

基于石墨烯纤维的石墨烯片 双氧化物双自由基分子磁性调控

孔令乾¹, 钱兆红¹, 张梅¹, 周连文², 张会青¹, 杨洪芳^{1,*}

(1. 德州学院 纺织服装学院, 山东 德州 253023;

2. 德州学院 化学化工学院, 山东 德州 253023)

摘要:理论设计了一类小型石墨烯片段的双氧化物 $\text{Dioxide}_{2,n}$ ($n \geq 2$)。DFT 和 CASSCF 方法计算结果表明, $n = 2$ 时, 石墨烯片段双氧化物以开壳层破损态单重态为能量基态并具有明显的双自由基性质和反铁磁性, 而从 $n = 3$ 到 $n = 5$, 体系均为三重态双自由基分子, 其三重态能量基态导致其内部具有明显的铁磁性。研究表明氧化石墨烯片具有构建磁性可调材料的应用潜力, 为设计开发石墨烯基磁性材料提供了合理思路, 具有一定的应用意义。

关键词:石墨烯片双氧化物; 双自由基; 磁性可控; 密度泛函理论

中图分类号: TQ342.7

文献标识码: A

文章编号: 1673-0356(2021)06-0023-05

自 2004 年英国 Manchester 大学的 Geim 等人发现了石墨烯, 它就成为备受瞩目的国际前沿和研究热点^[1]。特殊石墨烯是目前所发现的最薄的二维材料, 同时也是最坚韧的材料, 它具有极高的载流子迁移率和热导率以及反常量子霍尔效应和室温铁磁性等特殊性质^[2-5]。近些年, 在石墨烯纤维领域也多有文献报道, 这表明石墨烯的应用范围进一步扩大, 甚至扩展到纺织领域^[6-12]。石墨烯纤维是一种新材料, 是将石墨烯原料以物理或化学方式附着到其他纤维类材料中或者将石墨烯以一定比例掺加到人造纤维浆液中制成的, 通过石墨烯的特点改变原有纤维的物理化学性能。但是制备大面积高质量石墨烯晶体材料还存在着一定的困难, 这给石墨烯纤维批量生产带来很大的局限。近些年, 人们致力于研究石墨烯的制备方法, 并取得了众多成果, 石墨氧化还原合成法是最有效的方法之一。在石墨的整个氧化过程中, 其结构会自动断裂从而形成许多小片段。因此, 尽可能全面地理解石墨烯片的氧化断裂机制非常有必要。早在 2006 年就有课题组报道了一种石墨烯片断裂切割机制^[13]。在氧化过程中, 羰基会自然而然地生成, 各种中间产物也随之出现, 部分氧化的产物也在其中。在存在羰基的氧化产物中, 羰基必然位于结构的边缘, 这可能与氧化断

裂机制关系密切, 因此, 非常有必要深入研究可能存在的中间氧化产物的性质。

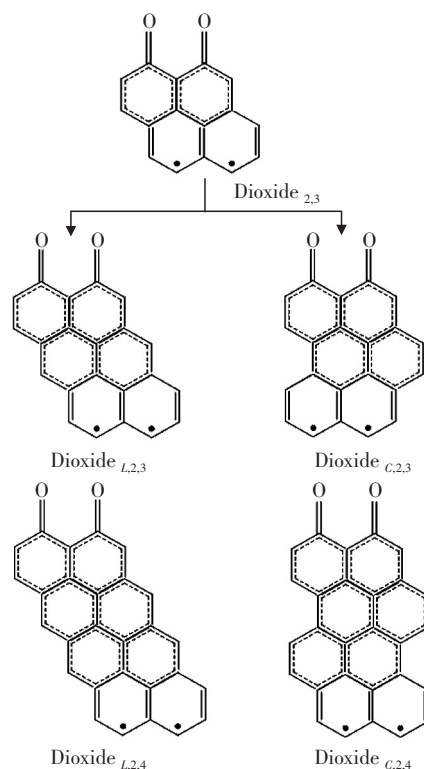


图 1 两类石墨烯片双氧化物

(以 $\text{Dioxide}_{2,2}$ 为起点, 倾斜扩展模式获得 $\text{Dioxide}_{L,2,n}$ 类型, 交叉扩展模式获得 $\text{Dioxide}_{C,2,n}$ 类型)

