

Chinese Abstracts (中文摘要)

与HO₂和HO₃相关的复杂反应的量子动力学 123
左俊祥, 胡茜茜*, 谢代前* (南京大学化学化工学院, 介观化学教育部重点实验室, 理论与计算化学研究所, 南京 210093)

摘要: 形成复合物的复杂反应广泛存在于气相化学反应中. 对形成复合物的双分子复杂反应的研究揭示了一些有趣的动力学现象. 这类反应在反应入口通道通常只有很低的反应能垒或者没有能垒, 且反应路径上存在深势阱, 使得它们的动力学特征与直接反应有显著区别. 理论上, 量子态分辨的反应动力学研究可以为化学反应提供最详细的微观机制. 目前量子动力学研究已成功地应用于含有单个势垒的直接反应. 但对于包含深势阱、多通道的多原子复杂反应体系, 构建高精度的势能面并进行精确的量子动力学计算仍然充满挑战. 本文综述了在燃烧、大气和星际化学中至关重要的与HO₂和HO₃相关的典型复杂反应的最新研究进展, 介绍了到目前为止这两个体系在理论和实验方面的研究工作, 着重总结了这些体系的实验和理论研究成果中仍未解决的量子动力学问题.

关键词: 复杂反应, 势能面, 反应动力学, 量子动力学

凝聚相中电子相干态的二维电子光谱测量 135
翁羽翔* (中国科学院物理研究所, 软物质物理院重点实验室, 北京 100190)

摘要: 可见光波段的傅里叶变换二维电子光谱可用于对凝聚相分子复杂动力学过程的直接测量, 包括量子相干现象. 本文在对二维电子光谱原理的理解和对其他物理本质更为直觉描述间做了一些铺垫, 起到普及二维电子光谱的作用. 重点阐述了二维电子光谱在测量电子相干态过程中是如何克服来自于量子力学原理的两大限制, 即不确定性原理和测量导致的波包坍塌, 并最终实现以本征态能级差为量子拍频的相干态测量. 重点讨论了纯电子态相干、电子态与单模振动态耦合的相干, 以及电子态与多模振动耦合形成的相干态所导致的复杂的量子相干现象. 最后简要讨论了区分电子态相干及电子态-振动态耦合相干态的最新实验进展.

关键词: 二维电子光谱, 电子相干态, 不确定性原理, 波包坍塌

高灵敏银纳米棒阵列对农药啶虫脒的表面增强拉曼散射快速检测 152
韩彩芹^{a,c*}, 姚悦^{a,c}, 王稳^{a,c}, 陶刘乾^a, 张雯欣^a, Whitney Marvella Ingram^d, 田康振^{a,c}, 刘莹^{a,c}, 陆爱霞^{a,c}, 吴莹^{a,c}, 闫长春^{a,c}, 渠陆陆^{b*}, 李海涛^b (a. 江苏师范大学物理与电子工程学院江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 徐州 221116; b. 江苏师范大学化学与材料科学学院, 徐州 221116; c. 江苏师范大学江苏省先进激光技术与新兴产业协同创新中心, 徐州 221116; d. 美国佐治亚大学物理与天文学院和纳米科学与工程中心, 雅典 30602)

摘要: 本文研制了一种基于表面增强拉曼散射检测农药啶虫脒的快速灵敏方法. 实验上通过倾斜角沉积技术制备了银纳米棒阵列, 分别利用硝酸溶液和甲醇与丙酮的混合液对AgNR阵列进行清洗后, 用作表面增强拉曼散射基底; 理论上对啶虫脒的分子结构进行了模拟, 通过密度泛函理论计算了啶虫脒特征谱带的相应振动模式. 研究表明, 用甲醇和丙酮洗涤后的增强信号比未洗涤前高1000倍, 啶虫脒的检测限为0.05 mg/L; 此方法应用于黄瓜表面啶虫脒残留的快速鉴定为农药残留检测提供参考.

