

Chinese Abstracts (中文摘要)

甲醇/TiO₂(110)界面激发态的表征 123
王志强^a, 郝群庆^a, 毛新春^a, 周传耀^{a*}, 马志博^a, 任泽峰^{b,c}, 戴东旭^a, 杨学明^{a*} (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. 北京大学物理学院量子材料科学中心, 北京 100871; c. 量子物质科学协同创新中心, 北京 100871)

摘要: 用光电子能谱的方法研究了甲醇/TiO₂(110)界面的电子结构. 在激发波长为400 nm的双光子光电子能谱(2PPE)中, 探测到了一个末态能量在费米能级以上5.5 eV的共振信号. 之前的研究[Chem. Sci. 1, 575 (2010)]表明, 这个共振信号与甲醇在5配位的钛离子(Ti_{5c})上的光催化解离相关. 双光子光电子能谱同时携带初态和中间态的信息. 为此设计了一个调谐激发光波长的2PPE实验以及一个单光子光电子能谱(1PPE)和2PPE对比的实验, 结果一致表明这个共振信号来自于未占据的中间态, 也就是激发态. 能带色散关系测量表明这个激发态是局域的. 时间分辨2PPE测得这个激发态的寿命是24 fs.

关键词: 二氧化钛, 激发态, 双光子光电子能谱, 时间分辨

飞秒激光参数对三态阶跃型分子Autler-Townes分裂的影响 .. 128
李月华^a, 路兴强^b, 郭玮^{a*}, 姚洪斌^c (a. 南华大学电气工程学院, 衡阳 421001; b. 南华大学核科学技术学院, 衡阳 421001; c. 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: 利用三态模型和含时波包法, 研究了K₂分子在强飞秒泵浦-探测激光场中泵浦/探测场强、波长对光电子能谱Autler-Townes(AT)分裂的影响. 通过分别改变两激光场的场强或者波长预测AT峰移和间距, 并且首次量化了AT分裂的峰移和间距. 光电子能谱在共振时显示为对称双峰, 失谐时为非对称双峰. AT分裂间距随泵浦场强增大而增大, 但不因探测场强改变而改变.

关键词: Autler-Townes分裂, 光电子能谱, 三态阶跃型K₂分子

氮分子离子A²Π_u-X²Σ_g⁺带系转动光谱分析 ... 134
张艳平, 邓伦华^{*}, 张静, 陈扬斐 (华东师范大学精密光谱与科学技术国家重点实验室, 上海 200062)

摘要: 利用光外差速度调制分子光谱技术测得氮分子离子A²Π_u-X²Σ_g⁺带系的(3,1)、(4,2)、(5,3)、(8,5)带的谱线, 其中(5,3)带是第一次被识别. 利用测得的4个带以及文献中的14个带的谱线进行全局拟合, 得到了一系列的分子常数(v_A=0~9和v_X=0~5).

关键词: 吸收光谱学, 转动光谱分析, 氮分子阳离子

H₂S在氧化石墨烯表面的吸附和解离的理论研究 143
黄斌^{*}, 陈碧波, 陈荣 (东华理工大学材料系, 南昌 331000)

摘要: 用周期性密度泛函方法对H₂S在氧化石墨烯(GO)上的吸附和解离进行了理论计算, 讨论了H₂S和GO上的羟基和环氧基团的反应过程. 结果表明, 反应过程是通过H₂S或-SH上的H转移使得GO的环氧基开环和羟基氢化, 当GO相反面存在羟基时有助于环氧基团的开环和羟基氢化反应. H₂S在GO上吸附和解离到S原子的反应机理中引入了相应的中间态, 计算两次脱氢过程能垒分别为3.2和10.4 kcal/mol, 第二个H原子的转移是GO还原过程的速率决定步骤. 结果还表明GO上的羟基和环氧基团有助于加强S原子和石墨烯的结合.

关键词: 第一性原理, H₂S, 吸附, 解离

Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Ce³⁺的第一性原理研究 150
丁文^a, 闻军^{b*}, 程军^a, 宁利新^c, 黄玉成^c, 段昌奎^a, 尹民^a (a. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026; b. 安庆师范学院物理与电子工程系, 安庆 246011; c. 安徽师范大学物理系, 纳米科学与技术中心, 芜湖 241000)

摘要: 对Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Ce³⁺共掺杂N³⁻、Sc³⁺、Mn²⁺、Mg²⁺和Na⁺进行第一性原理计算, 研究不同的电荷补偿对发光中心Ce³⁺的影响. 首先利用密度泛函理论构建超晶胞模型对Ce³⁺周围的局部结构进行了优化, 然后通过CASSCF/CASPT2 RASSI-SO计算得到Ce³⁺的4f→5d跃迁能量. 计算数据与实验光谱吻合. 实验光谱中的一个未知峰值理论分析确认是Sc³⁺替代Si⁴⁺导致的.