此外, 在分子基材料中, 特别是有机双自由基材料, 分子内的自旋耦合相互作用及其潜在的磁性特征非常重要^[14]。寻找像直链并苯及其衍生物、小型石墨烯片这样可能具有潜在双自由基性质的有机分子或者

收稿日期: 2021-03-09; 修回日期: 2021-03-12

基金项目: 国家自然科学基金(51505065); 山东省自然科学基金(ZR2016BL13; ZR2015EQ021); 山东省高校科技发展计划(J16LC55)

作者简介: 孔令乾(1984-), 男, 副教授, 博士, 主要研究方向为纤维材料。

* 通信作者: 杨洪芳(1986-), 女, 讲师, 博士, 主要研究方向为磁性材料, E-mail: fangaijia@126.com。

对不含凯库勒结构的有机分子进行修饰改造使其具备一定的双自由基性质是研究者们用来获取有机双自由基体系的常用方法^[15-17]。选择小型石墨烯片的氧化中间产物作为研究对象,为了进一步简化研究体系,也为了更简单有效地找到影响其性质的关键因素,仅选择含有两个羰基的小型石墨烯片即小型石墨烯片双氧化物作为研究体系。小型石墨烯片双氧化物是石墨烯氧化断裂过程中的中间产物之一,也非常可能作为某些双酚在进一步氧化中的产物而存在。

选取了两类石墨烯片双氧化物作为模型(图1)。这些分子具有非凯库勒结构及不同的离域程度,期望它们能展现出不同的磁耦合相互作用。通过研究发现,氧化石墨烯片的双自由基性质对于其分子的共轭程度有强烈的依赖性。尽管研究体系只是小型的石墨烯片,但得到的结论仍可为石墨烯氧化物及其衍生物的电子性质研究提供参考。

1 计算细节

通过 Gaussian 03 程序对两类石墨烯片双氧化物进行了计算和分析,具体细节如下:

采用(U)B3LYP/6-31G(*d*,*p*)方法对所有石墨烯片双氧化物的各个自旋态进行了结构优化和电子性质分析,频率分析证实得到的结构都是势能面上最低点。通过计算得到了石墨烯片双氧化物的各自旋态的能量值、三重态与单重态能量差、HOMO-LUMO 能差等。此外,还用 Yamaguchi 等人提出的公式 $J = (E_{BS} - E_T) / (\langle S^2 \rangle_T - \langle S^2 \rangle_{BS})$ 计算了这些石墨烯片双氧化物分子中两个自旋中心之间的磁性耦合常数 *J*,其中 E_{BS} 和 E_T 分别代表对称性破损的开壳层单重态及三重态的能量, $\langle S^2 \rangle_{BS}$ 和 $\langle S^2 \rangle_T$ 分别代表与之对应的自旋态的自旋污染值^[18-21]。

为了进一步确认这些石墨烯片双氧化物的能量基态同时估量其迥异的双自由基性质,在 RB3LYP/6-31G(*d*,*p*)优化几何构型的基础上对所有石墨烯片双氧化物分子进行了 CASSCF(6,6)/6-31G(*d*)计算,得到了闭壳层成键轨道之外的电子占据总数、LUMO 轨道占据数、双自由基性质百分比等数据。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯片双氧化物的结构特征及分类

将石墨烯片双氧化物作为研究体系。鉴于这类分

子中共轭体系的不同扩展模式,以 $\text{Dioxide}_{2,2}$ 为起始结构,将其分为两类:(1)两个羰基所在苯环不变,在两个苯环下方倾斜扩展共轭体系,这类分子属于 $\text{Dioxide}_{L,2,n}$ ($n=3,4$) 类型;(2)两个羰基所在苯环不变,在两个苯环下方交叉扩展共轭体系,这类分子属于 $\text{Dioxide}_{C,2,n}$ ($n=3,4$) 类型。需要强调的是,在这两个类型的分子中,两个羰基始终位于同样的两个苯环上,即,只讨论不同的共轭体系扩展模式带来的分子能量基态的变化。计算结果表明,倾斜扩展模式获得的 $\text{Dioxide}_{L,2,n}$ 类型的石墨烯片双氧化物是三重态能量基态,交叉模式获得的是对称性破损的开壳层单重态双自由基。

