

Chinese Abstracts

本期中文摘要

纪念中国科学技术大学建校60周年暨化学物理学报创刊30周年

铂纳米晶合成中二价前驱体的还原动力学研究 370
周山^a, 杨东翰^b, 赵明^a, 夏幼南^{a,b,*} (a. 美国佐治亚理工学院化学与生物化学系, 亚特兰大, 佐治亚 30332; b. 美国佐治亚理工学院与埃默里大学生物医学工程系, 亚特兰大, 佐治亚 30332)

摘要: 本文定量研究了不同温度下二价铂前驱体的还原过程, 并进一步研究了两种还原途径(溶液和表面)对铂纳米晶最终形貌和尺寸的影响. 实验的结果表明在成核阶段, 二价铂前驱体主要通过溶液相还原成原子. 这些原子经由均相成核的方式形成晶核和晶种. 当反应温度较低(例如22 °C)时, 这些晶种通过吸附和自催化表面还原二价铂前驱体, 最终形成较大尺寸的铂纳米晶集合体. 当温度升高到100 °C时, 主导的还原途径从表面变为溶液相, 进而形成较小尺寸的铂纳米晶集合体. 结果进一步表明类似的生长机制同样适用于利用铂纳米立方体作为晶种生长铂纳米晶的合成体系.

关键词: 动力学模型, 纳米晶合成, 前驱体还原

活细胞中的化学物理-光学观测和控制细胞内信号转导 375
Vishnu V. Krishnamurthy^a, 张凯^{a,b,c,*} (a. 伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校生物化学系, 伊利诺伊州, 厄巴纳 61801; b. 伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校生物物理和定量生物学研究中心, 伊利诺伊州, 厄巴纳 61801; c. 伊利诺伊大学厄巴纳-香槟分校神经科学研究中心, 伊利诺伊州, 厄巴纳 61801)

摘要: 在活细胞拥挤的微环境中生物大分子之间存在着不间断的物理和化学相互作用. 细胞功能直接取决于其内部的分子组成和分子间相互作用. 不仅不同种细胞之间的化学和物理性质千差万别, 同一细胞内的物理特性也会受环境影响不断产生动态变化. 而这种动态变化的物理特性对于细胞适应环境的改变至关重要. 通常环境的改变会引起细胞产生不同响应, 比如改变其基因的转录和翻译. 是否形成正确的细胞响应取决于细胞对外部环境信息的准确解读. 而这种解读通常是通过细胞内信号转导途径来实现. 一个化学或物理的信号会通过刺激一系列细胞内的生化反应将外部环境的信息准确地传递到细胞内部. 由于信号转导过程经常需要跨越各亚细胞空间的复杂路径, 所以细胞内信号转导的实际功用就是一座连接外部环境与细胞内部的桥梁. 了解信号分子在细胞微环境中的物理状态将有助于阐释细胞功能. 当今实验和理论工具的发展已使得在活细胞这样的微环境中探索纷繁的分子物理性质成为可能. 本文总结如何利用新兴的光学显微镜和光遗传技术去观测甚至控制生物信号在细胞内的传导过程. 确信这些技术已经为精确控制生物体中分子的化学和物理性质提供了前所未有的机遇. 希望本文可以为有兴趣研究生物和医学问题的化学物理研究人员抛砖引玉.

关键词: 光遗传学, 信号转导, 光学显微镜, 超分辨率成像, 蛋白质与蛋白质相互作用, 受体, 细胞骨架, 细胞物质转运, 基因转录与翻译

多功能胶囊催化剂在多相催化中的应用研究进展 393
高新华^a, 马清祥^a, 赵天生^a, 鲍骏^b, 椿范立^{c,*} (a. 省部共建煤炭高效利用与绿色化工国家重点实验室, 化学化工学院, 宁夏大学, 银川 750021; b. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029; c. 日本富山大学工学部应用化学科, 富山 930-8555)

摘要: 分子筛胶囊催化剂被广泛应用于串联催化反应中. 与多步反应相比, 串联反应具有更高的化学反应效率, 能节约反应时间和原料, 并实现反应物到目的产物的一步转化. 然而, 目前普遍采用的物理混合型催化剂, 很难高选择性的生成目的产物. 分子筛膜包裹的核-壳型胶囊催化剂由于其特殊的结构形式, 在许多串联反应中可以一步高选择性的生成目的产物. 如: 合成气选择性制异构烷烃, 合成气直接制二甲醚, 合成气直接制液化石油气等重要多相催化反应. 本文综述了分子筛胶囊催化剂的制备方法与应用范围, 重点阐述了胶囊催化剂设计, 制备及应用方面的最新应用进展, 并展望了其研究和研究方向.

