

Chinese Abstracts (中文摘要)

异丙醇在锐钛矿TiO₂(101)表面的光化学 1
耿振华^{a,b}, 陈晓^{a,b}, 郭庆^{a*}, 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. 中国科学院大学, 北京100049)

摘要: 通过程序升温脱附谱的方法探究了266 nm激光照射下异丙醇在锐钛矿TiO₂(101)表面的光化学, 并提出了详细的解离机理. 在光照作用下, 异丙醇发生分步解离: 首先, O—H键断裂生成异丙氧基; 然后, 仲碳的C—H键在光照的作用下进一步发生解离, 从而生成丙酮, 两步生成的氢原子均转移到相邻的桥氧上. 在升温过程中, 这部分氢原子会与分子态的异丙醇发生置换反应, 从而以低温水和高温异丙基的形式从表面脱附出来.

关键词: 异丙醇, 光化学, 锐钛矿TiO₂(101), 程序升温脱附谱

1,1'-联萘-2,2'-二胺拉曼和红外光谱的实验和DFT计算研究 7
章振林^a, 王文楼^{a,b}, 刘世林^a, 陈东明^{a*} (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230026)

摘要: 实验测量了1,1'-联萘-2,2'-二胺(BINAM)的红外吸收光谱、可见光激发普通拉曼光谱、紫外共振拉曼光谱. 用电子密度泛函方法计算了BINAM的基态几何构型、振动频率、普通拉曼和共振拉曼强度. 通过实验和理论计算对比, 对所得红外和拉曼提出了详细的指认, 并且分析了各振动模式的特征. BINAM的紫外共振拉曼光谱与普通拉曼光谱相比较, 发现有若干拉曼谱带出现了选择性共振增强. 基于共振拉曼强度分析, 讨论了BINAM可能的激发态几何结构的变形.

关键词: 1,1'-联萘-2,2'-二胺, 共振拉曼光谱, 红外, TDDFT, 密度泛函理论, 分子振动

H+D₂O→HD+OD反应的微分截面: 一种全维态-态量子动力学计算 16

赵志强^{a,b}, 刘舒^{a*}, 张东辉^{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和理论与计算化学中心, 大连116023; b. 中国科学院大学, 北京100049)

摘要: 用含时波包方法计算得到H+D₂O→HD+OD反应的第一个初始基态, 第一对称(100)和反对称(001)伸缩振动激发态的全维态-态微分截面. 计算的三个初始态的微分截面在低碰撞能量下都是很强的后向散射. 随着碰撞能量的增加, 微分截面越来越宽, 伴随着峰的位置逐渐向小角度移动, 与标题反应是一个通过抽取机理的直接反应相一致. 发现(100)和(001)态不只有几乎完全相同的积分截面, 还有基本相同的微分截面—在相同的总能量下和基态反应也接近. 反应产生的OD只有很小一部分在v=1态上, 其分布几率和基态与振动激发态的相对几率相似, 从而证实了Zare等人的实验结果和局域模式图像. 另外让人意想不到的是, 在相同的总能量下, 伸缩激发抑制了产物HD的转动激发.

关键词: 态-态, 微分截面, 含时波包法

水中ClF的分子动力学模拟: 液体中的卤键作用 25
叶宇峰, 付岑峰, 田善喜* (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(筹), 合肥230026)

摘要: 与氢键作用相互竞争的卤键作用能否同氢键共存于液体中? 利用从头算优化得到ClF与水分子作用的Lennard-Jones和库伦势参数, 在经典分子动力学框架下模拟了该分子的水溶液性质. 发现O与Cl原子间的卤键具有Cl...H氢键相当的强度与分布.

关键词: 卤键相互作用, 分子动力学模拟, ClF分子, 氢键相互作用, 水溶液

对Cu(111)表面吸附的单个苾分子的分子轨道进行成像: 一个实验与理论相结合的研究 29

周春生^{a,b}, 单欢^a, 李斌^{a*}, 赵爱迪^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)与量子科技前沿协同创新中心, 合肥230026; b. 中国科学技术大学物理系, 合肥230026)

摘要: 结合扫描隧道显微学测量和密度泛函理论计算研究了直接吸附在Cu(111)表面的单个苾分子的电子结构性质. 在低覆盖度下, 苾分子表现出了单分散的吸附行为, 利用dI/dV谱和图像可以辨别出吸附的单个苾分子在-1.2 V附近的最高占据态和1.6 V附近的最低未占据态. 此外, 还可以观测到苾分子未占据态的dI/dV信号对采谱位置具有很强的依赖性. 第一性原理计算很好地模拟了这些实验结果, 并且将它们归因于分子-衬底相互作用引起的苾分子不同分子轨道之间的混合态的能量和空间分布. 该工作提供了吸附在金属衬底表面的苾分子的局域电子结构信息, 将促进对单分子器件中电子输运性质对分子

—金属电极耦合的依赖性的理解.

