

## Chinese Abstracts (中文摘要)

**用光电子成像技术研究Cu<sup>-</sup>的飞秒双光子光脱附过程** ..... 125  
刘本康, 王艳秋, 王利\* (中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

**摘要:** 用光电子成像技术研究了Cu<sup>-</sup>的飞秒双光子光脱附过程. 光脱附产生的光电子能量分布和角度分布通过光电子成像直接获得. 实验发现, 在光强为 $6.0 \times 10^{10}$  W/cm<sup>2</sup>下, 双光子光脱附通道的光电子角度分布随激光波长出现剧烈的变化. 通过低阶微扰理论和实验结果对比分析, Cu<sup>-</sup>的双光子脱附产生的光电子角度分布特征可以归结于脱附过程中Cu<sup>-</sup>的s和d轨道波函数之间的干涉效应. 通过分析光电子角度分布特征, 获得了不同波长下s和d轨道波函数对双光子脱附过程的贡献, 该结果符合Wigner阈值理论预期.

**关键词:** 飞秒, 双光子脱附, 光电子成像, Cu<sup>-</sup>

**密度泛函理论研究黄曲霉素B<sub>1</sub>的表面增强拉曼散射效应** ..... 131  
高思敏, 王红艳\*, 林月霞 (西南交通大学物理科学与技术学院, 成都 610031)

**摘要:** 用密度泛函理论B3LYP方法和6-311G(d,p)/Lanl2DZ优化得到黄曲霉素B<sub>1</sub>(AFB<sub>1</sub>)分子及其复合物AFB<sub>1</sub>-Ag的稳定结构, 并计算了复合物的表面增强拉曼光谱和预共振拉曼光谱. 结果表明, AFB<sub>1</sub>分子的拉曼光谱很大程度上依赖于吸附位点以及入射光的激发波长. 与分子的常规拉曼光谱相比, 复合物表面增强拉曼光谱中C=O伸缩振动模式的增强因子约为 $10^2 \sim 10^3$ , 是由于复合物的极化率增强而导致的静态化学增强, 并分析了振动模式的振动方向与其拉曼强度的关系. 选择复合物最大吸收峰附近激发光266和482 nm以及远离共振吸收波长785和1064 nm作为入射光, 计算得到不同入射光激发下复合物的预共振拉曼光谱. 结果表明其增强因子最大达到 $10^4$ 量级, 主要是由电荷转移产生的共振增强引起的.

**关键词:** 黄曲霉素B<sub>1</sub>, 密度泛函理论, 表面增强拉曼散射, 预共振拉曼光谱

**氧分子离子A<sup>2</sup>Π<sub>u</sub>-X<sup>2</sup>Π<sub>g</sub>态转动光谱分析** ..... 137

张静, 朱圆月, 邓伦华\*, 陈扬毅 (华东师范大学, 精密光谱科学与技术国家重点实验室, 上海 200062)

**摘要:** 利用光外差-速度调制吸收光谱技术, 测量了氧气分子离子在 $11385 \sim 12100$  cm<sup>-1</sup>的多普勒分辨吸收光谱, 获得的谱线被指认到该分子离子第二负带的(2, 19)、(3, 20)、(5, 21)跃迁谱带. 利用全局拟合方式, 得到了涉及能级的精确分子常数.

**关键词:** 氧气分子离子, 第二负带, 转动分辨光谱

**胍盐离子液体捕获CO<sub>2</sub>温室气体的机理** ..... 144

刘和秀<sup>a,b</sup>, 满瑞林<sup>a\*</sup>, 郑柏树<sup>b</sup>, 汪朝旭<sup>b</sup>, 易平贵<sup>b</sup> (a. 中南大学化学工程学院, 长沙 410083; b. 湖南科技大学化学化工学院理论化学与分子模拟省部共建教育部重点实验室, 湘潭 411201)

**摘要:** 通过量子力学与分子动力学对胍盐离子液体的模拟表明, 胍阳离子与氯负离子之间存在较强的相互作用, 其相互作用能约为-109.216 kcal/mol. 从能量与几何分布可见, 两种空间分布方式中最稳定构象为Middle作用模式. 径向分布函数也验证了这一结论. CO<sub>2</sub>含量的不断增加并没有对离子液体的结构产生影响, 而是被离子液体的空腔捕获.

