

## Chinese Abstracts (中文摘要)

## 离子速度成像技术研究2-溴戊烷的光解离动力学.....493

顾忠, 陈旻, 何超, 白西林, 郭锐\*, 张群\*, 陈旻\* (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:** 运用离子速度成像技术研究了2-溴戊烷分子在~234 nm处的光解离动力学. 通过分析光解产物Br( $^2P_{3/2}$ )(简称Br)和Br( $^2P_{1/2}$ )(简称Br\*)的速度影像, 分别得到其速度分布和角度分布. Br和Br\*的速度分布可以用两个高斯分布拟合, 分别对应于2-溴戊烷在~234 nm处两个独立的光解离反应通道. 高能的高斯分量对应于C-Br伸缩振动模式的直接解离, 低能的高斯分量对应于弯曲振动和C-Br伸缩振动耦合所导致的解离. 确定出光解离产物Br的相对量子产率为0.892, 结合Br和Br\*碎片的各项异性参数和溴原子的相对量子产率, 讨论了 $^3Q_0$ 、 $^3Q_1$ 和 $^1Q_1$ 激发态分别对产物Br和Br\*的贡献. 通过对溴代戊烷4种同分异构体光解离过程的差异, 讨论了分子烷基分支对光解机理的影响.

**关键词:** 离子速度成像, 光解离, 2-溴戊烷

## 激光闪光光解研究二羟基蒽醌和腺嘌呤/胞嘧啶的电子转移反应 498

刘香, 陈琳, 周巧慧, 周晓国\*, 刘世林 (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:** 采用纳秒时间分辨的激光闪光光解技术研究了二萘/水混合溶液中二羟基蒽醌和腺嘌呤或胞嘧啶之间的电子转移反应. 在355 nm紫外光作用下, 经由系间窜跃产生的三重态二羟基蒽醌与两碱基分别发生电子转移反应, 其中碱基作为典型的电子给体. 基于测量到的反应瞬态中间体的动力学淬灭速率, 两个反应过程被认为分步进行, 先电子转移之后发生质子转移反应. 通过研究表观淬灭速率与两个碱基浓度的依赖关系, 分别得到了两个双分子间电子转移反应的速率常数, 分别是 $9.0 \times 10^8$  L/(mol·s) (胞嘧啶)、 $3.3 \times 10^8$  L/(mol·s) (腺嘌呤).

**关键词:** 电子转移, 质子转移, 激光闪光光解, 二羟基蒽醌, 腺嘌呤, 胞嘧啶

## 钒氧卟啉正负离子的结构畸变与电子-振动耦合的DFT研究... 504

高慧玲, 陈方, 姚国华, 陈东明\* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 用PBE1PBE方法研究了钒氧卟啉一价阴离子([VOP]<sup>-</sup>)、一价阳离子([VOP]<sup>+</sup>)的单态和三重态结构. 结果表明[VOP]<sup>-</sup>和[VOP]<sup>+</sup>的最稳定电子态均为三重态, 其未配对电子一个占据钒的 $d_{xy}$ 轨道, 另一个占据卟啉环的 $\pi$ 轨道, 因此两者均为 $\pi$ -自由基. 中性分子(VOP)的双重态最稳定, 其未配对电子占据钒的 $d_{xy}$ 轨道. 双重态VOP具有较高的 $C_{4v}$ 对称性, 而三重态[VOP]<sup>-</sup>离子由于发生姜-泰勒效应对称性降低为 $C_{2v}$ . 计算了[VOP]<sup>-</sup>姜-泰勒活性振动模式的电子-振动耦合常数, 并用前线KS轨道的节面分布解释了姜-泰勒畸变沿特定简正模式发生的原因. 三重态[VOP]<sup>+</sup>阳离子的卟啉环发生键长交替变化, 构型畸变起源于电子态近简并引起的姜-泰勒效应, 导致其对称性从 $C_{4v}$ 降低为 $C_4$ , 其结构变化可以用重组的前线KS轨道的节面分布解释.

**关键词:** 钒氧卟啉,  $\pi$ -自由基, 姜-泰勒效应, 电子-振动耦合

## 氧化镍位于510~610 nm的激光诱导荧光光谱..... 512

秦成兵, 臧建正, 张德萍, 张群\*, 陈旻\* (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510~650 nm研究了超声射流冷却下的氧化镍光谱, 观测了55个振转谱带. 通过转动分析发现激发态的同位素位移、振转间隔和转动常数都表现出高度的不规则性, 26个 $[\Omega=0, 1]-X^3\Sigma_0^-$ 的跃迁谱带被暂时归属为5个振动序列. 此外实验中还观测了部分谱带的色散谱和寿命.

