

Chinese Abstracts (中文摘要)

四氯化碳和二硫化碳中乙醇构象异构体布居的羟基伸缩振动拉曼光谱.....245

胡乃银^a, 林珂^{a,b,*}, 周晓国^{a,b}, 刘世林^{a*} (a. 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, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学量子信息与量子科技前沿协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: 综合利用拉曼光谱和密度泛函理论研究了乙醇在四氯化碳、二硫化碳溶液中乙醇构象异构体的布居. 首先确定了 *trans* 和 *gauche* 构象乙醇在 OH 伸缩振动拉曼光谱中的归属, 然后结合理论计算的拉曼散射截面估计了两个异构体的能级差. 可以看出在四氯化碳和二硫化碳中 *trans* 乙醇更稳定. 通过分析不同温度的拉曼光谱, 发现范霍夫方程在这里并不适用. 利用玻尔兹曼分布律和理论拉曼散射截面, 发现了两个异构体的能级差随着温度升高而增大, 这反映了溶剂与乙醇之间越弱的分子间相互作用更有利于 *trans* 构象乙醇的布居.

关键词: 拉曼光谱, 乙醇, 构象异构体, 能级差

MgH 的 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 振动跃迁的 Frank-Condon 因子和带头...253

程旭, 白皎, 印建平, 汪海玲* (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: 利用激光消融/激光诱导荧光的方法测量了 MgH 分子 $A^2\Pi-X^2\Sigma^+$ 的色散荧光光谱, 并通过分析实验光谱获得了 MgH 分子的 $A^2\Pi(v'=0)\sim X^2\Sigma^+(v''=0,1)$ 跃迁的 Frank-Condon 因子和相应的跃迁频率. 同时也用理论计算方法计算出 MgH 分子 $A^2\Pi(v'=0)\sim X^2\Sigma^+(v''=0,1)$ 的 Frank-Condon 因子和跃迁频率. 实验结果、理论结果和其他文献中的理论结果是一致的.

关键词: 弗兰克-康登因子, 势能曲线, 振动频率, 色散荧光光谱

氧化石墨烯-卟啉复合材料光限幅性能的理论研究.....257

张玉瑾, 杨文静, 范建忠, 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: 利用时域有限差分法数值求解速率-场强方程, 研究了一系列共价连接的氧化石墨烯-卟啉复合材料在纳秒时域内的光限幅性质和双光子吸收. 计算结果表明, 氧化石墨烯-卟啉复合分子与单独的卟啉分子相比展现出增强的光限幅效应, 并且有着更大的双光子吸收截面. 与之前得到的含重金属的卟啉分子具有更强非线性光学性质的结论不同, 不含金属元素的卟啉分子与氧化石墨烯结合后展现出了更强的非线性光学性质. 理论计算的结果与实验测量符合较好. 此外, 着重研究了介质的厚度和脉冲宽度对分子双光子吸收截面的影响. 结果表明, 随着介质厚度的增加或者脉宽的变宽分子的动态双光子吸收截面增大.

关键词: 光限幅, 双光子吸收, 氧化石墨烯, 卟啉

高温高压下 Zr_2AlC 的结构及热学性质的第一性原理.....263

罗霄^{a*}, 郭志成^a, 张修路^a, 袁长迎^a, 蔡灵仓^b (a. 西南科技大学极端条件物质特性实验室, 绵阳 621900; b. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆炸物理重点实验室, 绵阳 621900)

摘要: 利用密度泛函理论研究了高温高压下 Zr_2AlC 的结构和热力学性质, 计算得到 Zr_2AlC 的晶格参数与实验值符合较好. 研究了 Zr_2AlC 的弹性常数、体模量、剪切模量和杨氏模量等力学性质随压力变化的趋势. 同时研究了维氏硬度随压力的变化趋势. 通过计算得到的杨氏模量预测了 Zr_2AlC 的弹性各向异性. 最后, 基于准简谐德拜模型, 成功预测了 Zr_2AlC 的德拜温度、热容、热膨胀系数和 Grüneisen 参数随着压强和温度的变化关系.

