

圆偏振发光中关键物理量的量子化学计算研究 ——介绍一个探究性计算化学实验

陈文恺¹, 沈芸稼², 孔祥梦³, 曾艳丽^{1,*}

¹ 河北师范大学化学与材料科学学院, 石家庄 050024

² 北京市第八中学, 北京 100032

³ 河北师范大学汇华学院, 石家庄 050091

摘要: 本文介绍了一个面向高年级本科生和研究生开设的探究性计算化学实验。本实验使用常见的量子化学软件 Gaussian 和 GaussView, 利用密度泛函和含时密度泛函理论, 对具备圆偏振发光(CPL)的分子(联萘)进行结构优化和性质分析, 计算得到发光不对称因子(g_{lum})。本实验可以帮助学生熟悉CPL和 g_{lum} 的概念和应用, 学会激发态的计算方式, 并应用于科研工作当中。

关键词: 计算化学实验; 激发态计算; 圆偏振发光

中图分类号: G64; O6

Quantum Chemistry Calculation of Key Physical Quantity in Circularly Polarized Luminescence: Introducing an Exploratory Computational Chemistry Experiment

Wenkai Chen¹, Yunjia Shen², Xiangmeng Kong³, Yanli Zeng^{1,*}

¹ College of Chemistry and Material Science, Hebei Normal University, Shijiazhuang 050024, China.

² Beijing No. 8 High School, Beijing 100032, China.

³ Huihua College of Hebei Normal University, Shijiazhuang 050091, China.

Abstract: This work introduces an exploratory computational chemistry experiment for senior undergraduate and graduate students. The experiment employs commonly available quantum chemistry software, Gaussian and GaussView, and applies density functional theory (DFT) and time-dependent density functional theory (TDDFT), to perform ground- and excited-state geometry optimization, property analysis of an organic molecule (*i.e.*, binaphthalene) with circularly polarized luminescence (CPL) phenomenon. Then, the computational protocols of trivial physical parameters (*i.e.*, emission dissymmetry factors, g_{lum}) are introduced in this experiment. This experiment familiarizes students with the concepts and applications of CPL and g_{lum} , teaches them the protocols of excited-state calculations, and enables them to apply these skills to their research.

Key Words: Computational chemistry experiment; Excited-state calculation;
Circularly polarized luminescence

收稿: 2024-05-07; 录用: 2024-09-02; 网络发表: 2024-12-02

*通讯作者, Email: yanlizeng@hebtu.edu.cn

基金资助: 河北省研究生教育教学改革研究项目(YJG2024044); 河北省高等教育教学改革与实践项目(2022GJG139); 国家级一流本科课程“结构化学”建设项目(2020年度); 河北师范大学科技类博士基金项目(L2023B12)

近年来,随着有机光电器件的快速发展,对于有机分子发光性质的研究日益受到关注。其中,圆偏振发光(Circularly Polarized Luminescence, CPL)作为一种特殊的发光现象,引起了科研工作者的广泛研究兴趣^[1,2]。CPL是指发光体系有选择性地发出有差异的左旋和右旋圆偏振光的发光现象,通常出现在具有手性性质的分子中,具有高方向性、高选择性和高灵敏度等特点,在信息加密^[3]、光电材料^[4]、自旋电子器件^[5]、3D显示^[6]、生物医学成像^[7]、智能传感^[8]等领域有着丰富的应用前景。具备中心分子手性、轴手性、面手性,或者由分子组装或聚集形成手性的非外消旋的发光分子均具备CPL的潜力。同时,CPL发光还有助于理解分子自旋、手性和分子光物理之间的关系等,对于基础科学理论的发展也极具意义。发光不对称因子(g_{lum})是用来表征CPL发光性能最重要参数之一,提升 g_{lum} 对于开发新型、高性能的CPL发光分子至关重要。利用量子化学方法对 g_{lum} 进行计算,用于预测和解释CPL分子的圆偏振发光性能成为了CPL研究中的热点问题。

随着计算机迅速普及和算力快速发展,近年来,众多高校开设了计算化学实验课程,并不断探讨新型的计算化学实验和教学方法,持续进行教学改革,以提升这一新兴课程的教学质量和教学效果^[9-16]。本文推荐一个针对已经学习过结构化学或量子化学课程的高年级本科生和研究生的计算化学实验:利用量子化学计算方法对分子的圆偏振发光中发光不对称因子 g_{lum} 进行计算和研究,结合常用的量化软件Gaussian 16^[17,18]和GaussView 6^[17,18],帮助学生了解基态和激发态计算的方法,并利用得到的量子化学计算结果求得CPL发光中的 g_{lum} 值。