关键词: 扫描隧道显微学, 苾分子, 分子轨道, 密度泛函理论

g-C₃N₄/SnS₂异质结构: 一类有潜力的光解水催化剂 36

陈少华^a, 王加军^{b*}, 黄静^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(筹), 合肥230026; b. 天津师范大学化学学院, 天津300387; c. 安徽建工学院材料与化工学院, 合肥230022)

摘要: 采用第一性原理方法研究了层间耦合作用对g-C₃N₄/SnS₂异质结构的电子结构和吸光性质的影响. 发现g-C₃N₄/SnS₂是一类典型的范德瓦异质结构, 能有效吸收可见光, 其价带顶和导带底与水的氧化还原势匹配, 且由于电荷转移而导致的界面处极化场有利于光生载流子的分离. 这些理论研究结果表明g-C₃N₄/SnS₂异质结构是一类非常有潜力的光解水催化材料.

关键词: 第一性原理计算, 界面耦合, 光吸收, 能带匹配, 光解水

异戊二烯解离光电离理论研究 43

马乔^{a,b}, 黄明强^c, 刘宪云^d, 盖艳波^a, 林晓晓^a, 阳成强^{a,e}, 盛六四^f, 单晓斌^f, 张为俊^{a,e*} (a. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 大气物理化学研究室, 合肥230031; b. 中国科学技术大学, 合肥230026; c. 闽南师范大学化学与环境学院, 漳州363000; d. 常州大学数理学院, 常州213164; e. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥230026; f. 中国科学技术大学核科学技术学院, 合肥230026)

摘要: 利用CBS-QB3理论计算方法研究了异戊二烯的可能解离通道. 获得了主要碎片离子C₅H₇⁺, C₅H₅⁺, C₄H₅⁺, C₃H₆⁺, C₃H₅⁺, C₃H₄⁺, C₃H₃⁺和C₂H₃⁺的结构以及这些解离通道的解离能, 并给出了相应的过渡态和中间体的结构和位垒. 得到的异戊二烯电离势及主要碎片离子的出现势均与实验值符合的较好. 最后, 通过理论和实验结果的对比讨论了各通道的解离机理.

关键词: 出现势, 解离通道, 过渡态, CBS-QB3

利用高分辨同步辐射衍射研究氨苄青霉素三水合物的电荷密度分布: 密度泛函理论和多极模型之间的相关性 50

C. Anzline^b, S. Israel^{a*}, R. Niranjana Devi^a, R. A. J. R. Sheeba^c, P. Richard Rajkumar^a (a. Research and Postgraduate Department of Physics, The American college, Madurai-625002, Tamil Nadu, India; b. Mother Teresa Women's University, Kodaikanal-624102, Tamil Nadu, India; c. Research and Postgraduate Department of Physics, Madura College, Madurai-625001, Tamil Nadu, India)

摘要: 实验研究了氨苄青霉素三水合物的电荷密度分布, 并与用密度泛函理论的量子计算结果进行比较. 计算了电荷导出性质, Mulliken原子电荷, 偶极矩和分子静电势. 另外用多极分析对实验总参数的进行细化. 用多极处理获得的结构因子构建了傅立叶图. 同时讨论电荷分布的拓扑性质, 分析了(3, -1)临界点的特性.

关键词: 电荷密度, 多极分析, 密度泛函理论, 亲电指数

烯/炔基有机共轭分子双光子吸收特性的理论研究-溶剂效应 63

李晶^a, 王传奎^b, 宋玉志^{b*} (a. 曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜273165; b. 山东师范大学物理与电子科学学院, 济南250014)

摘要: 采用极化连续介质模型, 研究了溶剂极性对烯/炔基有机共轭分子的几何结构, 以及单、双光子吸收特性的影响. 结果表明, 溶剂效应引起分子结构的较大变化, 并可以通过共轭中心相邻的单键和双键键长之差平均值进行描述. π共轭中心在有机共轭分子中起着至关重要的作用, 能够有效增强分子的双光子吸收截面和非线性光学特性. 所研究的两类有机共轭分子都表现出相对较强的双光子吸收特性, 然而炔基为共轭中心分子的双光子吸收特性总体上优于烯基共轭中心分子.