关键词: 胶囊催化剂, 串联反应, 分子筛, 多相催化

分析复杂化学及生物体系分子动力学模拟轨迹的聚类方法 404
彭俊辉^{a,b}, 王薇^{a,b}, 虞叶卿^{a,b}, 谷翰林^c, 黄旭辉^{a,b,d,e,*} (a. 香港科技大学深圳研究院, 深圳 518057; b. 香港科技大学化学系, 九龙; c. 香港科技大学数学系, 九龙; d. 香港科技大学系统生物与人类健康

中心, 九龙; e. 香港科技大学分子神经科学国家重点实验室, 九龙)

摘要: 分子动力学(MD)模拟可以很好地用于揭示蛋白质等生物大分子体系在原子尺度的结构及功能的关系. 分子动力学模拟通常产生海量的描述分子在模拟中运动的数据, 包含很多模拟轨迹以及随时间演化的各个原子的坐标和速度等. 为了从这些海量数据中获得体系的分子机制, 需要发展并利用聚类算法来将这些海量数据进行归类. 聚类算法通常将具有某些相似度的构象聚成一类, 这些相似度可以分为两类, 几何相似度以及动力学相似度. 对应地, 用于分析分子动力学模拟的聚类算法通常可以分为两大类: 几何聚类及动力学聚类. 本文列举了一系列常用的用于分子动力学模拟的聚类算法包括分裂算法, 凝聚算法(单连锁, 完全连锁, 平均连锁, 质心连锁以及Ward连锁), 中心算法(K-Means, K-Medoids, K-Centers及APM), 密度算法(邻居算法, DBSCAN, 密度-峰及Robust-DB 算法), 谱算法(PCCA, PCCA+)等. 本文讨论了几何分类和动力学分类的不同点以及不同算法的性能. 另外注意到并不存在某一个适用于所有MD数据的聚类算法. 对于某个特定体系, 选择一个合适的聚类算法取决于聚类的目的, MD构象系统的内在性质等. 因此, 本文的一个要点也在于介绍每个聚类算法的优缺点. 期望通过本文, 能够指导读者在MD 模拟中选择一个合适的聚类算法.

关键词: 分子动力学模拟, 聚类算法, 马尔可夫状态模型, 蛋白质动力学

关于量子体系的高效相干能量转移的最优初始化的研究 421
龚志浩^a, 唐舟飞^a, 曹建树^b, 吴建澜^{a,*} (a. 浙江大学物理系, 杭州 310027; b. 麻省理工学院化学系, 马萨诸塞州, 剑桥 02139)

摘要: 对于一个能量转移网络, 激子的非可逆消耗过程包括: 流入外部被有效地吸收和无效地衰减. 假设衰减速率很慢即无效衰减过程可以忽略, 激子被有效吸收下的平均寿命能够定量反映能量转移效率. 在弱环境耗散的情况下, 我们基于旋波近似下Redfield方程的布局子空间中分析激子平均寿命. 当激子平均寿命是严格或者近似 $1/\Gamma$ -标度(Γ 是噪声耗散强度), 网络中能量转移呈现噪声诱导增强行为. 本文得到了出现噪声诱导增强能量转移的条件. 从相反的角度出发, 概念上建立了系统最优初始态来压制 $1/\Gamma$ -标度在激子平均寿命中的贡献, 从而能够得到弱环境耗散下的最大相干能量转移效率. 本工作的理论在四个模型体系中得到了数值验证, 包括不对称两能级系统, 对称三能级分支系统, 各向同性的一维链, 和由8个发色团组成的FMO蛋白复合物.

关键词: 噪声诱导增强能量转移, 无能量吸收子空间, 最优初始化, 量子耗散

基于金属-配体共轭界面键的纳米粒子内电荷离域: 金属d电子的影响 433

彭益, Eduardo Y. Hirata, 潘万章, 陈雨梅, 吕家恩, 陈少伟* (美国加利福尼亚大学圣克鲁兹分校化学与生物化学系, 加利福尼亚州, 圣克鲁兹 95064)

摘要: 过去研究表明, 当金属纳米粒子被有机配体修饰形成界面共轭的“金属-配体”共价键时, 会出现特殊的粒子内电子离域现象, 然而对于不同金属对此现象的影响却缺少系统研究. 本文介绍了合成了乙基苯乙炔修饰的d区元素(包括4d的钪、铪和钽, 5d的铀、铂和金)纳米粒子的方法, 并通过对比研究其光电性质, 阐明了金属元素d电子对其粒子内电子离域现象的影响. 傅里叶变换红外光谱和光致发光光谱测量结果均表明, 在同一周期的金属元素中, 随着d电子数的增加, 粒子内电子离域现象逐渐增强. 然而铪却表现异常, 这可能与异常低的电子亲和能相关.

关键词: 纳米颗粒, d电子, 炔基, 界面键, 粒子内电子离域

1-戊基的紫外光解动力学 439

孙格, 宋煜, 张劲松* (美国加州大学河滨分校化学系, 加利福尼亚州, 河滨 92521)

摘要: 利用高里德堡态氢原子飞行时间(HRTOF)探测技术, 研究了1-戊基在解离光波长范围236~254 nm下的光解离动力学过程. 1-戊基的氢原子光解碎片谱在245 nm左右有一与乙基和正丙基在 $2p_z \rightarrow 3s$ 跃迁下类似的峰. H原子和 C_5H_{10} 产物的平动能分布谱中存

在双峰, 分别位于5 kcal/mol(低平动能)和50 kcal/mol(高平动能)附近. 在碳氢键断裂过程中, 有30%的过剩能量转换为氢原子和对应解离碎片的平动能(高平动能产物(f_{v_1})=0.58, 低平动能产物(f_{v_2})=0.13). 对于不同速度的氢原子产物, 其角度分布也不同. 高平动能产物为各向异性的角度分布, 其角分布异向因子 β 为0.4; 而低平动能产物具有各向同性的角度分布. 研究表明, 1-戊基在吸收了一个光子后通过跃迁到达3s里德堡电子态; 其中一部分激发态下的1-戊基自由基沿着C-H方向上具有排斥性的激发态或基态势能面C-H键快速断裂, 另一部分激发态下的1-戊基自由基则通过内转换回到电子基态再通过单分子解离产生氢原子及其对应产物.

