

Chinese Abstracts (中文摘要)

SF₆电子动量谱学研究中干涉效应的观测 539
赵敏福^{a,b}, 单旭^{a*}, 杨靖^a, 王恩亮^a, 牛珊珊^a, 陈向军^a (a. 中国科学技术大学近代物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026; b. 皖西学院基础实验中心, 六安 237012)

摘要: 利用非共面对称的高效率(e,2e)电子动量谱仪测量了SF₆分子外价分子轨道的二维电子能量-动量密度谱. 通过理论计算与实验结果比较, 发现B3LYP密度泛函理论计算结果可以较好地解释实验测量的轨道电子动量分布. 此外, 对于最外层的4个来自F2p孤对电子贡献的非键分子轨道, 实验上观测到非常明显的多中心干涉图样.

关键词: (e, 2e)电子动量谱学, 干涉效应, 键振动, 电子动量分布

1-羟基萘醌的分子内质子转移动力学 545
孙四梅, 张嵩*, 刘凯, 王雅萍, 周淼淼, 张冰* (中国科学院武汉物理与数学研究所, 波谱与原子分子物理国家重点实验室, 武汉 430071)

摘要: 利用飞秒瞬态吸收光谱结合量化计算研究了1-羟基萘醌在溶剂中的激发态分子内质子转移动力学. 分子受到400 nm光激发后的瞬态吸收谱呈现出激发态吸收和受激辐射两个光谱带. 受激辐射信号较激发态吸收信号滞后出现, 由此确定质子转移时间是32 fs. 量化计算表明分子在沿质子转移路径衰变时, 分子轨道和能级次序发生了反转, 形成锥形交叉. 在质子转移之后, 经锥形交叉布居的电子态发生内转换和分子间能量弛豫, 时间分别是200 fs和16 ps. 基态回复时间是300 ps. 通过实验和理论研究, 证实存在两个质子转移路径, 其中主要的衰变路径保持了原来轨道的性质.

关键词: 质子转移, 锥形交叉, 飞秒瞬态吸收光谱, 1-羟基萘醌

扫描隧道显微镜诱导单分子发光热荧光现象的全量子理论 552
陈功^a, 李晓光^{a,b*}, 董振超^{a*} (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 国际功能材料量子设计中心, 合肥 230026; b. 中国科学院深圳先进技术研究院, 深圳 518055)

摘要: 使用量子主方程方法从理论上研究了STM诱导分子电致发光现象, 并特别考虑了分子和量子化等离激元相互作用对于单分子光学性质的影响. 分子-等离激元相互作用大大增加了分子的自发辐射速率和分子发光的强度, 而且当分子自发辐射速率和振动弛豫速率可比拟的时候, 将会出现热荧光现象.

关键词: 扫描隧道显微镜诱导发光, 热荧光, 表面等离激元, 量子主方程

具有不同共轭长度的D- π -A- π -D型低聚物的非线性光学性质 .. 557
黄田浩^{a,b}, 王英惠^b, 徐天宇^{a*}, 虞凤英^a, 张汉壮^b, 王雨冉^c (a. 浙江工业大学之江学院理学系, 杭州 310024; b. 吉林大学物理学院飞秒激光实验室, 长春 130012; c. 华北理工大学, 唐山 063000)

摘要: 通过实验和理论方法研究了共轭长度依赖的茈萘基线型共轭低聚物的非线性光学性质. 首先, 红外光谱和稳态吸收光谱测量表明: 共轭单元的增加会增强碳-碳双键伸缩振动峰, 并导致稳态吸收峰的红移. 同时, 双光子荧光强度会随着激发光能量的增长而逐渐增强, 在引入茈-亚乙烯基单元后, 双光子荧光效率有了明显的升高. 进而利用完全态求和方法模拟低聚物的双光子吸收截面, 得到的理论值与通过飞秒开孔Z-扫描技术获得的实验结果吻合得较好. 研究结果表明共轭体系的延展确实会对低聚物双光子吸收特性的提高起到重要的作用.