关键词: Ca₃Sc₂Si₃O₁₂:Ce³⁺, 4f→5d跃迁, 第一性原理计算, 电荷补偿, 激发光谱

氧空位对共掺型锐钛矿TiO₂能带结构的影响 155

孟强强^a, 王加军^b, 黄静^{a,c*}, 李群祥^{a*} (a. 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; b. 天津师范大学化学学院, 天津 300387; c. 安徽建筑大学材料与化工学院, 合肥 230601)

摘要: 基于电子密度泛函理论计算, 系统研究了氧空位对V-C(p型)、

Cr-N(n型)、V-N和Cr-C(电中性)四种共掺型锐钛矿TiO₂的几何和电子结构的影响. 结果表明在最稳定构型中氧空位处在与金属杂质原子相连的位置. 由于氧空位的出现, 共掺TiO₂禁带中一些未占据的杂质态被填充满电子, 掺杂体系的导带带边位置几乎不变, 这有利于减少光生载流子复合, 且不影响光解水过程中的产氢反应, 在厌氧条件下很容易在V-N共掺TiO₂中引入氧空位.

关键词: TiO₂, 共掺杂, 氧空位, 电子结构, 光电化学性质

甘氨酸精氨酸二肽的结构计算和二肽气相最低能构象模型 161
杨国祯, 杨兵, 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, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

摘要: 研究了气相下的甘氨酸精氨酸二肽体系. 在考虑三种异构体内轴转动时对势能面进行了系统采样. 大量的初始构型经PM3、HF/3-21G*、BHandHLYP/6-31G*及BHandHLYP/6-311++G**方法逐级优化获取了最终的稳定构型, 低能的构型进一步运用BHandHLYP/cam-B3LYP、B97D及MP2方法在6-311++G(3df,3pd)基组下进行了单点能计算. 计算了重要构象的转动常量、偶极矩、垂直电离能、温度分布及红外光谱. 最终数据表明, 气相GlyArg主要以电中性的状态存在, 参考所有的氨基酸及部分二肽的稳定结构特征, 结合各类氨基酸的疏水性, 归纳出了各种不同二肽的最低能构象是中性或双电性构型的理论模型.

关键词: 势能面, 氨基酸, 寡肽, 构象数据, 红外光谱, 结构模型

从头算自洽晶格动力学研究高压下钛结构相的稳定性 168

曾召益^{a,b*}, 胡翠娥^{a,b}, 刘励^c, 张伟^b, 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: 借助能够考虑声子间相互作用的从头算自洽晶格动力学方法, 计算了钛的高温声子色散曲线, 并通过分析其声子频率, 计算了高温高压下的声速, 并由声速获得了弹性常数的数据. 通过分析声子色散曲线能够直接获得钛各种相的动力学稳定区域, 比较各相的自由能, 较为准确地获得了钛的相图.

关键词: 过渡金属, 晶格动力学, 相变, 密度泛函理论

过渡金属掺杂在Bi₂Te₃体系中诱导产生的磁性 173

鞠林^{a*}, 徐同帅^a, 胡丹^a, 崔海涛^a, 张雍家^b, 时长民^c (a. 安阳师范学院物理与电气工程学院, 安阳 455000; b. 太原理工大学物理系, 太原 030024; c. 山东大学物理学院, 济南 250100)

摘要: 用从头计算方法研究了在Bi₂Te₃体系采用过渡金属掺杂从而诱导出磁性的可能性. 用一个过渡金属原子替换一个Bi原子之后, 可以在该体系中产生磁矩, 这主要是由于过渡金属原子的3d轨道电子的自旋极化导致的. 当一个Ti、V、Cr、Mn和Fe原子分别替代一个Bi原子时, 体系显示的磁矩分别为0.92、1.97、2.97、4.04和4.98 μ_B. 当引入两个过渡金属原子代替两个Bi原子的时候, 交换耦合的特性取决于取代Bi原子的分布; 代替的Bi原子的位置在Bi1和Bi5的位置时, 这两个过渡金属原子之间的距离为11.52 Å, Bi_{1.84}Tm_{0.16}Te₃体系能量最稳定并且表现出铁磁性耦合.

