

Chinese Abstracts

本期中文摘要

甲醇和乙醇在157 nm的光解动力学 301
袁开军, 程元, 王凤燕, 杨学明* (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)

摘要: 利用氢原子里德堡时间飞行谱技术研究了超音速喷射分子束 CH_3OH 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 在157 nm的光解动力学, 得到了氢原子产物的时间飞行谱. 通过对谱图的拟合揭示出三个氢原子产物通道: OH上的氢原子脱落、 $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)$ 上的氢原子脱落和 $\text{CH}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})$ 的二次解离. 从得到的产物通道相对分支比可以知道 CH_3O 的二次解离过程比 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$ 更明显. CH_3OH 解离的产物平均角分布各向异性参数 $\beta \approx -0.3$, 显示出跃迁偶极矩接近垂直于C-O-H平面. $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 解离的产物 $\beta \approx -0.4$, 表明 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 有更长的转动周期. 实验结果显示两个系统都经历了从 $3p_x$ 到 $3s$ 势能面的快速内转换, 然后在 $3s$ 势能面上解离. $\text{CH}_3\text{O}+\text{H}$ 产物平动能分布显示出 CH_3O 的伞形振动激发或者 CH_3 的摇摆振动激发, 而 $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}+\text{H}$ 产物平动能分布没有振动态分辨.

关键词: 光解动力学, 氢原子通道, 真空紫外光照射

NiH分子在15000~21400 cm^{-1} 的激光诱导荧光光谱分析 ... 308
郭静茹, 王婷婷, 张朝霞, 陈从香, 陈旸* (中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 采用放电溅射出的镍原子与甲醇气体在超声射流条件下产生NiH分子, 获得了NiH分子在15000~21400 cm^{-1} 的激光诱导荧光激发谱. 首次报道了NiH分子在19000~21400 cm^{-1} 的光谱. 将观测到的24个谱带归属到7个不同的电子跃迁, 并对每个谱带进行了转动分析. 观测到了A、B、D、E、F和G态的高振动能级, 得到了这些电子态的振动频率、非谐性常数、转动常数和平衡键长等较完整的光谱常数. 并重新标识了一些谱带.

关键词: NiH, 激光诱导荧光, 光谱

和频振动光谱(SFG-VS)研究超铺展三甲基硅烷表面活性剂在空气/水界面的振动光谱和吸附 314
冯军^a, 吴丹^b, 闰佳^a, 刘士林^a, 王鸿飞^{b*} (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 化学物理系, 合肥 230026; b. 中国科学院化学研究所分子科学国家实验室分子反应动力学实验室, 北京 100190)

摘要: 使用界面和频振动光谱(SFG-VS)测量了空气/水界面三甲基硅烷表面活性剂Silwet L-77的C-H伸缩振动光谱. 这些光谱峰主要是在2905 cm^{-1} 附近属于-Si-CH₃基团的对称伸缩(SS)振动, 在2957 cm^{-1} 的主要是-Si-CH₃基团反对称伸缩(AS)振动, 以及明显较弱的在2880 cm^{-1} 附近的属于-O-CH₂-基团的对称伸缩(SS)振动. 通过比较低于和高于临界聚集或胶束浓度(CAC)的SFG-VS偏振光谱显示Silwet L-77分子的C-H基团取向在不同的界面密度下变化很小. SFG-VS测量的吸附等温线表明Silwet L-77分子在空气/水界面没有形成所谓的双层结构的迹象. Silwet L-77分子在空气/水界面的Gibbs吸附自由能为 -42.2 ± 0.8 kJ/mol, 表明该分子具有很强的表面吸附能力.

关键词: 三甲基硅烷表面活性剂, 超铺展性, 表面吸附, 和频振动光谱

甲基乙烯醚和臭氧反应机理和动力学的理论研究 324
龙波^{a,b}, 黄明强^a, 王振亚^a, 张为俊^{a*} (a. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 合肥 230031; b. 贵州民族学院物理与电子信息科学学院, 贵阳 550025)