1 实验目的

- (1) 学习Gaussian 16、GaussView 6的使用和数据分析方法;
- (2) 掌握利用GaussView搭建模型,利用Linux版Gaussian优化基态、激发态几何结构的方式;
- (3) 掌握利用量化软件计算发光不对称因子 g_{lum} 的原理及方法。

2 实验原理

2.1 实验软件

Gaussian软件是一款功能强大、简单易学的量子化学计算软件,该软件基于基本的量子化学理论,通过高斯型基组对波函数进行展开,利用各种半经验(Semi-Emperical)、哈特里-福克(Hartree-Fock)、密度泛函理论(Density Functional Theory)、后哈特里-福克(Post-Hartree-Fock)等不同类型的方 法,来描述分子体系的几何结构、电子结构、能量、振动频率、反应路径、活化能等热力学和动力学信息,对于深入理解分子性质、揭示化学反应的详尽机理、新型功能分子材料的构建等方面有着重要作用。Gaussian程序经过多年的发展,积累了众多的用户,是目前国内、国际最流行的量子化学计算软件之一,其最新版本的Gaussian 16,可以部署在Linux和Windows操作系统上。其Linux版本由于计算效率高、容易并行计算而被大多数的化学研究工作者采用。

GaussView是与Gaussian软件配套的一个可视化工具软件,允许用户通过图形界面快速构建分子模型,方便地建立Gaussian计算的输入文件,并以图形形式展示Gaussian的计算结果。目前最新版本为GaussView 6,该版本可以和Gaussian 16的输出文件完全匹配,且可以和Windows版本的Gaussian软件无缝衔接,简洁流畅地完成模型搭建-输入文件生成-量子化学计算任务执行-计算结果分析的整套量子化学计算 workflow。

2.2 圆偏振发光和发光不对称因子 g_{lum}

手性分子是指分子与其镜像无法完全重合的分子。手性作为一种重要的分子性质,在化学、生物学、医学等领域有着重要的研究意义。圆偏振发光是手性的发光分子发出具有差异性的左旋和右旋不对称的圆偏振光的现象。通过圆偏振发光,可以得到手性分子的激发态手性结构等信息,并在有机发光二极管、自旋电子学、生物探针等多个领域展现出巨大的发展潜力。评估手性分子圆偏振发光性能的最重要参数之一就是其发光不对称因子 g_{lum} ,其计算公式为

$$g_{\text{lum}} = \frac{2(I_L - I_R)}{I_L + I_R} \quad (1)$$

式中, I_R 和 I_L 分别代表分子发出的右旋和左旋圆偏振光的发光强度。从公式(1)中可以看出, 当分子主要发出的是左旋的圆偏振光时, $I_L > I_R$, $g_{\text{lum}} > 0$; 当分子主要发出的是右旋的圆偏振光时, $I_L < I_R$, $g_{\text{lum}} < 0$; 当分子仅发出左旋/右旋的圆偏振光时, g_{lum} 达到其极值+2/-2。除公式(1)式外, 也可以通过跃迁电偶极矩(μ)和跃迁磁偶极矩(m)计算 g_{lum} , 计算公式为

$$g_{\text{lum}} = \frac{4|\mu||m|\cos\theta_{\mu,m}}{|\mu|^2 + |m|^2} \quad (2)$$

上式中, $\theta_{\mu,m}$ 表示跃迁电偶极矩和跃迁磁偶极矩之间的夹角。从公式(2)中可以看出, 当 $\theta_{\mu,m} \in (0^\circ, 90^\circ)$ 时, $g_{\text{lum}} > 0$, 即分子主要发出左旋的圆偏振光; 当 $\theta_{\mu,m} \in (90^\circ, 180^\circ)$ 时, $g_{\text{lum}} < 0$, 即分子主要发出右旋的圆偏振光; 当 $\theta_{\mu,m} = 0^\circ$ 或 $\theta_{\mu,m} = 180^\circ$ 时, 其发光不对称因子达到极大值或极小值; 当 $g_{\text{lum}} = 90^\circ$ 时, 即分子没有圆偏振光, 其激发态无手性或该激发态结构为消旋结构。通过量子化学计算方法对分子的激发态性质进行计算, 可以得到分子的跃迁电偶极矩和跃迁磁偶极矩, 并求得其夹角 $\theta_{\mu,m}$ 。因此, 利用量子化学软件和量子化学方法计算分子的跃迁电偶极矩和跃迁磁偶极矩, 并得到发光不对称因子 g_{lum} , 是目前前沿的CPL研究中的重点内容之一。以联萘为分子骨架的轴手性分子在近年来被多次报道具备优良的CPL性质^[19]。联萘作为一个具备CPL性质的骨架分子, 其本身具备轴手性, 且有结构简单, 计算量小等优点, 适合在计算化学课堂中作为模型体系向学生介绍CPL原理和利用量子化学软件计算其关键参数 g_{lum} 流程。

