

## Chinese Abstracts

## 本期中文摘要

## 虚时间分裂算符方法研究溶剂电子转移动力学.....217

朱文娟, 韩苗苗, 赵仪\* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026) **摘要:** 在Sumi-Marcus理论中, 采用虚时间分裂算符方法研究电子转移动力学. 此方法具体应用于计算咪-1和N,N-二甲基胺分子之间的电子转移速率常数. 通过计算得到的两种反应物态的平均速率常数和一段时间的速率常数, 揭示了不同的sink函数时的电子转移动力学. 在数值模拟过程中还发现了一些新的电子转移特性.

**关键词:** 电子转移, 溶剂化动力学, 虚时间分裂算符

## 偶氮异丁腈分解反应机理的理论研究.....224

林雪飞<sup>a</sup>, 孙成科<sup>a\*</sup>, 杨思娅<sup>a</sup>, 李宗和<sup>b\*</sup> (a. 曲靖师范学院化学系, 曲靖 655000; b. 北京师范大学化学, 北京 100875)

**摘要:** 应用量子力学方法对偶氮异丁腈分解反应的机理进行了系统的研究. 应用密度泛函理论, 在B3LYP/6-311G\*、B3LYP/6-311+G\*和BHandH/6-31+G\*\*水平上对此反应过程中的反应物、过渡态、中间体、复合物和产物的几何结构和能量进行了优化计算, 并给出了反应详细的势能面信息和机理解析. 结果表明, 偶氮异丁腈在基态下采取两键(三体)同步解离的模式进行自由基热分解反应, 即 $(\text{CH}_3)_2\text{CNC}-\text{N}=\text{N}-\text{CCN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_2\text{CNC}\cdot + \text{N}_2$ ; 在三态下进行两键异步解离:  $(\text{CH}_3)_2\text{CNCN}=\text{N}-\text{CCN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CN}-\text{CN}=\text{N}\cdot + \text{CCN}(\text{CH}_3)_2 \rightarrow 2(\text{CH}_3)_2(\text{CN})\text{C}\cdot + \text{N}_2$ . 计算的结论与实验结果吻合.

**关键词:** 偶氮异丁腈, 分解反应, 密度泛函

## 闪锌矿相GaN热容和格林爱森参数.....233

孙小伟<sup>a,b\*</sup>, 刘子江<sup>b,c</sup>, 宋婷<sup>d</sup>, 刘晓斌<sup>e</sup>, 王成伟<sup>d</sup>, 陈其峰<sup>c\*</sup> (a. 兰州交通大学数理学院, 兰州 730070, b. 兰州城市学院物理系, 兰州 730070, c. 中国工程物理研究院冲击波物理与爆炸物理实验室, 绵阳 621900, d. 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070 e. 天水师范学院数理与信息科学学院, 天水 741000)

**摘要:** 利用壳层模型分子动力学方法, 在高温高压条件下对闪锌矿相GaN的压力体积关系、定压和定容热容及格林爱森参数进行了比较研究, 其中Ga-Ga、Ga-N和N-N三组离子对间的相互作用通过极化势模型来描述, 即出于对半导体材料GaN离子特性的考虑而分别给予Ga离子和N离子以两组不同大小的电荷. 结果表明计算得到的环境条件下的热力学参数和最近的其他理论结果吻合, 同第一性原理计算结果比较, 定容热容在低温下的差别可以用来解释不同方法所采用的不同近似机制. 最后在300~2000 K和0~40 GPa条件下, 对闪锌矿相GaN的物理特性做了总结.

**关键词:** 热容, 格林爱森参数, GaN, 分子动力学模型

V<sup>5+</sup>掺杂TiO<sub>2</sub>金红石结构的分子动力学.....237

张丽盆, 潘海波\*, 黄金陵(福州大学功能材料研究所, 福州 350002)