摘要: 利用量子化学从头计算的方法对甲基乙烯醚的两个异构体之间的转化、臭氧与甲基乙烯醚的环加成反应、臭氧化物的裂解以及主要臭氧化物异构体之间的转化的反应通道进行了研究, 并用经典过渡态理论在280~440 K计算了反应的速率常数. 对于臭氧和甲基乙烯醚的反应, 考虑了臭氧从两个可能的不同方向进攻甲基乙烯醚. 计算结果表明, 顺式-甲基乙烯醚是比较稳定的, 但是反式-甲基乙烯醚与臭氧反应所要跨越比较低的能垒, 分别为1.7和7.5 kJ/mol, 而其产物更稳定, 在形成的臭氧化物中占绝对比例, 臭氧化物的裂解主要导致 $\text{CH}_2\text{-OO}$ 的生成, 在298 K时的反应速率常数为 $4.8 \times 10^{-17} \text{ cm}^3/(\text{molecule}\cdot\text{s})$.

关键词: 甲基乙烯醚, 臭氧, 反应通道, 主要臭氧化物, 异构化, 过渡态理论, 速率常数

6H-SiC缺陷的慢正电子研究 333
王海云^{a*}, 翁惠民^b, 周先意^b (a. 南京邮电大学应用物理系, 南京 210003; b. 中国科学技术大学近代物理系, 合肥 230026)

摘要: 利用单能慢正电子束流, 对原生的和经过电子辐照的6H-SiC内的缺陷形成及其退火行为进行研究. 发现在n型6H-SiC中, 经过退火后缺陷浓度降低. 这主要是因为退火过程中缺陷和间隙子的相互作用所引起. n型6H-SiC经过1400 °C、30 min真空退火后, 在SiC表面形成一个大约20 nm的Si层, 这是高温退火过程中Si原子向表面逸出的有力证明. 在高温退火中, 在样品的近表面区域有一个明显的表面效应, 既在这些区域的S参数整体较大, 这种现象与高温退火中Si不断向表面逸出有关. 经过10 MeV的电子辐照, 在n型6H-SiC中, 正电子有效扩散长度从86.2 nm减少至39.1 nm, 说明在样品中由于电子辐照产生大量缺陷. 但是对p型6H-SiC, 经过10 MeV电子辐照后有效扩散长度变化不大, 这与其中缺陷的正电性有关. 同时还对n型6H-SiC进行了1.8 MeV电子辐照后的300 °C退火实验, 发现退火后缺陷浓度不减反增, 这主要是因为退火过程中, 一些双空位缺陷和Si间隙子互相作用从而产生了V_C缺陷的缘故.

关键词: 正电子湮没, 缺陷, 半导体

Pt(110)面上CO催化反应速率振荡过程中的相干共振研究: 内外涨落的相互作用 339

马娟^a, 侯中怀^{a,b*}, 辛厚文^a (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026)

摘要: 用理论和模拟相结合的方法研究了Pt(110)面上CO催化氧化体系中由化学反应随机性所导致的内涨落和参量扰动带来的外涨落对其速率振荡过程的影响, 重点考察了内涨落和外涨落的相互作用. 在体系的确定性Hopf分岔点附近区域, 噪声可以诱导产生随机振荡, 其信噪比随噪声强度的变化会出现极大值, 即发生了相干共振. 运用随机范式理论, 研究发现体系的相干共振行为依赖于“有效噪声”, 其强度是内涨落和外涨落的加权和. 研究结果表明, 在内外噪声强度的参数平面内, 随机振荡的信噪比呈现屋脊形, 太大的内涨落或外涨落条件下相干共振都不能发生. 数值模拟的结果和理论分析符合得很好.

关键词: 涨落, 振荡, 相干共振, 表面催化

含一个脂肪胺和一个杂环胺配体的新型反铂抗癌药物水解反应机理的密度泛函理论研究 346
高艳, 周立新* (暨南大学化学系, 广州 510632)

摘要: 用密度泛函理论对一种新式反铂抗癌药物 $\text{trans-[PtCl}_2(3\text{-pico})(\text{isopropylamine})]$ 的水解机理进行了研究. 研究中选用两个模型, 即模型一为反应物和产物均为孤立状态, 模型二为反应物和产物处于络合状态. 运用B3LYP/6-31G**泛函方法对反应物、产物和过渡态的几何结构进行了全面优化. 发现水解过程中过渡态结构与文献中报道的三角双锥结构吻合. 反应络合物与产物络合物中所包含的进入基团(水分子)和离去基团(氯离子)对反应的热力学和动力学都产生了很大影响: 模型二的两步反应活化能垒分别比模型一提高了约26.3和23.8 kJ/mol, 吸热量比模型一分别降低了约420.5和771.2 kJ/mol. 采用IEF-PCM模型进行水溶液计算, 模型一两步反应的活化能垒比气相值分别提高约27.6和6.7 kJ/mol, 模型二则分别降低约7.9和29.3 kJ/mol. 经过赝修正后整个体系第一步水解的反应活化能垒全部上升了而第二步则恰好相反, 第二步水解的活化能垒始终高于第一步.

