

Chinese Abstracts (中文摘要)

飞秒时间分辨的能谱分析光电子显微镜: 异质结超快载流子动力学测量

李博瀚^{a,d}, 张冠华^{a*}, 梁宇^{a,b}, 郝群庆^a, 孙巨龙^a, 周传耀^a, 陶友田^b, 杨学明^{a,c}, 任泽峰^{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. 南京工业大学, 江苏省国家先进材料协同创新中心, 柔性电子重点实验室和先进材料研究所, 南京 211816; c. 南方科技大学化学系, 深圳 518055; d. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文成功搭建了一套集成了能谱分析功能的时间分辨光电子显微镜系统(TR-PEEM), 能够对电子密度分布进行时间分辨和能量分辨的成像. 这套4D显微镜在空间、时间、能量多维度获取电子动力学信息提供了前所未有的手段. 本文使用184 fs的时间分辨、150 meV的能量分辨和优于150 nm的空间分辨对半导体进行了测量, 在Si(111)表面的Pb岛上获得了微区光电子能谱和能量分辨的TR-PEEM图像. 实验结果表明, 这套系统是进行异质结载流子动力学观察的有力工具, 有助于在亚微米/纳米空间尺度和超快时间尺度上加深对半导体性质的理解.

关键词: 时间分辨, 光电子显微镜, 载流子动力学, 光电子能谱

使用时间切片离子速度成像技术研究CF₂Cl₂光解动力学

郭锐^{a*}, 肖虹^a, 胡瑜^a, 张群^b, 陈旻^b (a. 常州工学院数理与化工学院, 常州 213032; b. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

摘要: 本文使用时间切片离子速度成像技术结合共振增强多光子电离技术研究了CF₂Cl₂分子在235 nm附近的光解动力学. 通过测量CF₂Cl₂分子在235 nm附近单光子解离产生的氯原子影像, 直接得到了解离产物的速度分布和角分布. 激发态氯原子的速度分布包含高动能组分和低动能组分, 分别对应³Q₀电子态的直接解离和由于内转换引起的基态预解离. 基态氯原子的速度分布也包含高动能组分和低动能组分, 分别对应³Q₀与¹Q₁电子态的预解离和由于内转换引起的基态预解离. 自由基解离通道被确认, 二次解离通道和三体解离通道被排除.

关键词: 二氟二氯甲烷, 时间切片离子速度成像技术, 内转换

紫外光解动力学DNCO+hν→D+NCO: 两个竞争解离通道

苏抒^{a,b}, 陈震^{a,b}, 陈志超^a, 吴国荣^a, 戴东旭^a, 袁开军^{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. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文利用D原子里德堡态时间飞行谱研究了DNCO分子在波长200~235 nm范围的光解动力学. 实验测量了产物的平动能分布和空间角分布. 在210~235 nm光解离下, 观测到接近统计分布和各向同性的产物, 该产物有可能来自从S₁势能面内转换到S₀势能面, 然后在S₀势能面上解离. 在更短的解离波长下, 除了统计分布的产物, 另外一种分布的产物出现在高平动能的地方, 具有很高的各向异性, 该产物来自从S₁势能面上的直接解离. 相比较HNCO的解离结果, DNCO直接解离通道出现在更高的激发能量. 通过对NCO产物内能态的归属, 发现NCO产物主要是弯曲振动激发和适当的伸缩振动激发.

关键词: 光解动力学, 里德堡态时间飞行谱, 内转化

锐钛矿型TiO₂(001)-(1×4)表面还原型缺陷对乙醛偶联反应的作用

纪沅沅, 郑怡, 马晓川, 崔雪峰^{*}, 王兵^{*} (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

摘要: 本文利用程序升温脱附技术(TPD)研究了乙醛吸附在锐钛矿型TiO₂(001)-(1×4)表面的化学性质. 实验结果表明完整晶格位点对乙醛反应表现极为惰性, 而表面上的还原型缺陷位点在热驱动下可有效地使乙醛分子通过碳-碳偶联反应生成2-丁酮和丁烯. 提出了乙醛在锐钛矿型TiO₂(001)-(1×4)表面偶联反应主要是通过表面还原型缺陷位点吸附成对的乙醛分子, 因为表面已有的钛原子对还原型缺陷为乙醛分子提供了合适的吸附位点.