**摘要:** 采用经典离子晶体相互作用势模型, 进行量子化修正, 对TiO<sub>2</sub>金红石相替位式掺杂0.5mol%V<sup>5+</sup>进行分子动力学模拟, 计算了常温常压下的键长、键角的分布函数, 分析了晶体的微结构变化以及V<sup>5+</sup>对TiO<sub>6</sub>八面体的影响. 模拟结果表明, 掺杂V<sup>5+</sup>会导致Ti-O、O-O键长以及O-Ti-O键角的分布范围变宽, 其中, 键长的主峰位置未发生显著的移动, 而键角主峰向低角度方向移动. 由于V<sup>5+</sup>比Ti<sup>4+</sup>有较高的正电荷和较小的离子半径, 因此V<sup>5+</sup>向氧八面体间空隙扩散, 且掺杂V<sup>5+</sup>迁移出原来的O<sub>6</sub>八面体, 从而导致空隙邻近的TiO<sub>6</sub>八面体发生严重扭曲. 在低掺杂情况下(0.5 mol%)虽然掺杂易造成结构畸变, 但模拟体系整体仍维持金红石结构; 所得模拟的键长变化、掺杂V<sup>5+</sup>迁移、晶相等结构特性与FTIR、Raman、XRD、ESR等实验结果相一致.

**关键词:** TiO<sub>2</sub>, 金红石, 钒掺杂, 分子动力学

CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+HOO反应的理论研究.....243

程学礼<sup>a\*</sup>, 李桂新<sup>b</sup>, 王作茂<sup>b</sup>, 赵燕云<sup>a,b</sup>, 孙一峰<sup>a</sup> (a. 泰山学院化学系, 泰安 271021, b. 曲阜师范大学化学科学学院, 曲阜 273165, c. 泰山学院政治系, 泰安 271021)

**摘要:** 使用Gaussian98程序包, 在B3LYP/6-311++G\*\*基组水平上对CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+HOO的各反应通道进行了充分研究, 过渡态和产

物间的联系通过IRC确认. 用振动模式分析和电子布居分析对所有反应通道进行了讨论以阐明反应机理. 研究结果表明, 在能量上CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>+HOO→IM1→TS1→CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H+O<sub>2</sub>通道最为有利, CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>H和O<sub>2</sub>是主要产物, 但CH<sub>3</sub>OH和CF<sub>2</sub>O的生成也是可能的.

**关键词:** CH<sub>3</sub>CF<sub>2</sub>O<sub>2</sub>自由基, 振动模式分析, 布居分析

## 戊二烯基与氧分子反应的理论研究.....249

谈炜, 何天敬, 刘凡镇, 陈东明\* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 用G3B3//B3LYP/6-311G(d,p)方法计算了戊二烯基与氧分子反应的势能面. 计算结果显示, 反应的第一步为戊二烯基与氧分子结合形成两种过氧化加成物, 过氧基分别连在末端C1位置和中间C3位置. 在反应的第二步, 两种过氧化加成物分别发生一系列氢转移异构化反应和成环异构化反应. 最后, 这些氢转移异构体和环化异构体分别经过单分子分解通道, 生成不饱和醛酮和羟基. 共计算了20个稳定态和14个过渡态的结构和能量, 通过比较各反应通道的能垒和反应热, 提出以C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O和C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O为最终产物的通道可能是整个反应的主要通道. 此外, 计算结果还表明一些过C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>自由基可能作为反应体系的长寿命中间体而存在, 这与Zils等人的实验观测结果一致.

**关键词:** 戊二烯基, 氧分子, 从头计算法, 势能面

## 1,2-丙二醇协同松弛的DSC研究.....258

高才<sup>a\*</sup>, 王铁军<sup>a</sup>, 刘向农<sup>a</sup>, 周国燕<sup>b</sup>, 华泽钊<sup>b</sup> (a. 合肥工业大学机械与汽车工程学院, 合肥 230009; b. 上海理工大学低温医学与食品冷冻研究所, 上海 200093)

**摘要:** 利用差示扫描量热法(DSC)研究了1,2-丙二醇在不同降温速率下的协同松弛行为, 以曲线拟合方法获得非线性Adam-Gibbs焓松弛参数. 结果表明, 模型参数强烈依赖于降温速率. 在较高降温速率下获得的模型参数和用比热谱法及介电方法得到的结果很接近. 利用DSC测得的比热容数据和拟合结果估算了1,2-丙二醇体系非线性AG理论的两个主要微观参数, 即协同重排域(CRR)尺寸z\*和对应的位形态数量W\*. 结果表明, 如果采用聚合物玻璃推荐的W\*, 则会导致1,2-丙二醇在玻璃化温度处的CRR中的分子数小于1. 而如果采用Johari的方法, 则可得到玻璃化温度处的CRR中约有3个1,2-丙二醇分子, 但随之产生的W\*却异常的大. 利用Donth的热力学温度波动公式估算得到的1,2-丙二醇在玻璃化温度处的CRR中的分子数为355, 这和Johari方法得到结果难以统一. 表明对于小分子氢键液体而言, 非线性AG理论中z\*的物理意义应重新审视.