关键词: 表面增强拉曼光谱, 啶虫脒, 银纳米棒阵列, 基底清洗

NMR方法监测季铵型双子表面活性剂的胶束交换动力学 159
刘君^b, 杜有知^a, 毛诗珍^{a*}, 刘买利^{a*} (a. 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; b. 河南工业大学, 小麦和玉米国家工程实验室, 郑州 450000)

摘要: 本文应用DNMR的方法测量了双子表面活性剂12-s-12和14-s-14(s=2, 3, 4)单体在溶液和胶束间的分子交换动力学参数. 根据DNMR理论的简化公式, 变温条件下测量了表面活性剂分子的逸出速率常数(k^-), 根据阿伦尼乌斯公式拟合得到了逸出活化能(E_a^-). 结果显示14-s-14和12-s-12的逸出速率常数分别在10¹和10³ s⁻¹数量级, 逸出活化能分别为54.04~73.64 kJ/mol和33.42~47.09 kJ/mol. 随着联结基团长度的增大, 14-s-14和12-s-12的逸出速率常数增大, 逸出活化能减小. 结合荧光探针实验测量微极性的结果, 揭示了双子表面活性剂分子从胶束中逸出时经历了构象变化, 支持了双子表面活性剂的两步分子交换机制.

关键词: 双子表面活性剂, 动态NMR, 分子交换, 交换速率常数, 表观活化能, 两步交换机制

氧化石墨烯猝灭罗丹明6G荧光的机理研究 165
陈鹿, 张雷, 江申龙, 张群* (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, 量子信息与量子科技协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: 本文采用稳态与瞬态荧光测量技术, 研究了一系列具有不同C/O比率的氧化石墨烯(GO)纳米片猝灭罗丹明6G(R6G)荧光的行为机制. 发现GO纳米片上的羧基官能团在R6G的荧光猝灭过程中起主导作用, 其静态猝灭机制可用“作用球”模型来描述, 并且GO与R6G所形成的基态复合物也是导致R6G荧光静态猝灭的原因之一. 本工作为R6G/GO体系的荧光猝灭机理提供了有益的解读.

关键词: 氧化石墨烯, 罗丹明6G, 荧光, 羧基, 静态猝灭, 作用球模型, 基态复合物

共轭低聚物中光生分子间电荷转移态的第一性原理研究 171
洪顶豪, 陈力, 孔庆刚, 曹晖* (南京信息工程大学环境科学与工程学院, 江苏省大气环境与污染控制重点实验室, 大气环境与装备技术协同中心, 南京 210044)

摘要: 本文用密度泛函理论研究了一种给体-受体型低聚物(2,6-二(4-甲基-1-苯并噻二唑基)-4,4'-二(2-乙基己基)-二噻吩并环戊二烯)中电荷转移态的光产生机制. 研究表明, 当CPDTBT单体的BT基团(苯并噻二唑)偏离共轭平面大于20°时, CPDTBT二聚体在光照时可以有效地产生分子间电荷转移态. 计算表明, 530 nm波长的光激发只能产生分子内的电荷转移态, 而370 nm短波长的光激发才能产生分子间的电荷转移态, 这和实验结果是比较一致的. 本文还讨论了CPDTBT低聚物中光生电荷的分离机制.

关键词: CPDTBT, 电荷转移态, 电荷分离

阳离子空位和吸附氧的协同作用对Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(100)表面磁性影响的第一性原理研究 177

鞠林^{a,b}, 戴瑛^b, 徐同帅^a, 张雍家^c, 孙礼^{c*} (a. 安阳师范学院物理与电气工程学院, 安阳 455000; b. 山东大学物理学院, 济南 250100; c. 太原理工大学新型传感器与智能控制教育部重点实验室, 太原 030024)

摘要: 本文采用第一性原理计算系统地研究了阳离子空位和吸附氧的协同作用对Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(100)表面磁性的影响. 结果表明, 完美的Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(100)表面是无磁性的, 而阳离子空位可以对其引入磁性. 通过Na、Bi和Ti空位形成能的对比, 发现最可能稳定存在的阳离子缺陷态为Na空位. 由此, 主要对氧气吸附的表层含Na空位缺陷钙钛矿Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(100)面的几何和电子结构进行了研究. 在所研究的五种吸附构型中, 发现氧气更容易吸附在Na空位的上方. 氧气的吸附可以增强缺陷态Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃(100)的磁性, 自旋极化主要由O的2p轨道电子贡献. 交换耦合作用的计算结果表明, 体系中铁磁相互作用比反铁磁相互作用更加稳定. 本文因为同时考虑了阳离子空位和吸附氧两种外界因素, 所以与之前的计算结果相比, 能够更加合理地解释Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO₃纳米晶颗粒的室温磁性来源. 研究表明吸附氧和引入阳离子空位都是改善多铁材料的有效途径.

