

四川师范大学本科毕业论文

水合苯酚阴离子团簇的构型搜索研究

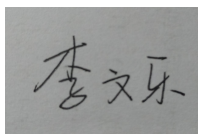
学生姓名	李文乐
院系名称	物理与电子工程学院
专业名称	物理学
班 级	2020 级 5 班
学 号	2020070517
指导教师	程才 孙海涛
完成时间	2024 年 4 月 19 日

四川师范大学学位论文原创性声明

本人声明：所呈交学位论文水合苯酚阴离子团簇的构型搜索研究，是本人在指导老师程才 孙海涛指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品或成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本声明的法律结果由本人承担。

本人承诺：已提交的学位论文电子版与论文纸本的内容一致。如因不符而引起的学术声誉上的损失由本人自负。

学位论文作者：



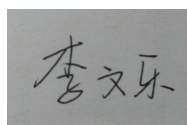
签字日期： 2024 年 5 月 19 日

四川师范大学学位论文版权使用授权书

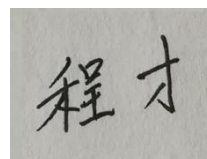
本人同意所撰写学位论文的使用授权遵照学校的管理规定：

学校作为申请学位的条件之一，学位论文著作权拥有者须授权所在大学拥有学位论文的部分使用权，即：1) 已获学位的学生必须按学校规定提交印刷版和电子版学位论文，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库供检索；2) 为教学、科研和学术交流目的，学校可以将公开的学位论文或解密后的学位论文作为资料在图书馆、资料室等场所或在有关网络上供阅读、浏览。

学位论文作者签名：



指导老师签名：



签字日期： 2024 年 5 月 19 日

签字日期： 2024 年 5 月 19 日

水合苯酚阴离子团簇的构型搜索研究

物理学专业

学生姓名： 李文乐 指导教师： 程才 孙海涛

摘要：离子水合过程与自然界中许多重要的物理化学过程密切相关，对于生物体系以及化学反应（如酶的催化活性、离子运输和气溶胶形成等）具有重要意义。不同离子在溶于水的过程中表现出不同的水合特性，通过对尺寸特定的水合团簇模型研究，可以从原子分子水平上理解离子特异性导致的微溶剂化现象。团簇模型是联系单个原子/分子与宏观固体之间的重要桥梁，而非共价相互作用（氢键、卤键、范德华力和 π - π 堆积等）则是维系团簇结构稳定的重要纽带。除了极少数例子外，实验无法得到团簇的精确结构，因此想要精确确定团簇结构，就必须借助理论计算。理论上，采用团簇构型搜索来得到最稳定（能量最低）的团簇构型，同时也会得到一批能量相近的同分异构体。本文以水合苯酚阴离子团簇 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ 为研究对象，综合运用半经验、密度泛函理论以及耦合簇等电子结构理论方法，通过迭代循环采样、多级优化的团簇构型搜索策略揭示了 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 团簇的最稳构型。研究结果表明，水分子与苯酚阴离子之间存在着以氢键为主的弱相互作用，并且在 $n=1-5$ 之间还存在着一定的生长演化路径。在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_5$ 中，结构中的五个水分子与氧原子倾向于形成三角形棱镜形状。本论文工作将有助于人们在原子分子水平上理解水合阴离子团簇的相互作用及其微溶剂化过程，从而解释实验现象。

关键词：苯酚阴离子；水合团簇；微溶剂化；团簇构型搜索；氢键作用

Research on the Configuration Exploration of Hydrated Phenoxide Anionic Clusters

Specialty: Physics

Undergraduate: Wenle Li **Supervisor:** Cai Cheng & Haitao Sun

ABSTRACT: The hydration process of ions is closely associated with many significant physicochemical processes in nature, bearing crucial implications for biological systems and chemical reactions (such as enzymatic catalysis, ion transport, and aerosol formation). Different ions exhibit different hydration characteristics during water dissolving. By investigating the size-specific hydration cluster model, the microsolvation phenomenon caused by ion specificity can be understood at the atomic and molecular level. Cluster models serve as vital bridges between individual atoms/molecules and macroscopic solids, with non-covalent interactions (such as hydrogen bonding, halogen bonding, van der Waals forces, and π - π stacking) serving as crucial ties maintaining cluster structural stability. With few exceptions, experimental methods fail to yield precise structures of clusters, necessitating theoretical calculations for accurate determination of cluster structures. In theory, cluster configurations search is used to obtain the most stable (lowest energy) cluster configuration, and a number of isomers with similar energy can also be obtained. In this paper, the most stable configuration of the hydrated phenoxide anionic cluster $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ is revealed by using semi-empirical, density functional theory, coupled clusters and other electronic structure theory methods through iterative cyclic sampling and multistage optimization of cluster configurations search strategy. The results show that there is a weak interaction between water molecules and phenoxide anionic, mainly hydrogen bonds, and there is a certain growth and evolution path between $n=1-5$. In $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_5$, the five water molecules in the structure tend to form a triangular prism shape around the oxygen atoms. This configurations search will help people to understand the interaction and microsolvation process of hydrated anion clusters at the atomic and molecular level, so as to explain the experimental phenomena.