**关键词:** 结构松弛, 协同重排域, 1,2-丙二醇, 差示扫描量热法

## 二价硅离子高于3s3p态能级间自旋允许跃迁的理论计算.....265

范婧, 张天亿, 郑能武\*, 马东霞, 王涛 (中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

**摘要:** 在最弱约束电子势模型理论中, 电子被分成最弱约束电子和非最弱约束电子, 而假定最弱约束电子在核和非最弱约束电子形成的势场中运动, 这样许多多电子体系的问题可以简化成最弱约束电子的单电子问题来解决. 最弱约束电子势模型理论已经被成功地应用于跃迁几率, 振子强度和原子能级的计算. 应用一组方程计算了Si III的离子自旋允许跃迁的跃迁几率, 计算结果与标准值比较是相当令人满意的, 误差均在15%以下. 而且表明最弱约束电子势模型理论可以非常简便并准确地应用于计算高激发态间的跃迁几率.

**关键词:** 跃迁几率, 二价硅离子, 最弱约束电子势模型理论

## 对氨基二苯甲酮光吸收和光反应活性的含时密度泛函研究.....273

程雪梅, 黄瑶, 马建毅, 李象远\* (四川大学化学工程学院, 成都 610065)

**摘要:** 利用含时密度泛函理论研究了二氨基二苯甲酮(p-ABP)的气液相吸收光谱性质. 结果表明, p-ABP单重态的性质随着溶剂极性的变化发生明显的改变. 在极性溶剂乙腈、甲醇、乙醇、二甲亚砜和二甲基甲酰胺中, S<sub>1</sub>态是产生于π→π\*跃迁的电荷转移态; 在非极性溶剂环己烷和苯中, S<sub>1</sub>态是产生于n→π\*跃迁的局域激发态. 对

于 $p$ -ABP三重态的计算结果表明, 无论是极性溶剂中还是非极性溶剂中 $T_1$ 态都具有 $\pi\pi^*$ 构型. 不同溶剂中激发态构型和跃迁能的变化情况表明, 对应于 $n\rightarrow\pi^*$ 跃迁的吸收光谱随着溶剂极性的增加出现明显的蓝移, 对应于 $\pi\rightarrow\pi^*$ 跃迁的吸收光谱则随溶剂极性的增加出现明显红移. 通过对计算结果进行分析, 讨论了对氨基二苯甲酮三重态量子产率在不同溶剂中的变化情况和它在氢提取反应中表现出低光还原反应活性原因.

**关键词:** TDDFT, 对氨基二苯甲酮, 光反应活性, 激发态, 氢提取

**表面杂质对NO+CO/Pt(100)反应体系振荡动力学的影响 ... 279**  
刘进军, 华达银\*, 姜罗 (宁波大学物理系, 宁波 315211)

**摘要:** 提出了一个格子模型, 探讨催化表面的惰性杂质对NO+CO/Pt(100)反应体系振荡动力学行为的影响. 研究发现表面杂质较少时, 反应进程中表面重构能够形成相连接的 $1\times 1$ 相和持续的振荡行为. 当表面杂质不断增加时, 反应进程中 $1\times 1$ 相只能形成许多孤立的畴, 从而在 $1\times 1$ 相形成的随机的局域振荡的空间关联被削弱, 因而体系全局的持续振荡行为演变为衰减振荡行为. 当表面吸附的CO和NO的扩散速率增加时, 局域振荡的空间协同又得到加强, 体系又呈现出持续振荡行为.

**关键词:** NO+CO/Pt(100)反应体系, 化学振荡, 多相催化反应, Monte Carlo方法, 格子模型

**$N_2^+$ 分子离子 $A^2\Pi_u-X^2\Sigma_g^+$ 系(2,0)带光外差速度调制光谱 ... 285**  
吴燕丹, 贾景文, 李玲, 郑利娟, 陈扬骏, 杨晓华\* (光谱学与波谱学教育部重点实验室, 华东师范大学物理系, 上海 200062)

**摘要:** 采用光外差速度调制光谱技术研究了 $N_2^+$ 分子离子 $A^2\Pi_u-X^2\Sigma_g^+$ 系(2,0)带转动光谱. 由于所用技术的高灵敏度特性, 精确地确定了该带310条谱线的频率, 其中, 那些重叠谱线的频率也通过解谱精确地确定了. 利用标准Hamilton量, 采用非线性最小二乘法对该带进行了分析, 获得了最精确的分子常数.