**关键词:** 离子液体, 量子化学计算, 分子力学模拟, 相互作用能, 径向分布

**3-二甲氨基-2-甲基丙烯醛S<sub>2</sub>激发态结构动力学** ..... 149

潘胜<sup>a</sup>, 薛佳丹<sup>b</sup>, 郑旭明<sup>a,b,c\*</sup> (a. 浙江理工大学化学系, 杭州 310018; b. 浙江理工大学先进纺织材料与加工技术教育部重点实验室, 杭州 310018; c. 浙江理工大学生态染整技术教育部工程中心, 杭州 310018)

**摘要:** 采用共振拉曼光谱和完全活性自洽场理论计算研究了3-二甲氨基-2-甲基丙烯醛(DMAMP)光激发到S<sub>2</sub>(ππ\*)态后的光物理性能. 在B3LYP/6-311++G(d,p)水平计算确定了DMAMP与其三种异构体之间的基态异构化能垒, 指认了振动光谱. 采用涵盖紫外强吸收带的激光波长, 获得了DMAMP在环己烷、乙腈和甲醇溶剂中的A-带共振拉曼光谱, 含时密度泛函方法计算确定了该光谱中基频的相对强度, 发现振动-电子耦合发生在S<sub>2</sub>(ππ\*)态的Franck-Condon区域. CASSCF计算方法确定低单重和三重激发态、势能

面锥形交叉点和系间窜跃点的激发能. 共振拉曼光谱强度模式分析和CASSCF计算获得了DMAMP的A-带短时结构动力学和其后的衰变动力学表明, C1=O6和C2=C3之间的瞬态去共轭效应发生在S<sub>2</sub>(ππ\*)态的Franck-Condon区域, 激发态电荷重分布机制表明, C3和二甲氨基之间以及C1和C2之间的共轭增强效应发生在波包离开Franck-Condon区域后. C1=O6和C2=C3之间的去共轭效应使得C3=N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>沿着C2-C3键旋转更加容易, C1-C2之间以及C3和N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>的共轭增强效应使得绕C1-C2和C3-N5旋转变得比较困难. 这些表明DMAMP初始结构动力学沿着CI-1(S<sub>2</sub>/S<sub>0</sub>)交叉点展开, 而沿CI-2(S<sub>2</sub>/S<sub>0</sub>)和CI-3(S<sub>2</sub>/S<sub>0</sub>)交叉点展开的几率可以忽略. 提出了DMAMP分子受光激发从S<sub>2,FC</sub>(ππ\*)经由各锥形交叉点和系间窜跃点回到S<sub>0</sub>或T<sub>1,min</sub>的两个衰变通道.

**关键词:** 3-二甲氨基-2-甲基丙烯醛, 激发态结构动力学, 异构化能垒, 共振拉曼光谱, 密度泛函理论

**[Ru(MeIm)<sub>4</sub>L]<sup>2+</sup> (L=iip, tip, 2ntz)的电子结构、DNA-键合、构效关系及光谱特征** ..... 159

李国栋<sup>a</sup>, 陈兰美<sup>a\*</sup>, 王忻宇<sup>b</sup>, 巫玲凤<sup>b</sup>, 揭新明<sup>c</sup>, 陈锦灿<sup>c\*</sup> (a. 广东医学院药学院, 湛江 524023; b. 广东医学院第一临床医学院, 湛江 524023; c. 广东医学院分析中心, 湛江 524023)