关键词: 线型共轭低聚物, 双光子吸收, 完全态求和

二甲基醚低温氧化中关键中间体(HOOCH₂OC(=O)H)的分解反应机理 563
邢利利, 张晓愿, 王占东, 李爽, 张李东* (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 在QCISD(T)/CBS//B3LYP/6-311++G(d,p)方法的基础上计算了DME(二甲基醚)低温氧化的中间体HPMF(HOOCH₂OC(=O)H)的分解路径, 并且结合变分过渡态理论及RRKM/主方程求解了温度以及压力依赖的动力学速率. 计算结果表明, 除了脱OH的直接解离路径之外, HPMF将经过异构分解生成甲酸及CH₂OO中间体. 新的动力学数据的结果证实了CH₂OO路径是不容忽略的. 这条分解路径将会降低整个模型的低温氧化活性. 同时从化学本质上去分析了HPMF的化学结构以及电子效应, 进一步解释及验证了计算结果的合理性.

关键词: HPMF, RRKM/主方程计算, 低温氧化, DME, 链分支

边界修饰醚基的锯齿形石墨烯纳米条带的场发射的第一性原理研究 573
陈欣^a, 李斌^{b,c*} (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; c. 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: 采用一种基于密度泛函理论计算的自洽方法研究了边界修饰有C-O-C醚基的锯齿形石墨烯纳米条带(包括边界有连续的醚基ZGNR-CE和50%覆盖度的醚基ZGNR-AE)的电子场发射特性. 模拟结果显示两种纳米条带的场发射主要由布里渊区中心且靠近费米面的电子态所决定. 因为具有较低的功函数, ZGNR-CE条带能产生比未修饰的重构锯齿形石墨烯纳米条带强很多的场发射电流; 而ZGNR-AE条带有着几乎完全自旋极化的场发射电流, 尽管电流不够强. 另外在较低的外电场下, 单轴方向的外场加应能有效调控它们的场发射电流, 但ZGNR-AE条带的高自旋极化保持不变. 通过分析这些条带的功函数、能带结构以及结合边界电偶极模型, 揭示了相关机制.

关键词: 场发射, 纳米条带, 醚基, 密度泛函理论

四氧杂卟啉二价正离子共振拉曼光谱的TDDFT计算研究 579
王国兵^a, 赵慧卿^b, 章振林^a, 王文楼^a, 陈东明^{a*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 安徽医科大学基础医学院, 合肥 230032)

摘要: 采用DFT/TDDFT计算和极化率的态求和方法研究了四氧杂卟啉二价正离子(TOP²⁺)B态(S₂态)激发的共振拉曼(RR)光谱, 计算模型同时处理了A项和B项对拉曼极化率的贡献. 用PBE1PBE、B3LYP、Cam-B3LYP、B3LYP-D3四种交换-相关泛函计算得到的RR光谱总体上相似, 其中PBE1PBE和B3LYP给出的RR强度与实验吻合得更好一些. 对于全对称振动(A_{1g}), 其拉曼谱带相对强度的理论计算结果与实验一致; TDDFT计算表明: 相对于基态, TOP²⁺的B态沿 ν_2 、 ν_6 、 ν_7 、 ν_8 简正模式有较大的无量纲位移, 导致相应的RR带有较大的强度. 非全对称的B_{1g}和B_{2g}模式通过B项机理增强, 其强度比A_{1g}模式小1~2个量级, 与实验结果定性符合. 与实验相比, ν_{10} 模式(B_{1g})RR强度的理论值过小, 而 ν_{11} 模式(B_{1g})的理论值偏大; 这可能是由于TOP²⁺的B-态(S₂态)具有Jahn-Teller效应.

关键词: 四氧杂卟啉, 共振拉曼光谱, TDDFT, Franck-Condon机理, 激发态结构

类石墨烯-磷单层材料的电子与光学性能的第一性原理计算研究 588
王少峰^a, 武晓君^{a,b,c*} (a. 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; 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; c. 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: 基于第一性原理计算, 对磷-磷单层材料的电子结构和光学性质进行系统地理论研究. 全局结构搜索和第一性原理分子动力学模拟证实二维磷-磷单层材料能量最低的结构与石墨烯类似, 具有很高的稳定性. 类石墨烯二维磷-磷单层是直接带隙半导体, 带隙宽度1.37 eV, 其带隙宽度随层数增加而减少. 磷-磷单层的带隙宽度受外界应力影响. 磷-磷单层的载流子迁移率达到10⁶ cm²/V. MoS₂/BP二维异质结可用于光电器件, 其理论光电转换效率为17.7%~19.7%. 表明类石墨烯磷-磷二维材料在纳米电子器件与光电子器件的潜在应用价值.