关键词: 吸附氧, 阳离子空位, 铁磁性, 第一性原理计算

氢催化的二硝酸铵热分解的从头算分子动力学研究 184

谈玲华^{a*}, 徐建华^b, 石磊^b, 徐旭冉^b, 王桂香^b, 姜炜^a (a. 南京理工大学国家特种超细粉体工程技术研究中心, 南京 210094; b. 南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要: 本文采用从头算分子动力学方法研究了一种著名的高能氧化剂二硝酸铵(ADN)在高温下(2000和3000 K)的热分解行为. 在ADN的单分子分解中, 发现了与温度有关的两种不同的引发分解机理, 即分子内氢转移和N-NO₂键断裂. 这两种机理在2000 K时存在竞争关系, 但是在3000 K时后者是主要的分解机理. 而在ADN的多分子分解中, 观察到了四种受温度控制的引发分解反应. 除了上述两种外, 还有分子间氢转移和N-H键直接断裂. 在2000 K时, N-NO₂键断裂发生的概率与其它3种相当, 但是在3000 K时N-H键断裂是主要的分解通道. 在引发分解发生后, 发现升温可以加快反应速率, 但是不会改变重要的反应特征. 在氢的催化下, ADN通过简单、快速和直接的化学断裂分解为小分子, 这个过程中并没有形成任何可能阻碍分解的较大中间体. 在2000和3000 K时的主要分解产物相同, 分别是NH₃、NO₂、NO、N₂O、N₂、H₂O和HNO₂.

关键词: 二硝酸铵, 高温, 从头算分子动力学, 氢转移

错掺杂对无钴钙钛矿型氧化物BaFeO_{3-δ}电导率和透氧性能的影响 191

魏邦争^{a,b}, 王语^a, 刘梦^a, 徐晨曦^{a,b}, 程继贵^{a,b*} (a. 合肥工业大学材料科学与工程学院, 合肥 230009; b. 安徽省先进功能材料与器件重点实验室, 合肥 230009)

摘要: 本文尝试通过错部分取代铁来改善无钴型钙钛矿材料BaFeO_{3-δ}在室温下的结构稳定性, 考察错掺杂对材料导电及透氧性能的影响, 获得新型的高性能无钴透氧膜材料. 实验中通过固相反应法合成了BaFe_{3-y}Pr_yO_{3-δ}(y=0, 0.025, 0.05, 0.075, 0.1)复合粉末, 并由此制得烧结体样品. XRD测试结果表明, BaFe_{3-y}Pr_yO_{3-δ}材料在错掺杂量为(y=0.05, 0.075, 0.1)时仍然保持立方相, 这表明掺杂Prⁿ⁺有利于材料立方相结构的稳定. SEM观测表明, 烧结样品中仅含有少量闭孔, 说明Prⁿ⁺的掺杂促进了烧结致密化. 电导率和透氧率测试结果表明, 900 °C时, BaFe_{0.9}Pr_{0.1}O_{3-δ}的电导率和透氧率分别为6.5 L/cm和1.112 mL/(cm²·min), 错掺杂可以改善BaFe_{1-y}Pr_yO_{3-δ}材料的传导性能. 高温XRD结果表明, BaFe_{0.975}Pr_{0.025}O_{3-δ}的晶体结构在700 °C完全转变为立方相. BaFeO₃中Prⁿ⁺对Fe^{m+}的部分取代可以稳定立方相结构, 提高BaFe_{1-y}Pr_yO_{3-δ}的导电性和透氧率.