关键词: 过渡金属, 掺杂, 磁性, 第一性原理计算

甲基铝氧烷纳米管分子结构的理论研究 179

王艳花^{a*}, 王晓巍^b, 童建颖^a, 徐京城^{c*} (a. 浙江树人大学生物与环境工程学院, 杭州 310015; b. 浙江省特种设备检验研究院, 杭州 310015; c. 上海理工大学材料科学与工程学院, 上海 200093)

摘要: 用密度泛函理论对[(AlOMe)₂]_n、[(AlOMe)₃]_n和[(AlOMe)₄]_n (n=1~10)作为重复单元组成的甲基铝氧烷(MAO)纳米管进行了研究, 计算了其所有体系的结合能和总能量. 结果表明, [(AlOMe)₃]_n和[(AlOMe)₄]_n具有稳定的纳米管结构, 在所有研究系统中n=3时具有最稳定的结构. 考察发现, [(Al₅O₅)_n]和[(Al₇O₇)_n]两种结构的二聚体具有无规则、扭曲的结构, 不能继续增长形成纳米管结构.

关键词: 甲基铝氧烷, 纳米管, 密度泛函理论

非晶碳氧化硅纳米线的合成与光致发光 184

王秋实^{*}, 张伟, 钟敏, 马晋文, 吴志颖, 王桂强 (渤海大学新能源学院, 锦州 121000)

摘要: 利用直流电弧放电合成非晶碳氧化硅(SiCO)纳米线, 不使用催化剂和模板, 独立的SiCO纳米线沉积在石墨锅的表面. 通过XRD、SEM、TEM、XPS、FTIR等对SiCO纳米线进行了表征. 结果表明, 纳米线长度为20~100 μm, 直径为10~100 nm, Si原子同C原子和氧原子分享成键组成SiCO单元. SiCO纳米线的光致发光

谱在454和540 nm呈现了强而稳定的白色发光峰. SiCO纳米线的生长机制为等离子辅助气-固生长机制.

关键词: 非晶材料, 等离子体沉积, 纳米线, 光致发光

Fe掺杂SrCoO_{3-δ}钙钛矿的结构、电及氧输运性能 189

易建新^{a*}, 冯绍杰^b, 曾庆^c, 陈初升^c (a. 中国科学技术大学安全科学与工程系, 火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026; b. 安徽建筑大学材料科学与化工学院, 合肥 230022; c. 中国科学技术大学材料科学与工程系, 中国科学院能量转换材料重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 采用XRD、DTA、电导和氧渗透测量等手段研究了Fe掺杂SrCoO_{3-δ}钙钛矿的结构-性能关系. 结果表明, 随着Fe含量由0增加到0.2, 材料的相组成逐渐发生六方相→brownmillerite主相+六方相→立方相主相+六方相→纯立方相的变化. 随着温度变化, 六方相及brownmillerite相与立方相之间发生转变; 与此相应, 材料的电导率和氧渗透率发生了显著变化.

关键词: 钙钛矿, 陶瓷膜, 电, 氧输运, 结构

海藻酸改性的空心Fe₃O₄纳米颗粒的制备与应用 193

董丽娟^{a*}, 金谷^b (a. 浙江工商大学食品科学与生物技术学院, 杭州 310018; b. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 不使用任何模板一步制得空心Fe₃O₄纳米颗粒, 然后将海藻酸钠嫁接在氨基化的空心Fe₃O₄表面, 再利用海藻酸盐与钙离子的作用, 在空心Fe₃O₄表面形成一个凝胶化层, 制得海藻酸盐凝胶化的空心Fe₃O₄纳米颗粒, 粒径约为400~500 nm. 采用TEM、XRD、XPS、VSM等手段对纳米微球进行表征. VSM表征结果表明在室温下样品磁性材料为超顺磁性. 改性Fe₃O₄纳米颗粒成功地用于柔红霉素的载负和缓释, 最大载负率和载药量分别为28.4%和14.2%. 缓释结果表明, 海藻酸盐凝胶化层的存在, 能更有效控制柔红霉素缓慢地释放.