关键词: 密度泛函, 磷-磷单层材料, 电子结构, 光学性质

Au^{Q+}碰撞氩原子单电离的全微分截面 595
冯丽丽, 孙世艳, 段巧巧, 贾祥福* (山西师范大学物理与信息工程学院, 临汾 041004)

摘要: 利用三体扭曲波计算了3.6 MeV/amu的Au^{Q+}(Q=24, 53)碰撞氩原子单电离的全微分截面, 其结果与实验数据和其它理论进行了比较, 表明全微分截面受到高电荷入射粒子的强烈影响, 敲出的电子被“拖拽”沿着向前的方向. 但是, 所有的理论结果都不能呈现实验上全微分截面的独特的向前峰.

关键词: 高电荷离子, 全微分截面, 三体扭曲波

独立环境相互作用下的二聚体的相干性传输操控 599
苏芳^a, 满忠晓^{b*} (a. 济宁学院化学与化工系, 济宁 273155; b. 曲阜师范大学山东省激光偏光与信息技术重点实验室, 物理系, 曲阜 273165)

摘要: 研究了二聚体中两个分别与独立环境作用的色素(供体色素与受体色素)间相干性的传输. 通过对供体色素进行作用前的弱测量以及对受体色素进行作用后的反转测量或弱测量, 提出了一个能最优化地把相干性从供体传输到受体的方案. 建立了两次测量强度和演化时间

的确切关系, 在该条件下受体的相干性可以达到最大值0.5, 但代价是成果概率的减小.

关键词: 二聚体, 相干性, 量子弱测量, 量子反转测量

粘土负载的钼基催化剂的制备、结构及CO加氢合成醇性能 ... 604
武改美^a, 周纪龙^b, 吕梅梅^b, 谢威^b, 孙松^b, 高琛^b, 汪文栋^{a*}, 鲍骏^{b*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 采用溶胶凝胶法与等体积浸渍相结合制备了一系列以粘土为载体的K-Co-Mo催化剂. 采用XRD、N₂等温吸脱附、H₂-TPR和XPS技术表征催化剂结构, 并研究了催化剂CO加氢合成低碳醇的性能. 结果表明, 活性物种在粘土载体表面具有较高的分散度. 提高Mo的负载量有利于Mo⁶⁺的还原, 但对Mo⁴⁺和Co²⁺的还原没有明显的影响. 催化剂经还原后, 在其表面生成了一种更低价态的Mo^{δ+} (1<δ<4)物种, 被认为是合成醇的活性中心. 与非负载催化剂相比, 粘土负载的K-Co-Mo具有更高的合成醇性能. 负载型催化剂具有较高的活性物种分散度, 并且其介孔结构在一定程度上延长了合成醇反应中间体的滞留时间, 从而促进了低碳醇的生成. 经773 K还原的催化剂具有较高的活性, 其原因可为催化剂表面具有较高含量的Mo^{δ+}物种.

关键词: 低碳醇合成, 粘土载体, K-Co-Mo催化剂, 合成气

“瓶中造船”法合成银/空心介孔SO₂蛋黄壳纳米结构 611

李伟强^a, 汪国忠^a, 李广海^{a,b}, 张云霞^{a*} (a. 中国科学院合肥物质科学研究院固体物理所, 中国科学院材料物理重点实验室, 环境与能源纳米材料中心, 安徽省纳米材料与纳米结构重点实验室, 合肥 230031; b. 中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

摘要: 通过一种简单有效的“瓶中造船”的方法成功合成了银/空心介孔二氧化硅的蛋黄-蛋壳结构的纳米反应器, 通过透射电镜证实这种结构的银/空心介孔SO₂结构在SO₂介孔空腔内含有一个银纳米颗粒, 颗粒的平均尺寸约为43 nm, 介孔SO₂空心球的平均壁厚约为14 nm. 通过ICP表征证实这种反向合成的方法得到银的质量比高达10.29%. 这种结构相比于裸露的银纳米颗粒在硼氢化钠做还原剂催化还原4-硝基苯酚到4-氨基苯酚的时候表现出了良好的催化性能.

