



中国科学院大学

University of Chinese Academy of Sciences

博士学位论文评阅书

论文题目 异核过渡金属羰基化合物的光电子速度成像研究

作者姓名 张菊梅

学位类别 理学博士

学科（专业） 物理化学

研究所（院系） 中国科学院大连化学物理研究所

中国科学院大学制

学术道德评价

（一票否决）

评价要素	评价意见（请在相应栏内划“√”）
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是（具体说明存在的问题）
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	10
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	15
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	35
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	10
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	12
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	8
总体评价			总分	90

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 89 分为良好；大于等于 60 分小于 74 分为一般；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 异核过渡金属羰基化合物的光电子速度成像研究

作者姓名： 张菊梅

该论文利用光电子速度成像的方法，结合量子化学计算，研究了一系列过渡金属与羰基形成的异核羰基化合物，包括几何结构、电子结构、化学键键长和结构演化规律，揭示了CO活化及氧化机理。这些结果对于在分子水平上理解CO与金属催化剂表面吸附、活化，以及氧化过程具有重要意义。

该论文选题具有实际意义，学术水平高，具有较高的创新性。论文内容完整全面，写作规范、逻辑性强。

论文中有些图的标注太过简略，建议标注清楚，增加可读性。

是否同意组织学位论文答辩

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

中国科学院大学制

学术道德评价

（一票否决）

评价要素	评价意见（请在相应栏内划“√”）
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是（具体说明存在的问题）
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	9
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	13
3	创新成果	论文成果创新性，对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	37
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度，专门知识的系统性、深入性	10%	9
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	13
6	论文写作	论文结构、撰写规范性；文字表达准确、清晰和流畅性；引文严谨、规范性	10%	8
总体评价			总分	90

注：“分数”栏每项均按百分制整数评分，各项满分均为 100 分。评分分为四档：大于等于 90 分为优秀；大于等于 75 分小于 89 分为良好；大于等于 60 分小于 74 分为一般；小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 异核过渡金属羰基化合物的光电子速度成像研究

作者姓名： 张菊梅

见附页

是否同意组织学位论文答辩
（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

过渡金属羰基化合物是近年来研究的热点。本论文利用双通道飞行时间质谱与光电子速度成像联用装置,结合量子化学理论计算,研究了异核过渡金属羰基化合物的几何电子结构及其演化规律,以及 CO 在异核金属氧化物羰基团簇上的氧化机理。该论文选题具有开创性,并得到一些创新性成果:

- 1) 第五族过渡金属-镍羰基化合物($M = V, Nb, Ta$)的光电子能谱实验和理论计算的结果表明,在团簇 $MNi(CO)_7$ 中 CO 与金属以桥式连接,活化了 C-O 键。该结果对理解 CO 在合金表面的化学吸附和活化过程具有重要的科学意义。
- 2) 研究了 $V_2Ni(CO)_n$ 团簇,揭示了连续羰基化过程中 CO 成键规律。该研究结果揭示了 CO 对多核金属团簇成键结构机制的影响,有助于进一步理解小分子吸附机制。
- 3) $NbNiO(CO)_n$ 的光电子成像研究表明,共吸附的 CO 配体对于 CO 的活化起到了重要的作用。理论计算结果表明,连续吸附的 CO 配体一方面与桥氧竞争与金属形成化学键,促进了氧迁移,促进了金属原子的电荷积累。这项研究加深了对一氧化碳氧化反应机理的认识。
- 4) CO 在异核金属氧化物羰基团簇 $TaNiO(CO)_n$ 上的氧化机理研究表明,CO 在 $TaNiO(CO)_8$ 团簇上的氧化过程存在 Langmuir-Hinshelwood 和 Eley-Rideal 两种机理。该工作为理解异核金属配合物上 CO 氧化机制提供了新的思路。

本文采用的实验方法新颖可靠,计算模型合理,理论方法正确,对理论与实验结合的分析可信,科学图象清晰。

因为是实验与理论计算结合的工作,因此建议作者在摘要部分更清晰的说明哪些是实验结果,哪些属于理论计算,特别是实验与理论计算的结合点在哪里。

同意答辩。

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	85
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	92
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	90
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	95
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	95
总体评价			总分	91.3

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 异核过渡金属羰基化合物的光电子速度成像研究

作者姓名： 张菊梅

过渡金属羰基化合物是现代配位化学的基础，在醇合成和胺合成等催化过程中发挥重要作用。本论文利用液滴进样质谱技术对过渡金属羰基化合物团簇，采集其光电子速度成像谱，结合理论计算获得其几何和电子结构。深入研究了镍、钌、钨和钼与一氧化碳形成的羰基化合物团簇结构。进一步分析CO在此类羰基化合物上的氧化机理。