关键词: BaFe_{1-y}Pr_yO_{3-δ}, 错掺杂, 立方钙钛矿, 透氧率

镉掺杂氧化锌纳米晶禁带宽度的尺寸效应和掺杂效应研究 197
张海啸, 杨跃涛*, 刘晓峻 (南京大学近代声学教育部重点实验室, 声学研究所, 南京 210093)

摘要: 本文采用超声化学法快速简便地制备了在量子限制区域的镉掺杂氧化锌纳米晶. X-射线衍射、透射电镜和红外光谱的分析结果证实纳米晶样品具有合金结构. 当镉对锌摩尔比从0增加到2.0, 纳米晶的尺寸从5.1 nm减少到2.6 nm, 其禁带宽度先出现红移, 然后蓝移, 最后又发生红移. 研究表明量子尺寸效应和掺杂效应可以很好地解释上述禁带宽度的变化. 通过对比实验研究发现, 超声空化产生非热力学平衡的化学反应条件以及三甘醇溶剂的配位性质对镉掺杂氧化锌纳米晶的形成起重要作用.

关键词: 纳米晶合金, 结构, 光谱, 声化学

MgO/NaY催化剂上葡萄糖水中异构制取果糖的研究 203
李兵^{a,b}, 李路微^a, 董颖男^b, 章青^{a*}, 翁维正^c, 万惠霖^c (a. 安徽师范大学化学与材料科学学院, 分子基安徽省重点实验室, 国家重点实验室培育基地, 芜湖 241000; b. 沈阳工程学院能源与动力学院, 沈阳 110136; c. 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

摘要: MgO/NaY催化剂采用浸渍法制备, 并用于葡萄糖水中异构制取果糖反应. 探讨了MgO含量、反应温度、糖浓度和反应时间等因素对催化剂上葡萄糖异构性能的影响. 实验表明, 通过控制催化剂组成和反应条件可以有效获得果糖的生成. 10% MgO/NaY催化剂表现出最好的催化性能, 在100 °C反应2 h后, 葡萄糖转化率达到67.3%, 果糖收率最高为33.8%. 同时, 利用X射线粉末衍射(XRD)、N₂物理吸附(BET)和CO₂程序升温脱附(CO₂-TPD)对催化剂结构和碱度进行了表征分析. NaY分子筛具有合适的结构和较高的比表面积, 有助于葡萄糖的转化. MgO有利于调控催化剂碱度和促进醛糖和酮糖互变转化为果糖.

关键词: 葡萄糖, 果糖, 异构化, MgO/NaY

用纳米压痕法分析溶剂对聚醚醚酮(PEEK)力学性能的影响 ... 211
Tanveer Iqbal^{a*}, Saima Yasin^a, Ahmad Shakeel^a, Hamayoun Mahmood^a, Fahad Nazir^a, Paul F. Luckham^b (a. 巴基斯坦拉合尔工程技术大学KSK校区, 化学聚合物与复合材料工程系 54890; b. 伦敦帝国理工学院化学工程与技术系, 南肯辛顿, SW7 2 AZ)

摘要: 本文采用纳米压痕分析方法研究丙酮对聚醚醚酮(PEEK)在不同的暴露时间的表面力学性能的影响. 实验以恒定加载速率(10 mN/s)以及到最大压痕位移(1000 nm)条件下进行. 以压痕硬度和弹性模量作为连续刚性模式压痕中穿透位移的连续函数. 实验数据显示, 随着溶剂环境中PEEK暴露时间从0增加到18天, 峰值的载量从~5.2 mN降低到~1.7 mN. PEEK样品的弹性模量和硬度也随溶剂环境中暴露时间的变化而呈下降趋势. 采用两个经验模型拟合硬度随着暴露时间变化的函数, 与实验值显示出很好的一致性.

关键词: 溶剂, 纳米压痕, 聚醚醚酮, 模量, 硬度

超疏水铝导线的制备及其防覆冰性能研究 216
金海云*, 聂诗超, 李志伟, 全程, 王科镜 (西安交通大学电力设备电气绝缘国家重点实验室, 西安 710049)

摘要: 本文利用晶体缺陷的优先刻蚀原理在铝导线上制备出具有微-纳复合结构的超疏水表面, 并分别使用扫描电镜和接触角测量仪对超疏水铝导线的微观结构和浸润性进行了研究. 随后利用自制的覆冰实验平台对不同环境温度下超疏水铝导线表面的结冰过程进行了研究, 结果表明低温条件下合并水滴在超疏水铝导线表面的跳跃滚落能有效阻止覆冰的形成, 动态覆冰实验结果表明超疏水铝导线只能抑制覆冰的形成但不能抑制覆冰的积累. 对进一步研究超疏水铝导线的防覆冰性能提供了新思路.