图2展示出了两类石墨烯片双氧化物分子的相应自旋态的结构特征。两个羰基的存在带来结构上的最大变化出现在羰基所在的苯环上,其他苯环的结构仅受到微弱影响。 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ 和 $\text{Dioxide}_{C,2,4}$ 的三重态与其对称性破损开壳层单重态的键长的最大差值分别是 0.008 Å 和 0.027 Å。

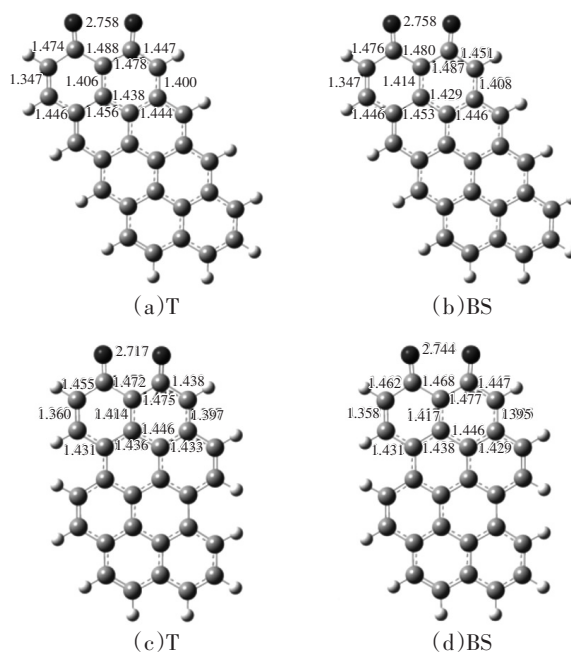


图2 用 UB3LYP/6-31G(*d*,*p*)方法得到的 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ (a, b) 和 $\text{Dioxide}_{C,2,4}$ (c, d) 各自旋态的结构

2.2 倾斜扩展模式获得的 $\text{Dioxide}_{L,2,n}$ 类型的自旋状态及磁性耦合相互作用

对于倾斜扩展模式获得的 $\text{Dioxide}_{L,2,n}$ 类型的石墨烯片双氧化物分子,计算结果表明其基态为三重态,每个分子都有两个自旋平行的未成对电子。当然,这不包括它们的起始分子 $\text{Dioxide}_{2,2}$ ($\text{Dioxide}_{2,2}$ 同时是交

又扩展模式石墨烯片双氧化物的起始分子,对称性破损的开壳层单重态为其基态)。结果如表1和图3所示,包括其闭壳层单重态、对称性破损开壳层单重态、三重态的能量值,各自旋态的能量顺序,三重态与单重态能差等。在这部分内容中,考虑的是以 $\text{Dioxide}_{2,2}$ 为起点,通过倾斜扩展模式获得石墨烯片双氧化物分子 $\text{Dioxide}_{L,2,3}$ 和 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ 。 $\text{Dioxide}_{L,2,3}$ 的三重态在能量上低于对称性破损开壳层单重态约 1.20 kcal/mol, 其对称性破损开壳层单重态的能量又低于其闭壳层单重态 4.18 kcal/mol, 显而易见,三重态是其能量基态。 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ 的三重态与开壳层单重态能量差是 3.65 kcal/mol(三重态能量低),同时,它的对称性破损开壳层单重态的能量也低于其相应的闭壳层单重态 3.95 kcal/mol。总之,对于倾斜扩展模式获得的 $\text{Dioxide}_{L,2,n}$ 类型的石墨烯片双氧化物分子,其稳定的能量基态是三重态。

