

Chinese Abstracts (中文摘要)

乙醛光解动力学的离子速度成像 249

张志国^{a,b}, 陈志超^b, 张翠梅^{a,b}, 金艳玲^b, 张群^{a*}, 陈旸^{a*}, 黄存顺^{b*}, 杨学明^{a,b} (a. 中国科学技术大学微尺度国家实验室(筹), 化学物理系, 合肥 230026; b. 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: 利用时间切片离子速度成像技术在275~321 nm能量范围内重新研究了乙醛自由基通道 CH_3+HCO 的光解动力学. 通过共振增强多光子电离的方法探测甲基碎片. 对甲基的伞形振动基态和激发态($v_2=0$ 和1)进行了影像探测. 乙醛通过 T_1 电子态系间窜越到 S_1 电子态的解离产物具有很高的动能释放和很低的内能激发, 碎片的振动能和转动能随激发能量的增加而增加. 乙醛 T_1 电子态的势垒高度经测量高于基电子态 3.881 ± 0.006 eV.

关键词: 离子速度成像, 光解动力学, 乙醛

激光光散射研究二醋酸纤维素在丙酮中的聚集 256

谢定海^a, 李旭华^a, 方细玲^a, 马春风^{b*} (a. 广东中烟工业有限责任公司技术中心, 广州 510385; b. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640)

摘要: 采用激光光散射研究了二醋酸纤维素的溶液性质. 发现在丙酮中二醋酸纤维素除了以单链形式存在外, 还形成了胶束以及胶束簇集体. 随着浓度的增加, 平均流体学半径线性增加, 而均方根回旋半径与平均流体学半径的比值线性减小, 表明由于二醋酸纤维素分子间的相互作用, 胶束之间发生聚集, 并形成胶束簇集体.

关键词: 二醋酸纤维素, 激光光散射, 多聚集态结构

静电场诱导的分子双光子吸收截面和光限幅性能的变化 259

张玉瑾, 宋玉志, 王传奎^{*} (山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014)

摘要: 采用时域有限差分法数值求解麦克斯韦-布洛赫方程, 研究了当存在静电场时少周期脉冲激光在4,4'-二(二正丁基)二苯乙烯(BDBAS)分子介质中的传播过程, 得到了分子的动态双光子吸收(TPA)截面并且展示了其光限幅行为. 由于静电场的存在打破了BDBAS分子的对称性, 因此激光在传播过程中, 其频谱同时出现了偶次谐波和奇次谐波. 随着静电场强度的增加, 分子的动态TPA截面增大, 同时光限幅效应更为明显.

关键词: 静电场, 光限幅, 双光子吸收, 有机分子

由四溴化碳、卤阴离子和溶剂分子组成的三角形卤键和氢键超分子复合物的理论与谱学研究 265

吴玉杰, 赵晓冉, 高海月, 晋卫军^{*} (北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要: 通过计算化学结合谱学实验揭示了四溴化碳与卤阴离子在质子溶剂中形成的 $\text{CBr}_4 \cdots \text{X}^- \cdots \text{H}-\text{C}$ 三角形的三键超分子复合物的作用模式. 卤键与氢键的强度均遵循: 碘化物 > 溴化物 > 氯化物. 三键复合物中的卤键与氢键均呈现一定的协同效应. 紫外可见吸收光谱观察到四溴化碳与卤阴离子作用出现的新电荷转移峰, 即卤键作用的吸收峰. 并利用Benesi-Hildebrand法确定了1:1的化学计量比、摩尔吸光系数及键合常数. 摩尔吸光系数及键合常数受溶剂的介电常数影响, 在相同溶剂中遵循碘化物 > 溴化物 > 氯化物. 由键合常数表示的作用强度与理论计算的作用能相一致. 红外光谱测定的溶剂分子 $\text{C}-\text{H}$ 振动频率随卤阴离子的加入有明显的红移, 预示着 $\text{C}-\text{H} \cdots \text{X}^-$ 氢键的形成. 实验与理论均证明这种通过共享卤阴离子的三键复合物的存在.