**摘要:** 采用密度泛函的方法, 结合导体极化连续模型研究了水溶性二价钌-甲咪唑啉类配合物[Ru(MeIm)<sub>4</sub>iip]<sup>2+</sup> (1)、[Ru(MeIm)<sub>4</sub>tip]<sup>2+</sup> (2)和[Ru(MeIm)<sub>4</sub>2ntz]<sup>2+</sup> (3)的电子结构、DNA的键合倾向及构效关系. 在水溶液中几何优化的基础上分析了配合物的电子结构特征, 并合理解释了配合物与DNA的键合倾向. 计算结果表明, 在主配体上用噻吩代替咪唑取代基可以有效提高配合物与DNA的键合力; 同时, 在主配体的骨架上引入强电负性的N原子及NO<sub>2</sub>基团可以明显降低配合物最低未占据分子轨道能量及前沿分子轨道能量差. 基于以上计算结果, 预测所设计的配合物3具有最大的DNA键合力常数. 另外, 详细分析了配合物1、2的构效关系及抗肿瘤作用机理, 并预测了配合物3的抗肿瘤活性. 最后, 用含时密度泛函方法对配合物的电子吸收光谱进行了计算和模拟, 并与实验结果进行了对比分析.

**关键词:** 钌甲咪唑啉配合物, DNA键合, 构效关系, 光谱特征, 密度泛函理论

**二乙基铍与二叔丁基铍热解机理的理论计算** ..... 168

孟令彪<sup>a</sup>, 赵妍<sup>a</sup>, 张吉强<sup>a</sup>, 张继成<sup>a,b</sup>, 吴卫东<sup>a,b</sup>, 汪卓<sup>a\*</sup> (a. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心, 绵阳 621900; b. 西南科技大学材料科学与工程学院非金属复合与功能材料重点实验室, 绵阳 621010)

**摘要:** 考虑了各种可能的自由基和多态裂解反应通道, 采用分子体系第一性原理计算研究了二乙基铍与二叔丁基铍单分子热解机理. 分别用B3LYP、CCSD(T)和G3B3研究了分子裂解反应的势能面, 给出了各反应物、产物和过渡态的几何结构、振动频率和相对能量. 结果显示从热力学角度, 对于上述两个分子, 其主要的热解均是通过协同消除的过渡态反应而进行的. 分析了这两个分子热解势能面的差异, 并计算了相关反应通道的反应焓变和反应速率常数.

**关键词:** 二叔丁基铍, 裂解反应, 过渡态, 速率常数, G3B3理论

**多组态含时自旋非限制Hartree Fock理论** ..... 175

李文亮<sup>a</sup>, 卞继承, 杨磊 (新疆工程学院自治区教育厅新能源与材料重点实验室, 乌鲁木齐 830023)

**摘要:** 基于自旋非限制Hartree Fock理论, 发展了自旋非限制多组态含时Hartree Fock理论方法来研究激光场中的多电子相关动力学. 自旋向上和自旋向下的自旋轨道分别在各自子空间内传播; 并通过约化密度矩阵和平均场算符相互作用. 分别利用了自旋限制和非限制的多组态含时Hartree Fock方法虚时和实时传播计算氢原子基态能量和电离几率. 自旋非限制的计算结果与其他报道相吻合.

**关键词:** 多电子关联, 强激光场, 电离几率

**基于约束非平衡溶剂化理论的对硝基苯胺π→π\*光谱移动** ..... 181

李健<sup>a</sup>, 任海生<sup>a</sup>, 马建毅<sup>b</sup>, 李象远<sup>c\*</sup> (a. 四川大学化学学院, 成都 630064; b. 四川大学原子分子所, 成都 630065; c. 四川大学化工学院, 成都 630065)

**摘要:** 采用根据连续介质理论和热力学约束平衡态方法得到的非平衡

态溶剂化理论, 在单球孔穴点偶极模型近似下推导出了吸收光谱移动的解析公式. 用含时密度泛函方法, 在B3LYP/cc-pVDZ水平下研究了对硝基苯胺在水溶液中最低的 $\pi \rightarrow \pi^*$ 跃迁的吸收光谱, 利用新的溶剂化光谱移动公式, 得到了与实验值 $-0.98$  eV符合很好的光谱移动值 $-0.99$  eV.