表1 双氧化石墨烯片的开壳层单重态与三重态能量差 ($\Delta E_{(T1-BS)}$),开壳层单重态自旋污染值 ($\langle S^2 \rangle$),三重态与闭壳层单重态能量差 ($\Delta E_{(T-CS)}$),开壳层单重态与闭壳层单重态能量差 ($\Delta E_{(BS-CS)}$)

双氧化 石墨烯片 _L	$\Delta E_{(T1-BS)}$ /kcal · mol ⁻¹	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta E_{(T1-CS)}$ /kcal · mol ⁻¹	$\Delta E_{(BS-CS)}$ /kcal · mol ⁻¹
$\text{Dioxide}_{2,2}$	2.26	0.78	-2.27	-4.53
$\text{Dioxide}_{L,2,3}$	-1.20	0.77	-5.39	-4.18
$\text{Dioxide}_{L,2,4}$	-3.65	0.81	-7.60	-3.95
双氧化 石墨烯片 _C	$\Delta E_{(T1-BS)}$ /kcal · mol ⁻¹	$\langle S^2 \rangle$	$\Delta E_{(T-CS)}$ /kcal · mol ⁻¹	$\Delta E_{(BS-CS)}$ /kcal · mol ⁻¹
$\text{Dioxide}_{2,2}$	2.26	0.78	-2.27	-4.53
$\text{Dioxide}_{C,2,3}$	1.81	0.72	-1.38	-3.19
$\text{Dioxide}_{C,2,4}$	1.35	0.70	-1.56	-2.91

注: $\Delta E_{(T1-BS)} = E_{(T)} - E_{(BS)}$, $\Delta E_{(T1-CS)} = E_{(T)} - E_{(CS)}$, $\Delta E_{(BS-CS)} = E_{(BS)} - E_{(CS)}$

作为三重态双自由基,这些倾斜扩展模式获得的 $\text{Dioxide}_{L,2,n}$ 类型的石墨烯片双氧化物分子均有两个自旋平行的未成对电子,因此,它们都可作为铁磁性材料的基本结构单元。而对于构建铁磁性材料来说,其结构基元的化学稳定性是很重要的,因此,这些分子的 HOMO - LUMO 能差必然在考虑范围内^[22-23]。经过计算, $\text{Dioxide}_{L,2,3}$ 和 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ 的 HOMO - LUMO 能差分别为 3.09 eV 和 2.58 eV。这两个数值较大,说明这两个分子具有较低的氧化还原活性。虽然这两个数值呈现出的递减趋势说明这类分子随着体系增大其氧化还原活性在缓慢增强,但就数值的大小来看,即使其氧化还原活性有缓慢增强的趋势,仍认为它

们比较稳定^[24]。

值得一提的是,倾斜扩展模式获得的 $\text{Dioxide}_{L,2,n}$ 类型的石墨烯片双氧化物分子的能态中稍高于三重态能量的是对称性破损开壳层单重态而非闭壳层单重态。对称性破损开壳层单重态是与纯正单重态或三重态迥异的电子态。计算表明,对称性破损开壳层单重态的 $\text{Dioxide}_{2,2}$ 、 $\text{Dioxide}_{L,2,3}$ 和 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ 有明显的双自由基性质,图3给出了 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ 的单占据轨道图及自旋密度分布图。同时,表1中给出了3个分子的自旋污染值 ($\langle S^2 \rangle$) 分别为 0.78, 0.77, 0.81, 均很接近标准值 1.0, 表明3个分子的开壳层单重态都是纯的单重态 ($\langle S^2 \rangle = 0.0$) 和纯的三重态 ($\langle S^2 \rangle = 2.0$) 较为彻底的混合态。 $\text{Dioxide}_{2,2}$ 的能量基态是对称性破损开壳层单重态,而对于 $\text{Dioxide}_{L,2,3}$ 和 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ 来说,其三重态要比闭壳层单重态稳定,因此将三重态混入单重态会使体系变得更加稳定。