本实验将结合DFT和TDDFT理论方法, 教授学生利用Gaussian软件计算联萘分子(图1)的激发态几何结构、电子结构获得其跃迁电偶极矩和跃迁磁偶极矩, 并求出联萘分子的 g_{lum} 。



图1 联萘分子的结构式

3 实验步骤

3.1 联萘分子模型搭建

本实验利用GaussView 6对联萘分子模型进行搭建。在新打开的GaussView窗口中选择环状分块(Ring fragment)中的萘环, 创建两个萘环模型, 分别删除掉萘环上的一个氢原子后将两个萘环上的不饱和碳原子之间添加一个共价单键并调整C—C键长至1.5 Å, 随后, 调整两个萘环之间夹角、二面角等, 构成一个较为合理的联萘分子的初始结构, 并将搭建的模型保存为gjf文件, 用以后续量子化学计算。同时, 笔者建议授课教师在课堂上提醒学生, 搭建模型可以有多种方式, 在未来自己的科研工作中, 可以利用实验表征出的cif文件, 或者利用ChemDraw等软件生成坐标搭建自己研究体系的模型。

3.2 联萘分子基态和激发态构型优化

本实验将在B3LYP/6-31G*和TD-B3LYP/6-31G*的计算级别下^[20-27], 水溶剂环境(隐式溶剂化模型, PCM^[28])中优化联萘基态和最低单重激发态(S_1)的几何结构。按照3.1小节的方式, 利用GaussView 6程序搭建联萘分子的构型并保存为Gaussian 16程序输入的gjf文件, 将gjf文件在文本编辑器中打开, 并按照例如表1和表2的方式修改并保存其输入文件输入分子坐标前的头部几行, 具体内容可根据授课机房所具备的计算机条件另行修改。

表1 联萘分子基态(S_0)几何结构优化输入文件s0_opt.gjf的关键词

输入文件	说明
%mem=5GB	该作业所能占据的最大内存, 本例中为5GB
%chk=s0_opt.chk	保存检查点文件, 并将该文件命名为s0_opt.chk
%nproc=8	采用8 CPU并行计算(Windows版Gaussian则不此行)
#P B3LYP/6-31G* OPT scrf=(iefpcm,solvent=water)	关键词设置(B3LYP/6-31G*级别, 水溶剂环境)
	空行
S1 OPT	该作业的备注信息
	空行
0 1	电荷、自旋多重度

表2 联萘分子最低单重激发态(S_1)几何结构优化输入文件s1_opt.gjf的关键词

输入文件	说明
%mem=5GB	该作业所能占据的最大内存, 本例中为5GB
%chk=s1_opt.chk	保存检查点文件, 并将该文件命名为s1_opt.chk
%nproc=8	采用8 CPU并行计算(Windows版Gaussian则不此行)
#P B3LYP/6-31G* TD OPT scrf=(iefpcm,solvent=water)	关键词设置(B3LYP/6-31G*级别, 水溶剂环境)
	空行
S1 OPT	该作业的备注信息
	空行
0 1	电荷、自旋多重度

将修改好后的输入文件提交至Linux版的Gaussian 16程序进行计算。授课教师需提前在Linux机器上安装 Gaussian 16 并设置好 g16root、GAUSS_SCRDIR 等全局环境变量, 并加载 \$g16root/bsd/g16.profile 文件。学生将输入文件利用 winSCP 等软件拷贝到 Linux 机器上后, 利用 cd 命令进入自己存放输入文件的文件夹, 并利用如 “nohup g16 < s1_opt.gjf > s1_opt.out &” 命令调用 Gaussian 进行量化计算。在 Gaussian 程序正常计算结束后, 获得输出的 out 文件和 chk 文件, 随后利用 Linux 版的 Gaussian 中的 formchk 工具生成 fchk 文件, 相应命令为 “formchk s1_opt.chk”, 执行该命令后即可得到 s1_opt.fchk 文件。将 out 文件和 fchk 文件拷贝至具有 GaussView 的 Windows 电脑中, 使用 GaussView 6 打开输出文件, 点击 Results-Summary, 在弹出的新窗口 Gaussian Calculation Summary 中点击 Opt, 检查 Maximum Force、RMS Force、Maximum Displacement 和 RMS Displacement 四个变量均达到收敛 (Converged), 四个量均为 Converged 则说明结构优化已经成功收敛。