关键词: 超疏水, 铝导线, 晶体缺陷, 自跳跃, 防覆冰

通过盐酸刻蚀和生长作用来选择性合成不同尺寸大小的金纳米团簇 223
黄婷, 孙治湖, 潘国强* (中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 本文在两个Au₁₁₁的合成反应过程中, 在不同的反应时间加入盐酸调控反应路径, 分别能合成Au₇和Au₁₃团簇. 用原位质谱和原位紫外可见光吸收谱监测这两个盐酸加入后的反应过程, 发现盐酸在Au₇和Au₁₃团簇的合成反应中分别起着刻蚀剂和生长剂的作用. 分别用H⁺和Cl⁻代替盐酸来重复上述的反应, 发现盐酸中的H⁺和Cl⁻分别起着刻蚀和生长作用. 构建了盐酸对团簇的刻蚀和生长作用机理即盐酸中的H⁺可以使团簇表面的Au(I)-PPh₃键断裂, 从而实现团簇的刻蚀; 盐酸中的Cl⁻能促使溶液中产生含Au-Cl键的前驱物, 这些前驱物通过化学吸附作用吸附在团簇表面, 从而使团簇长大.

关键词: 选择性合成, 路径调控, 盐酸, 刻蚀和生长作用

SiO₂表面双酚A中空分子印迹纳米球的制备及识别性能 229
刘少民*, 韦梦醒, 付欣, 张学彬 (中国科学技术大学化学与材料科学学院, 合肥 230026)

摘要: 本文成功制备了具有均一单分散性的SiO₂核-壳分子印迹聚合物(SiO₂@MIPs)以及中空分子印迹聚合物纳米球(MHMIPs). 通过一步沉淀聚合过程, 利用SiO₂载体表面的Si-OH与功能单体MMA的酯化反应来促进聚合物涂覆在SiO₂球表面, 从而简化了表面分子印迹技术中SiO₂载体改性的繁琐步骤, 为在载体表面直接分子印迹提供了一种简单可行的方法. 优化得出了合成具有较好吸附容量以及对双酚A(BPA)选择性的MHMIPs的印迹前体物的合适比例为BPA:MMA:EGDMA=1:6:20. 在优化的条件下, MHMIPs的壳厚度随着印迹前体物与SiO₂载体的质量比的增大而变厚, 且得到的印迹聚合物均具有较好的均一性和分散度. 所制得的MHMIPs对BPA具有高的吸附容量(270 μmol/g)以及快的吸附速率(吸附80%的BPA仅需5 min左右). 这一结果在对BPA的富集以及分离方面将会呈现诱人的吸引力, 而且其优越的吸附性能将使其成为在许多方面的应用替代者, 特别是在先进分离技术方面.

关键词: 中空分子印迹, 双酚A, 识别性能

基于主体网络建模研究溃疡性结肠炎发展过程中的免疫反应动力学 238
吴道荣, 余海山, 廖结楼* (中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 本文应用主体网络模型计算模拟了溃疡性结肠炎进程中的免疫动力学. 我们的建模研究表明, 炎症网络中几种正反馈通路的激活是溃疡性结肠炎产生和发展的主要驱动力. 研究表明, 尽管溃疡性结肠炎患者的免疫反应主要由抗炎/调节型像M2巨噬细胞以及第二类自然杀伤T细胞(Natural killer T cells)等免疫细胞的行为控制, 促炎型免疫细胞包括M1巨噬细胞、Th1和Th17辅助T细胞以及它们分泌的相关因子像肿瘤坏死因子(TNF-α)、白介素IL-12、IL-23、IL-17和干扰素γ等也在溃疡性结肠炎发展过程中保持一定的水平(尽管比另一种慢性肠炎克罗恩氏病中的含量低). 长时间暴露在这些促炎环境中会引起胃肠道粘膜组织的持续损伤, 从而导致溃疡性结肠炎. 本文研究结果定性地与临床及动物实验一致, 对疾病形成机制提供了一种新的理解.

关键词: 网络模型, 基于主体的模型方法, 免疫反应, 溃疡性结肠炎