**关键词:**  $N_2^+$ 分子离子, 光谱, 分子常数

**新半金属 $Fe_2ScO_4$ 磁电性能的第一原理计算 ... 291**  
刘俊<sup>a,b\*</sup>, 王新强<sup>a</sup>, 刘宇<sup>b</sup>, 董会宁<sup>b</sup> (a. 重庆大学数理学院, 重庆 400030, b. 重庆邮电大学应用物理所, 重庆 400065)

**摘要:** 应用基于密度泛函理论的第一原理赝势法设计了具有尖晶石结构的新半金属材料 $Fe_2ScO_4$ 和 $FeSc_2O_4$ , 并对它们进行了几何结构优化. 详细计算并分析了它们 $Fe_2ScO_4$ 和 $FeSc_2O_4$ 的分子磁矩、电子结构等磁电性能, 并与 $Fe_3O_4$ 的磁电性能进行了比较. 结果表明,  $Fe_2ScO_4$ 和 $FeSc_2O_4$ 均是新发现的典型的铁磁性II B型半金属, 而 $Fe_3O_4$ 则具有亚铁磁性.  $Fe_2ScO_4$ 的分子磁矩为 $7.14 \mu_B$ , 远大于 $Fe_3O_4$ 的 $4.0 \mu_B$ 和 $FeSc_2O_4$ 的 $3.96 \mu_B$ .  $Fe_2ScO_4$ 具有较高分子磁矩的主要原因是O2p和Fe3d杂化轨道作用下, Fe3d电子高度自旋极化并且局域化.  $Fe_2ScO_4$ 中心离子的平均电子结构近似为, A位Sc:  $Sc^{3+}3s^23p^43d^2$ 和B位Fe:  $Fe^{2+}t_{2g}^3e_g^2t_{2g}^1$ . 通过分析, 预测 $Fe_2ScO_4$ 比 $Fe_3O_4$ 和 $FeSc_2O_4$ 具有更大的室温磁电阻.

**关键词:**  $Fe_2ScO_4$ ,  $FeSc_2O_4$ , 半金属, 电子结构, 分子磁矩

**C12A7-O<sup>-</sup>催化剂的表征以及苯羟基化合成苯酚的机理 ... 297**  
董婷, 王兆祥, 阚涛, 李全新\* (中国科学技术大学化学物理系, 生物洁净能源实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 以 $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}\cdot 4O^-$ (C12A7-O<sup>-</sup>)为催化剂, 在流动反应器中研究了苯羟基化合成苯酚的转化率以及苯酚的选择性. 苯的转化率随反应温度增加而增加, 苯酚的选择性与温度及反应物的组成有关. 此外还通过XRD、EPR和FT-IR对催化剂的结构, 表面及内部物种进行了考察. 结果表明, C12A7-O<sup>-</sup>的电正性骨架结构在反应前后几乎没有任何差别, 样品内部有部分O<sup>-</sup>和O<sub>2</sub><sup>-</sup>在反应后转化为OH<sup>-</sup>. 中性物种及负离子中间体分别由Q-MS和TOF-MS所检测. 活性的O<sup>-</sup>和OH<sup>-</sup>被认为在苯酚形成过程中起了重要作用.

**关键词:** 苯, 苯酚, C12A7-O<sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>

**正轴6H-SiC 衬底上3C-SiC薄膜的低压化学气相沉积生长 ... 305**

郑海务, 傅竹西, 林碧霞, 李晓光\* (合肥微尺度物质科学国家实验室, 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

**摘要:** 通过低压化学气相沉积, 在正轴6H-SiC(0001)衬底上沉积了3C-SiC薄膜, X射线衍射表明薄膜结晶质量良好. 研究了生长参数对生长速率的影响, 发现硅烷及其分解产物的输运是薄膜生长的限定因素. 用原子力显微镜观察薄膜的表面形貌. 这些结果表明薄膜的生长符合S-K方式.