**关键词:** 非平衡溶剂化, 光谱移动, 溶剂重组能, 约束平衡方法

### 谷氨酰胺与碱金属及碱土金属离子络合物的构象和金属离子亲和势: 第一性原理研究... 189

庞瑞, 林子敬\* (中国科学技术大学物理系, 苏州纳米科技协同创新中心, 合肥 230026)

**摘要:** 利用第一性原理对谷氨酰胺和碱金属及碱土金属络合物的构象与金属离子亲和势做了系统性计算, 提出一种搜索络合物低能构象的高效方法, 并将其应用于 $\text{Gln}\cdot\text{M}^{+}/++$  ( $\text{M}^{+}/++=\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{Be}^{++}, \text{Mg}^{++}, \text{Ca}^{++}, \text{Sr}^{++}$ 和 $\text{Ba}^{++}$ ). 应用该方法不仅找到了已经报道的所有结构, 还发现了许多新的重要构象, 表明了该方法的可靠性与必要性. 使用B3LYP、BHandHLYP以及MP2计算了各种重要构象的金属络合模式、偶极矩以及平衡构象分布, 给出了相应的红外谱以及金属离子结合的焓变和吉布斯自由能的变化, 并与现有实验结果作了对比.

**关键词:** 构象搜寻方法, 络合结构, 构型分布, 红外光谱, 结合能

### CuAPTPP-TDI-TiO<sub>2</sub>光催化微球的合成及其光催化性能... 200

彭超<sup>a</sup>, 姚秉华<sup>a\*</sup>, 张文<sup>b</sup>, 钮金芬<sup>a</sup>, 赵洁<sup>a</sup> (a. 西安理工大学应用化学系, 西安 710048; b. 美国阿肯色大学土木工程系, 费耶特维尔 AR 72701)

**摘要:** 采用Adler法合成了5-(4-氨基苯基)-10,15,20-三苯基卟啉铜配合物(CuAPTPP), 通过甲苯二异氰酸酯(TDI)的桥联作用对TiO<sub>2</sub>微球进行表面修饰, 使TDI分子中的两个活性TDI基团分别与TiO<sub>2</sub>表面的羟基和CuAPTPP的氨基反应, 将CuAPTPP敏化剂分子以化学键合的方式固定在TiO<sub>2</sub>表面, 形成光催化微球CuAPTPP-TDI-TiO<sub>2</sub>. 通过FT-IR、XRD、SEM、EA、UV-Vis和DRS等测试手段对CuAPTPP-TDI-TiO<sub>2</sub>进行结构表征. 讨论了桥联分子TDI修饰量对光催化微球性能的影响, 确定了TDI与TiO<sub>2</sub>的最佳摩尔比. 以亚甲基蓝(MB)为降解对象, 考察了CuAPTPP-TDI-TiO<sub>2</sub>微球的可见光催化性能. 结果表明, 桥联分子TDI在CuAPTPP与TiO<sub>2</sub>微球表面形成了牢固的化学键, 复合微球在150 W氙灯辐照下降解10 mg/L MB溶液, 120 min降解率可达98.7%, 其降解率过程服从一级动力学规律, 测得降解速率常数为 $5.1 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 半衰期为11.3 min. 催化微球在回收4次的条件下, 对MB的降解率仍保持在90%以上.

