

Chinese Abstracts

本期中文摘要

重水溶液中聚异丙基丙烯酸酰胺相变的过程 447

张少华^a, 陈旸^{a*}, 李恒^b, 翁羽翔^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. 中国科学院物理研究所软物质物理实验室, 北京凝聚态物理国家实验室, 北京 100080)

摘要: 采用激光诱导温度跃变技术结合纳秒量级时间分辨的中红外吸收差谱的实验方法对聚异丙基丙烯酸酰胺在重水溶液中的相变过程进行了研究. 首次在实验上观测到位于1570~1700 cm⁻¹ 能量范围内酰胺峰I'的瞬态红外差谱的多峰结构和长链聚异丙基丙烯酸酰胺分子在相变过程中的多步骤动力学过程.

关键词: 聚异丙基丙烯酸酰胺, 激光诱导温度跃变, 动力学, 瞬态中红外吸收差谱, 多阶段, 相变过程

在[C₁₂mim]Cl/水和[C₁₂mim]Cl/醇体系中形成的液晶相行为

..... 453
裴梅山^a, 吴芝燕^a, 王庐岩^{a,b*}, 吴馨洲^a, 陶绪莹^{b*} (a. 济南大学化学化工学院, 济南 250022; b. 山东大学晶体材料国家重点实验室, 济南 250100)

摘要: 利用偏光显微镜及小角X射线散射研究了25 °C下由1-十二烷基-3-甲基咪唑氯化物[C₁₂mim]Cl和水、[C₁₂mim]Cl和不同的醇(正丁醇、正戊醇、正己醇、正辛醇)所形成的二元体系的相行为. 结果表明: [C₁₂mim]Cl和水可以形成六角相, 其晶格参数随[C₁₂mim]Cl含量的增多而递减; [C₁₂mim]Cl和不同的醇可以形成层状相, 且醇的碳链越长, 层状相越易形成. 与水做溶剂相比, 在[C₁₂mim]Cl/辛醇体系中, 随[C₁₂mim]Cl含量的增加, 层状相的层间距反而增大. 通过变温小角X射线散射和差示扫描量热法研究表明: 层状相在高于室温的较大温度范围内是稳定的. 由于温度升高使[C₁₂mim]Cl的碳氢键变软并易于缠结, 导致层间距随温度的升高而减小. 通过红外光谱可以证明咪唑头基、氯离子和辛醇的氢键网络的存在. 疏溶剂力和氢键网络的协同作用是[C₁₂mim]Cl能形成六角相和层状相的关键.

关键词: [C₁₂mim]Cl, 溶致液晶, 差示扫描量热法, 小角X射线散射, 傅立叶红外吸收光谱

四氟硼酸/水体系中水分子结构与动力学性质的模拟研究..... 460

田国才^{*}, 李坚, 华一新 (昆明理工大学材料与冶金工程学院, 昆明 650093)

摘要: 应用分子动力学模拟方法研究了室温条件下四氟硼酸钠(NaBF₄)/水混合体系中水分子的微观结构、IR光谱以及转动动力学. 考察了混合物体系中水分子的摩尔分数浓度分别为6.25%、25.0%、50.0%、75.0%、90.0%和99.6%时体系的结构和动力学性质. 研究显示在不同水分子含量的混合物中水分子以自由分子存在, 随着混合物中水分子摩尔分数的增加, 水分子的转动和弯曲振动带红移, 而O-H伸缩振动蓝移, 混合物中水分子内和分子间的氢键和非谱性相互作用增强, 分子平动和转动变得困难和缓慢, 研究结果与实验观测一致.

关键词: 四氟硼酸钠/水混合体系, 结构和动力学, IR光谱, 取向动力学, 分子动力学模拟

嗜热木糖异构酶结构柔性与温度关系的分子动力学模拟..... 467

许伟^a, 蔡萍^b, 严明^{b*}, 许琳^b, 欧阳平凯^b (a. 盐城工学院化学与生物工程学院, 盐城 224051; b. 南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 南京 210009)

摘要: 构建了嗜热栖热菌木糖异构酶与底物木糖的复合物模型, 并运用NAMD2.5软件对其在300和360 K下进行了10 ns的分子动力学模拟. 对该酶的回旋半径、亚基间相互作用及残基柔性进行了计算与统计分析, 确定了该酶在360 K时柔性残基及区域. 研究发现与300 K相比, 360 K时木糖异构酶中B-因子增幅较大的残基主要分为两组: 一组位于催化结构域, 是由残基55~80组成的helix-loop-helix区域, 另一组位于其亚基界面上. 研究表明高温下该酶催化结构域回旋半径增加, 可能加速了活性中心的运动从而有利于D-木糖的异构化反应. 在360 K时亚基界面上减少了8个氢键和5个离子对, 这可能也是高温下其整体结构刚性下降并且活性升高的主要原因, 该结果也对文献报道的该酶E372G突变体冷适应的实验现象进行了解释. 研究结果揭示

了嗜热栖热菌木糖异构酶温度和结构柔性之间的关系.