关键词: 非线性光学, 双光子吸收, 溶剂效应, 电荷转移, 键长变化

基于反应力场的分子动力学方法研究氢在钯表面的分解 71

孙月梅^{a*}, 沈建建^b, 颜晓红^a (a. 南京航空航天大学理学院, 南京210016; b. 郑州大学化工与能源学院, 多相催化与工程科学研究中心, 郑州450001)

摘要: 基于二阶矩近似反应力场方法构建的全维度势能面研究了氢分子及其同位素分子在钯表面的分解过程. 在构建势能面的过程中数据库中只包含了氢分子与钯(111)表面相互作用的相关信息, 该势能面在研究氢分子在钯(100)表面上的分解过程中表现出了非常好的可转移性. 结果表明, 氢分子及其同位素分子在钯(111)与钯(100)表面上的分解系数S₀均随着入射能量的增加呈现非单调变化, 并且通过固定分

子取向的方法发现同核分子(H_2 、 D_2 和 T_2)最有利分解取向角为 90° , 而异核分子(HD、HT和DT)受质心偏移的影响, 其最有利分解取向角向大角度偏移。

关键词: 表面反应动力学, 氢分解, 反应力场, 同位素效应

辐照导致钨表面的溅射现象的理论研究 77

化雪敏^a, 何海燕^a, 丁文艺^a, 丁锐^b, 陈俊凌^b, 潘必才^{a*} (a. 中国科学技术大学物理系, 中国科学院强耦合实验室, 合肥 230026; b. 中国科学院合肥物质研究院等离子物理研究所, 合肥 230026)

摘要: 采用基于量子力学的分子动力学方法, 模拟了高能粒子辐照导致钨表面的溅射和结构损伤。结果显示, 当PKA能量高于200 eV且入射角度大于 65° 时开始产生溅射原子, 当入射角度在 45° – 65° 之间时, 钨表面因受辐照而导致的空位数目最少。因此, 当PKA入射角度取在 45° – 65° 之间时, 可以有效地降低辐照导致的钨表面的结构损伤。还发现钨表面含有间隙原子时会加剧表面原子溅射, 而包含空位原子且PKA取在空位附近时则会抑制表面原子的溅射。

关键词: 溅射, 钨表面, 第一壁材料, 紧束缚势分子动力学模拟

蒙特卡洛方法计算材料表面激发参数 83

郑哲^a, 达博^b, 毛世峰^c, 丁泽军^{d*} (a. 中国科学技术大学近代物理系, 近地空间环境重点实验室, 合肥 230026; b. 日本国家物质材料研究所, 筑波; c. 中国科学技术大学核科学技术学院, 合肥 230026; d. 中国科学技术大学物理系, 合肥微尺度物质科学国家实验室(筹), 合肥 230026)

摘要: 电子非弹性散射平均自由程(IMFP)是用表面电子能谱进行表面化学定量分析时极为重要的一个参数, 它可以用测量的弹性峰电子能谱分析以及蒙特卡洛模拟来确定。为了更加精确地确定电子非弹性散射平均自由程, 必须对弹性峰电子能谱中的表面激发效应进行修正, 通常使用介电响应理论方法计算得到的表面激发参数。然而, 通过理论计算得到的表面激发参数不能包含电子在材料内部输运过程中弹性散射的影响, 进而影响所测的电子非弹性散射平均自由程的准确度。在这个工作中, 我们采用蒙特卡洛方法来确定包含弹性散射效应时的表面激发参数。所得到的表面激发参数在不同能量、角度情况下, 尤其是在弹性散射效应显著的 60° 以上的大角度入射、出射情况下, 都与实验测量值符合得非常好。基于这些新确定的表面激发参数, 可以在弹性峰电子能谱测量中获得更为准确的电子非弹性散射平均自由程数据。

关键词: 弹性峰电子能谱, 表面激发参数, 蒙特卡洛模拟

氧化石墨负载金催化剂在以 O_2 为氧源的苯甲醇氧化反应中的催化性能: 载体效应 90

霍羽佳, 姚繁繁, 马运生* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 对石墨氧化物经过加热处理和化学处理后负载金溶胶从而制备得到不同的Au/GO催化剂。利用X-射线光电子能谱, 热脱附谱和拉曼光谱对催化剂的表面物种和结构进行了表征。结果表明, 热处理和化学处理对Au/GO催化剂表面含氧物种的浓度、种类以及载体的晶体结构具有显著影响, 进而导致催化剂在以 O_2 为氧源的液相苯甲醇选择氧化反应中的催化活性呈现明显差异。与载体表面含氧物种的浓度和种类这一因素相比, 载体结构的有序程度对于Au/GO催化剂的催化活性起到更为重要的决定作用。

关键词: 金纳米颗粒, 氧化石墨, 催化, 苯甲醇氧化, X-射线光电子能谱, 热脱附谱, 拉曼光谱

窄带隙 $KNb_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ 的室温铁磁性 97

聂丹, 张弼*, 邓文基, 陈熹, 毛忠泉, 唐玲云 (华南理工大学物理系, 广州 510640)

摘要: 采用固相反应法合成了 $KNb_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ ($x=0, 0.01, 0.03,$