关键词: 卤键, 氢键, 卤阴离子, 四溴化碳, 电荷转移

室温下 LaCoO_3 电子结构的密度泛函研究 274

张享波, 傅钢^{*}, 万惠霖^{*} (厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 化学化工学院化学系, 厦门 361005)

摘要: 用一系列密度泛函方法(如PBE、PBE+ U 和HSE)对 LaCoO_3 在室温(293 K)构型下的各种可能自旋态的电子性质进行了系统探讨. 研究表明对于这种强相关体系, 当 $U=3.0$ eV (PBE+ U)和 $\alpha=0.05$ (HSE) 时, 可得到较合理自旋激发态的带隙和相对能量. 当 $U \geq 5.0$ eV时, PBE+ U 方法将导致不合理的价带结构和错误的相对能量.

关键词: 钙钛矿, LaCoO_3 , 密度泛函

裸碳碰撞氢原子单电离全微分截面的理论分析 279

段慧晓, 孙世艳, 方小英, 张瑞芳, 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: 利用四体模型计算了100 MeV/amu裸碳碰撞氢原子单电离全微分截面, 发现在散射面四体模型和实验结果符合很好, 但是在散射

平面外与实验数据符合有较大差别. 分析了不同散射振幅对全微分截面的贡献. 结果表明在recoil峰区域附近, 由于入射粒子和靶核相互作用的振幅和入射粒子和敲出电子相互作用的振幅之间的干涉所贡献的截面更接近于实验数据, 特别是在垂直平面, 这两振幅的干涉所形成的截面产生了实验的双峰结构. 然而, 总相互作用振幅的干涉并没有呈现这个特征. 四体模型不能给出垂直平面内实验结果的特征是由于三项散射振幅的权重不同.

关键词: 离子碰撞电离, 全微分截面, 四体模型, 干涉效应

密度泛函理论研究硼掺杂富勒烯和锌卟吩间的准化学键相互作用 285

翁俊迎, 周婷婷, 章应辉^{*} (南开大学化学系, 天津 300071)

摘要: 利用密度泛函(wB97XD/6-31G(d))对硼掺杂富勒烯 C_{59}B 和锌卟吩形成的超分子复合物 $\text{C}_{59}\text{B}-\text{ZnP}$ 及其阴离子 $\text{C}_{59}\text{B}^- - \text{ZnP}$ 进行了研究. 结果表明硼掺杂富勒烯与锌卟吩间有强烈的相互作用, 在 $\text{C}_{59}\text{B}-\text{ZnP}$ 复合物中, 富勒烯上的B原子与锌卟吩的N原子间形成准化学键相互作用. 与硼掺杂富勒烯的相互作用导致锌卟吩的电子吸收发生显著红移.

关键词: 硼掺杂富勒烯, 锌卟吩, 超分子复合物, 密度泛函计算

不同构型罗丹明分子拉曼光谱的密度泛函理论研究 291

马勇^{a,b}, 胡伟^{b,c}, 宋秀能^a, 王传奎^{a*} (a. 山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250014; b. 瑞典皇家工学院生物工程学院理论化学与生物系, 斯德哥尔摩 S-10691; c. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 利用密度泛函理论研究了罗丹明6G、罗丹明123和罗丹明B分子的拉曼光谱. BP86泛函计算的罗丹明系列分子的阳离子在气相中的拉曼光谱与相应的分子在水溶液中的实验光谱符合很好. 结果显示氢键的引入对罗丹明B分子的拉曼光谱有较明显的影响, 该影响可以部分地解释罗丹明B分子在水溶液中和在金表面上拉曼光谱的不同. 精确描述罗丹明分子在金属表面的表面增强拉曼光谱, 需要考虑由界面相互作用而导致的变化.

关键词: 密度泛函理论, 拉曼光谱, 罗丹明, 溶剂效应

高压下 Fe_3C 的磁性和声速性质 297

曾召益^{a,b*}, 胡翠娥^{a,b}, 刘勋^c, 蔡灵仓^b (a. 重庆师范大学物理与电子工程学院, 重庆 400047; b. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波与爆炸物理国防科技重点实验室, 绵阳 621900; c. 日本熊本大学脉冲功率科学研究所, 熊本 860-8555)

摘要: 采用基于密度泛函理论的包含自旋极化效应的广义梯度近似方法研究了 Fe_3C 的高压弹性和声学性质. Fe_3C 在压力作用下由铁磁基态转变到非磁性的高压态, 相变压力约为73 GPa. 计算了 Fe_3C 的Hugoniot线, 并根据沿Hugoniot线的弹性常数计算了铁磁状态和非磁性状态的声速. 对比Fe单质, 非磁性 Fe_3C 的压缩波和剪切波声速与地核的 seismic 波数据更为接近, 证实了C元素是构成地核的一种成分.