关键词: 光解离, 1-戊基, 烷基, 分解, 里德堡, 激发态

系统-热库模型平衡约化密度矩阵的精确计算: 多层多构型含时Hartree方法及其与多电子态路径积分分子动力学方法的比较

王浩斌^{a,*}, 刘歆子建^b, 刘剑^{b*} (a. 美国科罗拉多大学丹佛分校化学系, 科罗拉多州 80217-3364; b. 北京大学化学与分子工程学院, 理论与计算化学研究所, 北京分子科学国家研究中心, 北京 100871)

摘要: 本文针对以系统-热库模型为特征的开放量子系统提出了一种计算平衡约化密度矩阵的有效而准确的方法. 该方法采用多层多构型含时Hartree理论进行虚时演化并使用重点采样程序计算量子系综平均. 此方法应用于自旋-玻色子模型哈密顿量, 获得了与多电子态路径积分分子动力学方法一致的结果.

关键词: 多层多构型含时Hartree理论, 路径积分, 平衡约化密度矩阵, 虚时演化

闭壳层金掺杂钛氧团簇阴离子解离氢分子研究

姜利学^{a,b,c}, 李晓娜^{a,c,*}, 李子玉^{a,c}, 李海方^{a,c}, 何圣贵^{a,b,c,*} (a. 中国科学院化学研究所分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京 100190; b. 中国科学院大学, 北京 100049; c. 中国科学院分子科学科教融合卓越创新中心, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190)

摘要: 在气相条件下, 研究金掺杂氧化物团簇与氢气分子的反应, 可以从分子水平上理解加氢反应中金催化剂的作用. 本文利用飞行时间质谱实验研究了闭壳层金掺杂钛氧化物团簇阴离子AuTi₃O₈和AuTi₃O₇活化解离氢气分子的反应. 密度泛函理论计算结果表明, 在AuTi₃O₈阴离子与氢气分子反应中, 氢气活化是在过氧单元与金原子协同作用下实现的, 这不同于此前普遍认为的晶格氧与金原子共同活化氢气分子机理. 前线轨道分析进一步表明了过氧物种可以降低氢气解离过程中的能垒, 这与凝聚相中的相关实验现象一致.

关键词: 金, 氢分子解离, 闭壳层阴离子, 质谱, 密度泛函理论计算

磁瓶式光电子能谱和速度成像光电子能谱对APS⁻ (A=C₁₄H₁₀, 葱)的研究: 电子结构, APS⁻的自旋轨道耦合和APS⁻的自旋偶极态

袁勤勤^{a,b,c}, 杨正^a, 李仁忠^a, Wesley J. Transue^d, 李志鹏^a, 江凌^b, Niranjan Govind^e, Christopher C. Cummins^{d,*}, 王学斌^{a,*} (a. 美国西北太平洋国家实验室物理科学系, 华盛顿州, 里奇兰 99352; b. 中科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; c. 中国科学院大学, 北京 100049; d. 美国麻省理工学院化学系, 马萨诸塞州, 剑桥 02139; e. 美国西北太平洋国家实验室环境分子科学实验室, 华盛顿州, 里奇兰 99352)

摘要: Dibenzo-7-phosphanorbornadiene P-sulfide anions APS⁻ (A=C₁₄H₁₀, 葱)是一种非常重要有机磷分子前驱体. 该类化合物通过释放有机成分葱, 进而得到纯净的各种无机磷小分子. 本文通过电喷雾离子技术将其从溶液相转移到气相中, 然后通过磁瓶式光电子飞行时间能谱和速度成像光电子能谱, 并结合计算对其几何和电子结构进行研究. 通过不同波长的光谱对比以及Franck-Condon模拟, 得到其电子亲和势(2.62±0.05 eV)和自旋轨道劈裂(43±7 meV). 实验光谱不仅给出丰富的电子结构信息, 而且呈现一个非常独特的现象: 不同波长(440、450、460 nm)的速度成像光电子能谱在同一位置均出现一个尖锐的峰. 理论计算显示APS有足够大偶极矩(3.31 D), 能够产生自旋偶极电子. 进一步的计算将具有相同动能(17.9 meV)的强峰归属来自振动-电子态耦合引起的电子自动脱附的态-态跃迁过程. 通过对其几何结构和电子结构的研究, 有助于理解磷转移反应中化学键的断裂和形成.