关键词: 弹性性质, 热力学性质, 密度泛函理论

多肽合成中半胱氨酸选择性脱硫的反应机理.....269

田燕^a, 王莉^a, 石景^{b*}, 于海珠^{c*} (a. 安徽农业大学应用化学系, 合肥 230036; b. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026; c. 安徽大学化学化工学院, 合肥 230601)

摘要: 基于自由基机理的半胱氨酸残基的选择性脱硫方法是多肽合成中实现丙氨酸连接位点的一种有效的策略. 运用密度泛函理论方法对这一脱硫过程的反应机理进行详细的理论研究. 计算结果表明, 硫醇基团的选择性脱硫经历了三个反应步骤: 在自由基引发剂 VA-044 作用下失去巯基 H 原子; 与还原剂三羧甲基磷酸作用脱除 S 原子; 生成 RH 分子(伴随着 RS 自由基的产生). 其中, 第二步脱除 S 原子过程为该反应的决速步骤. 同时添加物 *t*-BuSH 分子的加入促进了 RS 自由基的产生, 从而在一定程度上促进了半胱氨酸残基的选择性脱硫进程.

关键词: 半胱氨酸, 脱硫, 反应机理, 密度泛函

新颖的酸催化迈克尔型巯基荧光探针的机理.....277

童遥^a, 代春光^a, 任译^b, 罗时玮^{a*} (a. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026; b. 四川大学化学学院和生物治疗国家重点

实验室, 成都 610064)

摘要: 迈克尔加成反应通常为碱催化的反应, 但是在本工作体系当中, 2-(2-乙炔基,7-羟基喹啉)丙二酸(QMA)能够被酸催化检测巯基. 从实验和理论计算证明了QMA探测巯基, 且溶液pH值越低, 活性越强. 在碱性溶液中, 它的负离子形式 $QMA[-2H^+]^{2-}$ 不能够与电离前或电离后的巯基反应. 与QMA相比, 它的酯QME显示出相反的pH效应, 这与一般的基于迈克尔加成的巯基荧光探针类似. DFT计算得到的活化焓支持上述两种探针的pH效应. 在酸性溶液中, 质子化的QMA与中性和碱性溶液中的负离子形式相比更容易与亲核试剂发生加成, 因此能够与低活性的未电离硫醇反应. 相反地, QME与未电离硫醇反应的能垒很高, 与电离后的硫醇反应活化能很低. 理论计算研究显示QMA与未电离硫醇的反应为1,4-加成而QME与电离后的硫醇的反应为1,2-加成.

关键词: 荧光探针, 硫醇, 迈克尔加成, DFT计算, 过渡态, 活化焓

受限对称性破缺狭缝间氢键流体的相平衡研究.....288

刘晓雨^a, 李江涛^a, 顾芳^{a*}, 王海军^{a,b,c*} (a. 河北大学化学与环境科学学院, 保定 071002; b. 河北大学河北省化学生物学重点实验室, 保定 071002; c. 教育部药物化学与分子诊断重点实验室, 保定 071002)

摘要: 利用密度泛函理论并结合改进的基本度量理论研究了受限对称性破缺狭缝间氢键流体的相平衡. 首先根据氢键流体的吸附-脱附等温线及相应巨势获得不同条件下氢键流体的相图. 进一步讨论了氢键作用、狭缝间距、狭缝与流体分子间相互作用及对称性破缺程度等因素对氢键流体相平衡的影响. 结果表明, 由于狭缝与流体分子及流体分子间的相互作用存在竞争, 使得受限对称性破缺条件下的氢键流体呈现更为复杂的相态特征.

关键词: 氢键流体, 对称性破缺, 相平衡, 密度泛函理论

用 CS_2 分子研究振动局域态的纠缠和能量.....295

杨紫新, 沈星, 侯喜文* (湖北武汉市华中师范大学物理系, 武汉 430079)

摘要: 研究 CS_2 费米共振耦合振动局域态的 Neumann 纠缠熵动力学, 并研究伸缩与弯曲振动的相互作用能量, 目的是建立纠缠与能量的联系. 结果表明伸缩振动局域态的纠缠与能量是反关联更明显, 而弯曲振动局域态的纠缠与能量是正关联更明显. 还讨论了非局域态的纠缠与能量的关系.