关键词: 乙醛, 偶联反应, 还原型缺陷, 锐钛矿型二氧化钛(001), 程序升温脱附

异二氯乙烯价壳层轨道电子结构的电子动量谱研究

王亿纯, 牛珊珊, 唐亚国, 张钰, 单旭, 徐春凯^{*}, 陈向军 (中国科学技术大学近代物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

摘要: 本文报道了异二氯乙烯分子价壳层轨道电子结构的电子动量谱

研究. 实验由一台(e, 2e)电子动量谱仪在非共面对称的几何条件下开展, 入射电子能量为1200 eV. 实验获得了异二氯乙烯价壳层各个轨道的电离能谱和电子动量分布. 采用Hartree-Fock方法和密度泛函方法结果与实验数据基本一致. 研究发现, 干涉效应对2a₂和5b₂这两个Cl孤对电子轨道的电子动量分布产生显著影响.

关键词: 电子动量谱, 价壳层轨道, 孤对电子轨道, 干涉效应

磷烯二维范德瓦尔斯异质结的理论表征

汪鹏^a, 孟杰^{a*}, 黄静^{b*}, 王加军^c, 李群祥^{a,d*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 安徽建筑大学材料与化工学院, 合肥 230601; c. 天津师范大学化学学院, 天津 300387; d. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

摘要: 本文基于单层黑磷和蓝磷, 理论设计出二维范德瓦尔斯异质结、能带结构、态密度、Bader电荷布局、电荷密度差分图及光吸收谱等, 计算结果表明它是典型的第二型异质结, 有利于光生载流子分离, 且可见光捕获能力显著增强. 内禀的界面极化电场能有效阻止光生电子-空穴的复合. 表明磷烯二维范德瓦尔斯异质结是一类性能优异的光解水催化剂.

关键词: 第一性原理, 磷烯, 带边匹配, 范德瓦尔斯异质结, 光解水

采用(meta)-GGA泛函对Ag(111)、Rh(111)和Ir(111)上乙烯吸附的理论研究

陈培培^{a,d}, 张冰燕^{a,d}, 顾向奎^b, 李微雪^{c*} (a. 中国科学院大连化学物理研究所催化基础国家重点实验室, 大连 116023; b. 美国韦恩州立大学化学工程与材料科学系, 底特律 48202; c. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026; d. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 本文针对在多种催化反应的重要中间体乙烯, 使用(meta)-GGA等级的包含PBE, BEEF-vdW, SCAN以及SCAN+rVV10在内的多种交换关联泛函, 系统研究了在过渡金属表面(Ag, Rh和Ir)上乙烯吸附势能面对泛函的依赖关系. 研究发现, 对于乙烯在贵金属Ag(111)上的吸附, 除了PBE外, BEEF-vdW, SCAN以及SCAN+rVV10均能预测出物理吸附态的存在. 对于乙烯在Rh(111)面的吸附, SCAN和SCAN+rVV10预测在化学吸附位之前存在有物理吸附前驱态, 而基于PBE和BEEF-vdW的势能面并没有发现前驱态的存在. 而对于乙烯在Ir(111)上的吸附, BEEF-vdW也能微弱地预测出化学吸附前驱态的存在. 研究结果表明, 无论在哪一种金属表面上, 四种泛函中SCAN+rVV10给出的吸附能最强, 其次是SCAN, 最后是PBE或者BEEF-vdW.

关键词: 乙烯吸附, 势能面, 过渡金属表面, 交换关联泛函, 第一性原理

表面增强拉曼散射光谱结合化学计量学方法对蜂蜜中双甲脒的高效检测

聂新明^a, 王静^b, 王勋^a, 田亚平^c, 陈斯^a, 龙洲洋^{b*}, 宗成华^{b*} (a. 江苏师范大学物理与电子工程学院, 徐州 221116; b. 江苏师范大学化学与材料科学学院, 徐州 221116; c. 江苏师范大学科技学院, 徐州 221116)