**关键词:** 共轭微球, 表面修饰, 敏化, 可见光催化, 亚甲基蓝

### pH值对水热法制备的Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub>晶体光催化活性的影响... 209

林雪<sup>a\*</sup>, 宫宇宁<sup>a</sup>, 张耀丹<sup>a</sup>, 闫永胜<sup>b</sup>, 关庆丰<sup>c</sup> (a. 吉林师范大学环境友好材料制备与应用教育部重点实验室, 四平 136000; b. 江苏大学化学化工学院, 镇江 212013; c. 江苏大学材料科学与工程学院, 镇江 212013)

**摘要:** 采用无助剂、非模板的水热法可控制备Bi<sub>4</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>12</sub> (BIT)晶体. 通过调节反应物的pH值可以选择性地获得BIT纳米球、纳米带和纳米片. 通过对不同pH值制备的样品的结构分析研究了这些不同形貌的形成机制. pH值为1制备的BIT样品在可见光下光催化活性最高. 基于不同pH值制备的BIT样品的形状、尺寸和局部结构振动分析了光催化活性不同的原因.

**关键词:** 光催化剂, 钛酸铋, pH值, 局部结构

### 双金属镍-锰/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>催化剂对甲烷二氧化碳重整反应的影响... 214

Anis Hamza Fakeeha, Muhammad Awais Naeem, Wasim Ullah Khan, Ahmed Elhag Abasaed, Ahmed Sadeq Al-Fatesh\* (沙特国王大学工程学院化学工程系, 利雅得 11421)

**摘要:** 用浸渍法制备 $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>负载的Ni-Mn双金属催化剂. 在500~700 °C按照17:17:2的CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>比例, 以36 mL/min的载气流速进行甲烷二氧化碳重整反应, 利用甲烷二氧化碳的转化率、生成的合成气H<sub>2</sub>/CO比例以及长期稳定性等指标评价了催化剂的催化性能. 实验表明, 添加Mn提高催化性能并使双金属催化剂的稳定性更高, 比单金属催化剂更好地抑制焦炭生成, Mn最合适的添加量为0.5wt%. 通过BET、CO<sub>2</sub>-TPD、TGA、XRD、SEM、EDX和FTIR各种技术对催化剂进行了表征.

**关键词:** 甲烷, 二氧化碳, 双金属催化剂, 重整反应, Ni/ $\gamma$ -

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Mn, H<sub>2</sub>/CO

### 木质素催化转化制取苯、甲苯和二甲苯... 221

范明慧<sup>a</sup>, 邓淑梅<sup>a</sup>, 王铁军<sup>b</sup>, 李全新<sup>a\*</sup> (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, 广州 510640)

**摘要:** 对HZSM-5、HY和MCM-22三种催化剂进行了比较, 其中HZSM-5催化裂解木质素制备苯、甲苯和二甲苯(BTX)的结果最优. 确定了木质素催化裂解的最佳反应条件, 包括反应温度、载气流速、催化剂/木质素配比. 当反应温度为550~600 °C, 载气流速为300 mL/min, 催化剂/木质素配比为2时, 使用HZSM-5催化裂解制备BTX的最高C产率和芳香选择性分别可达25.3%和90.9%.

**关键词:** 木质素, 苯, 甲苯, 二甲苯, 解聚

### 生物质气经由二甲醚两步法制备低碳烯烃... 227

李宇萍<sup>a</sup>, 涂军令<sup>a,b</sup>, 王铁军<sup>a\*</sup>, 马隆龙<sup>a\*</sup>, 张兴华<sup>a</sup>, 章青<sup>a</sup>, 蔡焱柳<sup>a</sup> (a. 中国科学院广州能源研究所可再生能源重点实验室, 广州 510640; b. 中国科学院大学, 北京 100049)

**摘要:** 制备出NiSAPO-34及NiSAPO-34/HZSM-5催化剂, 考察了其二甲醚催化转化制备低碳烯烃的性能. 利用Cu/Zn/Al/HZSM-5和筛选出的2%NiSAPO-34/HZSM-5催化剂进行生物质气经由二甲醚两步法制备低碳烯烃的实验, 结果表明在SAPO-34上添加2%的Ni不改变其结构, 但降低了酸中心数量, 并生成了较强的酸中心. 添加少量具有稳定酸中心的HZSM-5, 该催化剂的活性提高到3 h以上, 反应进行2 h获得了最高的低碳烯烃选择性为90.8%. 当把该催化剂应用到两步催化转化过程的第二个反应器中, 其高催化活性可达5 h以上. 当以低氢碳比生物质气(H<sub>2</sub>/CO/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>=41.5/26.9/14.2/14.6/2.89)作为原料时, 经两步转化, 低碳烯烃的收率达到84.6 g/m<sup>3</sup>syngas.