关键词: 合金, 声速, 密度泛函理论

(TPP) NO_3 的合成、表征与分子识别 302

许秋霞^a, 张建斌^{a,b*}, 赵天翔^a, 蓝公家^a, 魏雄辉^{b*} (a. 内蒙古工业大学化工学院, 呼和浩特 010051; b. 北京大学化学与分子工程学院应用化学系, 北京 100871)

摘要: 在氯仿与无水乙醇的混合溶剂(体积比为1:1)中, 四苯基卟啉(TPP)与 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 混合反应后, 得产物 $\text{Ce}(\text{TPP})\text{NO}_3$. 通过紫外-可见光谱、红外光谱、荧光光谱、质谱、核磁共振氢谱的分析与表征, 四苯基卟啉与铈原子以四齿方式进行配位, 在同一个铈原子上还有一个硝酸根配位. 向 $\text{Ce}(\text{TPP})\text{NO}_3$ 的二氯甲烷溶液中通入NO气体, NO可以配位到同一个铈原子上, 得到新的配合物 $\text{Ce}(\text{TPP})(\text{NO})\text{NO}_3$, 向此溶液中通入 N_2 , 金属卟啉配合物可以恢复为配合物 $\text{Ce}(\text{TPP})\text{NO}_3$.

关键词: $\text{Ce}(\text{TPP})\text{NO}_3$, NO, 分子识别

二元混合体系Gemini表面活性剂G12-6-12和CTAB相互作用的NMR研究 307

张金枝^{*}, 谢丽, 柴仕淦, 邹其超 (湖北大学化学化工学院, 有机化工新材料湖北协同创新中心, 有机功能高分子的合成和应用教育部重点实验室, 武汉 430062)

摘要: 运用NMR方法探讨了298 K时 $\text{N,N}'$ -双(十二烷基二甲基)-1,6-己烷二胺(G12-6-12)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在 D_2O 溶液中的相互作用. 测得G12-6-12和CTAB的临界胶束浓度cmc值分别约为0.773和0.668 mmol/L. 在不同G12-6-12摩尔分数下,

混合体系的临界胶束浓度实验值 cmc^* 小于理想值 CMC^* , 相互作用参数 $\beta_M < 0$, 但是当 $\alpha < 0.3$ 时, cmc^* 比 CMC^* 小很多, 同时满足 $|\beta_M| > \ln(cmc_1/cmc_2)$ 条件. 表明G12-6-12和CTAB之间存在协同效应, 可以形成混合胶束, 在2D NOESY谱中可以看到G12-6-12与CTAB分子间的交叉峰, 扩散实验也表明混合溶液中的胶束半径比纯溶液中的G12-6-12胶束半径大, 都预示混合胶束的形成. 当 $\alpha > 0.3$ 时, $cmc^* \approx CMC^*$, $\beta_M \approx 0$, 根据假相分离模型和规则溶液理论, G12-6-12和CTAB近似于理想混合.

关键词: 相互作用, Gemini表面活性剂, CTAB, NMR

线性共轭齐聚物共轭单元依赖的光学特性 315
隋宁^{a,d}, 邹璐^a, 宋云飞^{e*}, 钟秋霖^a, 王英惠^{a,c*}, 魏小刚^b, 王增斌^b, 马於光^d, 杨延强^d, 张汉壮^{**} (a. 吉林大学物理学院飞秒激光实验室, 长春 130012; b. 北京控制仪器研究所量子工程中心, 北京 100854; c. 吉林大学超分子结构与材料国家重点实验室, 长春 130012; d. 吉林大学无机合成和制备化学国家重点实验室, 长春 130012; e. 哈尔滨工业大学物理系, 哈尔滨 150000)

摘要: 研究三种线性共轭齐聚物(F-P、F-P-F和P-F-P-F-P)的光学特性, 其中吩噻嗪单元(F)和芴单元(P)交替排列. 随着共轭体系的增强, 它们的吸收和发射带都逐渐红移, 双光子吸收特性明显的改进. 利用连续速率分布模型分析荧光动力学的结果显示, 它们的弛豫速率在逐渐增加, 速率分布宽度也在变窄. 量子化学计算给出了它们的分子结构和跃迁机制, 显示 π 共轭系统的增强促使了双光子特性的改进.