关键词: 纠缠, 量子熵, 振动分析

甲烷固体氧化物燃料电池多物理场模拟及积碳分析.....299

王宝轩^a, 朱江^a, 林子敬^{a,b*} (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 苏州纳米科技协同创新中心, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学中国科学院强耦合量子材料物理重点实验室, 物理系, 合肥 230026)

摘要: 建立了相关实验电池多物理场模型, 该模型包括了电化学反应的电化学势平衡方程、甲烷水汽重整的通用速率方程和描述阳极复杂组分气体运输的非克定律形式空气模型. 该理论模型的电流~电压曲线与实验数据很好地吻合, 验证了理论模型的有效性. 理论分析发现, 低水汽含量甲烷重整反应中水汽的反应级数为1. 理论模型的数值仿真计算还给出多个物理量的详细信息. 据此对积碳沉积机制进行深入分析, 清楚地描述了工作电流对抑制焦炭生成的机制. 分析比较了积碳活性的两个表达式, 发现它们都可以正确地定性反映积碳活性变化趋势, 但定量数值并不确切; 阳极扩散层降低积碳临界电流的机制也获得了解释. 值得指出的是, 虽然积碳活性模型只是定性正确, 但分析表明积碳临界电流的降低却可以通过积碳活性模型进行定量解释.

关键词: 数值模型, 甲烷重整, 电流~电压曲线, 积碳活性, 扩散阻碍层

OH 与蒎烯醇和柠檬烯醇液相反应动力学的实验和理论研究...308

龙艳^a, 童鑫^a, 马彤梅^{a*}, 王黎明^{a,b*} (a. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640; b. 华南理工大学广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006)

摘要: 蒎烯醇与柠檬烯醇分别是 α -蒎烯和柠檬烯大气氧化反应的重要产物, 它们的挥发性很低, 因而容易进入大气的液相颗粒, 在液相中被大气氧化剂引发液相氧化反应. 通过实验和理论计算研究, 首次在 304 ± 3 K 和大气压下测得这两种醇与 OH 的液相反应速率, 其速率常数分别为 $(3.05\pm 0.5)\times 10^9$ 和 $(4.57\pm 0.2)\times 10^9$ L/(mol·s). 采用量子化学密度泛函法计算这两个液相反应的速率常数, 计算中考虑了溶剂化效应的影响, 计算结果与实验值符合得较好, 并用液质联用和理论

计算证实了一些反应产物。

关键词: 蒽烯醇, 柠檬烯醇, OH自由基, 液相反应速率

LiFePO₄在不同pH值水溶液中电化学性能表现及其衰减机理 315
尹元^{a,b}, 文越华^{b*}, 卢咏来^{a*}, 程杰^b, 曹高萍^b, 杨裕生^b (a. 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; b. 防化研究院, 北京 100191)

摘要: LiFePO₄在含Li⁺水溶液中的电化学性能稳定性与水溶液的pH值密切相关, 当溶液的pH值达到11后LiFePO₄在充放电循环过程中的容量衰减十分明显。通过循环伏安测试、交流阻抗测试、电极充放电性能测试、非原位X射线衍射测试以及化学分析的方式对其容量衰减机理进行了研究。结果表明LiFePO₄在pH=7的LiNO₃水溶液中具有相对最高的电化学稳定性, 但是LiFePO₄材料在水溶液中较之其在有机电解液中依然会有较差的电化学性能表现。认为LiFePO₄在水介质中的容量衰减现象归因于其在持续充放电过程中的Li、Fe、P溶解, 同时电极表面也会附着一层沉淀物。这些最终导致了材料晶体结构的破坏、电极极化的增大以及电极容量的衰减。

关键词: LiFePO₄, 水溶液, 电化学性能, 容量衰减, 机理

氧化还原可逆Nb₂TiO₇复合阴极电解池高温水蒸气电解研究 323
李世松, 程继贵*, 张旭晨, 王语, 谢奎* (合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 系统地研究Nb₂TiO₇与Nb_{1.33}Ti_{0.67}O₄材料相互转变的氧化还原循环可逆性能, 同时研究Nb₂TiO₇和Nb_{1.33}Ti_{0.67}O₄样品随温度和氧分压变化的电导率, 并与复合电极对称电池和电解池的电化学性能相关联。在830 °C下, 对Nb_{1.33}Ti_{0.67}O₄复合电极电解池进行水蒸气的电解研究测试。电流电压曲线和电解池短期性能测试表明在低电压下主要为电极的还原和活化过程; 而在高电压下主要为水蒸气的电解。当3% H₂O/Ar/4% H₂气体通入阴极时电解池水蒸气电解的法拉第效率为98.9%; 而当通入气体转换为3% H₂O/Ar时效率为89%。