**关键词:** 低碳烯烃, 二甲醚, 两步转化, NiSAPO-34/HZSM-5, 生物质气

### K-Ce改性类水滑石前驱体Co-M-Al复合氧化物催化分解N<sub>2</sub>O... 233

张锦丽<sup>a</sup>, 吴双<sup>a</sup>, 胡辉<sup>a\*</sup>, 吴高明<sup>b\*</sup>, 曾召伟<sup>a</sup> (a. 华中科技大学环境科学与工程学院, 武汉 430074; b. 武汉钢铁(集团)公司, 武汉 430083)

**摘要:** 采用共沉淀法制备不同组分类水滑石前驱体Co-M-Al和Co-M-Ce-Al (M=Zn, Ni, Cu)复合氧化物催化剂催化分解N<sub>2</sub>O. 结果表明, Co-M-Al系列氧化物催化剂的催化活性Co-Ni-Al系列>Co-Zn-Al系列>Co-Cu-Al系列; CeO<sub>2</sub>添加使得催化剂催化活性进一步提高, N<sub>2</sub>O分解温度T<sub>50</sub>和T<sub>90</sub>均下降80 °C; 继续负载碱金属K也使氧化物催化剂催化活性提高, N<sub>2</sub>O分解温度T<sub>50</sub>和T<sub>90</sub>下降约50 °C.

**关键词:** N<sub>2</sub>O, 催化分解, 类水滑石, CeO<sub>2</sub>, 碱金属

### 相对化学位移值: 获得CH基团中氢原子精确化学位移值的一种简单方法... 240

张荣<sup>a\*</sup>, 李俊<sup>b</sup>, 吴文娟<sup>a</sup> (a. 广东药学院药科学院物理化学教研室, 广州 510006; b. 广东第二师范学院化学系, 广州 510303)

**摘要:** 为了解决CH基团中氢原子的精确化学位移值的问题, 引入相对化学位移值概念. 内标法和外标法用于测量全浓度范围的N-甲基乙酰胺水溶液. 对于同一个分子来说, 选择分子内某基团的氢原子化学位移作为一个标准值, 得到的其它基团氢原子相对化学位移值随温度和浓度的变化是和测试方法无关的.

**关键词:** 相对化学位移值, CH基团, 内标法和外标法

### 多聚磷酸铵对再造烟叶热解行为与CO释放量的影响... 243

葛少林<sup>a,b</sup>, 余世科<sup>b</sup>, 徐迎波<sup>b</sup>, 宁敏<sup>a\*</sup>, 程程<sup>b</sup>, 王程辉<sup>b</sup>, 周顺<sup>b</sup>, 黄兰<sup>b</sup>, 张朝<sup>b</sup>, 盛六四<sup>a\*</sup> (a. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029; b. 安徽中烟工业有限责任公司技术中心, 合肥 230088)

**摘要:** 应用热重分析研究多聚磷酸铵(APP)对再造烟叶热解行为的影响. 热分析结果表明, APP降低再造烟叶热解速率及其热解量, 促进了碳的形成, 对再造烟叶的热解起一定的阻碍作用. 此外APP显著影响再造烟叶的热解过程中的气相产物, 再造烟叶的CO单支释放量与单口释放量随着APP含量的增加快速下降. 慢速热解与闪解实验结果显示升温速率是APP降低CO释放的关键因素.

**关键词:** 热解, 再造烟叶, 多聚磷酸铵, CO