Keywords: Phenoxide Anionic; Hydrated Clusters; Microsolvation; Cluster configurations search; Hydrogen Bond Interaction

目 录

摘要	I
ABSTRACT	II
目录	IV
1 绪论	1
1.1 离子水合简介	1
1.2 苯酚阴离子简介	1
1.3 本文选题依据	3
2 研究方法	4
2.1 量子化学简介	4
2.2 团簇构型搜索简介	5
2.3 本文使用的计算化学软件简介	6
2.3.1 Gaussian	6
2.3.2 ORCA	6
2.3.3 xtb	7
2.3.4 Molclus	7
2.3.5 VMD	7
3 水合苯酚阴离子团簇构型搜索	8
3.1 研究背景	8
3.2 研究方法	8
3.2.1 团簇构型搜索流程	8
3.2.2 光电离性质计算	9
3.3 结果与讨论	10
3.3.1 团簇的几何结构	10
3.3.2 几何结构差异	12
3.3.3 电子结构	13
3.3.4 电荷分布分析	14
3.4 本章小结	15
4 总结与展望	17
参考文献	18
致谢	20

水合苯酚阴离子团簇的构型搜索研究

1 绪论

1.1 离子水合简介

离子与水分子相互作用结合在一起形成团簇，即离子水合物，此过程称作离子水合。离子水合对于生物体系以及化学反应具有重要意义^[1]。在生物体内可以影响离子运输、酶的催化活性；在化学反应中可以影响化学反应速率、平衡等。由于溶解在水中的离子会产生局部电场，从而改变了氢键结构，最终以溶剂化壳的形式产生局部有序结构，即水合离子团簇。这些团簇结构在许多生物、化学和物理过程中发挥着重要作用，例如离子跨膜通道的离子选择性和气溶胶的形成等。基于以上背景，人们进行了大量的实验和理论计算来研究离子与溶剂化水之间的相互作用。特别地，自然界中的阴离子容易结合水分子形成水合阴离子团簇，常常被用于研究微溶剂化效应，如图 1.1 所示。通常，不同离子在溶于水的过程中表现出不同的水合特征，称为离子的特异性效应^[2]。离子水合物的微观结构一直是学术界关注的热点。团簇是由多个原子、分子、离子通过各种相互作用组成的相对稳定聚合体，其尺寸介于原子或分子与宏观物质之间，是一种全新的物质结构层次。因此，研究水合阴离子团簇可以为物理化学的过程提供微观模型探索其形成有利于揭示微观结构与动力学性质，在分子水平上理解它们与水的相互作用。综上，研究水合阴离子团簇的结构和性质具有重要的科学意义。

