

Chinese Abstracts (中文摘要)

间-吡啶基紫外光化学中的氢原子解离通道 621

Michael Lucas^a, Jasmine Minor^a, 张劲松^{a,c*}, Christopher Brazier^b (a. 美国加州大学河滨分校化学系, 河滨 92521; b. 美国加州州立大学长滩分校化学和生物化学系, 长滩 90840; c. 美国加州大学河滨分校空气污染研究中心, 河滨 92521)

摘要: 利用高里德堡态氢原子飞行时间探测技术, 在224~248 nm激发波长研究了间-吡啶基紫外光化学中的氢原子解离通道的动力学过程。

氢原子光解碎片产率谱显示在234 nm附近有较宽的吸收。产物的平动能释放较小; 在224~248 nm激发波长区间平均(f_T)是0.12~0.19。产物的平动能分布显示产物是H+HC≡C-CH=CH-C≡N, H+3,4-吡啶和H+2,3-吡啶, 以H+HC≡C-CH=CH-C≡N为主要的氢原子生成通道。氢原子碎片具有各向同性的角度分布。研究结果表明, 在紫外电子态激发以后, 间-吡啶基经过内转换到电子基态, 再经由单分子解离到H+HC≡C-CH=CH-C≡N, H+3,4-吡啶和H+2,3-吡啶产物。间-吡啶基的紫外光解机理和以前报道过的邻-吡啶基的紫外光解机理相似。

关键词: 光解, 光碎片, 吡啶基, 吡啶, 解离, 激发态

利用荧光屏探测器质谱方法研究邻位二氯苯的电子贴附解离.... 628

宣传进, 王旭东, 夏磊, 吴斌, 李浩, 田善喜* (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: 在自制的负离子速度成像装置上发展了负离子质谱技术。测量获得了电子贴附解离邻位二氯苯产物Cl⁻的0.2~8 eV效率谱, 并且在两个峰位1.2和6.0 eV测量了其切片速度影像。

关键词: 荧光屏探测器, 邻位二氯苯, 负离子质谱

用于大气化学反应和二次有机气溶胶研究的实验室烟雾箱系统的搭建、测试与初步实验 631

胡长进^{a,b}, 程跃^{b,c}, 潘刚^b, 盖艳波^{a,b}, 顾学军^{a,b}, 赵卫雄^{a,b}, 王振亚^b, 张为俊^{a,b,d*}, 陈军^e, 刘付轶^e, 单晓斌^e, 盛六四^e (a. 中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院大气成分与光学重点实验室, 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研究所, 合肥 230031; c. 中国电子科技集团公司第八研究所, 合肥 230000; d. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026; e. 中国科学技术大学核科学技术学院国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 为了从本质上认识和了解大气氧化反应进程以及二次有机气溶胶的形成机制, 设计并搭建了一套实验室模拟烟雾箱系统。将质子转移反应质谱、同步辐射光电离质谱及气溶胶激光飞行时间质谱等特色质谱检测系统与烟雾箱结合, 用于大气氧化反应气相和粒子相产物的定量与定性分析。通过一系列表征实验获得了该系统的基本参数, 如烟雾箱内温度和光强特征, 气体化合物和颗粒物的壁损耗速率, 零空气的背景反应性及实验结果的可重复性。臭氧氧化 α -萜烯定量实验和OH启动异戊二烯光氧化反应的定性检测结果进一步表明了该系统能够满足大气化学反应过程中气相和粒子相化学成分的定性分析及二次有机气溶胶的定量研究需要。

关键词: 实验室模拟烟雾箱系统, 大气氧化反应, 二次有机气溶胶, 质谱

镍-配体键解离焓的密度泛函理论研究 640

王冰^a, 傅尧^a, 于海珠^{b*}, 石景^{a*} (a. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; b. 北京科技大学高分子科学与工程系, 北京 100083)

摘要: 许多镍催化反应中包含镍与配体(如氮杂环卡宾、三级膦等)配位键的断裂与生成过程, 准确计算Ni-L键解离焓有助于理解这类反应。以近期Nolan小组报道的Ni-L键的解离焓为基准, 评估不同密度泛函理论(包括B3LYP、M06、MPWB1K等)、不同基组(包括Ni上的赝势基组和其它原子上的全电子基组)的计算准确性, 发现MPWB1K/LanL2DZ:6-31+G(d,p)/MPWB1K/LanL2DZ:6-31G(d)方法得出的结果与实验值吻合度最佳, 溶剂化效应的相关计算表明CPCM和PCM溶剂化模型表现良好。