关键词: 反铂抗癌药物, 密度泛函, 水解, 脂肪胺, 杂环胺

一种用于分析单壁碳纳米管的纳米有限元方法 353
吕计男, 陈海波* (中国科学技术大学力学与机械工程系, 合肥 230026)

摘要: 提出了一种纳米尺度的有限元方法, 碳纳米管中的碳-碳化学键被模拟为键单元. 按照平衡关系, 根据有限元理论, 作用于每个碳原子上的作用力可以写成键单元的刚度矩阵与每个碳原子位移的乘积.

在分子力学的基本假设下, 键单元刚度矩阵的每个元素可以写为分子力学中力场常数的函数, 这样建立起了宏观力学方法(有限元)与纳米尺度力学方法(分子力学)之间的联系. 应用该方法模拟了扶椅型与锯齿型单壁碳纳米管的力学行为从而验证了该方法的有效性. 分析结果说明单壁碳纳米管的弹性模量与管厚度的选取直接相关. 此外, 弹性模量对所选取的分子力学中的力场常数非常敏感, 管的弹性模量显示出对半径的尺度依赖性, 但是管长度对弹性模量的影响小到可以被忽略.

关键词: 单壁碳纳米管, 有限元方法, 弹性模量, 分子力学

燃料电池熵产生率的表示式 361
林通灵, 赵英汝, 陈金灿* (厦门大学物理系理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

摘要: 基于燃料电池的一般模型, 应用电化学和热力学理论导出燃料电池系统在不同条件下熵产生率的表示式. 为了分析存在实际燃料电池中不可逆损失的影响, 引进燃料电池的等效电路, 直接将燃料电池的不可逆因子表示为内电阻、漏电阻和负载电阻的函数. 进而计算燃料电池的最大输出功率和效率, 讨论燃料电池的优化运行, 确定负载电阻的匹配条件, 从而得到一些有意义的结果.

关键词: 燃料电池, 不可逆损失, 熵产生率, 优化分析, 匹配条件

1,1'-联萘-8,8'-二酐的结构和消旋机理的密度泛函研究 367
笪良国^{a,b}, 卢同同^a, 向梅^a, 何天敬^a, 陈东明^{a*} (a. 中国科学技术大学化学物理系, 合肥 230026; b. 淮南师范学院生物化学系, 淮南 232001)

摘要: 用密度泛函理论研究了1,1'-联萘-8,8'-二酐的基态几何构型和异构化过程. 由于OH基取向不同, 该分子可以形成三种异构体(ISO1、ISO2和ISO3), 每种OH取向异构体分别有R-和S-对映异构体. 研究了各异构体关于萘酚环旋转变形的构像稳定性. 由于O-C键单键性质, 三种OH取向异构体间的互变反应的能垒较低, 表明它们可以很快达到平衡. 对于ISO1和ISO2, S-R对映异构反应可以通过绕C1-C1'键的反式或顺式旋转途径进行, 其中反式途径比顺式途径的能垒分别低87.95 kJ/mol(ISO1)和75.04 kJ/mol(ISO2). 对于ISO3, S-R对映异构反应只能通过反式途径进行. 三种OH取向异构体的反式途径对映异构反应的能垒分别为119.61、120.43和121.59 kJ/mol. 计算结果认为, 1,1'-联萘-8,8'-二酐的消旋机理被归结为三种OH取向异构体的反式途径对映异构反应的平行进行.