关键词: 木糖异构酶, 分子动力学, 结构, 柔性

微管蛋白抑制剂芳基硫代吡啶生物分子的分子建模与设计..... 473

廖思燕^a, 苗体方^a, 陈锦灿^{a,b}, 陆海亮^a, 郑康成^{a*} (a. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; b. 广东医学院分析中心, 湛江 524023)

摘要: 对一系列具有抗人乳腺癌细胞系MCF-7生物活性的微管蛋白抑制剂—芳基硫代吡啶生物(arylthioindole), 进行了三维定量构效关系(3D-QSAR)和对接(docking)研究. 在训练集中, 建立了具有良好统计质量和预报能力的比较分子力场分析(CoMFA)模型, 其非交叉验证相关系数平方R²为0.898, 交叉验证相关系数平方q²为0.654. 同时在测试集的验证中得到预测相关系数平方R²(pred)为0.816, 进一步表明了该模型具有较高的预测能力. 此外, 通过对接研究, 获得了这些化合物与微管蛋白作用的键合方式和构象, 发现该系列化合物的CoMFA力场分布与对接结合位点上的三维拓扑结构相一致. 根据CoMFA和对接分析的结果, 细致地讨论和总结了有利于提高或改进该类化合物活性的主要因素, 即在取代基R3、R4和R5上引进高电负性的基团, 在取代基R6上引进带有高电负性且大体积的基团, 以及在取代基R7上引进小体积的基团等都是有利的. 基于这些研究结果, 在理论上还设计了5个新的具有较高活性的化合物.

关键词: 芳基硫代吡啶, 微管蛋白抑制剂, 定量构效关系, 比较分子力场分析, 对接分析

溶剂的介电响应函数及其在电子极化过程中的应用..... 481

王全德, 吴汉字, 傅克祥, 李象远* (四川大学化工学院, 成都 610065)

摘要: 基于连续介质模型推导了一个普适的描述电介质介电弛豫过程的响应函数. 该介电响应函数依赖于电介质的介电谱. 基于该函数推导得到了以前特殊情况下用于描述溶剂弛豫的响应函数一致的表达式. 结合三种典型极性溶剂, 水、甲醇和乙腈的介电谱, 研究了三种溶剂在外加电场线性变化时的电子极化过程. 结果表明, 溶剂的电子极化伴随着电子跃迁同步发生, 没有时滞.

关键词: 响应函数, 介电弛豫, 电子极化, 连续模型

含二-二甲基苄氨基苯并咪唑的有机染料敏化剂的密度泛函理论研究

..... 489
张树荣^{a,b*}, 刘子江^{c,d}, 陈玉红^{a,b}, 马军^b, 陈宏善^e, 张梅玲^b (a. 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料省部共建国家重点实验室, 兰州 730050; b. 兰州理工大学应用物理系, 兰州 730050; c. 北京应用物理和计算数学研究所, 北京 100088; d. 兰州城市学院电子信息科学与技术研究所, 兰州 730070; e. 西北师范大学物理与电子工程学院, 兰州 730070)

摘要: 运用密度泛函理论和含时密度泛函理论研究了两种含二-二甲基苄氨基苯并咪唑基团的有机染料敏化剂的几何结构、电子结构、极化率和超极化率以及紫外可见谱. 基于理论计算和实验结果的一致性指出了电子吸收谱的特征. 可见区的吸收带都与光诱导电荷转移过程有关, 二甲基苄氨基苯并咪唑基团是在光电转换敏化中起主要作用的基团. 通过对两种染料敏化剂的比较, 分析了亚乙烯基对几何结构、电子结构和光谱特性影响.