关键词: 密度泛函理论, 镍配合物, 键解离焓

强阿秒XUV激光脉冲下H₂⁺分子光电子能谱角分布非对称性 647

于华明^a, 元凯军^{b*}, 孙志刚^{c*} (a. 辽宁石油化工大学理学院, 抚顺 130001; b. 加拿大谢布克大学, 魁北克 J1K 2R1; c. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要: 利用2D平面模型, 求解了描述定向H₂⁺分子和阿秒XUV脉冲相互作用的薛定谔方程, 并求得光电子的角度分布。在计算模型中, 采用基态1s σ_g 和第一激发态2p σ_u 的等比例混合态作为初始态, 而激光

脉冲的光子能量大于电离势, 强度为10¹⁴ W/cm²。计算结果表明, 光电子角分布的非对称性和脉冲的宽度密切相关。这种非对称性实际上是由于初始态的基态和激发态的相干振荡而导致的。当使用长脉冲时, 这种相干振荡的周期效应就会被平均而消失, 从而产生的光电子能谱会呈对称角分布。

关键词: 阿秒脉冲, 定向分子, 光电离, 光电子角分布

含氮-空位缺陷锯齿状石墨烯纳米条带中负微分电阻和自旋过滤效应 653

徐婷^a, 黄静^{b*}, 李群祥^{a*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230000; b. 安徽建筑大学材料与化工学院, 合肥 230601)

摘要: 采用第一性原理和非平衡格林函数方法, 系统研究了含氮空位缺陷锯齿状石墨烯纳米条带的自旋极化输运特性。理论计算结果表明边界非对称的这类石墨烯纳米条带的基态具有铁磁性, 由其构建的分子结中负微分电阻效应具有鲁棒性, 是电极局部的态密度及依赖偏压的散射区-电极耦合作用结果。此外, 在特定偏压区域还观察到几乎完美的自旋过滤效应。

关键词: 缺陷型石墨烯纳米条带, 电子结构, 自旋极化输运特性, 负微分电阻效应, 自旋过滤

过氧硝酸分解势垒的理论研究 659

韦文美^a, 郑仁慧^{b*}, 吴允凯^a, 杨帆^a, 洪石^a (a. 安徽医科大学基础医学院化学教研室, 合肥 230032; b. 中国科学院化学研究所分子动态与稳态国家重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190)

摘要: 使用密度泛函理论B3LYP/6-311++G(2d,2p)研究了过氧硝酸的最低能量结构。采用耦合簇方法CCSD(T)/aug-cc-pVDZ首次分别扫描了过氧硝酸沿氧-氮和氧-氧键的分解势垒。计算结果表明在氧-氮势能面上, 当O3-N4键长是2.82 Å时, 对应的疏松过渡态的能垒是25.6 kcal/mol; 在氧-氧键的势能面上, 当O2-O3键长是2.35 Å时, 对应的疏松过渡态的能垒是37.4 kcal/mol。这表明过氧硝酸更容易分解为HO₂和NO₂。

关键词: 过氧硝酸, 结构, 势垒, 理论研究

磷脂微滴囊泡化的介观模拟 663

徐蕊^a, 王子璐^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, 天津化学化工协同创新中心, 天津 300072)

摘要: 发展了一种非显示溶剂的粗粒化三粒子磷脂模型, 该模型明确反映磷脂分子的双尾结构。模型分别采用变形的MIE作用势和Harmonic作用势描述分子间非成键和分子内成键相互作用, 粗粒化力场参数通过拟合DPPC双分子层的结构和力学性质获得。该粗粒化模型成功重现了磷脂分子从随机初始态到双分子层和从盘状结构到囊泡的形成过程。应用该模型系统研究了球形和柱形磷脂微滴囊泡化的过程, 结果表明此模型能有效地模拟介观尺度下复杂磷脂囊泡的形成及演化。