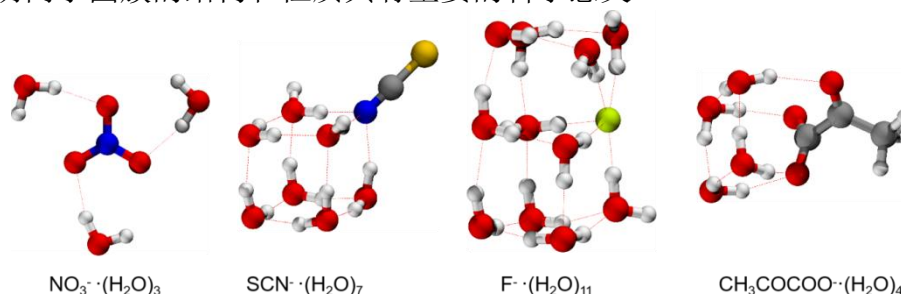


图 1.1 常见的水合阴离子团簇

1.2 苯酚阴离子简介

酚类化合物对人类生产生活具有重要意义，可以用来制成酚类药物分子和营养保健品化合物，它们具有抗氧化和抗炎活性等生物效应，能够有效抑制氧自由基的形成^[3]。1834 年，德国科学家龙格在煤焦油中发现苯酚（C₆H₅OH），它是化学结构最简单的一种酚类化合物，由苯环和一个羟基构成。作为一种关键的有机化工原料，苯酚被用于制造如卤代苯酚、酚醛树脂以及水杨酸等化工产品。这些产品在医药、化工、合成纤维和材料等多个工业领域内有着广泛的应用，对社会生产与生活的快速进展具有显著影响^[4,5]。此外，酚类化合物属于主要的环境污染物类别之一。随着工业化进程加速，苯酚的使用量在增长，其对环境的污染问题也日益严重，它可经过呼吸道或皮肤进入人体，长期接

触含酚类化合物的废水会危及身体健康，故人们开始更加重视对酚类化合物的研究^[6]。

苯酚阴离子($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$)是一种常见的有机化学阴离子，可由苯酚或苯酚盐在水溶液中电离生成。在这个阴离子中，原本带有两对孤对电子的 OH 经过电离掉 H 形成苯酚阴离子时，氧上的孤对电子增加至三对，与苯环上的 π 键形成 $n-\pi$ 共轭结构。通过模拟发现，这种阴离子带负电且电子密度较大的氧可以与周围的水分子形成多个氢键，而苯基环只被弱溶剂化，目前这种现象还未得到很好地解释。

经过多年的发展，苯酚阴离子的独特性质广泛的应用于各个领域。例如，将苯酚阴离子制成离子液体用来吸附 CO_2 可以减轻大气环境污染；生物圈内的各种基本反应；在可见光下发现苯酚阴离子可以作为一种新型光催化剂。尤其是最后，苯酚阴离子是一种具有强还原性的新型光催化剂。在可见光照射下，苯酚阴离子通过单电子转移使烯烃与芳基和杂芳基卤化物发生分子间氧化芳基化反应，如图 1.2^[7]。该工艺利用稳定、易得的卤代芳烃作为自由基前体，避免了牺牲还原剂的使用，并表现出广泛的官能团耐受性。此外，所开发的三组分偶联反应进一步应用于活性药物成分的后期修饰，所得到的氧化芳基化产物是多样化化学操作的理想前体，可以提供一系列有用的分子结构。该光催化体系的高还原性和温和的反应条件将为芳基转化的发展开辟新的途径。

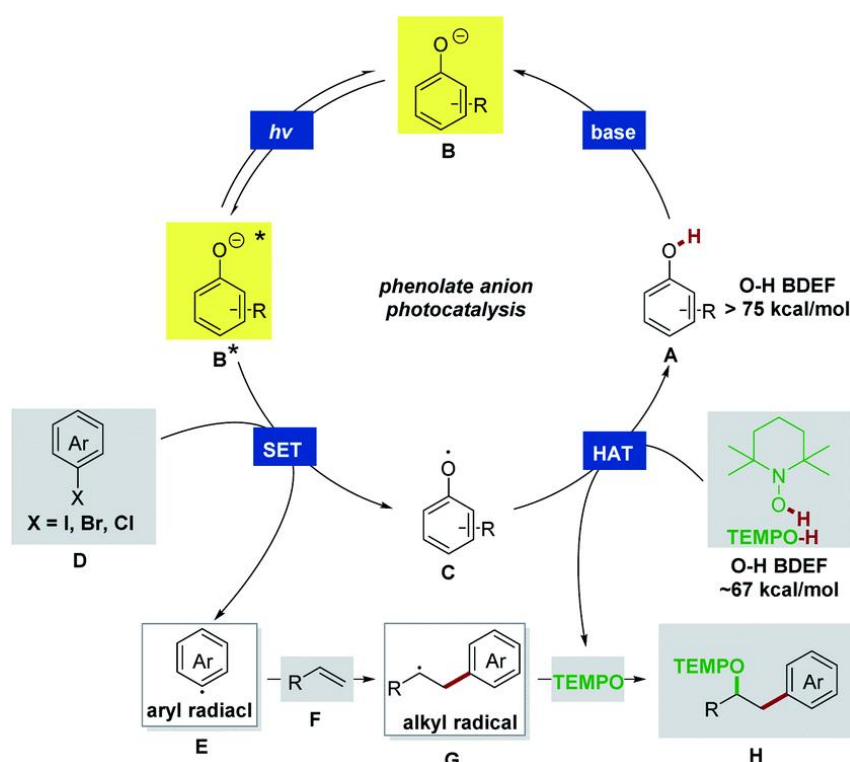


图 1.2 分子间自由基氧化芳基化的光催化机理^[7]