3.3 跃迁偶极矩的获取和发光不对称因子的计算

需要注意的是, out 文件中给出的是原子单位制 (a.u.) 下的跃迁电偶极矩和跃迁磁偶极矩, 而计算 g_{lum} 通常使用天文学和物理学中常用的厘米-克-秒为基准单位的 Centimeter-Gram-Second (CGS) 单位制。对于跃迁电偶极矩, 其换算关系为:

$$1 \text{ a.u.} = 2.5412 \text{ Debye} = 2.5412 \times 10^{-18} \text{ esu}\cdot\text{cm} \quad (3)$$

对于跃迁磁偶极矩, 其换算关系为:

$$1 \text{ a.u.} = 1.8548 \times 10^{-23} J/T = 1.8548 \times 10^{-20} \text{ erg}\cdot\text{G}^{-1} \quad (4)$$

3.4 实验数据分析

3.4.1 联萘分子的激发态几何结构和电子态性质

优化后联萘分子的 S_0 和 S_1 结构如图2所示, 可以看到, 与 S_0 结构相比, S_1 的结构发生了较大的变化。例如, 同基态结构(图2b)相比, 两个萘环均发生了一定程度的扭曲(图2d), 且两个苯环之间的夹

角(C1–C2–C3–C4二面角)由73.7°缩小到了41.8°。这均表明联萘的激发态性质与基态相比是有较大的差距的。

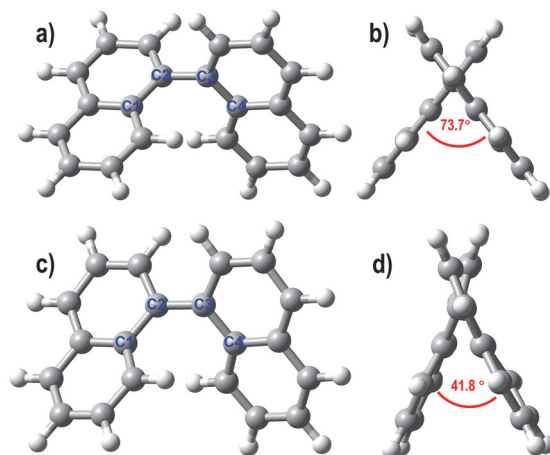


图2 B3LYP/6-31G*计算级别下优化的联萘分子的 S_0 结构(a), (b)和 S_1 结构(c), (d)

其中主视图(a), (c)和左视图(b), (d)

在激发态优化任务的输出文件中找到能量极小点结构的电子态跃迁信息，可以看到，对于联萘分子的 S_1 态而言，电子主要是从67号轨道跃迁至68号轨道，其组态系数为0.70496，该跃迁占比为99.4% ($0.70496^2 \times 2$)，属于典型的最高占据分子轨道(HOMO) → 最低非占据分子轨道(LUMO)轨道的跃迁。利用GaussView 6软件显示67号(HOMO)轨道的图形(图3a)，按照同样的操作可以得到68号(LUMO)轨道的图形(图3b)。可以清晰的看到，联萘分子的HOMO轨道为 π 成键轨道，LUMO为 π^* 反键轨道， S_1 态是一个典型的 $\pi\pi^*$ 跃迁。

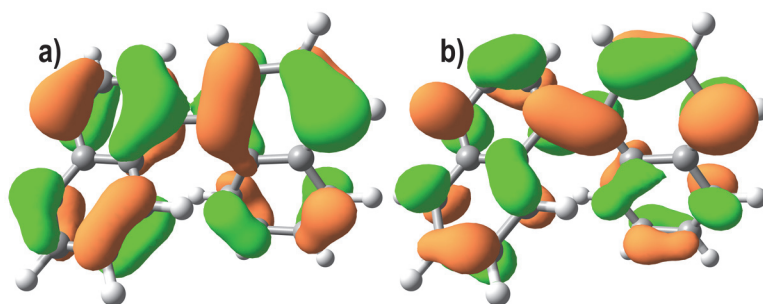


图3 联萘分子 S_1 下的HOMO (a)和LUMO (b)轨道(绿色/橙色分别代表波函数的正/负相位)