摘要: 本文建立了一种灵敏、快速、环保的表面增强拉曼光谱(SERS)方法, 以银纳米棒阵列为基底, 测定了蜂蜜中微量的双甲脒. 银纳米棒采用斜角沉积法制备, 具有良好的SERS活性, 增强因子为~10⁷. 利用密度泛函理论首先对双甲脒的特征峰进行了归属. 进一步探测了该方法用于双甲脒检测的可行性, 其对蜂蜜中双甲脒的最低检测浓度为0.08 mg/kg. 另一方面, 采用偏最小二乘回归分析方法, 对SERS全波谱进行分析并与双甲脒的浓度进行关联, 建立了一种多元的双甲脒预测模型. 结果表明, 蜂蜜样本中双甲脒的预测浓度与实际浓度吻合较好. 与传统的基于SERS单峰强度的单变量定量模型相比, 本文提出的多元预测模型综合了双甲脒的所有特征峰, 提高了检测精度和抗干扰能力.

关键词: 双甲脒, 表面增强拉曼光谱方法, 斜角沉积, 蜂蜜检测, 传感, 银纳米棒, 密度泛函理论, 偏最小二乘回归法

密度泛函理论方法研究6H-SiC(0001)表面对氧分子和水分子的吸附

付纯鹤^a, 卢辉丽^b, 孙少瑞^{b*} (a. 中国电子科技集团公司第四十五研究所, 北京 100176; b. 北京工业大学环境与能源工程学院, 绿色催化与分离北京市重点实验室, 北京 100124)

摘要: 本文通过密度泛函方法计算6H-SiC(0001)表面对氧分子和水分子的吸附. 在6H-SiC(0001)表面上吸附的O₂分子自发地解离

成O*, 并被吸收在C与Si原子之间的空位上. 吸附的H₂O自发地分解成OH*和H*, 它们都被吸附在Si原子的顶部, OH*进一步可逆地转化为O*和H*. H*可以使Si悬键饱和并改变O*的吸附类型, 并进一步稳定6H-SiC(0001)表面并防止其转变为SiO₂.

关键词: 6H-SiC(0001)表面, H₂O吸附, Si悬键, 稳定性, 密度泛函理论

大气酰基过氧自由基中氢迁移的作用 457
王赛男^{a,b}, 吴润润^a, 王黎明^{a,c*} (a. 华南理工大学化学与化工学院, 广州 510640; b. 中国科学院广州地球化学研究所有机地球化学国家重点实验室, 广东省环境资源利用与保护重点实验室, 广州 510640; c. 广东省大气环境与污染控制重点实验室, 广州 510006)

摘要: 本文采用量子化学和反应动力学理论计算方法研究了酰基过氧自由基中单分子氢迁移的作用. 计算结果表明至少在CH₃CH₂CH₂C(O)O₂和(CH₃)₂CHCH₂C(O)O₂自由基中, 氢迁移在298 K的速率为~0.012和~0.58 s⁻¹, 可以与它们在大气中的双分子反应相比较, 具有较重要的意义. 在大气环境中, 氢迁移生成的CH₃CHCH₂C(O)OOH自由基在随后的反应中生成具有多官能团的产物, 可能影响大气气溶胶的形成; 生成的另一个自由基(CH₃)₂CCH₂C(O)OOH则转化为甲醛和丙酮.

关键词: 酰基过氧自由基, 氢迁移, 大气氧化机理

基于分子内电荷转移的多枝状荧光探针光学性质与响应机理分析 ...

..... 467
周勇, 王晓菲, 谭超华*, 王传奎* (山东师范大学物理与电子科学学院, 济南 250300)

摘要: 本文采用含时密度泛函理论研究了用于检测生物硫醇的荧光探针分子的光学性质. 通过计算探针分子Mol.1、Mol.2和Mol.3与半胱氨酸和同型半胱氨酸反应前后的单光子吸收和发射性质, 研究了碳碳三键和苯环结构对荧光探针性质的影响. 随着给电子体三苯胺结构的逐渐完善和碳碳三键的加入, 探针分子的振子强度逐渐增大, 展现出了更好的荧光探针性质. 同时, 研究了不同侧枝数目对探针分子性质的影响, 结果表明, 相较于单枝分子Z1和三枝分子Mol.3, 两个侧枝的探针分子Z2振子强度更大, 检测效果更佳. 增加了碳碳三键和苯环后的单枝新型探针分子Mol.4, 相较于具有三枝结构的探针分子Mol.3, 具有良好的探针性质, 且结构更为简单.