关键词: 介观尺度模拟, 粗粒化磷脂模型, 磷脂微滴, 复杂囊泡

脂肪胺水溶液吸收CO₂的热力学参数的密度泛函理论研究 672

Monireh Hajmalek^a, Hossein Aghaie^{a*}, Karim Zare^{a,b}, Mehran Aghaie^c (a. 伊朗伊斯兰阿扎德大学科学部化学系, 德黑兰; b. 伊朗萨伊德比赫蒂大学理学院化学系, 德黑兰; c. 伊朗伊斯兰阿扎德大学德黑兰分校化学部, 德黑兰)

摘要: 采用密度泛函理论研究CO₂在脂肪胺水溶液热力学参数。研究的脂肪胺包括烷基胺、链烷醇胺、二胺以及氨基酰胺。在B3LYP/6-311++G(d,p)水平计算脂肪胺在CO₂气相中的振动频率。通过连续介质模型在HF/6-31G(d)水平计算了溶剂几何优化的标准自由能, 评价了CO₂吸收到脂肪胺水溶液过程有关的两个重要参数: 酸解离常数和标准焓变二者之间大致呈线性关系。随着胺碱度的提高, CO₂吸收过程释放的热量增加, 则胺再生所需的能量增加。

关键词: 密度泛函理论, 脂肪胺, CO₂吸收, 吸收热, 连续介质模型

流动聚焦型微流控体系中的液滴的图案化排列和转变模式 679

徐华国^a, 梁好均^{a,b*} (a. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 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: 流体在微流通道中形成剪切流场(低雷诺数)。不同于宏观体系, 由于剪切力和表面张力的竞争作用, 产生的液滴在微尺度下的微流通道中形成特殊的排列现象—周期性类似“晶格”排列现象。设计了新型流动聚焦型微流控芯片, 分析研究在微流体系中液滴周期性图案

化排列和转变机理, 液滴排列模式受两方面因素影响: 水油两相的流速比和微通道尺寸. 当微通道宽度为250或300 μm 时, 液滴形成单层分散, 双层和单层挤压排列. 当微通道宽度为350 μm 时, 液滴会形成单层分散到三层排列到双层挤压最后到单层挤压排列. 当出口通道宽度增加到400 μm 时, 甚至出现了液滴四层排列的现象. 同时研究了各个液滴排列模式的“转变点”.

关键词: 流动聚焦型微流控, 液滴图案化排列模式, 转变

表面悬挂键对GaAs纳米线掺杂的影响及其钝化 685
崔建功*, 张霞, 黄永清, 任晓敏 (北京邮电大学信息光子学与光通信国家重点实验室, 北京 100876)

摘要: 利用第一性原理计算方法研究了表面悬挂键对GaAs纳米线掺杂的影响及其钝化. 计算结果显示, 不论是闪锌矿结构还是纤锌矿结构, GaAs纳米线表面Ga原子上带正电荷的表面悬挂键都是一类稳定的缺陷, 并且这种稳定性不会随着纳米线直径的变化而变化. 这种表面悬挂键会形成载流子陷阱中心从而从p型掺杂的GaAs纳米线俘获空穴, 使得纳米线的掺杂效率下降. 和 NH_3 相比, NO_2 具有足够的电负性来俘获GaAs纳米线表面悬挂键上的未配对电子, 从而有效地钝化GaAs纳米线的表面悬挂键, 提高纳米线的p型掺杂效率, 并且这种钝化特性不会随着纳米线直径的变化而改变.

关键词: GaAs纳米线, 第一性原理计算, 表面悬挂键

氧渗透膜反应器的烷烃氧化脱氢 690

阎瑞强^a, 刘卫^c, 宋春林^{b*} (a. 台州学院材料工程系, 台州 318000; b. 西南大学材料与能源学部, 重庆 400715; c. 中国科学院大学材料科学与工程学院, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 研究了乙烷和丙烷在催化膜反应器中的氧化脱氢反应. 所用的膜材料为 $\text{La}_2\text{Ni}_{0.9}\text{V}_{0.1}\text{O}_{4-\delta}$ 和 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. 为了平衡氧通量和额外的均匀气相反应, 实验选择在中温段进行(550或者650 $^\circ\text{C}$). 实验结果表明膜的氧渗透通量和膜表面上主要激活烷烃的活性位在获得高的烷烃转化率过程中起决定性作用. 乙烷和丙烷的氧化脱氢实验数据均符合Mars-van Krevelen机理, 其中烷烃和膜表面的晶格氧反应产生相应的烯烃. 同时证明了气相和膜表面的氧浓度是决定烯烃选择性的关键.