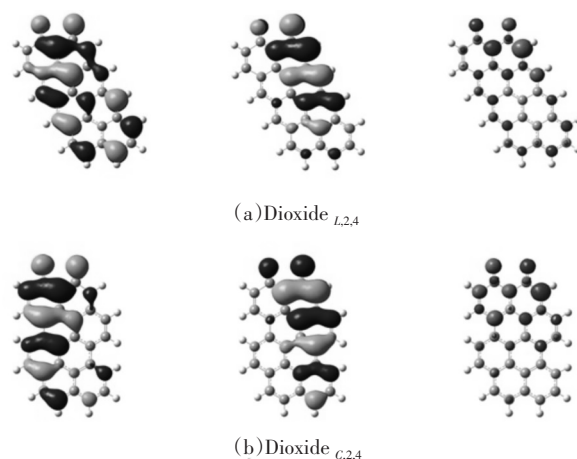


图3 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ 和 $\text{Dioxide}_{C,2,4}$ 的对称性破损开壳层单重态的单占据轨道以及自旋密度图

表2给出了 CASSCF(6,6) 计算结果。LUMO 轨道占据数、双自由基性质百分比以及闭壳层成键轨道之外的电子占据总数均表明3个分子的对称性破损开壳层单重态具有明显的双自由基性质。以 $\text{Dioxide}_{L,2,4}$ 为例,其 LUMO 轨道占据数是 0.292 ($\langle S^2 \rangle = 0.81$), 其相应的双自由基性质百分比则为 29.2%。表2中的数据定量表明了倾斜扩展模式获得的 $\text{Dioxide}_{L,2,n}$ 类型石墨烯片双氧化物分子的 BS 态具有明显的双自由基性质。

鉴于磁耦合常数 (J) 可以描述自由基中心之间的磁性耦合相互作用,对所选体系进行了磁耦合常数 (J) 的计算。表3中给出了 $\text{Dioxide}_{2,2}$ 的 J 值为 -627.6

cm⁻¹,该值为负,说明 Dioxide_{2,2} 是反铁磁性耦合相互作用,而 Dioxide_{L,2,3} 和 Dioxide_{L,2,4} 的 *J* 值分别为 312.5 cm⁻¹ 和 972.9 cm⁻¹,正值说明 Dioxide_{L,2,3} 和 Dioxide_{L,2,4} 是铁磁性耦合相互作用。这与 Dioxide_{2,2} 能量基态是开壳层单重态基态而 Dioxide_{L,2,3} 和 Dioxide_{L,2,4} 是三重态基态相吻合。

表 2 用 CASSCF(6,6)/6-31G(d)//RB3LYP/6-31D(d,p)方法得到的两种类型石墨烯双氧化物分子的 BS 态的 LUMO 轨道占据数、双自由基性质百分比以及闭壳层成键轨道之外的电子占据总数

二氧化石墨烯片 _L	Dioxide _{2,2}	Dioxide _{L,2,3}	Dioxide _{L,2,4}
LUMO 轨道占据数	0.334	0.398	0.292
双自由基性质百分比/%	33.4	39.8	29.2
闭壳层成键轨道之外的电子占据总数	0.387	0.464	0.419
二氧化石墨烯片 _C	Dioxide _{2,2}	Dioxide _{C,2,3}	Dioxide _{C,2,4}
LUMO 轨道占据数	0.334	0.299	0.094
双自由基性质百分比/%	33.4	29.9	9.40
闭壳层成键轨道之外的电子占据总数	0.387	0.430	0.094

表 3 三类直链并苯双氧化物的三重态与对称性破损开壳层单重态的能量、相应的自旋污染值及分子内磁交换耦合常数(*J*)

倾斜扩展模式	<i>E</i> _(T) (< <i>S</i> ² >)	<i>E</i> _(BS) (< <i>S</i> ² >)	<i>J</i> /cm ⁻¹
Dioxide _{2,2}	-764.945 225 45(2.044)	-764.948 825 01(0.785)	-627.6
Dioxide _{L,2,3}	-994.832 355 73(2.111)	-994.830 442 38(0.767)	312.5
Dioxide _{L,2,4}	-1 224.712 419 82(2.124)	-1 224.706 605 66(0.812)	972.9
交叉扩展模式	<i>E</i> _(T) (< <i>S</i> ² >)	<i>E</i> _(BS) (< <i>S</i> ² >)	<i>J</i> /cm ⁻¹
Dioxide _{2,2}	-764.945 225 45(2.044)	-764.948 825 01(0.785)	-627.6
Dioxide _{C,2,3}	-994.831 445 37(2.108)	-994.834 332 37(0.720)	-456.5
Dioxide _{C,2,4}	-1 224.716 082 15(2.104)	-1 224.718 230 99(0.701)	-336.1