**关键词:** 3C-SiC, 正轴6H-SiC, 低压化学气相沉积, 生长模式

**ZnO纳米带外延树枝状锯齿形缺口结构的制备及其发光特性 ... 308**  
尹松, 陈翌庆\*, 苏勇, 周庆涛 (合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009)

**摘要:** 应用气固生长方式在没有催化剂的情况下合成出一种新奇的ZnO纳米结构. 通过透射电子显微镜分析, 发现这种ZnO纳米带外延晶枝直径约20 nm, 在[0001]方向有着良好的外延生长取向. 提出了一个模型来解释这种树枝状锯齿结构的生长. 室温下光致发光测量表明这种ZnO纳米结构在382、491 nm处有一个紫外发光峰和绿光发光峰.

**关键词:** ZnO纳米结构, 气-固机制, 外延生长, 光致发光

**Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>掺杂SnO<sub>2</sub>体系的乙醇和丙酮气敏特性 ... 315**  
张明明, 江国顺\* (中国科学技术大学材料科学与工程系)

**摘要:** 通过研磨、涂浆和700 °C烧结3 h的方法, 得到了一系列Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>掺杂的SnO<sub>2</sub>纳米颗粒厚膜. 发现在300 °C的工作温度下复合膜对乙醇和丙酮表现了很好的气敏性质, 尤其是在摩尔比Co/Sn为5%时效果达到最好. 对1000 ppm的乙醇和丙酮的灵敏度分别为301和200, 为没有Co掺杂时的SnO<sub>2</sub>时的7倍和5倍. 同时, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>的掺杂没有使得对H<sub>2</sub>的灵敏度有很大的提高, 即提高了乙醇和丙酮对氢气的选择性. 最后讨论了提高气敏性能的机制.

**关键词:** 二氧化锡, 四氧化三钴, 气敏, 电子敏感机制, 乙醇, 丙酮

**LTNO表面包覆聚苯乙烯材料的制备和电流变性能 ... 319**  
侯家祥, 石磊\*, 周仕明, 朱清仁 (中国科学技术大学微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026)

**摘要:** 采用溶胶凝胶和表面接枝的方法, 合成了一种新型核壳结构的电流变液材料, 其组成为Li<sub>0.1</sub>(Ti<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>0.9</sub>O/聚苯乙烯( $x=0.02, 0.05$ ). 通过透射电镜、X射线衍射和红外光谱分析方法研究了该材料的形貌和结构, 并利用宽频阻抗测量仪、静态电流变测量仪研究了该材料的介电性质和电流变性能, 进而讨论了其结构与电流变性能之间的关系. 研究发现, 随着Ti含量增加, Li<sub>0.1</sub>(Ti<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub>)<sub>0.9</sub>O的介电常数减小, 电流变效应减弱, 且聚苯乙烯包裹后, 介电常数进一步下降, 但电流变效应有明显增强. 结果表明, 利用核、壳两部分各自具有的不同电学和力学性质组合制备得到的核壳结构电流变材料, 可具有很高的介电常数, 合适的介电损耗以及较小的漏电流密度, 其电流变性能可得到明显的提高.

**关键词:** 电流变效应, 核壳结构, LTNO-PS

**中子辐照对GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> 单畴超导性能的影响 ... 324**  
张红<sup>a</sup>, 李广<sup>a</sup>, 周桃飞<sup>a</sup>, 刘勇<sup>a</sup>, 李晓光<sup>a\*</sup>, 陈羽<sup>b</sup> (a. 合肥微尺度物质科学国家实验室, 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026; b. 深圳大学核技术研究所, 深圳 518060)

**摘要:** 研究了中子辐照对GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> 单畴超导性能的影响, 使用的辐照剂量为 $10^{15} \text{ n/cm}^2$ . 通过高分辨电镜观察发现中子辐照产生球形的缺陷和小的点缺陷, 这些球形缺陷的尺寸在4~7 nm, 与高温超导相干长度相当, 并且在退火过程中稳定存在, 而小的点缺陷在退火过程中消失. 磁测量结果显示中子辐照使样品的超导电性严重退化, 临界电流密度下降并且鱼尾峰效应几乎消失. 然而对辐照的样品退火处理后, 其超导电性明显改善, 临界电流密度显著提高并超过了未经辐照的样品, 鱼尾峰也向高场移动. 这些结果表明中子辐照和退火处理使GdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub> 单畴样品中引入了有效的磁通钉扎中心(即球形的缺陷)从而导致其临界电流密度大幅提高.

**关键词:** 中子辐照, 超导, 临界电流密度