

中国科学技术大学优秀博士学位论文推荐表

| | | | | | | | |
|--|---------------------------------|------|------------------------|------|---------|----|---|
| 作者姓名 | 杨丽 | 学号 | BA14003010 | 出生年月 | 1990.11 | 民族 | 汉 |
| 院系名称 | 化学物理系 | 联系电话 | 15156024008 | 毕业去向 | 无 | | |
| 指导教师 | 江俊 教授 | | 获博士学位日期 | | 本次申请 | | |
| 一级学科名称 | 化学 | | 二级学科名称 | | 物理化学 | | |
| 本科毕业院校 | 南昌大学 | | 硕士毕业院校 | | 硕博连读 | | |
| 承担主要社会工作 | 无 | | | | | | |
| 获奖情况 | 校优秀毕业生 第15届国际量化会议卫星会议“优秀海报奖” | | | | | | |
| 学位论文题目 | 体系相互作用与发光和催化机理研究 | | | | | | |
| 学位论文研究方向 | 理论与计算化学 | | | | | | |
| 学位论文评阅专家 | 廖荣臻 | 崔刚龙 | 王金兰 | 李震宇 | 武晓君 | | |
| 学位论文答辩专家 | 王金兰 | 赵瑾 | 朱文光 | 张国庆 | 郑晓 | | |
| 论文答辩日期 | 2017.6.2 | | 论文答辩结果 (通过票数/不通过票数) | | 5/0 | | |
| 学位论文中文摘要 | | | | | | | |
| <p>材料是支撑人类文明发展的物质基础。高效、经济和实用的新型材料的持续涌现为社会进步提供了不竭助力。因此，新材料的研发成为了当前一项长久的目标。</p> <p>然而，材料结构的复杂性为实验的合成和表征带来了困难。幸运的是，理论计算和模拟从内部机制和电子结构层次为材料的解析提供了有力的工具。特别是近年来高性能计算和复杂电子结构理论和模型的快速发展，使得第一性原理电子结构计算和分子动力学模拟能力进一步提升。从原子和分子尺度上对材料性能进行预测和解释，抓住体系的关键要素，进行合理的构效和设计，与实验相辅相成，成为了新型材料研发的有力手段。</p> <p>不同体系如分子或材料之间的相互作用是连接物质结构和性质的关键桥梁。通过解析体系中分子或材料本身的结构和性能，利用分子间和材料间的相互作用进行理性的构效和复合，为提高材料本身固有性能，弥补缺陷，协同增效，设计并获得新型性能的功能化材料研发提供了新的思路和途径。</p> <p>本论文从不同体系间（分子和材料）的相互作用出发，采用第一性原理的密度泛函理论(DFT)进行模拟计算，研究分子间的相互作用(π-π耦合)对分子发光的影响(第三章)和功函数、电负性等不同的材料间相互作用引起的电荷极化对催化机理的影响(第四章)。主要包括四个部分：</p> <p>第一部分即第一章，主要基于后面的工作介绍了两个内容，第一个是聚合物发光材料研究进展。