$0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25$)铁掺杂铌酸钾铁电体, 并系统研究了其结构、光学性能和室温铁磁性。X射线衍射与Rietveld精修结果表明, 所有样品均为扭曲的钙钛矿结构, 属于正交晶系 $Amm2$ 点群, 无第二相出现, 表明Fe离子对 $KNbO_3$ 晶格实现了很好的掺杂。随着Fe掺杂浓度的增大, 样品的带隙逐渐减小, 均远小于纯相 $KNbO_3$ 的带隙。X射线光电子能谱分析表明, 带隙的减小可能归因于氧空位浓度和Fe离子掺杂浓度的增加。与无磁性的纯相铌酸钾相比, Fe掺杂后的样品表现出室温铁磁性。低掺杂样品($x=0.01\sim 0.10$)的铁磁性主要来自于束缚磁极化子的作用。高掺杂浓度样品($x=0.10\sim 0.20$)中铁磁性的增强则可能来自于磁性Fe离子的进一步增加。

关键词: 铌酸钾, 掺杂, 光学性能, 铁磁性, 束缚磁极化子

纯 Cr_2O_3 包覆 $Li_4Ti_5O_{12}$ 微球的制备及其储锂性能研究 103

邹海林^a, 梁鑫^a, 王中会^a, 程盛^b, 项宏发^{a*} (a. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; b. 合肥工业大学分析测试中心, 合肥 230009)

摘要: 基于碱性铬(III)溶液($pH=11.9$)液相法成功制备出纯 Cr_2O_3 包覆的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 微球材料, 并且研究其作为锂离子负极材料的储锂性能。纯 Cr_2O_3 像界面粘合剂一样增强 $Li_4Ti_5O_{12}$ 颗粒间的连接, 提供了更多的电子传导通道, 降低颗粒间的阻抗。而且 Cr_2O_3 锂化形成的 $Li_xCr_2O_3$ 可使具有高电子电导的 $Li_7Ti_5O_{12}$ 层稳定存于 $Li_4Ti_5O_{12}$ 颗粒表面。然而在酸性铬溶液($pH=3.2$)改性的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 微球中, 除了 Cr_2O_3 外, 还有 Li_2CrO_4 和 TiO_2 存在。其中, Li_2CrO_4 是有毒物质, 而 TiO_2 的存在损害了 $Li_4Ti_5O_{12}$ 微球的电化学性能。利用碱性溶液改性获得的1% Cr_2O_3 包覆的 $Li_4Ti_5O_{12}$ 微球试样在0.1和10 C时的可逆容量分别是180和134 mAh/g。在5 C倍率下循环600次容量保持在127 mAh/g, 在 $-20^\circ C$ 下, 它的可逆容量仍高达118 mAh/g, 表现出优异的电池性能。

关键词: 钛酸锂, 三氧化二铬, 锂离子电池, 液相法

电化学制备钛网负载聚吡咯/石墨烯复合膜及其在超级电容器中的应用 112

陈俊豪, 冯夏宇, 陈武峰, 宋雨晴, 闫立峰* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 通过电化学的方法在钛网上制备了聚吡咯与石墨烯的复合物薄膜, 其过程是先钛网上通过自组装干燥膜法附着上石墨烯氧化物膜, 而后采用电化学还原的方法原位还原制备得到石墨烯膜, 随后加入吡咯单体, 再通过电化学聚合的方法在石墨烯的表面生长聚吡咯, 得到的聚吡咯开始以颗粒的形式存在, 而后随着聚合的进行得到了链状的聚吡咯。得到的复合膜有高的比表面积和导电性, 可以作为电极活性材料用于超级电容器中提供赝电容, 结果表明, 复合膜作为电极材料的超级电容器拥有高的性能, 比电容达400 F/g, 并且电极的充放电稳定性高, 5000次复合膜充放电循环后比电容还能保留82%, 说明该材料适合于超级电容器。

关键词: 石墨烯, 聚吡咯, 薄膜, 超级电容器, 电化学

实时观测绿脓杆菌素溶解氢氧化铁 117

李嘉虹* (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: 绿脓杆菌素是绿脓杆菌分泌的铁载体, 它可以帮助细菌在体外有效摄取铁。为了观测绿脓杆菌素与铁的结合作用, 提纯了游离态的绿脓杆菌素, 并采用动态激光光散射来观察绿脓杆菌素和氢氧化铁的相互作用。实时观测光散射数据分析表明绿脓杆菌素可以直接和 $Fe(OH)_3$ 作用形成复合物, 这种复合物会自身逐渐降解直到完全消失。实验证明绿脓杆菌素不仅能够和铁离子相结合, 还可以通过溶解氢氧化铁来帮助细菌在缺铁环境中生存。

关键词: 绿脓杆菌素, 氢氧化铁, 溶解, 动态激光光散射