**关键词:** 氧化镍, 激光诱导荧光, 色散谱

## 丁酮异构化的势能面分析..... 519

杨雪<sup>a,b</sup>, 闫冰<sup>a</sup>, 徐海峰<sup>a</sup>, 朱瑞晗<sup>a</sup>, 张美霞<sup>a</sup>, 丁大军<sup>a\*</sup> (a. 吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012; b. 吉林化工学院理学院, 吉林 132022)

**摘要:** 用密度泛函理论计算研究了丁酮异构化的势能面. 通过IRC方法确定了丁酮异构化的6个主要反应路径, 相应的产物分别为1-丁烯-2-醇、2-丁烯-2-醇、丁醛或1-丁烯-1-醇、丙烯基甲醚、甲基烯丙基醚和乙烯基乙醚. 其中3个路径经过环氧丁烷, 表明环氧丁烷是丁酮异构化过程中重要的中间产物. 计算得到的反应物和产物的垂直电离能与现有的实验值吻合得很好. 通过过渡态的相对能量和高能垒的数目比较, 认为最可行的丁酮异构化反应路径是丁酮→1-丁烯-2-醇→2-丁烯-2-醇.

**关键词:** 丁酮, 异构化, 密度泛函理论, 势能面, 垂直电离能

## 六角密堆结构钇的解析型键序作用势..... 526

范开敏<sup>a,b</sup>, 杨莉<sup>a\*</sup>, 唐婧<sup>c</sup>, 孙庆强<sup>a,d</sup>, 代云雅<sup>a</sup>, 彭述明<sup>e</sup>, 周晓松<sup>e</sup>, 祖小涛<sup>a</sup> (a. 电子科技大学物理电子学院, 成都 610054; b. 四川文理学院物理与工程技术系, 达州 635000; c. 四川文理学院化学与工程技术系, 达州 635000; d. 淮海工学院理学院, 连云港 222005; e. 中国工程物理研究院, 核物理与化学研究所, 绵阳 621900)

**摘要:** 为了构建拟合势需要的数据库, 采用密度泛函理论方法计算了六角密堆结构钇(hcp-Y)的晶格参数、弹性常数、内聚能、结构能差以及相关的点、面缺陷性质. 基于解析型键序作用势, 构建了hcp-Y的多体作用势模型. hcp-Y势模型是通过拟合Y的晶格参数、弹性常数、体弹模量、内聚能、空位形成能和不同相之间的结构能差而构建. 分析发现, 所得到的势模型能够很好地描述hcp-Y的自填隙原子形成能、空位形成能、双空位键能以及其它体性质, 同时, 构建的势模型用来研究Y的热动力学性质的相关结果也比较理想.

**关键词:** hcp-Y, 键序作用势, 密度泛函理论, 分子动力学

## 木犀草素和鸟嘌呤间相互作用的理论研究..... 533

李来才\*, 白坤坤, 蔡皖飞 (四川师范大学化学与材料科学学院, 成都 610066)

**摘要:** 采用密度泛函理论中的B3LYP方法对木犀草素和鸟嘌呤之间的相互作用和机理进行研究, 分别找到了十八种木犀草素和鸟嘌呤复合物. 结果表明这些复合物是通过氢键相互作用而稳定存在的. 利用分子中的原子理论(AIM)和自然键轨道理论(NBO)对体系中的氢键进行研究. 通过基组重叠误差校正的复合物间的相互作用能为 $6.04 \sim 56.94$  kJ/mol, 计算结果表明在木犀草素-鸟嘌呤复合物中有很强的氢键相互作用. 比较了木犀草素和四个DNA碱基间的相互作用, 发现木犀草素-胸腺嘧啶是最强的, 木犀草素-腺嘌呤是最弱的.

**关键词:** 密度泛函理论, 木犀草素, 鸟嘌呤, 氢键, AIM, NBO

## C-I键均裂解离焓的密度泛函理论研究..... 541

郑文锐\*, 陈之翀, 徐吴瑕 (上海工程技术大学化学化工学院, 上海 201620)

**摘要:** 在高级别理论(包含使用外推基组的MP2和CCSD(T))方法及大量密度泛函方法的理论基础上, 研究了不同种类有机碘化物的C-I键均裂解离焓. 密度泛函方法的系统性评估计算结果表明, MPWLYP1M方法的计算精度最高. 运用该方法系统地考查了C(sp<sup>3</sup>)-I和C(sp<sup>2</sup>)-I键的取代基效应. 以及取代碘苯及取代苯基碘化物的远程取代基效应. 此外, 在MPWLYP1M方法的基础上研究了典型五元及六元芳香杂环碘化物的C-I键解离焓值.