电子版为彩图，下同

3.4.2 跃迁偶极矩和发光不对称因子

在激发态优化任务的输出文件中找到能量极小点结构下的跃迁电偶极矩和跃迁磁偶极矩，读取数据并按照公式(3)–(4)进行单位换算。计算发光不对称因子需要读取 S_1 态的跃迁电偶极矩和跃迁磁偶极矩的 $X/Y/Z$ 分量，并利用公式(2)计算得到 g_{lum} 。表3列出了基于B3LYP/6-31G*，水溶液计算级别下得到的联萘分子的跃迁电偶极矩 μ 和跃迁磁偶极矩 m 。其跃迁电偶极矩 μ 的 $X/Y/Z$ 三个分量分别为 $-7.04 \times 10^{-18}/0.0000/-7.04 \times 10^{-19}$ esu·cm，模长 $|\mu|$ 为 7.07×10^{-18} esu·cm。跃迁磁偶极矩 m 的 $X/Y/Z$ 三个分量分别为 $3.71 \times 10^{-24}/0.0000/-1.73 \times 10^{-20}$ erg·G $^{-1}$ ，模长 $|m|$ 为 1.73×10^{-20} erg·G $^{-1}$ 。

利用计算得到的 μ 和 m ，可以求得 μ 和 m 之间的夹角 $\theta = 84.3^\circ$ (图4)，从而得到联萘分子的发光不

对称因子 $g_{\text{lum}} = 0.97 \times 10^{-3}$ 。该分子的发光不对称因子很小，符合常见的纯有机小分子的发光不对称因子较小的经验性规律，且与已有实验报道的联萘衍生物的发光不对称因子处于同一个数量级。

表3 联萘分子最低单重激发态(S_1)结构下的跃迁电偶极矩和跃迁磁偶极矩

	X分量	Y分量	Z分量	模长	夹角
跃迁电偶极矩	-7.04×10^{-18} esu·cm	0.00 esu·cm	-7.04×10^{-19} esu·cm	7.07×10^{-18} esu·cm	84.3°
跃迁磁偶极矩	3.71×10^{-24} erg·G ⁻¹	0.00 erg·G ⁻¹	-1.73×10^{-20} erg·G ⁻¹	1.73×10^{-20} erg·G ⁻¹	
g_{lum}	0.97×10^{-3}				

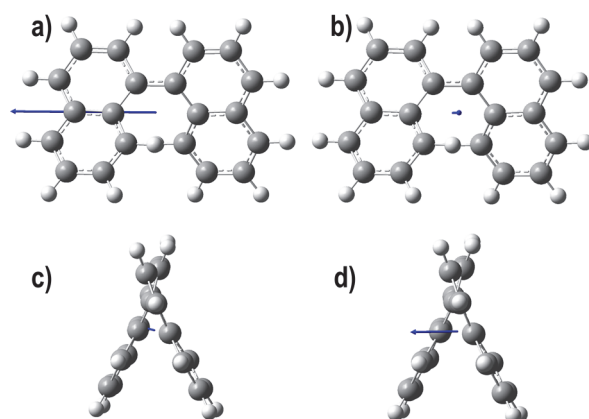


图4 联萘分子的跃迁电偶极矩方向(a), (c)和跃迁磁偶极矩方向(b), (d)的主视图(a), (b)和左视图(c), (d)

通过本文中2、3两节的讲解和实验操作，同学们即可掌握对激发态几何结构优化、激发态性质分析、跃迁电(磁)偶极矩的读取和显示方式及发光不对称因子的计算方法。

4 教学建议

4.1 课时安排

本实验面向结构化学或量子化学课程的高年级本科生或者低年级研究生开设，计划课时为3课时。具体时间安排如下：教师使用1课时讲解圆偏振发光的原理和发光不对称因子的计算方式，并简单演示实验操作方式方法、数据读取和计算等内容，学生使用2学时完成建模、输入文件修改、量子化学计算、数据读取和后处理等步骤。具体课时安排可根据授课课时灵活修改。若授课课时或者计算资源紧张，则可略过基态结构的优化，改为由教师讲解基态计算结果、激发态与基态相比的变化等内容。