2.3 交叉扩展模式获得的 Dioxide_{C,2,n} 类型的自旋状态及磁性耦合相互作用

交叉扩展模式获得的 Dioxide_{C,2,n} 类型分子均为对称性破损开壳层单重态双自由基分子(表 1 和表 2)。具体来看,Dioxide_{2,2}、Dioxide_{C,2,3} 和 Dioxide_{C,2,4} 的三重态能量均高于对称性破损开壳层单重态,差值分别为 2.26、1.81 和 1.35 cal/mol。同时,闭壳层单重态能量也均高于相应的对称性破损开壳层单重态,差值分别为 -4.53、-3.19 和 -2.91 cal/mol。对称性破损开壳层单重态的自旋污染值分别为 0.78、0.72 和 0.70,说明对称性破损开壳层单重态是纯正单重态(<*S*²>=0.0)和纯正三重态(<*S*²>=2.0)的混合态。充分表明 Dioxide_{2,2}、Dioxide_{C,2,3} 和 Dioxide_{C,2,4} 均为对

称性破损的开壳层单重态双自由基。

表 2 给出的 Dioxide_{2,2}、Dioxide_{C,2,3} 和 Dioxide_{C,2,4} 的 LUMO 轨道占据数分别为 0.334、0.299 和 0.094,定量描述了 3 个分子的双自由基性质。图 3 给出了 Dioxide_{C,2,4} 的单占据轨道图和自旋密度图,可以清楚看到未成对电子占据着两个不同的区域,导致自旋密度虽然分布于整个分子,但自旋方向不同,一部分自旋向上,另一部分自旋向下。另外,Dioxide_{2,2}、Dioxide_{C,2,3} 和 Dioxide_{C,2,4} 的 HOMO - LUMO 能差分别为 1.16、1.17、1.14 eV,这些数值对于电子在 HOMO 轨道到 LUMO 轨道的跃迁十分有利。

单重态双自由基分子必然有两个自旋反平行的未成对电子,所以一定有一定程度的反铁磁性特征。计算得知,Dioxide_{2,2}、Dioxide_{C,2,3} 和 Dioxide_{C,2,4} 的磁交换耦合常数(*J*)分别为 -627.6、-456.5 和 -336.1 cm⁻¹,清楚表明这些分子具有较强的反铁磁性耦合相互作用,交叉扩张系列的石墨烯片双氧化物具有组装反铁磁性材料的潜在应用价值。

3 结语

研究了两类石墨烯片双氧化物。Dioxide_{2,2} 可视为这两类分子共同的起始结构,其基态为对称性破损的开壳层单重态。倾斜扩展模式获得的 Dioxide_{L,2,n} 类型的石墨烯片双氧化物分子以三重态为基态,交叉扩展模式获得的 Dioxide_{C,2,n} 类型的分子则是对称性破损的开壳层单重态双自由基。用理论的视角借助于简单的石墨烯氧化中间产物研究了石墨烯的氧化断裂过程。这项工作有助于在原子水平上深入理解石墨烯片的氧化机制,也为石墨烯氧化物基磁性纤维材料的开发和设计提供了合理的理论依据。

参考文献:

[1] GEIM A K, NOVOSELOV K S. The rise of graphene[J]. Nature Materials, 2007, 6(3): 183-191.
 [2] GEIM A K. Graphene: Status and prospects[J]. Science, 2009, 324(5 934): 1 530-1 534.
 [3] BURGHARD M, KLAUK H, KERN K. Carbon-based field-effect transistors for nanoelectronics[J]. Advanced Materials, 2009, 21(25-26): 2 586-2 600.
 [4] STANKOVICH S, DIKIN D A, DOMMETT G H, et al. Graphene-based composite materials[J]. Nature, 2006,