关键词: 氧化还原可逆电极, 固体氧化物电解池, Nb₂TiO₇, 水蒸气电解, Nb_{1.33}Ti_{0.67}O₄

碳热还原法制备V₂O₃-C双层包覆磷酸铁锂及其电化学性能 333
卫友亮, 项宏发* (合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

摘要: 通过V₂O₅的碳热还原反应制备了具有优异倍率性能和循环稳定性的V₂O₃-C双层包覆的磷酸铁锂正极材料。粉末X射线衍射、元素分析、高分辨透射电镜和拉曼光谱研究表明V₂O₃相与碳层共包覆于磷酸铁锂颗粒表面。在V₂O₅的碳热还原反应后, 碳含量明显降低, 但石墨化程度未发生明显改变。电化学测试结果表明少量V₂O₃显著改善了磷酸铁锂正极材料的倍率性能和高温循环性能, 包含1%氧化钒的复合正极材料在0.2 C放电容量为167 mAh/g, 5 C时放电容量为129 mAh/g, 并且在循环稳定性优异; 在55 °C和1 C时放电容量为151 mAh/g, 循环100次后无明显容量衰减。

关键词: 磷酸铁锂, 氧化钒, 碳包覆, 锂离子电池

碱助剂促进Ni基催化剂氢解山梨醇制备二元醇 338

曹晓峰^{a,c}, 张琦^b, 姜东^{a*}, 刘琪英^{b*}, 马隆龙^b, 王铁军^b, 李德宝^a (a. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001; b. 中国科学院广州能源研究所中科院可再生能源重点实验室, 广州 116023; c. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 采用逐步湿浸渍的方法制备了一系列含有不同载体和碱促进剂的Ni基催化剂用于生物质基平台化合物山梨醇的氢解反应。通过对载体和碱促进剂进行了筛选和组分含量的优化, 碱性促进剂的引入不仅增强了催化剂的碱性, 而且通过Ni²⁺和碱促进剂的强相互作用提高了Ni在催化剂上的分散性; 10%Ni/10%La₂O₃/ZrO₂表现出了非常高的氢解活性和较好的二元醇(乙二醇和1,2丙二醇)选择性, 金属Ni和碱促进剂La₂O₃之间的协同作用机理对于山梨醇选择性氢解制备二元醇影响显著。在优化的反应条件下, 山梨醇达到100%的转化并且有超过48%的二元醇产率。研究中还对催化剂进行了XRD、BET、H₂-TPR和CO₂-TPD表征, 用于分析催化剂结构性能。通过对山梨醇氢解以及中间产物动力学曲线的研究, 得出多元醇氢解活性与所含羟基数正相关, 产物的最终分布是氢解动力学平衡的最终结果。

关键词: 山梨醇氢解, 二元醇, Ni基催化剂, 碱促进剂, 载体

水蒸气对二氧化硅膜的影响: 吸附性能与渗流效应 345

宋春林^{a,b*}, 刘岗^{a*} (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)

摘要: 研究了在50和90 °C时水蒸气对孔径约为4 Å的二氧化硅膜的吸附性能和渗流效应影响, 采用椭圆偏振光谱分析水蒸气的吸附性能, 以及测定氦气-H₂O二元混合气体的透过性能。研究表明水蒸气在二氧化硅膜上的吸附行为符合一阶Langmuir等温线, 同时, 在H₂O分子存在的条件下, 氦气的透过率会急剧下降。通常, 在极小孔内气体分子的传输被认为是不连续的, 而是在势能下从一个占有位置跳跃到另外一个空位上。当在二氧化硅表面的H₂O分子覆盖率上升时, 氦气的透过率急剧下降可能与渗流效应有关, 其中吸附在二氧化硅表面的H₂O分子阻碍了氦气分子的跳跃。

关键词: 二氧化硅膜, 渗流效应, 吸附

Ho³⁺/Yb³⁺→α-NaYF₄单晶的上转换荧光光谱特性 351

张加忠^a, 夏海平^{a*}, 杨硕^a, 姜永章^a, 谷雪梅^a, 章践立^a, 江浩川^b, 陈宝玖^c (a. 宁波大学光电子功能材料重点实验室, 宁波 315211; b. 中国科学院宁波材料与技术工程研究所, 宁波 315211; c. 大连海事大学物理系, 大连 116026)