4.2 不同关键词的影响

本体系的计算结果对不同的基组和是否采取溶剂化效应等因素的选择并不敏感，本文选取了不同基组(6-31G、6-31G*、6-311G*、6-311+G*^[29])以及是否考虑溶剂化效应分别对发光不对称因子进行了计算，计算结果如表4所示。可以看出，在使用B3LYP泛函、考虑溶剂化效应的情况下，选取6-31G、6-31G*、6-311G*、6-311+G*计算得到的 g_{lum} 非常接近，在 0.80×10^{-3} 至 1.01×10^{-3} 区间内，整体变化不大。同时，本文也给出了是否考虑溶剂化效应对联萘分子的 g_{lum} 计算结果的影响，在B3LYP/6-31G*、B3LYP/6-311G*和B3LYP/6-311+G*的计算级别下，考虑溶剂化效应，以水为溶剂时，计算得到的 g_{lum} 为 0.97×10^{-3} 、 1.01×10^{-3} 和 0.98×10^{-3} ，而未考虑溶剂化效应也并未对 g_{lum} 的结果产生过多的影响， g_{lum} 计算的结果为 1.14×10^{-3} 、 1.22×10^{-3} 和 1.26×10^{-3} 。这些结果充分表明教师可以

根据实验课课堂的条件灵活调整计算的基组、方法，并将表4的结果展示给学生，且应当提示学生，虽然在本实验中，基组、溶剂化效应等因素并未对结果产生重大的影响，但是在某些体系中，这些因素的选取将可能对计算结果产生定量甚至定性上的改变。此外，授课教师还应提醒学生，对于泛函的选取也应对于不同体系进行有针对性的选取，有时候泛函的选取可能对 g_{lum} 的计算结果产生很大的影响^[30,31]。

表4 考虑不同密度泛函方法、基组、溶剂化效应计算得到的发光不对称因子 g_{lum}

密度泛函方法	基组	溶剂	$g_{lum} \times 10^3$
B3LYP	6-31G	水	0.80
B3LYP	6-31G*	水	0.97
B3LYP	6-311G*	水	1.01
B3LYP	6-311+G*	水	0.98
B3LYP	6-31G*	—	1.14
B3LYP	6-311G*	—	1.22
B3LYP	6-311+G*	—	1.26

4.3 取代基效应对发光不对称因子的影响

本实验的目的是教授给学生 g_{lum} 的计算方法，最终应用于学生的科研工作中。授予学生如何利用理论计算结果指导实验对于培养学生的科研思维大有益处。本文在联萘分子的基础上做了一定的拓展，探究了不同取代基和取代基位置(图5)对于联萘分子发光不对称因子的影响(表5)。从表5的计算结果可以看出，强吸电子的 $-NO_2$ 基团将会对 g_{lum} 产生较大的影响，甚至可能导致联萘分子的圆偏振发光的左旋和右旋发生改变，而甲基、Cl原子、羟基的引入则对发光不对称因子影响较小。授课教师可以根据课时、计算资源等灵活调整，将其中部分联萘衍生物的 g_{lum} 计算做为课后作业，或将计算结果展示给学生，以思考题的形式让学生思考取代基对联萘及其衍生物 g_{lum} 的影响。

