见光照射下, 反应150 min后, 样品对亚甲基蓝溶液的脱色率可达到95%以上. 此外, 考察了柠檬酸添加量对空心球形貌的影响, 并提出了BiVO<sub>4</sub>空心纳米球的可能形成机理.  
**关键词:** BiVO<sub>4</sub>, 合成, 空心球, 光催化

**海胆状CoCu双金属纳米复合材料的合成及其在甘油氢解制丙二醇中的催化性能**.....347

刘琪英\*, 仇松柏, 王铁军, 马隆龙 (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:** 以Ru为多相成核剂和硬脂酸为表面活性剂, 在多元醇溶液中合成了CoCu双金属纳米复合物, 并在甘油选择性氢解制丙二醇中评价了其催化性能. 结果表明, 硬脂酸作为结构导向剂可诱导Co纳米晶沿着一维方向生长, 形成纳米线. 当Co<sup>2+</sup>和Cu<sup>2+</sup>共存于多元醇溶液中, 由于Cu<sup>2+</sup>较高的氧化还原电位, 首先被还原成Cu<sup>0</sup>, 进而增长成100~300 nm的球形粒子. 在Cu粒子表面, Co<sup>2+</sup>被还原成核, 在表面活性剂的结构导向作用下生长为长度为100~500 nm的纳米棒, 从而形成海胆状CoCu双金属纳米复合结构. 在甘油选择性氢解制丙二醇反应中, 海胆状CoCu双金属复合催化剂的单位表面活性性与丙二醇选择性均明显高于单金属Co纳米线和Cu球形粒子, 在Co<sub>90</sub>Cu<sub>10</sub>催化剂上获得33%的丙二醇收率. 这可能是由于Co和Cu界面的协同效应促进了甘油的转化所致.  
**关键词:** 海胆状CoCu, 纳米复合物, 甘油氢解, 丙二醇, 协同效应

**纤维素快速降解并催化转化为5-羟甲基糠醛**.....355

赖斌, 赵毅, 闫立峰\* (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:** 采用类似室温离子液体的低温氯化锌熔盐为反应介质, 在稀酸的催化下纤维素可快速降解为葡萄糖, 而后通过补充二甲亚砜与不同的氯化物金属盐催化剂, 可以实现葡萄糖转化为5-羟甲基糠醛, 并研究了其降解过程中的分子机制, 探讨了不同金属催化剂的影响, 最终得到的HMF的最大产率为53%.  
**关键词:** 纤维素, 快速水解, 5-羟甲基糠醛

**NNAL模拟模板分子印迹聚合物的合成与固相萃取性能**.....361

张志丹<sup>a</sup>, 郑赛晶<sup>b</sup>, 杨俊<sup>a\*</sup>, 王维妙<sup>b</sup>, 刘百战<sup>b</sup>, 朱晓兰<sup>a</sup> (a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 中国烟草总公司卷烟烟气重点实验室, 上海 200082)

**摘要:** 以三种4-甲基亚硝胺-1-(3-吡啶基)-1-丁醇(NNAL)的结构类似物即4-(N-甲基-N-乙酰基)-1-(3-吡啶基)-1-丁醇、4-(N-甲基)-1-(3-吡啶基)-1-丁醇、1-(3-吡啶基)-1, 4-丁二醇为模拟模板分子, 甲基丙烯酸(MAA)为功能单体, 通过自组装技术制备了对NNAL具有良好识别能力的印迹聚合物. 通过X射线光电子能谱和红外光谱研究了NNAL和MAA之间的相互作用, 结果表明NNAL和MAA可以通过氢键协同作用形成1:2型配合物. 吡啶上的N和亚硝基中的O是形成氢键作用的两个选择性识别位点. XPS和IR进一步揭示出由4-(N-甲基-N-乙酰基)-1-(3-吡啶基)-1-丁醇制备得到的印迹聚合物对NNAL有最佳的识别性能. 此外, 实验研究了该聚合物作为固相萃取填料分离、净化NNAL的最佳条件. 当采用水溶液上样, 分别以0.5 mL水、1 mL甲苯、1 mL甲苯/二氯甲烷(9:1)、1 mL甲苯/二氯甲烷(4:1)淋洗, 3×1 mL甲醇洗脱时, NNAL在分子印迹固相萃取柱上的回收率达到93%. 以尼古丁为竞争分子的选择性实验进一步证明该材料有很好的特异性识别能力. 同时在不同加标水平尿液(500 pg/mL, 1000 pg/mL, 2000 pg/mL)的回收实验中, NNAL的回收率范围为87.2%~101.2%, 精密度值均低于7.1%.  
**关键词:** 分子印迹聚合物, 模拟模板, 4-甲基亚硝胺-1-(3-吡啶基)-1-丁醇, 固相萃取