关键词: 齐聚物, Z-扫描, 荧光动力学

二氧化钛纳米晶/石墨烯复合物的制备及其光催化性能 321
邓玲娟^{*}, 古元梓, 徐维霞, 马占营 (咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000)

摘要: 以氧化石墨和TiO₂溶胶为前驱物, 结合絮凝与水热技术制备了TiO₂纳米晶/石墨烯复合物, 表征了产物的结构、形貌、孔隙率、光谱吸收性质. 结果表明: TiO₂纳米晶的存在一定程度上阻止了石墨烯片层的重组, TiO₂纳米晶/石墨烯复合物较单纯TiO₂材料具有更强的吸光性能、对亚甲基蓝分子更强的吸附性能以及更高的电荷分离效率. 在紫外光和太阳光下, TiO₂纳米晶/石墨烯复合物对亚甲基蓝的光催化降解效率均高于P25和纯TiO₂.

关键词: 二氧化钛纳米晶/石墨烯复合物, 光催化, 化学吸附性能, 可见光吸收, 电荷分离效率

氮掺杂碳纳米管负载铂催化剂的简易制备及催化性能 327
汪玲玲^a, 沈龙^b, 靳海英^a, 朱路平^a, 王利军^{a*} (a. 上海第二工业大学城市建设与环境工程学院, 上海 201209; b. 上海杉杉科技有限公司, 上海 201209)

摘要: 以氮掺杂碳纳米管为载体, 在温和条件下采用简单的浸渍法制备得到铂催化剂, 铂的粒径分布在4~7 nm, 且氮掺杂碳纳米管无需进行预处理. 采用X射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电镜和能量色散X射线仪等对Pt/CN_x催化剂进行了详细的表征. 结果表明, 氮掺杂碳纳米管中高含量的氮原子能够有效俘获Pt(IV)离子, 且表面的含氮官能团及亲水性能的提高都有利于铂纳米粒子的分散. Pt/CN_x催化剂在烯丙醇加氢反应中表现出高的催化性能及循环使用性能, 这是由于铂纳米粒子的高分散性及铂与载体间强的连接性阻止了Pt的流失及聚积, 从而避免生成Pt黑导致失活等.

关键词: 碳纳米管, 氮掺杂, 烯丙醇加氢, 非均相催化剂

无表面活性剂Pt和PtRu纳米粒子制备及其甲醇氧化活性 332
姚瑶, 蔡俊, 郑勇力, 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(筹), 化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 利用一种简单的方法制备不含任何表面活性剂并具有高甲醇氧化活性的Pt和PtRu纳米电催化剂. 以CO为还原剂, CO和多壁碳纳米管(MWCNTs)为保护剂和载体, 通过一步反应得到沉积在多壁碳纳米管上Pt纳米粒子, 在制备过程中无需使用任何有机溶剂或表面活性剂. 利用循环伏安法和计时电流法表征了所合成催化剂的甲醇氧化活性, 甲醇氧化的峰电位(ca. 0.9 V vs. RHE)处的电流密度和比质量电流高达11.6 mA/cm²和860 mA/mgPt. 在Pt/MWCNTs表面电沉积Ru后, 催化剂在低电位处的甲醇氧化活性得到提高, 其在0.5和0.6 V的稳态比质量电流分别达到了20和80 mA/mg.

关键词: Pt纳米催化剂, PtRu纳米催化剂, 制备方法, 甲醇氧化, 一氧化碳

受限于纳米孔的星型ABC三嵌段共聚物自组装形成核-壳-柱状相 337
姜文博^a, 郎文昌^b, 李士本^a, 王向红^{b*} (a. 温州大学物理电子工程

学院, 温州 325000, b. 温州职业技术学院, 温州 325000)

摘要: 在不同条件、不同形状与尺寸孔隙下, 星型ABC三嵌段共聚物自组装形成的核-壳-柱状相的相行为, 纳米结构形成与小孔几何形状有关, 不同表面势能对星型ABC三嵌段共聚物的自组装过程有影响.