- 442(7 100):282–286.
- [5] XU Y X, HUA B, LU G W, *et al.* Flexible ggraphene films via the filtration of water-soluble noncovalent functionalized graphene sheets[J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2008, 130(18): 5 856–5 857.
- [6] ZAMANI S, WON J S, SALIM M, *et al.* Ultralight graphene/graphite hybrid fibers via entirely water-based processes and their application to density-controlled, high performance composites[J]. *Carbon*, 2021, 173(13):880–890.
- [7] LI N, YAO Y, LV T, *et al.* High-performance wire-shaped aluminum ion batteries based on continuous graphene fiber cathodes[J]. *Journal of Power Sources*, 2021, 488: 229 460.
- [8] LI H, SHAO F, WEN X, *et al.* Graphene/MXene fibers-enveloped sulfur cathodes for high-performance Li-S batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 371: 137 838.
- [9] JIA Y M, JIANG X Y, ARSALAN A, *et al.* Microfluidic-architected core-shell flower-like δ -MnO₂@graphene fibers for high energy-storage wearable supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2021, 372(43): 137 827.
- [10] ZHANG M, WANG X, YANG T, *et al.* Polyaniline/graphene hybrid fibers as electrodes for flexible supercapacitors[J]. *Synthetic Metals*, 2020, 268(6):116 484.
- [11] NAG A, ALAHI M E E, MUKHOPADHYAY S C. Recent progress in the fabrication of graphene fibers and their composites for applications of monitoring human activities[J]. *Applied Materials Today*, 2021, 22:100 953.
- [12] ZHENG X, HU Q, ZHOU X, *et al.* Graphene-based fibers for the energy devices application: A comprehensive review[J]. *Materials & Design*, 2021, 201(35): 109 476.
- [13] LI J L, KUDIN K N, MCALLISTER M J, *et al.* Oxygen-driven unzipping of graphitic materials[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(17):176 101.
- [14] BENELLI C, GATTESCHI D. Magnetism of lanthanides in molecular materials with transition-metal ions and organic radicals[J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(6):2 369–2 388.
- [15] RAJCA A. Organic diradicals and polyradicals: From spin coupling to magnetism[J]. *Chemical Reviews*, 1994, 94(4):871–893.
- [16] ALI M E, VYAS S, DATTA S N. Ab initio quantum chemical investigation of intramolecular magnetic interaction in some diradical derivatives of imino nitroxide and nitronyl nitroxide[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(28):6 272–6 278.
- [17] ALI M E, DATTA S N. Polyacene spacers in intramolecular magnetic coupling[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(49):13 232–13 237.
- [18] KO K C, SON S U, LEE S, *et al.* Diazaphenalenyl-containing spin sources designed by standardization of intramolecular magnetic interactions[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(26):8 401–8 408.
- [19] BELL F, CASANOVA D, HEAD-GORDON M. Theoretical study of substituted PBPB dimers: Structural analysis, tetradical character, and excited states[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(32): 11 314–11 322.
- [20] YAMAGUCHI K, TAKAHARA Y, FUENO T, *et al.* Ab initio MO calculations of effective exchange integrals between transition-metal ions via oxygen dianions: Nature of the copper-oxygen bonds and superconductivity[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 1987, 26: 1 362–1 364.
- [21] YAMAGUCHI K, JENSEN F, DORIGO A, *et al.* A spin correction procedure for unrestricted hartree-fock and moller-pleiset wavefunctions for singlet diradicals and polyradicals[J]. *Chemical Physics Letters*, 1988, 149(5–6): 537–542.
- [22] ZHOU Z X, PARR R G. New measures of aromaticity: Absolute hardness and relative hardness [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 1989, 111(19): 7 371–7 379.
- [23] GREENWOOD H H. A molecular orbital theory of reactivity in aromatic hydrocarbons[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1952, 20(10): 1 653.
- [24] AIHARA J. Reduced HOMO–LUMO gap as an index of kinetic stability for polycyclic aromatic hydrocarbons[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(37): 7 487–7 495.