关键词: 染料敏化剂, 电子结构, 密度泛函理论, 吸收谱

第一性原理对SnPc能带结构的研究..... 497

杨燕婷^{a*}, 吴福根^a, 魏志刚^b (a. 广东工业大学实验教学部, 广州 510006; b. 广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: SnPc(Tin-phthalocyanine)因在无机/有机二极管等光电结构器件中表现出了很多有趣的特性而备受关注. 为了更深刻地理解载流子的传输特性, 利用密度泛函理论, 采用广义梯度近似(DFT-GGA), 关联函数选择BLYP计算了SnPc的能带结构. 从点波函数、能带带宽以及带隙分析了载流子的传输行为. 从前线轨道的带宽以及电子和空穴的有效质量, 可以看到电子的传输要比空穴的传输容易两倍左右. 而且, 当研究费米能级附近的能带时, 发现未占有带的带隙总体上要小于占有带的带隙, 这表明在考虑声子参与的情况下, 电子在带间的

跳跃要比空穴容易得多. 以上的事实说明SnPc是一种电子传输占主导的材料.

关键词: 从头算理论, 能带结构, 密度泛函理论, 有效质量

基于支持向量回归的化学反应系统中的有效随机模拟算法..... 502

彭新俊^{a,b,*}, 王翼飞^c (a. 上海师范大学数学系, 上海 200234; b. 上海高校科学计算重点实验室, 上海 200234; c. 上海大学数学系, 上海 200444)

摘要: 通过引入机器学习中的孪生支持向量回归(twin support vector Regression, TSVR)算法, 提出了一个将TSVR与随机模拟算法(stochastic simulation algorithm, SSA)相结合的基于孪生支持向量回归的随机模拟算法(twin support vector regression based stochastic simulations algorithm, TS³A). 数值模拟实验表明该算法不仅能广泛应用于化学反应系统的模拟, 并且在较少的模拟次数下可明显提高精度和效率.

关键词: 化学反应系统, 随机模拟算法, 机器学习, 支持向量回归, 直方图距离

分子动力学模拟结合核磁共振化学位移研究尿素水溶液中的结构和氢键作用..... 511

张荣*, 赵观胜, 吴文娟 (广东药学院, 药科学院, 物理化学教研室, 广州 510006)

摘要: 采用分子动力学模拟方法结合核磁共振化学位移和粘度对尿素水溶液在稀浓度范围内的结构和弱相互作用进行研究. 从径向分布函数(RDF)分析看出, 尿素水溶液中存在着几种不同类型、不同氢键形成能力的传统氢键. 氢键网络分析发现尿素水溶液体系在水富集区域, 水分子倾向于自身缔合形成稳定的分子簇结构, 而随着尿素浓度的逐渐增加, 水的有序结构受到破坏, 水分子和尿素分子发生了交叉缔合作用形成氢键, 尿素分子有形成自身缔合的趋势. 分子动力学统计的平均氢键数与核磁共振化学位移和粘度数据结果进行比较, 发现它们的变化趋势一致, 证明了实验和理论结果有很强的可靠性.

关键词: 全原子模拟, 化学位移, 粘度, 尿素水溶液, 氢键

甘氨酸与BF₄⁻氢键作用的理论研究..... 517

和芹*, 杨静, 孟祥军 (唐山师范学院化学系, 唐山 063000)

摘要: 在B3LYP/6-31+G*水平上研究BF₄⁻与甘氨酸间氢键作用特征, 并在B3LYP/6-311++G**水平上计算单点能. 对二聚物几何结构、能量、氢键成键特征进行分析. 分子中的原子拓扑分析表明氢键成键原子间存在(3,-1)关键点, 电子密度和Laplacian量落在氢键范围内. 进一步对氢键形成导致H原子净电荷、偶极矩、能量及体积的改变进行系统分析.

关键词: B3LYP, BF₄⁻, 甘氨酸, 氢键, 分子中的原子理论

O(³P)+H₂/HD体系同位素效应的准经典轨线研究..... 523

魏强^{a,*}, 李兴^b, 李铁^a (a. 重庆理工大学数理学院应用物理系, 重庆 400050; b. 大连理工大学物理与光电过程学院, 大连 116024)

摘要: 利用准经典轨线方法在BMS1解析势能面上研究了反应O(³P)+H₂体系的动力学性质. 主要研究了同位素效应对该反应体系的积分截面、产物转动态分布、微分截面、产物角动量的取向和定向以及对极化微分截面的影响. 对于微分截面, 还考虑了反应物初始振动量子数对微分截面的影响. 对反应O+HD与O+H₂产生OH的转动分布进行比较, 发现前者OH的转动激发更为明显. 微分截面的结果表明, 振动量子数和同位素对散射方向有一定影响. 同位素取代对产物的取向和定向以及极化微分截面的影响也比较明显. 对以上结果利用已有的理论模型进行了分析, 得到了合理的解释.