关键词: 小孔受限, 星型ABC三嵌段共聚物, 自组装行为, 核-壳-柱状相

铈和磷酸共掺杂纳米二氧化钛中空纤维的制备及其光催化活性 343

姚淑华, 陈爽, 石中亮^{*} (沈阳化工大学应用化学学院, 沈阳 110142)

摘要: 以棉花纤维为模板, 以钛酸四正丁酯、硝酸铈铵和磷酸为原料采用模板法制备了一系列铈和磷酸共掺杂的、具有中空纤维结构的TiO₂光催化材料, 利用扫描电子显微镜、X射线衍射、BET和紫外-可见光谱等技术对其形貌、晶体结构及表面结构、光吸收特性等进行了表征. 以苯酚溶液的光催化降解为模型反应, 考察了不同掺杂量的样品在紫外和可见光下的光催化性能. 结果表明, 用模板法制备的TiO₂纤维材料具有中空结构, 共掺杂的TiO₂纤维在紫外和可见光条件下较纯TiO₂纤维和单掺杂TiO₂纤维对苯酚溶液具有更好的光催化降解效果, 且铈和磷酸的掺杂量显著影响该纤维材料的催化性能; 当铈掺杂量为0.3mol%和磷酸掺杂量为2mol%, 在500 °C焙烧2 h所得中空纤维材料的催化性能最佳, 4 h即可使苯酚溶液的降解率达98.5%; 重复使用4次仍可使苯酚溶液的降解率保持在87%以上, 且该催化剂易于离心分离去除.

关键词: TiO₂中空纤维, 铈、磷酸共掺杂, 光催化活性, 模板合成法, 苯酚

合金催化制备氧化锌纳米双晶薄片及其结构表征 350

高志伟^a, 林岳^b, 李俊文^a, 王晓平^{a,b*} (a. 中国科学技术大学物理系, 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(筹), 合肥 230026)

摘要: 借助气相输运凝结方法, 采用Ag_xAu_{1-x}合金作为催化剂, 在较低的650 °C下成功制备出氧化锌纳米双晶薄片. 高分辨结构表征证实该薄片中存在{10-13}孪晶界面. 系列地对比实验表明高的锌蒸汽浓度和Ag_xAu_{1-x}合金催化作用是孪晶成核的必要条件. 还发现衬底上制备出的氧化锌纳米孪晶薄片的密度可以通过合金催化剂中的银金成分比例加以调节.

关键词: 氧化锌, 双晶, 合金催化剂, 纳米薄片

利用石英微天平技术实时监控纤维蛋白原与改性后氧化钛薄膜的界面反应 355

赵安莎^a, 王昭^a, 朱晓华^a, Manfred F. Maitz^b, 黄楠^{a*} (a. 西南交通大学材料先进技术教育部重点实验室, 材料科学与工程学院, 成都 610031; b. 德累斯顿莱布尼茨高分子研究所, 德国德累斯顿马克斯伯格曼生物材料中心, 德累斯顿)

摘要: 利用石英微天平技术实时研究了纤维蛋白原与改性后氧化钛薄膜的界面分子作用. 纤维蛋白原 α C和 γ 链特异性抗体被用来进一步表征和检测纤维蛋白原在界面的吸附形态及构象变化. 结果显示纤维蛋白原在亲水性表面更倾向于通过 α C结构域直立着吸附, 这种吸附方式减少了位于纤维蛋白原 γ 链上血小板结合位点的暴露从而减少了血小板的粘附及激活.

关键词: 石英微天平技术, 纤维蛋白原吸附, 构象变化, 血小板

生物质催化转化制取芳香化合物 361

邓淑梅^a, 范明慧^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所, 广州 510640)

摘要: 利用分子筛催化剂(NaZSM-5、HZSM-5、ReY和HY)研究了木屑上催化裂解制取芳香物(苯、甲苯、二甲苯)的反应过程, 发现HZSM-5催化剂具有最高的生物质裂解制备芳香化合物的活性. 在450 °C、载气流速为300 mL/min和催化剂/木屑比为2.5的优化反应条件下, 芳香化合物的产率和选择性分别达到26.5%和62.5C-mol%.

关键词: 生物质, 芳香化合物, 分子筛催化剂, 催化裂解

铝电解中SnO₂+Sb₂O₃+CuO惰性阳极的电流效率、腐蚀性及其结构变化 368

Ana-Maria Popescu, Virgil Constantin^{*} (罗马尼亚科学院物理化学“Lilie Murgulescu”研究所, 布加勒斯特 060021)

摘要: 系统研究了霍尔赫鲁特铝电解池中SnO₂基惰性阳极(96%SnO₂+2%Sb₂O₃+2%CuO)的电流效率, 腐蚀性以及结构变化. 评价了各种操作参数(温度、电流密度、阴阳两级的距离、冰晶石量比、Al₂O₃浓度和电解质组成)对电流效率和腐蚀性的影响.

关键词: 惰性阳极, 铝电解, 电流效率