关键词: 密度泛函理论, 1,1'-联萘-8,8'-二酐, 消旋反应

稀土离子掺杂的焦硅酸钇纳米粉末的制备和发光性质 376
李勇^{a,b}, 游宝贵^a, 赵伟^a, 张慰萍^a, 尹民^{a,b*} (a. 中国科学技术大学合肥微尺度物质科学国家实验室, 合肥 230026; b. 中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要: 用溶胶凝胶方法制备了稀土离子掺杂的焦硅酸钇纳米粉末, 并用XRD对不同温度处理的样品结构进行了表征, 结果表明1000 °C时产物成 α -Y₂Si₂O₇相, 粒径约为27 nm, 且掺杂离子的浓度并不影响样品的结构, 测量了Eu³⁺和Tb³⁺离子掺杂的样品的激发谱和发射谱, 并对其进行了分析. 激发谱中真空紫外区对应基质的吸收, 紫外

区分别对应Tb³⁺的4f~5d的吸收Eu³⁺的电荷迁移带的吸收, 对发光强度随掺杂离子浓度的变化关系也进行了讨论. 对室温下的寿命进行了测量和分析.

关键词: 发光, 溶胶-凝胶法, 焦硅酸钇, 稀土

阳离子配比对共沉淀法制备的镍锌铁酸盐纳米颗粒的结构和磁性的影响 381
Santosh S. Jadhav^{a*}, Sagar E. Shirsath^c, B. G. Toksha^c, S. J. Shukla^b, K. M. Jadhav^c (a. 印度D.S.M艺术商业科学学院, Jintur 431509; b. 印度德奥基里学院物理系研究生院与物理研究中心, 奥兰加巴德; c. 印度博士大学物理系, 奥兰加巴德 431005)

摘要: 用共沉淀法制备了结构式为Ni_{1-x}Zn_xFe₂O₄ (x=0.0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7)的铁酸盐纳米颗粒, 并对这些纳米颗粒进行了X射线衍射, 磁化和交流易感性的测量. X射线衍射的分析结果确认了样品中形成的单相结构. 从X射线衍射谱获得的晶格参数随锌的配比x的增大而增大. 通过X射线衍射强度比的计算获得了阳离子分布. 磁化研究的结果表明在x<0.4时亚铁磁结构与磁性有共线性关系, 而x>0.4时没有共线性关系. 交流易感性测量获得的居里温度T_C被发现随x的升高而降低.

关键词: 铁酸盐, 磁化, Yafet-Kittel角度, 居里温度

β -环糊精与系列脂肪族二元酸及其双负离子[3]准轮烷结构的形成 387
高建纲^{a,b}, 丁玉洁^a, 陈宏伟^b, 宋庆平^a, 张其锦^{b*} (a. 安徽工程科技学院生化系, 芜湖 241000; b. 中国科学技术大学高分子材料与工程系, 合肥 230026)

摘要: 通过研磨法和共沉淀法成功制得 β -环糊精与碳原子数11~15的脂肪族二元酸包合物, 并通过傅立叶变换红外光谱(FTIR)、差热分析(DTA)以及X射线衍射(XRD)的方法确证了该包合物为[3]准轮烷结构. 上述包合物通过与NaOH作用得到了 β -环糊精与脂肪族二元酸双负离子的包合物并通过核磁共振氢谱(¹H-NMR)及二维NOSEY谱确认了该包合物同样具有[3]准轮烷结构.

关键词: β -环糊精, 包合物, 二元酸, 二元酸双负离子

在铜铁、铜钴复合氧化物上利用CO低温催化还原NO 393
舒俊生^a, 夏文水^{a*}, 张悠金^b, 成涛^b, 高敏锐^b (a. 江南大学食品科学技术学院, 无锡 214122; b. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 通过共沉淀法, 在低温下制备了铜铁复合氧化物CuO/Fe₂O₃和铜钴复合氧化物CuO/Co₃O₄. 利用GC微反应器评价了这些复合氧化物的催化活性和热稳定性, 结果表明, CuO/Fe₂O₃和CuO/Co₃O₄的NO100%转化温度分别为80和90 °C, 该催化活性和热稳定性在较宽的温度和较长的时间范围内都能得以保持. 此外, 还系统研究了试剂的摩尔比率、NaOH的体积、陈化时间、煅烧温度和煅烧时间对该复合氧化物催化活性的影响.

关键词: CuO/Fe₂O₃, CuO/Co₃O₄, NO还原, 催化活性, 热稳定性