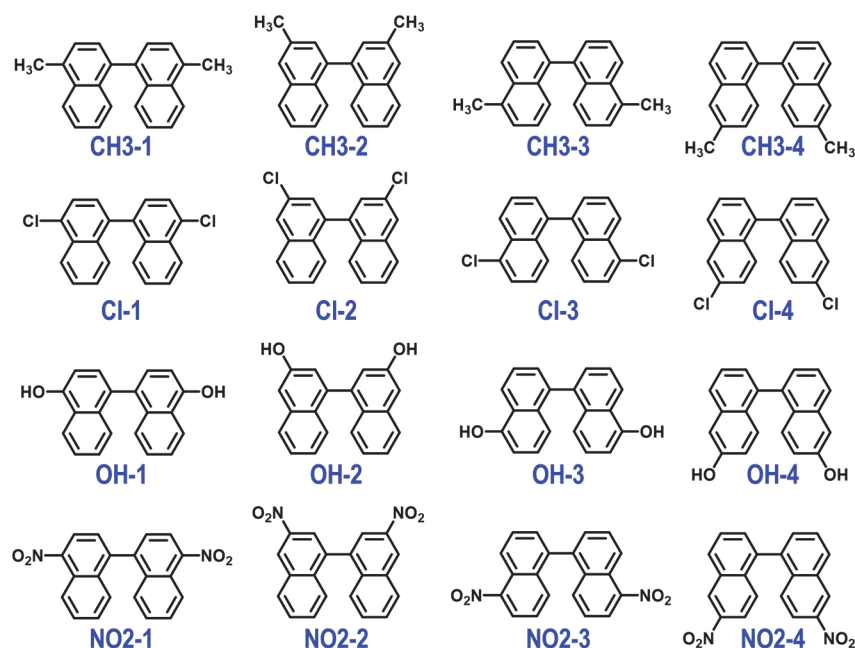


图5 拓展的不同取代基在不同取代位点的联萘衍生物分子

蓝色字体为化合物代号

表5 B3LYP/6-31G*计算级别下, 水溶剂中不同取代基位于不同取代位点的联萘衍生物的发光不对称因子 g_{lum}

分子	跃迁电偶极矩(esu·cm)			跃迁磁偶极矩(erg·G ⁻¹)			$g_{lum} \times 10^3$	θ
	X分量	Y分量	Z分量	X分量	Y分量	Z分量		
CH3-1	4.06×10^{-18}	0	-5.03×10^{-19}	6.83×10^{-22}	0	-9.87×10^{-21}	1.84	79.0
CH3-2	-7.01×10^{-18}	-2.54×10^{-22}	-1.07×10^{-20}	-1.78×10^{-21}	1.85×10^{-24}	-1.13×10^{-20}	1.03	80.9
CH3-3	7.30×10^{-18}	0	4.61×10^{-19}	8.66×10^{-22}	0	1.85×10^{-20}	1.11	83.7
CH3-4	-7.00×10^{-18}	0	1.19×10^{-18}	2.12×10^{-21}	0	2.17×10^{-20}	0.87	86.0
Cl-1	8.09×10^{-18}	0	-2.11×10^{-20}	1.92×10^{-21}	0	-1.43×10^{-20}	0.97	82.2
Cl-2	6.93×10^{-18}	0	-4.53×10^{-19}	2.23×10^{-21}	0	8.87×10^{-21}	0.95	79.6
Cl-3	7.30×10^{-18}	0	4.19×10^{-19}	1.20×10^{-21}	0	1.91×10^{-20}	1.26	83.1
Cl-4	-6.91×10^{-18}	0	-1.50×10^{-18}	3.44×10^{-21}	0	-2.43×10^{-20}	1.01	85.8
OH-1	7.38×10^{-18}	2.54×10^{-22}	-4.47×10^{-19}	1.49×10^{-21}	-1.85×10^{-24}	-1.19×10^{-20}	1.19	79.4
OH-2	-6.58×10^{-18}	1.02×10^{-21}	1.06×10^{-19}	-1.95×10^{-21}	3.71×10^{-24}	-1.10×10^{-20}	1.08	80.8
OH-3	-6.91×10^{-18}	-5.0×10^{-22}	-4.62×10^{-19}	-3.54×10^{-22}	1.85×10^{-24}	-1.85×10^{-20}	0.92	85.1
OH-4	6.68×10^{-18}	0	1.34×10^{-18}	-2.30×10^{-21}	0	2.03×10^{-20}	1.03	85.1
NO2-1	4.85×10^{-20}	2.92×10^{-20}	-2.31×10^{-20}	-6.70×10^{-22}	4.58×10^{-22}	6.49×10^{-22}	-36.44	122.5
NO2-2	-7.75×10^{-20}	-5.29×10^{-20}	9.05×10^{-20}	-2.79×10^{-21}	-1.11×10^{-21}	-5.43×10^{-22}	53.23	55.4
NO2-3	-2.25×10^{-19}	2.29×10^{-20}	6.86×10^{-21}	5.86×10^{-22}	-6.70×10^{-22}	-5.32×10^{-22}	-11.81	130.0
NO2-4	-2.29×10^{-21}	5.36×10^{-20}	-7.85×10^{-20}	-2.60×10^{-21}	9.37×10^{-22}	-1.03×10^{-21}	60.39	60.8

5 结语

本实验结合Gaussian 16、GaussView 6等软件, 教授给学生分子体系的激发态几何结构优化、激发态性质分析、跃迁偶极矩数据的读取和发光不对称因子计算等的原理和具体操作步骤, 使学生对圆偏振发光现象有初步的认识和了解, 进一步熟悉Linux系统、Gaussian软件的使用方式。同时本节实验课程的学习与实际操作将促进学生对于计算化学和量子化学的学习和研究兴趣。对于从事圆偏振发光领域研究的高年级本科生和研究生, 本实验的学习和操作将进一步帮助他们明晰圆偏振发光的概念, 学会利用量子化学方法对衡量圆偏振发光中发光不对称因子进行计算的方法。