(2) 氨纶纤维不宜在大牵伸倍数下热定型。较大伸长的氨纶纤维热定型后断裂强度和伸长率均有明显下降。另外,热定型对氨纶纤维的耐疲劳性没有增益效果。

(3) 涤/氨织物热定型主要是解决涤纶纤维尺寸稳定性和布面平整性问题,180 °C热定型较短时间对氨纶纤维影响不大,180 °C热定型可以达到目的。

参考文献:

- [1] 范杰,陈人豪.涤氨包缠纱性能研究[J].针织工业,2005,(1):28-30.
- [2] 崔燕.氨纶包芯纱染色加工工艺[J].毛纺科技,2008,(3):20-22.
- [3] 姜佳丽,王永伟,曹永恒,等.高牢度锦/氨纶织物加工工艺探讨[J].广州化工,2013,41(5):134-136.
- [4] 刘亚辉,陈铃,王小华,等.高热定型效率氨纶的研究现状[J].煤炭与化工,2013,36(8):30-32.
- [5] 游革新,陈曦日,杨波,等.染色工艺对氨纶结构与性能的影响[J].工程塑料应用,2017,45(5):45-49,90.
- [6] 陈厚翔,梁红军,杨晓印,等.耐高温氨纶的结构与性能表征[J].合成纤维工业,2016,39(2):44-48.
- [7] LEI W, FANG C, ZHOU X, *et al.* Morphology and thermal properties of polyurethane elastomer based on representative structural chain extenders[J]. *Thermochimica Acta*, 2017, 653: 116-125.
- [8] 刘树.聚氨酯弹性体的结晶行为[J].合成橡胶工业,1994,17(6):376-379.
- [9] 罗建斌,王鹏,李洁华,等.以聚乙二醇为软段的聚氨酯的合成及表征[J].生物医学工程学杂志,2006,23(1):125-128.
- [10] 朱新生,程嘉祺,徐彤,等.氨纶结晶性与回弹性能的关系[J].合成纤维,2005,34(8):17-21.

Effect of Heat Setting on Structure and Properties of Spandex Fibers

FAN Jia-liang¹, YANG Cong-deng², FEI Chang-shu²,
WANG Tao^{1,*}, ZHANG Tong-hua¹, RAN Rui-long¹

(1. College of Sericulture, Textile and Biomass Science, Southwest University, Chongqing 400715, China;
2. Huafeng Chongqing Spandex Co., Ltd., Chongqing 408017, China)

Abstract: Polyester/spandex fabrics need to be heat set at high temperature to improve the surface smoothness, but high temperature would inevitably affect the structure and properties of spandex fibers. Spandex fibers were heat set at 180 °C, and its molecular structure and mechanical properties were tested and analyzed. The results showed that the molecular structure of spandex fiber had little effect after heat setting at 180 °C for a short time. The breaking strength was enhanced, however, the fatigue resistance was not improved.

Key words: spandex fiber; heat setting; mechanical property; molecular structure

(上接第 27 页)

Magnetic Regulation of Dioxide Diradical Oxidation Intermediates of Graphene Based on Graphene Fiber

KONG Ling-qian¹, QIAN Zhao-hong¹, ZHANG Mei¹,
ZHOU Lian-wen², ZHANG Hui-qing¹, YANG Hong-fang^{1,*}

(1. College of Textile and Clothing, Dezhou University, Dezhou 253023, China;
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Dezhou University, Dezhou 253023, China)

Abstract: A computational study on a series of short graphene dioxides (Dioxide_{2,n}, $n \geq 2$) was performed. DFT and CASSCF calculations predicted that Dioxide_{2,2} possessed the open-shell broken-symmetry (BS) singlet ground state with obvious diradical character and antiferromagnetic property. From Dioxide_{2,3} to Dioxide_{2,5}, they were all triplet diradicals with obvious ferromagnetic character. The research showed dioxided graphene had the potential to construct magnetic-controllable materials, and could offer reasonable idea for the design and development of graphene magnetic materials.

Key words: graphene dioxide; diradical; magnetic-controllable; density functional theory (DFT)