关键词: 荧光探针, 多枝状分子, 分子内电荷转移

用于分析氧离子导体的氧表面交换行为的脉冲同位素交换方法 .474
宋春林^{a*}, 易建新^b, 严岩^{a*} (a. 西南大学材料与能源学院, 重庆 400715; b. 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: 本文详细描述了一种用于测量氧化物离子导体的氧表面交换速率的新型脉冲¹⁸O-¹⁶O同位素交换(PIE)技术. 该技术采用装有氧化物粉末的连续流动填充床微反应器实现. 通过在线气相色谱法测量通过反应器的富含¹⁸O的脉冲的等温响应. 表现氧交换速率可以通过在给定的反应器停留时间和可用于交换的表面积下氧化物吸收¹⁸O的数量来计算. 相比于其他氧同位素交换的技术, PIE技术不需要快速加热/淬火步骤, 具有快速、简单、非常适合筛选材料和系统研究反应机理的优点. 此外, 利用氧同位素¹⁸O₂、¹⁶O¹⁸O和¹⁶O₂在流出脉冲中的相对分布可以深入研究氧的表面交换反应机理. 本文采用PIE技术分析YSZ、Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ}和La₂NiO_{4+δ}在350~900 °C范围内表面氧交换性能. 根据同位素交换反应的两步式反应模型分析, 对于混合导体BSCF和La₂NiO_{4+δ}, O₂分子在氧化物表面的解离吸附速率为速率控制步骤. 对于YSZ, 在800 °C时, 其表面氧交换的速率控制步骤由氧离子的晶格溶入变成O₂分子在氧化物表面的解离吸附步骤.

关键词: 同位素交换, 氧表面交换, 离子导体, BSCF

单根超细多壁碳纳米管大尺寸弹性形变过程原位纳米力学研究 .485
陈国新^{a,b}, 崔俊峰^{a,c}, 卢焕明^a, 虞锦洪^{a*}, 刘艳^a, 李赫^{a*}, 江南^{a*} (中国科学院宁波材料技术与工程研究所, 中国科学院海洋新材料与应用技术重点实验室, 浙江省海洋材料与防护技术重点实验室, 宁波 315201; b. 中国科学院大学, 北京 100049; c. 大连理工大学, 大连 116023)

摘要: 本文利用原位透射电子显微镜技术, 研究了单根超细(直径<20 nm)多壁碳纳米管(MWCNT)在轴向载荷下形貌和结构的演化过程, 并对同步获取的多壁碳纳米管力-位移(*F-D*)曲线进行了分析. 有趣的是, 经历过15次轴向压缩循环后, MWCNT在形貌和结构上都几乎保留了原始形态. 大尺寸的弹性形变过程表明, 碳纳米管具有良好的柔韧性和抗压性能. 根据*F-D*曲线拟合得出的碳纳米管的杨氏模量约为0.655 TPa.

关键词: 碳纳米管, 原位透射电镜, 大尺寸形变, 杨氏模量, *F-D*曲线

表面活性剂和n型载流子对钴掺杂氧化锌薄膜铁磁性的双重调控

..... 491
车伟, 苏徽, 赵旭, 程位任, 刘庆华* (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 本文提出了一种利用表面活性剂钝化和电子载流子掺杂来调制钴掺杂氧化锌稀磁半导体薄膜固有铁磁性的“双重操纵效应”新方法. 第一性原理计算表明, 氢表面钝化作为薄膜表面Co-O-Co耦合的磁开关, 可以控制掺杂钴原子的自旋极化. 同时, 电子载流子掺杂可以进一步用作层状铁磁性媒介来调节薄膜内部原子层的铁磁性. 该双重操纵效应揭示了n型钴掺杂氧化锌稀磁半导体薄膜的本质铁磁性来源, 并且还有可能用作其他n型稀磁半导体氧化物薄膜增强铁磁性的替代策略.