关键词: 银/空心介孔二氧化硅, 蛋黄-蛋壳, 瓶中造船, 纳米反应器

基于HRTEM和Raman分析定向多壁碳纳米管阵列的生长机理 ...

张继成^a, 唐永建^a, 易勇^b, 周民杰^a, 马康夫^a, 吴卫东^a, 王朝阳^a, 赵妍^a, 罗炳池^a, 汪卓^{a*} (a. 中国工程物理研究院激光聚变研究中心等离子体物理重点实验室, 绵阳 621900; b. 西南科技大学材料科学与工程学院, 绵阳 62100)

摘要: 以二茂铁、二甲苯为前驱体, 石英为衬底, 在850 °C的管式炉内采用化学气相沉积法制备出了定向碳纳米管阵列. 高分辨透射电子显微镜和拉曼光谱的结果表明: 碳纳米管阵列具有良好的定向性和多壁管状结构, 石墨化程度高, 并且只在表面存在少量单壁碳纳米管. 定向多壁碳纳米管阵列的生长模式为“底部”生长模式, 即在生长的初期, 当催化剂颗粒较小时, 析出的碳原子生成了单壁碳纳米管或与其性质类似的多壁碳纳米管(一般层数小于5层); 催化剂颗粒逐渐长大后, 大量的碳原子析出后生成了普通的多壁碳纳米管, 从而形成了单壁碳纳米管只存在于碳纳米管阵列膜表面和多层碳纳米管膜表面与界面的现象.

关键词: 单壁碳纳米管, 多壁碳纳米管, 生长机理, 微结构表征

Au纳米薄膜的熔化机理及其结构演变的分子动力学模拟 623

周国兵, 杨振^{*}, 傅方佳, 胡娜, 陈祥树^{*}, 陶端健 (江西师范大学化学化工学院, 江西省无机膜材料工程研究中心, 南昌 330022)

摘要: 利用分子动力学模拟详细研究了不同厚度的Au纳米薄膜的熔化机理和结构演变. 模拟结果表明所有Au纳米薄膜的熔化行为分为两个阶段, 即表面预熔和均相熔化. 只有最外层原子出现了预熔化行为, 其他内层原子在均相熔化之前始终保持稳定的固态, 这与零维的Au纳米团簇和一维的Au纳米线的预熔化行为是不同的. 同时Au纳米薄膜的熔化温度随着薄膜厚度的增加而升高. 在预熔化过程中, 在原子水平上发现了所有的Au纳米薄膜的{100}晶面向{111}晶面转变的表面重建过程. 对于最薄的L2纳米薄膜, 当温度低于500 K时表面应力不能诱导这样的表面重建. 然而一维的Au纳米线在更低温度下就能够观察到了由表面应力诱导的表面重建过程. 这主要是因为Au纳米线具有更高的比表面积所导致的. 另外研究结果还表明当模拟温度达到某一特定值时, 由双原子层组成的Au纳米薄膜能够分裂成一维的纳米线.

关键词: 相转变, 表面重建, Au纳米薄膜, 分子动力学模拟

金属离子诱导下DNA折叠的不同机理 630

邓伟^a, 郑斌^c, 丁伟^a, 朱红^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, 中科院软物质化学重点实验室, 合肥 230026; c. 合肥师范学院化学与化工学院, 合肥 230061)

摘要: 利用等温滴定量热仪、圆二色谱和荧光光谱, 研究和分析了人工合成的DNA单链序列d(T₆C₆T₆C₆T₆C₆T₆)与Hg²⁺和Ag⁺相互作用的折叠过程. 在改变离子添加顺序的情况下, 尽管热力学数据显示两种情况下都能通过两种不同反应路径得到一种相对稳定的发夹结构, 但等温滴定量热仪数据却显示最终产物形成的机理截然不同. 当先加入Hg²⁺时, 发夹结构首先通过T-Hg-T碱基对形成然后C-Ag-C碱基对得到进一步稳定. 然而当先加入Ag⁺时, 通过圆二色谱和荧光分析确认了一种不常见的金属碱基对T-Ag-C取代了经典的C-Ag-C碱基对.