**关键词:** C-I, 键解离焓, 密度泛函理论

## 介观化学反应体系中非平衡相变最可几路径的熵产生..... 549

陈含爽\*, 何刚<sup>a</sup>, 黄凤<sup>b</sup>, 申传胜<sup>c</sup> (a. 安徽大学物理与材料科学学院, 合肥 230039; b. 安徽建筑大学数理系, 合肥 230601; c. 安庆师范学院物理系, 安庆 246011)

**摘要:** 针对一个双稳的介观化学反应体系计算了在非平衡相变时最可几路径的熵产生. 利用概率产生函数和程函近似, 将化学主方程转化为经典的哈密顿-雅可比方程并通过相空间的零能轨线找到双稳态之间转变的最可几路径. 通过计算前向和逆向最可几路径的熵产生, 发现在共存点系统熵变和介质熵变都为零, 而在非共存点系统熵变和介质熵变皆不为零.

**关键词:** 含熵产生, 介观化学反应, 非平衡相变

## 二氧化碳在柔性ZIF-8笼中平均停留时间的分子动力学模拟.... 553

杨振, 刘恋, 桂田, 周荣飞, 陈祥树\* (江西师范大学化学化工学院, 江西无机膜材料研究中心, 南昌 330022)

**摘要:** 采用巨正则蒙特卡洛和分子动力学模拟方法研究了二氧化碳分子在柔性ZIF-8材料中吸附位点和扩散机理. 通过构建合理的时间相关函数, 得出了二氧化碳分子在柔性ZIF-8笼中的平均停留时间. 结果表明, 二氧化碳分子待在同一个笼中的停留时间可达几十个皮秒. 并且发现平均停留时间几乎随着压力(或负载量)的增加而线性增加.

**关键词:** 扩散, 吸附, 二氧化碳, 沸石咪唑唑骨架, 分子模拟

## 特定和非特定溶剂化对BPTI在金表面吸附的分子动力学模拟. 558

杨巍, 张力耘, 李梦龙, 蒲雪梅\*, 赵南蓉\* (四川大学化学学院, 成都 610064)

**摘要:** 采用分子动力学方法研究了三种水溶剂环境(即介电常数模

型、部分溶剂化模型和全溶剂化模型)中牛胰蛋白酶抑制剂(BPTI)在金表面上的吸附效应. 结果表明BPTI在介电常数模型中会发生快而强的吸附作用并导致蛋白质结构发生大的结构偏差、明显的沿金表面的平铺展开、二级结构的快速消失、更多的原子出现在与金表面强相互作用区域. 与介电常数模型相比, 部分溶剂化模型中蛋白质与金表面间的显含水分子削弱了金的吸附作用, 使得吸附速度和结构的变化程度减弱, 但金吸附导致的蛋白质紧密水化层的损失仍然使得它的结构发生明显的变化. 蛋白质在全溶剂化的体系中吸附速度和程度是最慢最弱的, 结构变化最小并能发生一定程度的旋转来寻找合适的吸附.

**关键词:** 吸附, 金表面, 隐含水, 部分溶剂化, 全溶剂化

离子液体阳离子在空气/[bmim][BF<sub>4</sub>]水溶液界面的取向和结构... 569

邓晔华<sup>a</sup>, 李霞<sup>b</sup>, 郭有祺<sup>c</sup>, 刘世林<sup>a</sup>, 陆洲<sup>b\*</sup>, 郭源<sup>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. 中国科学院化学研究所北京分子科学国家实验室, 分子反应动力学国家重点实验室, 北京 100190; c. 南京航空航天大学, 南京 211106)

**摘要:** 采用和频振动光谱研究了空气/[bmim][BF<sub>4</sub>]低浓度水溶液界面的取向结构. 研究发现, 在体相浓度非常低时, 丁基链具有较大的旁式扭曲, 表明此时的取向比较无序; 阳离子咪唑环则采取一个较小的取向角. 随着浓度的升高, 阳离子咪唑环趋向平躺在界面. 由于链-链相互作用, 此时丁基链的旁式扭曲也减小, 说明界面分子的取向变得有序. 进一步研究发现, PPP和SPS光谱上甲基反对称的峰存在位移, 表明界面丁基链上的甲基存在不同取向或具有不同的化学环境. 结果有助于从微观层次理解水溶性离子液体和基于咪唑的表面活性剂在界面上的物理化学行为.