参 考 文 献

- [1] Yang, X.; Gao, X.; Zheng, Y.-X.; Kuang, H.; Chen, C.-F.; Liu, M.; Duan, P.; Tang, Z. *CCS Chem.* **2023**, *5*, 2760.
- [2] Zhang, Y.; Yu, S.; Han, B.; Zhou, Y.; Zhang, X.; Gao, X.; Tang, Z. *Matter* **2022**, *5*, 837.
- [3] Guo, Q.; Zhang, M.; Tong, Z.; Zhao, S.; Zhou, Y.; Wang, Y.; Jin, S.; Zhang, J.; Yao, H.-B.; Zhu, M.; *et al.* *J. Am. Chem. Soc.* **2023**, *145*, 4246.
- [4] Han, J.; Guo, S.; Lu, H.; Liu, S.; Zhao, Q.; Huang, W. *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800538.
- [5] Liao, K.; Hu, X.; Cheng, Y.; Yu, Z.; Xue, Y.; Chen, Y.; Gong, Q. *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1900350.
- [6] Zhang, M.; Guo, Q.; Li, Z.; Zhou, Y.; Zhao, S.; Tong, Z.; Wang, Y.; Li, G.; Jin, S.; Zhu, M. *Sci. Adv.* **2023**, *9*, eadi9944.
- [7] Dai, Y.; Chen, J.; Zhao, C.; Feng, L.; Qu, X. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2022**, *61*, e202211822.
- [8] Imai, Y.; Nakano, Y.; Kawai, T.; Yuasa, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *130*, 9111.
- [9] 胡红智, 马思渝. 计算化学实验. 北京: 北京师范大学出版社, 2008.
- [10] 罗鸣, 石士考, 张雪英. 物理化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2012.

- [11] 申金山, 马子川, 范小振. 化学实验(下). 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [12] 王溢磊, 李隽. 大学化学, **2018**, *33* (10), 25.
- [13] 杨松, 汤义涵, 徐嘉伟, 刘偲曦, 薛冰, 张致慧. 大学化学, **2021**, *36* (8), 2010036.
- [14] 李晓艳, 张怀玉, 孟令鹏, 曾艳丽. 大学化学, **2022**, *37* (12), 2112054.
- [15] 张恒, 宋其圣, 贾春江, 苑世领. 大学化学, **2023**, *38* (5), 172.
- [16] 杨一莹, 张冬菊. 大学化学, **2024**, *39* (3), 327.
- [17] Frisch, M.; Trucks, G.; Schlegel, H.; Scuseria, G.; Robb, M.; Cheeseman, J.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G.; Nakatsuji, H.; *et al.* Gaussian 16, Revision C.01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
- [18] Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. M. Gaussview, Version 6; John M. Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, 2016.
- [19] Gong, Z.-L.; Zhu, X.; Zhou, Z.; Zhang, S.-W.; Yang, D.; Zhao, B.; Zhang, Y.-P.; Deng, J.; Cheng, Y.; Zheng, Y.-X. *Sci. China Chem.* **2021**, *64*, 2060.
- [20] Vosko, S. H.; Wilk, L.; Nusair, M. *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200.
- [21] Becke, A. D. *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [22] Lee, C. T.; Yang, W. T.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785.
- [23] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1372.
- [24] Casida, M. E. Time-Dependent Density Functional Response Theory for Molecules. In *Recent Advances in Density Functional Methods: (Part I)*; Chong, D. P. Ed.; World Scientific: Singapore, 1995; pp. 155–192.
- [25] Ditchfield, R.; Hehre, W. J.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724.
- [26] Hehre, W. J.; Ditchfield, R.; Pople, J. A. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257.
- [27] Hariharan, P. C.; Pople, J. A. *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213.
- [28] Miertuš, S.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *Chem. Phys.* **1981**, *55*, 117.
- [29] Clark, T.; Chandrasekhar, J.; Spitznagel, G. W.; Schleyer, P. V. R. *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294.
- [30] Zhou, Q.; Hou, X.; Wang, J.; Ni, Y.; Fan, W.; Li, Z.; Wei, X.; Li, K.; Yuan, W.; Xu, Z. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2023**, *135*, e202302266.
- [31] Shen, Y.-J.; Peng, L.-J.; Diao, L.-N.; Yao, N.-T.; Chen, W.-K.; Yang, Y.; Qiu, M.; Zhu, W.-X.; Li, X.; Wang, X.-Y. *Org. Lett.* **2024**, *26*, 7279.