与改变发光材料本身的内部结构(如官能团修饰，增加共轭长度)调控发光过程相比，通过分子间π-π耦合相互作用形成的聚合物发光材料操作性更大，应用范围更广，因而，引起了人们的关注和研究。虽然最基本的发光原理与其他发光分子相同，但由于分子间的相互作用，聚合物发光又有其独特的内部机制，这种独特的机制为聚合物的发光带来了特定的性能，也为调控分子发光过程提供了可能性。</p> <p>第二个是金属半导体及二维材料催化反应的研究进展。催化反应的核心内容是催化剂的设计和研究。金属催化剂反应性能优越，但缺点是稳定性较差，价格昂贵，而相对而言，半导体催化剂稳定性较好，但催化活性又相对较低。因此，催化剂构效时，可以利用不同材料间的相互作用进行复合，在性能互补的前提下，产生协同效应，提高材料的催化反应效率和稳定性，降低成本。另一方面，作为一类无金属的材料，以石墨烯为代表的二维材料催化剂因其优良的化学稳定性、半导体性、易调控性和优异的光学性质也在化学反应中展现出优越的性能，成为了当前催化研究的一个重要的焦点。</p> <p>第二章主要介绍了以第一性原理为基础的密度泛函理论，包括它的理论框架，发展流程，含时密度泛函理论以及量化应用软件包。密度泛函(DFT)的理论基础是量子力学，其基本研究量是体系的电子密度。通过对Kohn-Sham方程的求解，把相互作用的多粒子体系转换成无相互作用的单粒子体系，并通过合适的交换关联泛函进行近似，经过一系列的循环迭代直到收敛，计算出体系基态时的能量和密度。而在密度泛函中引入含时微扰的含时密度泛函理论，则可更为精确的模拟激发态的电子结构。密度泛函理论在应用上的最终实现依赖量化软件包的计算模拟。</p> <p>第三章介绍了分子间相互作用与分子发光的研究，主要包括两个工作：</p> <p>第一工作是分子聚集诱导系间窜越增强磷光。分子内的系间窜越(ISC)在各种光电应用中起着重要的作用。然而，利用传统的化学修饰和重金属掺杂等方法提高系间窜越几率十分不便，限制了其应用范围。在我们的工作中，我们提出了一种新型的“聚集诱导系间窜越”(AI-ISC)机制。在聚合物分子中，利用分子间相互作用引起的激发态能级分裂，可以改善单重和三重激发态的能级匹配，进而提高系间窜越的几率。通过第一性原理的模拟计算和实验光谱检测，分子聚集体中这种增强的系间窜越几率大大促进了分子的磷光发射。同时，磷光发射也随着聚集程度的增强而发生红移，为磷光波长的调节提供了一个便捷的渠道。</p> <p>第二个工作是自组装有机量子点的发光机制。在这个工作中，我们模拟设计并合成了一种新型的有机染料量子点，该量子点体系在溶液中展现出了超高的荧光量子产率，而其通过疏水相互作用和π-π堆积形成固态时，荧光产率较低，且发光波长对激发波长具有很强的依赖。理论计算发现这种量子点的发光原理为在在溶液中分子聚合被破坏，主要以单分子形式存在，通过与溶剂发生作用，形成了push-pull电荷转移机制，进而影响了发光效率。而在固态时，分子发生π-π堆积和H-聚集，能级产生分裂，分子振动受到抑制，弛豫变慢，违反了Kasha's规则，发光波长对激发波长具有很强的</p> | | | | | | | |