关键词: 金属离子碱基对, Hg和Ag离子, 寡聚核苷酸, 折叠机理, T-Ag-C碱基对

基于咪唑和噻吩的两种聚合物的电化学合成 639

程清, 文庆珍^{*} (海军工程大学理学院, 武汉 430033)

摘要: 利用斯蒂尔偶联反应合成了两种基于咪唑和噻吩的有机共轭单体, 通过电化学方法聚合合成导电聚合物, 并对其进行了结构表征和光电性能研究. 核磁共振¹H谱和¹³C谱验证了单体与理论结构一致, 红外测试验证了电化学聚合位点为噻吩的α位. 光滑、均质且分布小孔的表面形貌有利于提高聚合物的电导率和电子传输性能. 在-0.1 V到1.2 V电压范围内, 两种聚合物膜都表现出良好的电致变色特性. 循环伏安法和热重表明, 相比于聚合物P1, 共平面性更好的聚合物P2的电化学和热稳定性更优.

关键词: 斯蒂尔反应, 循环伏安法, 电化学聚合, 光谱电化学

氢键对于偶氮苯衍生物非线性光学性质的影响 645

胡大乔^{a*}, 王文君^a, 王荣荣^a, 杨波^a, 余波^b (a. 安徽大学化学化工学院, 原子工程的先进材料研究中心, 合肥 230039; b. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 中国科学技术大学软物质实验室, 安徽光电科学与技术重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 设计合成了三种偶氮苯化合物, 分子的一端为羟基, 改变其对位取代基团硝基、氢和甲氧基. 并利用Z扫描技术分别测试了偶氮苯化合物在THF及CHCl₃溶液中的三阶非线性光学响应, 所用激光输出波长为532 nm、脉宽为16 ns. 结果表明: 对于不同取代基团的偶氮苯化合物, 改变不同溶剂其酚羟基与THF溶剂分子间形成了氢键, 体系中供电子能力增强, 分子排列有序度提高, 因此非线性吸收系数和非线性折射率)相比较于CHCl₃溶液, 均表现出了不同程度的增强; 同一溶剂中, 4-硝基-4'-羟基偶氮苯由于其形成了推拉电子结构, 电子云更易于流动, 电荷转移程度高, 表现出更大的非线性光学响应特性.

关键词: 偶氮苯, 非线性光学性质, 氢键, 取代基, Z扫描

水-四氢呋喃混合溶剂中硫酸氢钠催化生物质转化制备5-羟甲基糠醛及糠醛 650

石宁^{a,b}, 刘琪英^a, 王铁军^a, 张琦^a, 马隆龙^{a*}, 蔡焱柳^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. 贵州理工学院化学工程学院, 贵阳 550003)

摘要: 报道了在水-四氢呋喃组成的混合溶剂中, 采用硫酸氢钠催化各种生物质原料(玉米芯、玉米秸秆、麦秆、稻秆和甘蔗渣)制备重要的生物质平台化学品5-羟甲基糠醛和糠醛的研究. 考察了反应温度(160~200 °C)、反应时间(30~120 min)、水与四氢呋喃的溶剂比例(1:1~1:10)和原料质量分数(2.4wt%~11.1wt%)等反应工艺的影响. 在优化的工艺条件下(190 °C, 90 min, 10:1 THF:H₂O), 转化玉米芯得到了47mol%的HMF和56mol%的糠醛. 此外, 原料中的木质素也被有效地转化为有机溶木质素.

关键词: 5-羟甲基糠醛, 糠醛, 生物质, 水解, 脱水, 四氢呋喃, 硫酸氢钠

微秒脉冲下极性效应对碳酸丙烯酯击穿场强的影响 657

王桢, 张自成^{*}, 张建德 (国防科技大学光电科学与工程学院, 长沙 410073)

摘要: 通过对比碳酸丙烯酯在针板电极间距分别为0.5、1.0和2.0 mm下的击穿电压大小的实验, 研究碳酸丙烯酯的极性效应. 实验设备包含一个充电时间在5~20毫秒的电容储能型脉冲型脉冲功率源和一个内置针板电极的击穿试件. 每一组的击穿电压通过示波器显示记录. 三组不同间距下的击穿实验数据表明碳酸丙烯酯的正电极击穿场强高于负电极击穿场强, 并且击穿场强随着电极间距的增大而增大. 对碳酸丙烯酯针板电极的击穿进行了仿真模拟实验. 基于实验结果对碳酸丙烯酯的极性效应给出了相应的解释.

关键词: 击穿场强, 碳酸丙烯酯, 极性效应