摘要: 以KF作为助熔剂, 采用固液界面温度梯度(70~90 °C/cm), 通过改进的助熔剂-坩埚下降法从NaF-YF₃熔体系统中生长出了Ho³⁺/Yb³⁺离子双掺杂的α-NaYF₄单晶体。在980 nm激光泵浦下可以观察到544 nm的上转换绿光和657和751 nm的上转换红光。上转换的绿光强度明显强于上转换红光。通过测量泵浦功率和上转换光的强度之间的关系研究了上转换发光的机理。当Ho³⁺的掺杂浓度保持为1.0mol%的情况下, Yb³⁺的浓度为8.08mol%时上转换强度最强。

关键词: Ho³⁺/Yb³⁺双掺杂α-NaYF₄单晶, 荧光强度, 上转换

串联酶解耦合超微粉碎法对蔗渣酶解的促进作用 355

袁正求^{a,b}, 龙金星^a, 王铁军^{a*}, 李玉芹^{c*}, 张琦^a, 马隆龙^a (a. 中国科学院广州能源研究所可再生能源国家重点实验室, 广州 510640; b. 中国科学院大学, 北京 100049; c. 湘潭大学化学学院, 湘潭 411105)

摘要: 报道了一种新颖的串联酶解(先酶I后酶II)耦合超微粉碎方法, 并系统研究了其对蔗渣酶水解的促进作用。通过对三种酶解方法(单酶I、单酶II、先酶I后酶II)的比较发现, 串联酶解对蔗渣酶解最为有效。超微粉碎能破坏蔗渣细胞结构, 使纤维素充分暴露出来便于酶解。在串联酶解耦合超微粉碎模式下, 蔗渣在反应温度50 °C, pH=4.8, 酶I(7.5 FPU/g底物)和酶II(5.0 FPU/g底物), 摇床速率1200 r/min条件下反应72 h后, 酶水解能得到65%的还原糖浓度, 其中葡萄糖选择性为90.1%。

关键词: 蔗渣, 超微粉碎, 串联酶解, 还原糖

介孔SO₄²⁻/Zr-SBA-15催化废弃油制生物柴油 361

张继龙^{a,b}, 雷智杰^b, 张小超^a, 张琪^a, 易群^c, 李瑞丰^{a*} (a. 太原理工大学化学化工学院, 太原 030024; b. 太原理工大学矿业工程学院, 太原 030024; c. 煤科学与技术教育部和山西省重点实验室, 太原 030024)

摘要: 采用廉价的无机锆源(无水硝酸锆)通过一步法合成表面含强Lewis酸位的SO₄²⁻/Zr-SBA-15, 该催化剂材料在废弃食用油和甲醇酯交换制生物柴油过程中表现出良好的催化活性和选择性。实验考察了酯交换反应的最佳条件为: 反应温度160 °C、反应时间12 h、催化剂Zr:Si为0.11、催化剂用量为10%、醇油比30:1。SO₄²⁻/Zr-SBA-15在最佳反应条件下可使甘油三酯的转化率达到了92.3%, 脂肪酸甲酯的产率为91.7%。SO₄²⁻/Zr-SBA-15具有高比表面积的介孔结构和表面酸性, 且具有良好的反应稳定性和重复性, 反应7次后的脂肪酸甲酯的产率仍稳定保持在74±1%。

关键词: 生物柴油, Zr-SBA-15, 固体酸催化剂, 废食用油, 酯交换反应

生物矿化法制备HgS/聚氨酯复合薄膜及其对Ba²⁺的传感性能 370

王珊*, 郑敏燕 (咸阳师范学院化学与化工学院, 咸阳 712000)

摘要: 通过生物矿化法制备出HgS/聚氨酯纳米复合材料并用FTIR、SEM等对材料进行了表征。研究发现聚氨酯分子可以控制HgS的成核和晶体生长。聚氨酯的量子限域效应已通过紫外-可见光谱证实, 在约291 nm处有明显的特征吸收峰。荧光性能研究结果表明HgS/聚氨酯纳米粒子复合薄膜对Ba²⁺的存在十分敏感, 少量的Ba²⁺会使荧光强度明显上升, 水中常见离子几乎对此没有影响。

关键词: 聚氨酯, 纳米HgS, 荧光传感器