关键词: 空心Fe₃O₄纳米颗粒, APTMs, 海藻酸盐, 药物载体

硫酸羟胺及亚硝酸钠对高碳钢表面锌系磷化涂层的组织和摩擦性能的影响 197

许育东^{a*}, 齐三^a, 王雷^a, 石敏^{a*}, 丁宁^b, 庞志成^b, 汪泉^a, 彭旭东^a (a. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; b. 蚌埠钽城新材料科技股份有限公司, 蚌埠 233000)

摘要: 研究了在锌系磷化液中添加环保型促进剂-硫酸羟胺与常规促进剂-亚硝酸钠以便在高碳钢表面形成锌系磷化涂层. 用X射线衍射分析了磷化涂层的相结构的变化, 结果发现, 形成的磷化膜主要由Zn₃Fe(PO₄)₂·4H₂O(H膜)和Zn₂Fe(PO₄)₂·4H₂O(P膜)组成. 运用扫描电镜分析了磷化涂层的显微组织与磷化时间之间的变化规律. 四球摩擦实验结果表明, 与亚硝酸钠相比, 在锌系磷化液中添加硫酸羟胺能有效降低润滑油的磷化涂层的摩擦系数.

关键词: 硫酸羟胺, 促进剂, 磷化涂层, 摩擦

CO₂对Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}表面氧交换的影响 203

宋春林^{a,b*}, 易建新^{c*} (a. 西南大学材料与能源学部, 重庆 400715; b. 荷兰特文特大学科学技术学院MESA+纳米研究所无机膜组, 恩斯赫德, 217邮箱, 7500AE; c. 中国科学技术大学安全科学与工程系, 火灾科学国家重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 采用了一种新的脉冲同位素交换技术, 研究了CO₂对Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}(BSCF)的表面氧交换动力学的毒害作用. 当BSCF暴露于CO₂时, 由于在材料表面形成了碳酸盐, 其表面交换率严重降低. 在低CO₂浓度(1%)时, 毒害作用从375 °C开始, 并且随着温度的上升而变得更加明显. 同时, 表面交换动力学的下降导致BSCF在CO₂条件下氧渗透性能快速下降.

关键词: 表面, 固体氧化物燃料电池, 氧分离, 功能性, 钙钛矿

化学镀制备镍纳米线/管阵列铂钯催化剂载体 206

杨培霞^{a*}, 张杰^a, 刘磊^b, 安茂忠^a (a. 哈尔滨工业大学化工学院, 哈尔滨 150001; b. 中国汽车技术研究中心, 天津 300300)

摘要: 以阳极氧化铝作为模板, 用化学镀的方法制备了可以用作铂钯复合催化剂载体的镍纳米线和纳米管阵列, 利用置换反应将铂钯复合催化剂沉积在镍纳米阵列材料上. SEM图片表明镍纳米线的平均直径为100 nm, 镍纳米管的平均内径为200 nm. EDS扫描的结果表明铂钯元素均匀地分布在阵列材料上. 循环伏安研究发现有铂钯催化剂的镍纳米管阵列对乙醇氧化的电催化活性明显高于载有铂钯催化剂的镍纳米线阵列.

关键词: 铂钯复合催化剂, 阳极氧化铝模板, 纳米材料, 化学镀, 能源存储与转换

催化剂的性质对超临界乙醇条件下热解木质素液化的影响 209

姚倩^a, 唐喆^b, 郭建华^a, 张颖^{a*}, 郭庆祥^a (a. 中国科学技术大学

化学系, 能源材料化学协同创新中心, 安徽省生物质洁净能源重点实验室, 合肥 230026; b. 盐城工学院化学与生物工程学院, 盐城 224051)

摘要: 研究了在超临界乙醇中、氢气存在下, 一系列金属-酸双功能催化剂的酸性、孔径大小、负载的金属对热解木质素加氢裂解过程的影响. 制备并采用N₂等温吸附和BET比表面、X射线衍射、NH₃-程序升温脱附技术对催化剂进行表征. 实验结果表明催化剂酸性增强可促进热解木质素的缩聚反应, 从而产生大量的焦炭和水, 导致其液化效率降低. 微孔催化剂比介孔催化剂孔径小, 与强酸共同作用会导致热解木质素裂解生成更多的小分子气体. 在催化剂上负载金属Ru可有效地抑制热解木质素的缩聚反应, 促进其裂解液化.