**关键词:** 和频振动光谱, 离子液体, 水溶液, 界面, 取向

电子碰撞He电离激发过程(e+He(1s<sup>2</sup>)→2e+He<sup>+</sup>(n=2))的理论研究... 576

孙世艳, 贾祥富\* (山西师范大学物理与信息工程学院大分子科学研究中心, 临汾 041004)

**摘要:** 考虑He靶原子具有径向及角度关联的初态波函数, 应用三体库仑模型(简称3C)研究电子碰撞He原子电离激发过程, 并进行理论推导, 按照实验要求计算和分析了在共面不对称几何条件下, 能量分别为5.50、1.50和0.570 keV的入射电子碰撞He原子电离激发的三重微分截面(TDCS), 并将其计算结果与绝对实验数据及其它理论结果进行了比较. 计算结果表明, BBK模型能够定性描述这样的反应过程, 且能反映实验数据中TDCS呈现出一强的recoil峰, 对于某些能量和散射角, 其recoil峰甚至高于binary峰, 这与中高能单电离过程是完全不相同的.

**关键词:** 电离激发, 三体库仑模型, 三重微分截面

有机金属化学气相沉积法制备的Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米复合材料的氢吸附... 580

Hameed Ullah<sup>a\*</sup>, Michael Veith<sup>b,c</sup> (a. 巴基斯坦Hazara大学化学系, 曼斯合拉; b. 德国萨尔大学无机化学研究所, Saarbruecken 66041; c. 德国莱布尼茨新材料研究所, Saarbruecken 66123)

**摘要:** 研究了通过有机金属化学气相沉积技术及单源分子前驱体方法制备的Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米复合材料的氢吸附(存储). 在冷壁的有机金属化学气相沉积反应器中, 通过降解Ni(acac)<sub>2</sub>粉末基底上的[H<sub>2</sub>Al(OtBu)<sub>2</sub>制备的Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米复合材料. 通过X射线粉末衍射、扫描电镜、透射电镜以及能量色散型X射线荧光光谱等技术表征该复合材料. 采用自制Sievert's设备研究该复合材料的氢吸附(存储), 可以储存约2.9%(重量比)的氢.

**关键词:** 氢吸附, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米复合材料, 有机金属化学气相沉积技术

热氧化铜箔中的起皱和CuO纳米线的生长机制... 585

赖发春<sup>a\*</sup>, 林算治<sup>a</sup>, 陈志高<sup>a</sup>, 胡海龙<sup>b</sup>, 林丽梅<sup>a</sup> (a. 福建师范大学物理与能源学院, 福州 350108; b. 西南科技大学分析测试中心, 绵阳 621010)

**摘要:** 在500 °C大气条件下热氧化0.5 mm厚的铜箔0.5~10 h有起皱现象, 且皱的大小随氧化时间的增加而增大, 在皱的侧面和顶部均有生长CuO纳米线, 皱侧面生长纳米线的长度比皱顶部的纳米线的长, 密度也高; CuO纳米线的生长方向垂直于纳米线的生长表面. 通过计算波动阶段中皱内部的局部电场, 发现皱的侧面和顶部的电场强度的数值相差很小, 表明在CuO纳米线生长过程中驱动铜离子扩散的主要驱动力不是局部的电场力而是内应力.

**关键词:** CuO纳米线, 起皱, 热氧化, 生长机制

石墨烯-金纳米复合膜修饰电极溶出伏安法测定水中痕量汞... 590

王雪梅, 吴守国\*, 刘皓, 周磊, 赵祺平 (中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

**摘要:** 通过一步电沉积制备了石墨烯-金纳米复合膜修饰玻碳电极, 并以此修饰电极作为工作电极, 采用差分脉冲阳极溶出伏安法测定环境中痕量汞. 这种纳米复合膜结合了金纳米粒子和石墨烯两者的优势, 能够增加异相电子转移速度和修饰电极对汞的富集能力, 从而显著提高了电极的灵敏度和选择性. 这种修饰电极具有良好的分析性能: Hg(II)的分析曲线覆盖了0.2~5.0和5.0~30 μg/L两个线性范围, Hg(II)检测限(S/N=3)为0.030 μg/L. 此外, 该修饰电极还表现出良好的稳定性和抗干扰性能, 还被成功地应用于实际水样中Hg(II)的测定.