关键词: Dibenzo-7-phosphanorbornadiene P-sulfide anions, 电子结构, 自旋轨道耦合, 偶极束缚态, 速度成像光电子能谱

椭圆偏振强激光场中准直的乙炔分子的高次谐波发射

梁红静, 王巧霞, 范鑫, 单立宇, 冯爽, 闫冰, 马日*, 徐海峰* (吉林大学原子与分子物理研究所, 长春 130012)

摘要: 本文利用自制的高次谐波光谱仪, 实验研究了35-fs 800-nm强激光场诱导的准直的乙炔分子的高次谐波发射(HHG). 实验观测到分子HHG几率随着激光椭圆偏率的增加而降低, 这与隧穿后重散射的理论框架的预言是一致的. 通过引入一束弱飞秒激光作用对分子非绝热准直, 研究了线偏振和椭圆偏振激光场下分子结构效应对HHG的影响. 结果表明, 分子轴垂直于激光电场方向时谐波产率最大. 分析表明, 最高占据分子轨道(HOMO)以及内层轨道(HOMO-1)对乙炔分子的强场HHG都有贡献. 本文将有助于深入理解分子与超快强激光场的相互作用.

关键词: 高次谐波发射, 准直分子, 椭圆偏振强激光

酯基取代的咪唑衍生物的红外和荧光光谱研究

黄心悦^a, 游敏^a, 冉光柳^a, 范浩然^b, 张文凯^{a,*} (a. 北京师范大学物理学系, 应用光学北京市重点实验室, 高等量子研究中心, 北京 100875; b. 北京师范大学化学学院, 北京 100875)

摘要: 色氨酸衍生物长期以来一直被用作位点特异性的非天然氨基酸红外和荧光探针. 其中, 4-氰基色氨酸的荧光在可见光范围, 是目前已知最小的非天然氨基酸蓝色荧光探针. 本研究组致力于发展其它小型的基于咪唑或色氨酸衍生物的蓝色、绿色和红色荧光探针. 本文利用傅立叶红外光谱、紫外可见吸收光谱、稳态和时间分辨荧光光谱系统测量了酯基取代的六种咪唑衍生物在不同溶剂中的光谱. 发现咪唑-4-甲酸甲酯的荧光在450 nm, 并且具有较长的荧光寿命, 有望被用作新型的非天然氨基酸荧光探针. 本文的研究不仅为选择合适的咪唑衍生物进行实际应用提供了指导, 并且为计算咪唑不同位置的取代对电子跃迁的影响提供了实验数据.

关键词: 咪唑衍生物, 甲酸甲酯, 红外探针, 荧光探针

铜(410)表面乙烯吸附与脱氢的理论研究

孙旻云^a, 张朔^a, 张文华^{b,c,d,*}, 李震宇^{a,c,*} (a. 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; b. 中国科学技术大学中科院能量转换材料重点实验室, 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; d. 澳洲国立大学物理与工程研究院应用数学系, 澳大利亚堪培拉 2600)

摘要: 基于第一性原理计算结合微动力学分析, 本文对乙烯在Cu(410)表面的吸附和脱氢过程进行了探究. 结果表明, 相较于之前猜测双 σ 键吸附态, 乙烯脱氢更倾向于通过最稳定的 π 键吸附态. 振动频率分析的结果表明, 温度低且覆盖率低时的振动峰主要表征了乙烯在台阶处 π 键吸附的结构, 而193 K时的振动峰主要表征了乙烯以双 σ 键型吸附在C-C上形成的四元环结构. 这一四元环结构的出现表明即使温度低至193 K时, Cu(410)表面乙烯催化脱氢仍可以发生.

关键词: 脱氢, 催化, 表面反应

飞秒受激拉曼光谱线形: 基于泵浦及探测脉冲光的共振条件研究

陈成^a, 朱良栋^{a,b}, 方翀^{a,b,*} (a. 美国俄勒冈州立大学化学系, 俄勒冈州, 科瓦利斯 97331-4003; b. 美国俄勒冈州立大学物理系, 俄勒冈州, 科瓦利斯 97331-6507)

摘要: 在新兴的飞秒受激拉曼(FSR)光谱中, 共振增强效应逐渐地被广泛应用于针对性研究功能分子的结构及动力学. 在技术开发及应用为导向的科研人员的共同努力下, 兼备时间及光谱高分辨率的FSRS技术已经被成功地应用于诸多的光敏体系以探究其在分子时间尺度上的工作原理. 实际操作中, 光谱分析常受制于微分线形以及共振条件的选择. 本文用室温下化学染料罗丹明6G(R6G)的甲醇溶液为模型, 系统性地研究了FSRS光谱线形基于窄带皮秒泵浦及宽带飞秒探测光波长的变化, 并首次将拉曼泵浦光的波长从R6G的电子基态吸收峰的红侧连续调谐至蓝侧(648~479 nm). 本文观测到了在斯托克斯及反斯托克斯的FSRS谱图中的特征线形组合, 以及在同一谱图中从低频到高频振动峰的线形变化, 主要源自受泵浦及探测光波长共振影响的多个三阶及五阶非线性过程在飞秒至皮秒时域上的竞争. 尤其是在观测到的循环线形的产生机理中, 拉曼探测光的波长经由热发光(hot luminescence, 简称为HL)通道发挥了重要作用. 与此同时, 拉曼泵浦光与R6G的电子基态吸收峰的精准共振可以有效促进激发态振动模式, 和基态相比, 它们有增加的峰宽和红移的频率, 并在谱图中与共振增强的基态振动模式并存. 基于对上述实验的分析, 本文讨论了受激拉曼泵浦及探测脉冲光波长的选择调谐策略, 通过预共振以获取高信噪比的以吸收线形为主的电子基态和激发态的振动光谱信息, 从而进一步将波长可调的FSRS发展成为化学、物理、材料及

生物领域的强大且普适的结构动力学研究技术.