关键词: 氧化脱氢, 膜反应器, 选择性, 转化率

Ni基催化剂在邻甲酚原位加氢反应中的催化性能 697

李雁斌^{a,b}, 徐莹^a, 马隆龙^{a,b*}, 王铁军^a, 张琦^a, 陈冠益^b (a. 中国科学院广州能源研究所, 广州 510640; b. 天津大学环境学院生物能质研究中心, 内燃机燃烧学国家重点实验室, 天津 300072)

摘要: 采用等体积浸渍法制备了一系列负载型Ni基催化剂, 利用XRD、 H_2 -TPR、 NH_3 -TPD等技术表征了催化剂的理化特性, 考察了载体(CMK-3、 SiO_2ZrO_2 、 MgO 、 Al_2O_3)、助剂(Cu、Ce、Fe)对Ni基催化剂理化特性的影响, 测试了230 $^\circ\text{C}$ 、0.1 MPa冷压下催化剂对邻甲酚原位加氢反应的性能. 结果表明, 在负载型镍基催化剂作用下, 甲醇水相重整制氢反应可以与邻甲酚的原位加氢反应相耦合; 以CMK-3为载体的催化剂活性明显优于其他三种载体, 邻甲酚的转化率为45.35%; 助剂的添加对催化性能影响显著, Fe的引入使原位加氢体系的转化率降至40.49%, 助剂Ce、Cu的加入提高了Ni/CMK-3催化剂的原位加氢反应性能, 转化率分别提高至64.6%、66.8%, Cu的添加改变了产物的分布, 在产物中出现了新产物甲苯; 同时探讨原位加氢反应路径及反应机理.

关键词: 原位加氢, 载体, 助剂, 邻甲酚

磁场对碳纸上磁电沉积的AuPt颗粒性能的影响 704

张锦秋^{a,b*}, 李达^a, 陈苗苗^a, 安茂忠^{a,b}, 杨培霞^a, 王鹏^b (a. 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001; b. 哈尔滨工业大学市政环境工程学院水资源与水环境国家重点实验室, 哈尔滨 150090)

摘要: AuPt纳米颗粒是一种催化锂空气电池空气电极上氧气还原反应和氧气析出反应的双功能催化剂. 在电沉积制备AuPt颗粒的过程中施加了磁场, 恒电流沉积条件下, 随着磁场强度的增加, AuPt催化剂颗粒的粒径从1 μm 减小到200 nm, 同时催化活性增大. 垂直于电场方向的磁场有助于提高AuPt/C空气电极的催化能力. 使用脉冲电沉积, 结晶粒径可减小至约100 nm. 通过调节电场和磁场参数, 可原位制备具有不同形貌、不同组成和催化性能的AuPt催化剂.

关键词: 磁电沉积, 催化剂, 锂空气电池, 空气电极, 脉冲电沉积

在水-四氢呋喃中纤维素转化为5-羟甲基糠醛及副产物鉴定 711

石宁^{a,b}, 刘琪英^a, 王铁军^a, 张琦^a, 涂军令^{a,b}, 马隆龙^{a*} (a. 中国科学院广州能源研究所, 中国科学院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: 在酸性条件下, 水-四氢呋喃混合溶剂中转化纤维素制备了平台化合物5-羟甲基糠醛(HMF). 在纤维素浓度仅为2.4wt%时, 可以得到38.6%的HMF, 但是随着纤维素浓度的增加, 胡敏素和乙酰丙酸成为主要产物. 利用液相色谱-多级串联质谱联用技术检测到了分子式为 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 和 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ 的一系列副产物. $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_4$ 是通过四氢呋喃开环为1,4-丁二醇再与乙酰丙酸酯化反应得到, 而 $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4$ 是通过四氢呋喃开环后与HMF醚化得到. $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_4$ 是由5-羟甲基糠醛与乙酰丙酸发生酯化反应得到, $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_5$ 是由HMF自身醚化得到, 而 $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_8$ 是HMF与葡萄糖经过缩醛反应得到. HMF的自身醚化反应及HMF与1,4-丁二醇的醚化反应是主要的副反应.