关键词: 准经典轨线, 同位素, 取向, 定向

双光子吸收过程中的跃迁距、电荷转移和电子空穴相干性: 二维和三维可视化分析..... 529

李源作^a, 张文芹^a, 赵晓宏^a, 马凤才^b, 陈茂笃^{a,*} (a. 大连理工大学物理与光电工程学院, 高科技研究院, 大连 116024; b. 辽宁大学物理学院, 沈阳 110036)

摘要: 采用二维和三维实空间分析方法可视化了双光子吸收特征, 包括跃迁距、电荷转移和电子空穴相干性. 跃迁密度的三维实空间分析揭示了跃迁距的强度和方向, 电荷差异密度显示双光子吸收过程中的电荷转移方向. 跃迁密度矩阵的二维实空间分析可视化了电子和空穴的相干性. 二维和三维实空间分析有助于清晰地理解双光子吸收的电荷转移过程和激发的分子单元对双光子吸收的贡献.

关键词: 二维和三维实空间分析, 电荷转移, 跃迁距, 双光子吸收

硅橡胶基磁流变弹性体的辐射硫化..... 535

张玮^a, 龚兴龙^{a,*}, 李剑锋^a, 朱红^b, 江万权^b (a. 中国科技大学近代力学系, 合肥 230027; b. 中国科学技术大学化学系, 合肥 230026)

摘要: 介绍了两种制备磁流变弹性体的硫化方法即高温硫化和辐射硫化. 研究中采用动态力学分析仪(DMA)测量了样品的动态力学特性. 特别是对样品的磁流变效应和耐久性进行了详细的测试. 实验结果表明, 经过辐射硫化的样品具有更大的零场模量和磁致模量, 以及更好的磁流变效应和耐久性. 为了解释这些结果, 文章对样品的体积形变和增塑剂渗出都作了详细的分析. 在硫化过程中样品的体积保持稳定是辐射硫化样品具有大磁致模量的重要原因, 而增塑剂渗透性小也是辐射硫化样品具有高磁流变效应和耐久性的重要因素.

关键词: 磁流变弹性体, 辐射硫化, 高温硫化

利用PVP/SDS聚集体作为探针研究水溶液中β-环糊精与SDS的包合作用..... 541

陈晓明, 杨海洋*, 何平笙 (中国科学技术大学高分子系, 合肥 230026)

摘要: 利用PVP/SDS聚集体作为探针研究了水溶液中β-环糊精与SDS之间的包合作用, 结果表明在含有PVP/SDS聚集体溶液的相对粘度对β-环糊精浓度作图中存在着特征浓度c_S, 当β-环糊精的浓度低于c_S时, 随着β-环糊精浓度的增加, 溶液的相对粘度迅速下降; 与此相反, 当β-环糊精浓度高于c_S时, 随着β-环糊精浓度的增加, 溶液的相对粘度逐渐增加. 含有PVP/SDS聚集体溶液相对粘度随着β-环糊精浓度增加而迅速下降是由于β-环糊精包合了客体分子SDS, 该包合作用将导致SDS分子从高分子链中脱落. β-环糊精和SDS包合比例可以由c_S计算得出, 实验结果是1比1. 进一步的实验结果表明, c_S与PVP/SDS聚集体中SDS的含量有关、和PVP的含量无关, 但是β-环糊精和SDS的包合比与PVP/SDS聚集体中SDS和PVP的含量皆无关.

关键词: PVP/SDS聚集体, β-环糊精, 相对粘度, 包合比

磁流变弹性体正态分布链化模型的分析与验证..... 545

余淼*, 夏永强, 严小锐 (重庆大学光电技术及系统教育部重点实验室, 重庆 400044)

摘要: 在磁流变弹性体链化模型的基础上, 引入斜链夹角的正态分布, 采用偶极子法从理论上分析了诸多因素对磁流变弹性体磁致剪切模量的影响, 包括颗粒链的初始倾斜角、外加磁场强度、剪应变大小等, 并进行了实验验证.

关键词: 磁流变弹性体, 偶极子, 磁致效应, 正态分布