关键词: 飞秒受激拉曼光谱, 共振增强, 拉曼泵浦及探测脉冲光, 波长可调, 微分线形, 斯托克斯及反斯托克斯FSRS

大气中硫酸生成反应势能面的量子化学研究..... 503

陶琳, 李宇杰, 萨曼莎·索里亚诺, 陶福明* (美国加州州立大学化学和生物化学系, 加利福尼亚州, 富勒顿 92834)

摘要: 本文运用密度泛函理论和高水平分子轨道从头计算理论, 研究大气中由OH+SO₂反应生成硫酸的一个新的势能面. 新的势能面集中考虑自由基络合物SO₃·HO₂与H₂O直接反应的一个通道, 其主要原因是SO₃·HO₂的高度稳定性. 其后续反应的最终结果与文献中流行的反应机理的结果相一致, 但避免了产生与释放SO₂. 整个反应通道由三个连续的基元反应组成, (1) HOSO₂+O₂→SO₃·HO₂, (2) SO₃·HO₂+H₂O→SO₃·H₂O·HO₂, (3) SO₃·H₂O·HO₂→H₂SO₄+HO₂. 这三个基元反应都只有很小的能垒, 小于10 kcal/mol, 并且都是放热反应. 因此, 这一新的反应通道在动力学及热力学上都是可行的. 反应(3)是关键的一步, 其中HO₂作为一个桥梁分子促成了低能垒氢迁移过程而使SO₃水解成为硫酸. 这一研究结果主要有两个方面的大气化学意义. 第一, 大气中OH自由基氧化SO₂并不产生SO₃. 第二, 大气中SO₂转化为硫酸受空气湿度的影响较小.

关键词: 量子化学, 大气化学, 二氧化硫, 硫酸, 计算化学, 密度泛函理论, 从头算方法

应用级联运动方程方法研究并联双量子点的量子纠缠..... 510

弓弘^a, Arif Ullah^a, 叶绿洲^a, 郑晓^{a*}, 严以京^b (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 量子信息与量子物理协同创新中心, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 能源材料化学协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: 量子点体系是一类具有代表性的量子杂质体系. 体系与环境之间的耗散过程和电子间的强相互作用对量子态的相干、纠缠有着极其重要的影响. 多体效应和电子转移之间的竞争对局域自旋态之间的量子纠缠特性具有重要影响. 本文应用级联运动方程方法对强关联双量子点系统的纠缠进行了定量研究. 同时探究了总系统与子系统的信息熵之间的关系.

关键词: 双量子点, 量子纠缠, Rényi熵, von Neumann熵, 协力纠缠度, 级联运动方程方法

调控氧空位实现高比表面积Co₃O₄纳米片上的产氧反应..... 517

张弓^{a,b}, 李景虹^{a*} (a. 清华大学化学系, 生命有机磷化学及化学生物学教育部重点实验室, 北京 100084; b. 清华大学水质与水生态研究中心, 北京 100084)

摘要: 电催化水分解的速率控制步骤是水的氧化反应. 高活性的电催化剂可加速水氧化的反应速率从而提升水分解反应的整体效果. 我们通过水热-热解法制备了一种高活性的Co₃O₄催化剂去高效电催化产氧气. 电镜表征证实了Co₃O₄具有超薄的纳米片层结构, X射线光电子能谱及电子顺磁共振波谱确认了Co₃O₄纳米片中存在大量氧空位. 大幅提高的比表面积有利于更多包括作为活性点位的氧缺陷在内的点位暴露. Co₃O₄纳米片可加速阳极与电解质之间的产氧反应, 以很低的过电势(310 mV)及电流密度(10 mA/cm²)高效催化产氧气, 在1.0 mol/L KOH中表现出突出的稳定性.