关键词: 表面钝化, 载流子掺杂, 铁磁性, 氧化锌薄膜

PMOXA/PAA混合刷用于毛细管电泳在线富集牛血清蛋白 .. 497

刘晓茹, 潘超, 王延梅* (中国科学技术大学高分子科学与工程系, 中国科学院软物质化学重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 本文发展了一种对蛋白质具有吸附/释放功能的二元混合刷涂层(BBC)毛细管, 并将其用于蛋白质的在线富集. 通过阳离子开环聚合可逆加成断裂链转移聚合, 分别合成了末端为氨基的聚(2-甲基-2噁唑啉)(PMOXA-NH₂)以及末端为巯基的聚丙烯酸(PAA-SH). 然后通过聚多巴胺黏合层将PMOXA-NH₂和PAA-SH依次接枝到熔融硅毛细管内表面, 制备出基于聚(2-甲基-2噁唑啉)(PMOXA)和聚丙烯酸(PAA)的BBC毛细管. 利用扫描电镜、X射线光电子能谱分析了在毛细管内表面或毛细管原材料上形成的PMOXA/PAA涂层的厚度及组成. 通过荧光显微镜研究了一定pH及离子强度(*I*)下, BBC毛细管对蛋白质的吸附/释放功能. 结果表明, pH=5.0 (*I*=10⁻⁵ mol/L)时, BBC毛细管可以吸附牛血清蛋白(BSA), 而当pH=9.0 (*I*=10⁻¹ mol/L)时, 吸附的BSA可被释放出来. 将这种具有蛋白质吸附/释放功能的涂层管用于毛细管电泳在线富集BSA, 以提高BSA的检测灵敏度. 结果表明, 在最佳条件下, BSA的灵敏度增强因子超过了5000.

关键词: 二元混合刷涂层, 转换性能, 在线富集, 毛细管电泳, 检测灵敏度

超吸水中国粘土/聚丙烯酸复合材料的制备与表征 508

Tanveer-Ul-Hassan Shah^{a*}, Mudassir Hussain Tahir^a, Ata ur Rahman^b, 刘和文^a (a. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 中科院软物质化学重点实验室, 合肥 230026; b. 巴基斯坦白沙瓦大学化学科学研究所, 白沙瓦 25120)

摘要: 本文采用共聚合法, 以过硫酸钾作为发剂, N-N-亚甲基双丙烯酰胺作为交联剂, 亚硫酸钠作为催化剂, 合成了不同组成的SAPC样品系列. 对比不同样品, 找出中国粘土含量和丙烯酸含量对吸水性和保水能力的影响. 与原始粘土相比, 中国粘土在SAPC中的层间距离有所扩大. SAPC中粘土含量对吸水性的影响表明, 在45%含量以下, 水的吸收率随粘土含量的增加而增加, 而粘土含量的进一步增加降低了水的吸收性. 在不同丙烯酸重量百分比样品中, 最佳吸收率在丙烯酸重量百分比25%~35%之间. 所得聚合物复合材料具有约190 g/g的高吸水性.

关键词: 超吸水材料, 聚丙烯酸, 中国粘土, 复合材料

二氧化硅改性分子筛催化生物质基多元醇制备对二甲苯 513

王声飞, 范明慧, 何雨婷, 李全新* (中国科学技术大学化学物理系, 中国科学院城市污染物转化重点实验室, 安徽省生物质洁净能源重点实验室, 合肥 230026)

摘要: 本文证明了在二氧化硅改性的分子筛催化作用下, 生物质基多元醇(如山梨醇、木糖醇、赤藓糖醇、甘油和乙二醇)可以经过催化裂解、烷基化和异构化等反应, 生成高附加值的化学品(对二甲苯). 与HZSM-5分子筛催化剂相比, 二氧化硅改性的分子筛降低了分子筛催化剂的外表面酸和孔径, 从而显著的提高对甲苯的选择性和产率. 本文详细讨论了催化剂、甲醇添加剂、反应温度和不同类型多元醇原料对对二甲苯选择性和产率的影响. 甲醇的添加促进多元醇催化裂解中的烷基化反应, 提高了二甲苯的产率. 在15%SiO₂/HZSM-5催化剂作用下, 对二甲苯的产率最高可达到10.9 C-mol%, 对二甲苯在对二甲苯中选择性达到91.1%. 本文通过研究相关重要反应和催化剂特性, 揭示了生物质基多元醇催化裂解制备对二甲苯的反应路径.

关键词: 生物质基多元醇, 对二甲苯, 催化转化, 二氧化硅改性的分子筛