依赖性，同时激发态的辐射跃迁几率下降，荧光量子产率降低。

第四章介绍了材料间相互作用引起的电荷极化与催化机理的研究，主要包括三个工作：

第一个工作是石墨烯基复合材料光催化制氢与安全储氢。在这个工作中，我们设计了一种 C_xN_y 和石墨烯基材料复合的三明治结构，其中，碳氮材料 ($g-C_xN_y$) 夹在两层官能团修饰的石墨烯中 (GRF)。第一性原理计算发现，由于 $g-C_xN_y$ 和 GRF 之间相互作用引起的电荷极化，使得这种三明治体系可以同时捕获紫外光和可见光，进而激发产生空穴迁移到外层的 GRF 上。在光生空穴的帮助下，吸附在 GRF 上的水发生裂解，产生质子，受聚集负电荷的 C_xN_y 静电吸引，质子穿透石墨烯迁移到 C_xN_y 上，并在光生电子的作用下，产生氢气。由于外层的石墨烯结构不允许氢气的穿透，使得氢气与外界分离，储存在体系中。综合可知，我们设计的这种三明治复合体系实现了光催化制氢和安全储氢一体化。

第二个工作是氮掺杂石墨烯催化还原对羟基苯酚。实验中，通过多种 MOF 材料为前驱模板在高温下烧结得到了氮掺杂石墨烯的多层碳材料并催化还原对硝基苯酚。含有吡咯 N 掺杂石墨烯最多的材料催化活性最佳。理论计算通过对三种 N 掺杂石墨烯的构型，电子结构，吸附性能，导电性的研究，发现：掺杂的 N 原子和石墨烯由于电负性的差异，相互作用后发生电荷极化，电荷发生聚集，提供活性位点；吡咯 N 掺杂石墨烯中活性位点附近正电荷聚集最多，对 4-NP 的吸附能最强，耦合活化程度较高；吡咯 N 掺杂石墨烯体系延续了石墨烯材料优良的导电性能，为还原反应的发生提供源源不断的驱动力。因此，吡咯 N 掺杂石墨烯对催化还原对硝基苯酚具有较高的反应活性，与实验结果吻合。

第三个工作是 TiO_2 -Pd@Pt 光催化裂解水。理论和实验合作设计并合成了原子厚度可调节的 Pd@Pt 壳层结构，并将这种壳层结构与 n 型半导体，锐钛矿 TiO_2 结合。在这一体系中，Pd@Pt 壳层结构在光催化水裂解反应中，起到了双重功效，这双重功效均取决于复合材料中金属 Pt 的原子厚度。这双重功效分别是：利用 Pd, Pt 间相互作用引起的界面电荷极化提高金属上的电子捕获能力，进而促进电荷分离；通过 Pt 表面电荷密度的增加和晶格应力提高对于水的吸附能力。这些性能的提高显著的增强了光催化裂解水的催化活性。

攻读博士期间与博士学位论文相关的代表性成果（限列 10 项）

| 发表学术论文数 | 8 | 本人第一论文数 (含导师第一本人第二) | 5 | 专利及其它成果数 | 0 |
|---------|---|------------------------|---|----------|---------------------|
| 序号 | 成果名称 | 作者排名 | 期刊名称 | 发表时间 | 收录情况 |
| 1 | Combining Photocatalytic Hydrogen Generation and Capsule Storage in Graphene Based Sandwich Structures | 第一 | Nature Communications | 2017 | SCI 一区 IF 11.329 |
| 2 | Aggregation-Induced Intersystem Crossing: A Novel Strategy for Efficient Molecular Phosphorescence | 第一 | Nanoscale | 2016 | SCI 一区 IF 7.76 |
| 3 | Boosting Photocatalytic Water Splitting: Interfacial Charge Polarization in Atomically Controlled Core-shell Co-catalyst. | 共同一作 | Angewandte Chemie International Edition | 2015 | SCI 一区 IF 11.709 |
| 4 | One-Pot Gram-Scale Synthesis of Nitrogen and Sulfur Embedded Organic Dots with Distinctive Fluorescence Behaviors in Free and Aggregated States. | 共同一作 | Chemistry of Materials | 2016 | SCI 一区 IF 9.407 |
| 5 | Metal-Organic Framework Templated Porous Carbon for Highly Efficient Catalysis: The Critical Role of Pyrrolic N Species. | 共同一作 | Chemistry-A European Journal | 2016 | SCI 二区 IF 5.771 |
| 6 | UV Gelation of Single-component Polyacrylates Bearing Dinitrobenzoate Side Groups. | 第二 | Chemical Communications | 2016 | SCI 一区 IF 6.567 |
| 7 | Integration of Multiple Plasmonic and Co-catalyst Nanostructures on TiO_2 Nanosheets for Visible-near-infrared Photocatalytic Hydrogen Evolution. | 第五 | Small | 2016 | SCI 一区 IF 8.315 |
| 8 | General Design Strategy for Aromatic Ketone-Based Single-Component Dual-Emissive Materials. | 第四 | ACS Applied Materials & Interfaces | 2014 | SCI 一区 IF 7.145 |
| | | | | | |