关键词: 电催化, 产氧反应, 氧空位, 四氧化三钴

蛋白质跨膜传输的飞秒和频振动光谱快速实时监测..... 523

谈进军^{a,b}, 李传召^{a,b}, 张佳慧^{a,b}, 叶树集^{a,b*} (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 化学物理系, 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, 能源材料化学协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: 精确表征界面蛋白质结构与动力学行为是理解生物大分子功能及其与界面相互作用机制的核心. 而其关键在于发展同时具有足够结构与时间分辨率的技术来捕捉界面蛋白质的动态结构变化. 本文利用本小组最近发展的飞秒和频振动光谱系统来实时研究蛋白质跨膜传输过程. 该系统实现目前文献报导中最快的和频光谱采集速度. 通过实时监控WALP23与DMPG双层膜作用过程中酰胺I和酰胺A的和频信号, 发现WALP23最初以无规则卷曲结构吸附在凝胶相的DMPG双层膜表面. DMPG膜表面上WALP23的吸附, 会导致膜表面电荷发生反转, 从而改变膜界面水分子的取向. 通过加热使DMPG由凝胶相转变为流动相后, WALP23以N端插入的方式实现跨膜过程. 在跨膜过程中, WALP23结构由无规则卷曲转变为 α -螺旋/回环混合结构, 最

后形成 α -螺旋结构, 同时引起DMPG膜的去水合作用. 此系统可直接应用到其他界面快过程的表征工作, 将有助于深入理解各种界面现象的本质.

关键词: 飞秒和频, 多肽跨膜传输, 实时, 构象动力学

基于碳纳米管X射线线的生物医学成像..... 529

曹国华* (美国弗吉尼亚理工-卫克森林大学生物医学工程与科学学院, 弗吉尼亚州, 布莱克斯堡 24061)

摘要: 尽管X射线在100多年前就被发现, 但X射线的产生技术的发展却相当缓慢. 最近发明的碳纳米管X射线源有望彻底改变生物医学X射线成像. 碳纳米管X射线源已经成功地应用在几种生物医学成像技术, 包括小动物的动态微米CT和乳腺癌的静态乳房断层合成成像. 将来, 碳纳米管X射线源将在生物医学成像中实现更多应用, 其中一个显著的可能是基于静态碳纳米管X射线源的多源CT.

关键词: 生物医学成像, X射线成像, X射线源, 碳纳米管X射线源, 碳纳米管, 场发射, 计算机断层扫描成像, 乳房断层合成成像

环己烷在射流搅拌反应器中的低温氧化动力学初探: 实验和动力学模型研究..... 537

邹家标^a, 李伟^a, 叶莉莉^a, 张晓愿^{a,b}, 李玉阳^{a,b*}, 杨玖重^c, 齐飞^{a,b*} (a. 上海交通大学动力机械与工程教育部重点实验室, 上海 200240; b. 上海交通大学高新船舶与深海开发装备协同创新中心, 上海 200240; c. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 合肥 230029)

摘要: 本文报道了500~742 K下环己烷在射流搅拌反应器中的低温氧化. 应用同步辐射真空紫外光电离质谱(SVUV-PIMS)对氧化物种进行了定性和定量测量. 探测到的氧化物种有主要产物、环烯烃以及含氧产物, 包括活泼的过氧化物和高氧化合物. 与烷烃相比, 环己烷的低温氧化过程中观察到更窄的低温反应区(~80 K). 此外, 基于CNRS模型[Combust. Flame 160, 2319 (2013)]发展了一个环己烷模型. 本模型与前人模型相比能够更好地预测实验结果. 利用模型开展的动力学分析表明, 1,5-氢转移在环己烷低温分支过程中主导一次和二次加氧产物的关键异构化反应. 由于链抑制步和链传递步的竞争, 如环己基加氧气的反应和环己基过氧自由基的分解反应均可产生环己烯和HO₂, 或者经环己基过氧化自由基产生5-己烯-1-醛和OH, 导致链分支过程被抑制, 从而引发了环己烷低温氧化中的负温度系数效应.

关键词: 环己烷, 低温氧化, SVUV-PIMS, 燃烧反应动力学模型, 负温度系数效应

甲醛在金红石型TiO₂(100)-(1×1)表面的光解离..... 547

陈晓^{a,b}, 李方亮^{b,c}, 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; c. 上海科技大学, 物质科学与技术学院, 上海 201210)

摘要: 本文利用程序升温脱附谱的方法系统研究了甲醛在金红石型TiO₂(100)-(1×1)表面的光解离行为. 在升温过程中, 甲醛的光解离产物甲酸、甲基自由基、乙烯和甲醇均可以被探测到. 研究表明, 甲醛在金红石型TiO₂(100)-(1×1)表面可以形成一个二氧甲基中间体, 这被认为是甲醛解离的第一步. 该中间体通过羰基氧原子与五配位的钛原子作用, 并通过羰基碳原子与邻近的桥氧原子作用. 在355 nm紫外光照射下, 该二氧甲基中间体可以将氢原子转移至桥氧原子, 直接生成甲酸, 这是甲醛光解离的主要通道. 此外, 该中间体也可以将亚甲基转移至桥氧, 在五配位钛原子处留下一个氧原子. 亚甲基转移之后, 诸多反应通道即被打开. 因此, 桥氧原子参与了甲醛在金红石型TiO₂(100)-(1×1)表面的光解离过程.