关键词: 纤维素, 5-羟甲基糠醛, 四氢呋喃, 液相色谱-质谱联用

三元复合材料PANI/Ag/MWNT的电化学行为和比电容 718

李嘉, 张迪, 郭金宝, 魏杰* (北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 通过原位聚合的方式在银纳米粒子/多壁碳纳米管(Ag/MWCNT)复合材料的表面成功聚合苯胺单体制备了聚苯胺/银纳米粒子/多壁碳纳米管(PANI/Ag/MWCNT)三元复合材料. 通过对三元复合材料的结构以及表面形貌进行分析, 表明聚苯胺层完全包覆了Ag/MWCNT复合材料, 形成了核壳式结构. 同时银纳米粒子则以单质晶体的形态存在于多壁碳纳米管与聚苯胺层之间. 三元复合材料电极在1 mol/L的KOH溶液中具有极低的阻抗, 而与聚苯胺电极相比, 这些复合材料电极则表现出更低的电阻、更高的电化学活性和更好的循环稳定性. 尤其是当苯胺和Ag/MWCNTs质量比为5:5时, 该复合材料电极在0.25 A/g的电流密度下表现出最大的比电容为160 F/g.

关键词: 碳纳米管, 银纳米粒子, 聚苯胺, 电化学行为

圆盘状 Bi_2WO_6 - BiPO_4 异质结的水热合成及光催化性能 725

林雪*, 郭晓宇, 赵世铎, 高新, 翟宏菊, 王庆伟*, 常立民 (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)

摘要: 采用水热法制备 Bi_2WO_6 - BiPO_4 异质结光催化剂. 利用模拟太阳光照射下的罗丹明B降解实验评价了 Bi_2WO_6 - BiPO_4 复合光催化剂的光催化性能. 结果表明, Bi_2WO_6 - BiPO_4 光催化活性比 Bi_2WO_6 和 BiPO_4 高得多. 当 Bi_2WO_6 与 BiPO_4 的摩尔比为1:1时复合光催化剂对罗丹明B的降解率最高. Bi_2WO_6 - BiPO_4 催化活性增强主要归结为两者之间形成了有效的异质结结构, 其内建电场能够促进光生载流子的分离. 同时, Bi_2WO_6 的加入增强了其对可见光的吸收. 研究表明 $\text{O}_2^{\cdot-}$ 和 h^+ 在光催化降解过程中是主要的活性物种.

关键词: 钨酸铋, 磷酸铋, 异质结, 可见光, 机制

硫和银共掺杂介孔 TiO_2 的制备表征及光催化活性 732

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

摘要: 以P123为模板, 以钛酸四正丁酯、硝酸银和硫脲为原料采用模板法制备了一系列硫和银共掺杂介孔 TiO_2 光催化材料. 利用SEM、XRD、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. 以甲基橙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, 用模板法制备的共掺杂介孔 TiO_2 光催化材料在紫外和可见光条件下较纯介孔 TiO_2 和单掺杂介孔 TiO_2 对甲基橙溶液具有更好的光催化降解效果, 且硫和银的掺杂量及样品焙烧温度显著影响该材料的光催化性能. 当硫掺杂量为2mol%和银掺杂量为1mol%, 在500 $^\circ\text{C}$ 焙烧2 h所得光催化材料的光催化性能最佳, 4 h即可使甲基橙的降解率达98.8%, 重复使用4次仍可使甲基橙的降解率保持在87.5%以上.

关键词: 介孔 TiO_2 , 硫、银共掺杂, 掺杂催化剂, 光催化活性, 模板法, 染料降解

石英晶体微天平用于微囊藻毒素在聚合物涂覆的金片表面吸附 . 739

郑斌^a, 毕建洪^{a*}, 董华泽^a, 朱金苗^a, 梁好均^{b*} (a. 合肥师范学院化学与化学工程学院, 合肥 230061; b. 中国科学技术大学高分子科学系, 合肥 230026)

摘要: 合成了具有不同功能化的聚苯乙烯树脂, 利用石英晶体微天平对树脂和微囊藻毒素相互吸附作用进行实时监测和研究. 研究发现, 吸附的pH和表面性质对于吸附量有重要的影响, 而温度影响不大, 中性pH氨基树脂对微囊藻毒素的吸附效果最好.

关键词: 石英晶体微天平, 微囊藻毒素, 吸附, 聚苯乙烯