**关键词:** 石墨烯-金纳米复合膜, 化学修饰电极, 汞, 溶出伏安法

锂离子正极材料正交相γ-LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的制备及性能... 597

李娜\*, 龚华旭, 钱逸泰 (中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

**摘要:** 分别采用LiOH·H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH作为原料在没有PVP和有PVP存在下合成了棒状和棒束状两种相貌的γ-LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. 棒状γ-LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>材料中棒的直径为500~800 nm, 而棒束状的γ-LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>材料则是直径为100~600 nm的棒组成的, 形貌比较均匀. 同时研究了此体系中γ-LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的合成机制. 将合成的材料进行电化学测试, 棒束状的γ-LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>的电化学性能更好, 在电流密度为30 mA/g时的初始放电比容量为269.3 mAh/g, 循环20次之后容量仍保持在228 mAh/g.

**关键词:** 锂离子电池, 电化学性能, 正极材料, γ-LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

单分散“核-卫星”金纳米结构的DNA控制组装: 一种新型的纳米分级组装模块... 601

杨扬, 白雪, 方玲玲, 邓兆祥\* (中国科学技术大学化学系和苏州纳米科技协同创新中心, 中科院软物质化学重点实验室, 合肥230026, 合肥 230026)

**摘要:** 报道了一种单分散“核-卫星”纳米金簇状结构的构造方法, 不但可以有效调节卫星粒子的数目, 还能实现核与卫星粒子间距离的准确控制. 利用DNA分子高度可控的程序化自组装性能, 通过合理控制组装过程中核与卫星粒子表面的DNA修饰密度以及不同金纳米粒子的化学计量比, 实现了单分散核-卫星结构的高产率组装, 结合使用凝胶电泳这一高效的纳米分离技术实现了目标产物的分离. 该方法保证了卫星粒子表面极低的DNA覆盖率, 使其与蛋白分子中的巯基基团具有较强的化学亲和作用, 使得金纳米粒子在蛋白功能化石墨烯表面的二维层次化自组装得以实现.

**关键词:** 核-卫星结构, DNA纳米组装, 氧化石墨烯, 纳米金, 分级纳米结构

基于DNA模板与聚二甲基硅氧烷转移制备钯纳米线的新方法... 607

蔡洪冰<sup>a</sup>, 王振兴<sup>b\*</sup>, 刘金养<sup>c</sup>, 张琨<sup>a</sup>, 王晓平<sup>a,c\*</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. 国家纳米科学中心, 北京 100190; c. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 在聚二甲基硅氧烷衬底上梳理得到DNA阵列, 并以DNA为模板通过低温乙醇还原得到Pd纳米线, 再通过PDMS转移技术将Pd纳米线转移至不同的衬底, 这是一种制备高导电性Pd纳米线的新方法. 以DNA为模板的选择性生长控制方法可以显著抑制衬底上无规Pd纳米颗粒的出现. SEM观测制备的Pd纳米线的宽度约为80 nm, 连续长度可达14 μm. FESEM、XPS和TEM表征揭示出Pd纳米线是由面心立方结构的Pd纳米晶粒组成, 电学测量获得的Pd纳米线的电阻率为1.59 μΩm, 仅比体电阻率高约一个量级. 研究还发现通过改变反应时间和温度可以有效调控Pd纳米线的生长过程.

**关键词:** Pd纳米线, DNA模板, PDMS转移, 乙醇还原

Ca掺杂的氧化铍纳米管吸附H<sub>2</sub>O和NH<sub>3</sub>的选择传感特性... 612

Maziar Noei\*, Vali Zare Shahabadi, Seyedeh Najmeh Razi (伊朗伊斯兰自由大学, Mahshahr)

**摘要:** 通过密度泛函计算, 借助NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O分子对未掺杂以及钙掺杂的BeO碳纳米管的结构和电导性进行了研究. 结果发现, NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O分子可以吸附在纳米管侧壁的Be原子上, 吸附能分别为约36.1和39.0 kcal/mol. 态密度分析显示BeO纳米管的电导性在吸附后稍有变化. 对于NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O分子, 纳米管表面的钙原子替换Be原子可使吸附能分别增加约7.4和14.7 kcal/mol. 与未掺杂纳米管不同的是, 钙掺杂BeO纳米管吸附NH<sub>3</sub>和H<sub>2</sub>O分子的电导性更加敏感, 且H<sub>2</sub>O分子比NH<sub>3</sub>分子更敏感.

**关键词:** 掺杂, 密度泛函, 传感器, B3LYP