关键词: 甲醛, 光解离, 程序升温脱附谱, 金红石型TiO₂(100)-(1×1)

Au₁₀(TBBT)₁₀: Au_n(TBBT)_m纳米团簇的起点与终点..... 555

曾晨婕^a, 周蒙^a, Chakicherla Gayathri^a, Roberto R. Gil^a, Matthew Y. Sfeir^b, 金荣超^{a*} (a. 美国卡内基梅隆大学化学系, 宾夕法尼亚州, 匹兹堡 15213; b. 美国布鲁克海文国家实验室, 功能纳米材料中心, 纽约, 厄普顿 11973)

摘要: 一价金与巯基形成的配合物(Au^I-SR)是合成具有原子精确度的Au_n(SR)_m纳米团簇的重要前驱体. 然而, 目前研究中Au^I-SR前驱体的属性还模糊不清. 本文发现Au₁₀(TBBT)₁₀配合物是一种广泛存于Au_n(TBBT)_m纳米团簇合成中的前驱体(TBBT=对叔丁基苯硫酚), 即硼氢化钠还原Au₁₀(TBBT)₁₀可制备一系列尺寸的团簇. 有趣的是, Au₁₀(TBBT)₁₀配合物还可以通过大量的TBBT巯基和氧气刻蚀Au_n(SR)_m纳米团簇来重新获得, 所以Au₁₀(TBBT)₁₀既

是 $Au_n(TBBT)_m$ 纳米团簇的合成起点同时也是团簇分解的终点物种. TBBT巯基的位阻效应是形成精确的 $Au_{10}(TBBT)_{10}$ 配合物而非无定形的 Au^I-SR 高分子的原因. 通过一维和二维核磁共振的表征, $Au_{10}(TBBT)_{10}$ 配合物的结构与先前报道的晶体结构获得了关联. $Au_{10}(TBBT)_{10}$ 由两个互相穿插的 $Au_5(TBBT)_5$ 五元环组成. 通过飞秒吸收光谱表征, $Au_{10}(TBBT)_{10}$ 配合物的光物理性质得到进一步的研究. 此项对 $Au_{10}(TBBT)_{10}$ 精确前驱体的研究有助于提高 $Au_n(TBBT)_m$ 纳米团簇的合成效率, 并且进一步促进对纳米团簇合成的反应机理的理解和控制.

关键词: 金, 团簇, 前驱体, 光物理性质

间氟溴苯分子240 nm紫外光解动力学.....563

陈旻, 梁昊, 何超, 赵东锋*, 陈旻* (中国科学技术大学化学物理系, 中国科学院量子信息与量子科技创新研究院, 合肥微尺度物质科学国家研究中心, 合肥 230026)

摘要: 利用时间切片离子速度成像技术研究了间氟溴苯分子在240 nm附近的紫外波段的光解动力学. 实验上在三个不同光解波长处测量了光解产生的 $Br(^2P_{3/2})$ 和 $Br(^2P_{1/2})$ 原子的平动能释放谱和反冲速度的角分布. 实验结果表明, 通过两个最低 $1\pi\pi^*$ 激发态的预解离或直接解离生成 $Br(^2P_{3/2})$ 原子的机理主导着间氟溴苯分子的紫外光化学; 由于分子中较弱的自旋轨道耦合作用, 激发态的 $Br(^2P_{1/2})$ 原子主要通过单重激发态在分子解离过程中与三重激发态的耦合产生. 将当前的实验结果与我们最近报导的邻氟溴苯分子的结果对比可以发现, 氟原子取代位的变化不会显著影响间氟溴苯分子的紫外光解动力学机理.

关键词: 光解动力学, 平动能释放谱, 自旋轨道耦合

铵根离子在水和甲醇溶液中的转动机制.....568

张强*, 杜阳^a, 陈晨^a, 庄巍^{b*} (a. 渤海大学, 化学化工学院, 锦州 121013; b. 中国科学院福建物质结构研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

摘要: 铵根离子和氨的动力学性质与其生物代谢密切相关, 并在多种生物过程中发挥重要作用. 依据斯托克-爱因斯坦-德拜规则, NH_4^+ 在粘度较大的水中应该比在粘度较小的甲醇中转动更快, 但核磁实验给出了相反的结果. 通过数值模拟和循环马尔可夫链方法来探讨 NH_4^+ 在水溶液和甲醇溶液中的转动动力学性质. 在甲醇溶液中, NH_4^+ 的转动和平动存在明显的去耦合, 从而导致了其转动行为与斯托克-爱因斯坦-德拜规则偏离. 相对于水中, NH_4^+ 的氢键交换速率在甲醇溶液中明显变慢, 甲基的空间位阻作用显著减缓了 NH_4^+ 的跳跃转动. 本研究为理解 NH_4^+ 在各向异性环境中的动力学行为提供了重要启示.

关键词: 铵根离子, 跳跃转动, 氢键交换, 甲醇, 分子动力学模拟

时间无卷积分主方程中核函数的精确解和高阶微扰展开: 在自旋-玻色模型和激发态能量转移中的应用.....575

柳燕莺, 闫亚明, 许猛, 宋凯, 史强* (北京分子科学国家实验室, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 中国科学院分子科学科教融合卓越创新中心, 中国科学院化学研究所, 北京 100190; 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 时间无卷积分主方程是量子系统与热库耦合的约化动力学模拟的重要工具. 时间无卷积分主方程的核心是核函数(或产生函数), 它描述了热库自由度的作用. 由于时间无卷积分主方程中核函数的精确值通常很难解析求解, 实际应用时间无卷积分主方程时多采用二阶或四阶微扰法对其进行求解. 本文利用级联方程及其拓展方程, 提出了一种计算时间无卷积分主方程核函数精确值和高阶微扰展开的新方法, 并将该方法应用到不同参数下的自旋-玻色模型中, 测试了核函数高阶展开的收敛性. 此外, 本文还讨论了在自旋-玻色模型中以及Fenna-Matthews-Olson复合物激发态能量转移中核函数的精确解出现奇异性的情况.