关键词: 热解木质素, 氢化裂解, 双功能催化剂

焙烧温度对Ni/CuO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃催化剂在甲烷自热重整反应中积炭行为的影响 217

蔡秀兰^{a*}, 李光炎^a, 林维明^b (a. 广东药学院药科学院, 广州 510006; b. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640)

摘要: 以Na₂CO₃为沉淀剂, 在pH=9时, 采用并流沉淀法制备了Ni/CuO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃催化剂, 催化剂中活性组分Ni的负载量(质量分数)为10%. 采用TPO、SEM和XPS等方法研究了载体焙烧温度对催化剂积炭行为的影响. 结果表明, 载体焙烧温度为800 °C制备的Ni/CuO-ZrO₂-CeO₂-Al₂O₃催化剂不存在高温烧炭峰, 可以避免由于积炭而降低反应的活性. 反应40 h后, 催化剂表面出现表面碳酸盐和非活性丝状积炭, 这些物种可能会导致催化剂活性降低.

关键词: 甲烷, 自热重整, 制氢, 积炭

三乙醇胺月桂酸单酯的合成、表面活性及防雾性能 223

蔡梦军, 李青青, 陈雪梅* (华东理工大学化工学院, 超细粉末国家工程研究中心, 上海 200237)

摘要: 用等摩尔比的月桂酸和三乙醇胺为原材料合成了三乙醇胺月桂酸单酯, 并对其酯化过程进行了优化, 利用红外和核磁共振氢谱对其酯化产物进行了分析和表征. 结果表明, 三乙醇胺月桂酸单酯的产率高达69%, 其在水溶液中的临界胶束浓度及表面张力分别为0.91 μg/mL和22.1 mN/m, 其在低密度聚乙烯薄膜上的第一滴流滴时间和十滴流滴时间分别为257和86 s, 高温持续期超150 h.

关键词: 三乙醇胺, 月桂酸酯, 表面活性剂, 防雾性能

石墨烯固体酸催化转化葡萄糖为化学品 230

蒋振亚, 闫立峰* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 利用氢化钠和丙磺酸内酯合成了磺化石墨烯催化剂, 采用XPS、FT-IR、TEM等方法对其进行了表征, 并且对此催化剂催化葡萄糖的转化反应进行了研究. 探究此催化剂在纯水中、没有添加任何有机溶剂下催化转化葡萄糖制备高附加值化学品方面的催化活性, 在最优的反应条件下, 5-羟甲基糠醛(HMF)最高产率可达28.8%, 产物甲酸、乳酸和HMF的总产率可达51.94%. 经过5次催化反应, 催化剂仍表现出相对高的催化活性, 三种产物的产率依然较高, 表明此种固体酸催化剂有很好的热稳定性.

关键词: 葡萄糖, 石墨烯, 固体酸, 催化

一种基于3,4-二取代-1,8-萘酰亚胺和双通道响应的Cu²⁺荧光分子探针 235

李辉^{a*}, 郝志云^a, 孟欣^b, 朱以常^a (a. 德宏师范高等专科学校, 芒市 678400; b. 双鸭山市质量技术监督局, 双鸭山 155100)

摘要: 设计合成了一种新型3,4-二取代-1,8-萘酰亚胺衍生物H1, 在多种金属离子的水溶液中, 作为铜离子的一个选择性荧光探针. 该探针在甲醇和水体积比为1:1的溶液中与Cu²⁺结合, 其荧光强度增强且探针的H1的吸收光谱发生红移, 同时探针溶液的颜色由黄色变成粉红色. 此外, 探针H1与Cu²⁺结合比为1:1.

关键词: 1,8-萘酰亚胺, 铜离子, 荧光

2-(咪唑[1,2-a]吡啶-2-基)-2-氧代乙酸自由基及其高氯酸盐的晶体结构和磁性 240

沈沈, 张一曼, 雍国平* (中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 报道2-(咪唑[1,2-a]吡啶-2-基)-2-氧代乙酸自由基及其高氯酸盐的晶体结构, 探索了晶体堆积结构或超分子相互作用与磁性能的关系. 在两个晶体结构中, 超分子相互作用(氢键、原子间密接触、负离子-π电子或孤对-π)使2-(咪唑[1,2-a]吡啶-2-基)-2-氧代乙酸自由基主要以抗磁性的二聚体存在并导致了低的磁化率. 该自由基晶体展示了准一维的柱状堆积链和弱的反铁磁性, 而氢键和负离子-π作用则诱导高氯酸盐晶体呈一维双股链结构并显示了弱的铁磁性.

关键词: 2-(咪唑[1,2-a]吡啶-2-基)-2-氧代乙酸自由基, 晶体结构, 磁性, 有机化合物