该论文研究目的明确，整体性强，理论和实验相结合，可以看出作者基础扎实，具有独立从事科研工作的能力，同意进行博士学位答辩。

是否同意组织学位论文答辩

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

中国科学院大学制

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	95
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	90
3	创新成果	论文成果创新性, 对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	95
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度, 专门知识的系统性、深入性	10%	94
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	93
6	论文写作	论文结构、撰写规范性; 文字表达准确、清晰和流畅性; 引文严谨、规范性	10%	94
总体评价			总分	94

注: “分数”栏每项均按百分制整数评分, 各项满分均为 100 分。评分分为四档: 大于等于 90 分为优秀; 大于等于 75 分小于 89 分为良好; 大于等于 60 分小于 74 分为一般; 小于 60 分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 异核过渡金属羰基化合物的光电子速度成像研究

作者姓名： 张菊梅

过渡金属羰基化合物是研究CO与过渡金属表面作用机制的理想模型，选题具有重要意义。论文作者采用的时间分辨光电子速度成像，并结合量子化学计算，研究异核过渡金属羰基化合物的几何电子结构和其变化规律。研究涵盖了异双核金属羰基团簇离子 LnNi(CO)_n^- , MNi(CO)_n^- ，异三核金属羰基团簇离子 $\text{V}_2\text{Ni(CO)}_n^-$ ，铌镍单氧羰基团簇离子 NbNiO(CO)_n^- ，以及铌镍单氧羰基团簇离子 TaNiO(CO)_5^- ，研究有助于理解CO与金属表面的吸附与活化，以及CO在过渡金属氧化物上的氧化机理具有重要意义。

论文采用方法得当，撰写规范，表明作者在本学科领域查阅了大量相关文献，掌握扎实的基础理论知识，具备从事本学科相关科研工作的能力。张菊梅同学的论文是一篇优秀的博士学位论文，建议进行博士学位论文答辩。

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩

中国科学院大学制

学术道德评价

(一票否决)

评价要素	评价意见 (请在相应栏内划“√”)
是否存在剽窃他人成果、伪造数据、由他人代写等严重作假行为	<input type="checkbox"/> 是 (具体说明存在的问题)
	<input checked="" type="checkbox"/> 否

评阅意见

评 价 要 素			权重	具体得分 (百分制)
1	论文选题	选题的理论意义、实用价值	10%	90
2	文献综述	反映该学科及相关领域的前人成果和前沿动态	15%	92
3	创新成果	论文成果创新性,对学科发展、技术进步、经济建设、国家安全等方面产生的影响和贡献	40%	92
4	基础理论和专门知识	基础理论的宽厚度、坚实度,专门知识的系统性、深入性	10%	92
5	科研能力	论文体现科研潜质与独立科研能力	15%	93
6	论文写作	论文结构、撰写规范性;文字表达准确、清晰和流畅性;引文严谨、规范性	10%	92
总体评价			总分	91.95

注:“分数”栏每项均按百分制整数评分,各项满分均为100分。评分分为四档:大于等于90分为优秀;大于等于75分小于89分为良好;大于等于60分小于74分为一般;小于60分为差。

对学位论文的学术评语：（请对论文的学术水平、创新性做出简要评述，包括选题意义，文献资料的掌握，论文创新之处，写作规范和逻辑性等。还须明确指出论文中存在的问题和不足之处。可另附页）

论文题目： 异核过渡金属羰基化合物的光电子速度成像研究

作者姓名： 张菊梅

金属羰基化合物是重要均相催化剂或催化活性中间体，开展不同尺寸的异核羰基化合物的电子结构、几何结构及演化规律开展研究，有利于加深认识 CO 活化及氧化机理，论文选题具有重要的科学意义和应用价值，本文取得的主要结果如下：用激光溅射分子束反应的方法制备了不同尺寸的异核羰基负离子化合物，并用质谱选质和负离子光电子速度成像技术结合量子化学计算的方法，研究了它们的结构和尺寸演化趋势。在 $\text{LnNi}(\text{CO})_n^-$ 研究中发现对于 $n=2,3$ 团簇，CO 与过渡金属形成单个侧配位 CO； $n=4,5$ 时，形成双侧配位 CO；第五族过渡金属（ $M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$ ）镍羰基化合物 $\text{MNi}(\text{CO})_7^-$ 中研究中，发现包含三个桥式羰基，一个 Ni-CO 端式羰基，三个 M-CO 端式羰基；异三核羰基化合物 $\text{V}_2\text{Ni}(\text{CO})_n^-$ 中发现 $n=9$ ，三金属核形成 V-V-Ni 链式结构，CO 与金属的配位模式是两个侧配位，两个桥配位，多个端式配位；考察了负离子 NbNiO^- 和 TaNiO^- 的连续羰基化过程中配位变化和氧化机理。

论文综述观点明确，实验设计合理，技术路线新，数据详实。研究工作具有创新性，表明作者具有扎实的物理化学的理论和较强的独立科研工作能力。论文写作规范，条理清楚，逻辑性强，达到了博士论文要求。

是否同意组织学位论文答辩

（请在相应栏内划“√”）

☒ 同意答辩

☐ 修改后答辩

☐ 不同意答辩