关键词: 时间无卷积分主方程, 自旋-玻色模型, 核函数的精确解, 高阶微扰展开

活性-非活性二元混合体系玻璃化转变的模耦合理论.....584

冯梦凯, 侯中怀* (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: 近年来, 活性粒子系统的集体行为引起了人们的广泛关注. 本文针对活性-非活性(Active-passive, AP)布朗粒子二元混合体系的玻璃化转变行为提出了一个模耦合理论框架. 理论从一个有效的Smoluchowski方程出发, 它描述了在位置相空间中概率分布函数的演化. 之后假设体系存在一个非平衡稳态, 就可以得到一个描述中间自散射函数的随时间弛豫的积分微分方程. 在此方程中有一个记忆函数, 它在模耦合近似下又可以写成中间自散射函数的乘积的线性组合, 于是构成了一个封闭的方程组. 活性粒子的作用体现在方程中的一个有效扩散系数, 它可以通过较短时间的计算机数值模拟求出. 通过计算中间自散射函数的长时极限, 即Debye-Waller(DW)因子, 可以判断体系所处的相态, 并进一步得出玻璃化转变的临界体积分数 η_c . 同之前的模拟结果一致. 另外发现对粒子大小相同的AP混合系统, 临界体积分数 η_c 随着活性粒子组分的粒子数占比 x_A 的增大而增大; 而对于粒子大小不同的AP混合系统, 发现了一个有趣的非单调行为, 即临界体积分数 η_c 不再随活性粒子占比 x_A 单调增加. 但是, 如果活性足够大, 这样的非单调行为便会消失. 总之, 本文的理论框架提供了一个研究活性-非活性混合体系的玻璃化转变行为的有效途径.

关键词: 玻璃化转变, 模耦合理论, 活性粒子, 活性-非活性粒子混合体系

平均探测时间: 研究单个量子点荧光现象的另一种思路.....595

孙咏雷^a, 赵晶^{a,b*} (a. 美国康涅狄格大学材料科学研究所, 康涅狄格州, 斯托斯 06269 b. 美国康涅狄格大学化学系, 康涅狄格州, 斯托斯 06269)

摘要: 由于胶体量子点的荧光间歇性问题, 传统的指数荧光寿命无法完美表征量子点的复杂荧光行为. 通过使用时间标记、时间分辨(TTR)模式记录量子点荧光光子, 设计了一个方法来计算光子平均探测时间(AAT). 这个方法计算出的平均探测时间与传统的荧光寿命是一致的, 而且其含时轨迹及分布可以揭示量子点荧光行为的细节, 特别是其荧光寿命随时间的变化.

关键词: 量子点, 荧光寿命, 时间标记时间分辨模式, 平均到达时间

具有延长共轭的绿色发光蛋白生色团的反向溶剂化斯托克斯(Stokes)位移.....599

胡航^a, Charles H. Wolstenholme^b, 张鑫^{b*}, 李晓松^{a*} (a. 美国华盛顿大学化学系, 西雅图 98195; b. 美国宾夕法尼亚州立大学化学系, 宾夕法尼亚 16802)

摘要: 受天然荧光蛋白启发的发色团结构在生物成像领域发挥着重要作用. 本文通过计算的方法研究了一类新的绿色荧光蛋白发色团的光化学性质. 首先, 得到了这一类发色团在真空和溶液中热力学稳定异构体; 然后, 计算了它的斯托克斯(Stokes)位移, 并与实验数据进行对比. 最后, 观察到对于这类新的RFP生色团, 它们吸收和发射波长发生了反向溶剂化偏移; 通过分析, 发现了导致反向溶剂化偏移的原因是在溶液中, 电荷转移更加稳定, 进而常见的旋转结构重组受到抑制.

关键词: 绿色荧光蛋白, 溶剂变色偏移, 斯托克斯位移, 时间密度泛函理论, 极化连续模型

基于级联方程的量子耗散半经典方法.....608

徐瑞雪*, 陶雪成, 王尧, 刘阳, 张厚道, 严以京 (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家研究中心, 化学物理系, 量子信息与量子科技前沿协同创新中心, 能源材料化学协同创新中心, 合肥 230026)

摘要: 提出基于级联方程的半经典方法, 通过把时间演化的变量由密度矩阵变为相空间矩, 极大提高计算效率, 同时仍保持着对体系环境相互作用的非微扰处理. 以级联量子主方程[J. Chem. Phys. **131**, 214111 (2009)]为例展示了半经典级联方程的导出, 以非谐振子的线性光谱为例演示了数值模拟的方法和结果.

关键词: 量子耗散, 半经典方法, 级联方程, 非谐振子, 相空间矩