1.3 本文选题依据

苯酚阴离子常常处于生物体的水环境中，涉及复杂的界面问题，且不同于传统的霍夫迈斯特序列中的阴离子，其带负电荷的氧原子具有高电荷密度的特性。因此，随着水合数的增加，其势能面的复杂性也在增加，这对我们确定其低能结构和最稳构型带来很大的挑战。本文将以 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ 为研究对象，综合运用半经验、密度泛函理论以及耦合簇等电子结构理论方法，通过迭代循环采样、多级优化的团簇构型搜索策略，基于气相中水合阴离子团簇模型，研究其几何结构、电子结构以及热力学稳定性等，为在原子分子水平上理解苯酚阴离子的微水合过程提供机理解释。

2 研究方法

2.1 量子化学简介

量子化学计算可以用来研究分子体系中的各种基本问题，它的本质是求解量子力学中的薛定谔方程（Schrödinger equation）。

量子化学计算方法能够预测分子的几何构型、能量状态、振动频率、电子结构和反应速率等属性。这些计算可以通过各种量子化学方法进行，例如半经验方法、密度泛函理论（Density Functional Theory, DFT）、耦合簇理论^[8]（Coupled Cluster Theory, CCT）等。这些方法可以应用于各种不同类型的分子系统，从简单的原子到复杂的生物分子。量子化学计算在材料科学、药物设计、催化剂设计等领域有着广泛的应用，因此近些年来一直受到科学家们的广泛关注。

量子化学计算主要研究原子和分子的性质和行为。具体来说，它涉及以下几个方面：

电子结构：量子化学计算可以用来预测原子和分子的电子结构，包括电子的能级、轨道分布以及电子密度分布等。这些信息对于理解分子的化学性质至关重要。

几何结构：量子化学计算能够确定分子的空间构型，这包括测量键长、角度和扭转角等。这些几何信息的理解对分子相互作用及反应动力学机制至关重要。

能量和稳定性：计算分子的整体能量和反应过程中的能量变化有助于评估其稳定性以及反应的热力学特征。

振动和光谱性质：量子化学计算可以预测分子的振动频率和振动模式，以及吸收光谱和发射光谱等性质，这对于分析分子的结构和性质具有重要意义。

反应动力学：通过模拟化学反应的势能面，量子化学计算可以揭示反应的机理和动力学过程，包括反应速率、活化能以及反应中间体的形成等。

通常，对化学反应动力学的分析是基于分子的活性、反应速率与稳定性之间的关系。这一分析框架将化学反应动力学划分为两大类：一类是活性速率型化学反应，另一类则是不稳定、有可能发生相变、稳定性很差甚至完全消失的反应。另外还要对各种化学键进行研究，主要是分析化学键中化学键合和化学键断开或形成新键时所产生的各种现象，如电子转移、吸附以及与周围环境形成各种新化合物等。

在量子化学计算中，密度泛函理论广泛应用于描述分子和固体的特性，这种理论利用电子的电荷密度而非每个电子轨道来进行性质分析。在密度泛函理论中，主要涉及到的是泛函，即描述电荷密度与势能之间关系的函数^[9]。

常见的密度泛函种类包括：

局域密度近似（Local Density Approximation, LDA）：作为泛函类别中最基础的一种，LDA 的交换-相关能计算仅基于电子在特定位置的局部密度。尽管简单，但在某些情况下，LDA 可以提供合理的结果。

广义梯度近似（Generalized Gradient Approximation, GGA）：相对于 LDA，GGA 在

计算中考虑了电子密度的梯度变化，并采用更复杂的泛函形式来描绘交换-相关能，通常能更准确地反映分子及固体特性。

高级广义梯度近似（meta-GGA）：这类泛函在 GGA 泛函的基础上，还将依赖于位置的轨道动能密度或电子密度的二阶导数也包含在内，相对于 GGA 泛函有一定的改进效果，但效果有限，因而并不常用。

杂化泛函（hybrid functional）：这类泛函在 DFT 交换势里杂化了一定比例的 HF（Hartree-Fock）交换势，HF 交换能基于 DFT 轨道按照 HF 交换能公式计算得到。其计算精度相较于 GGA 或 meta-GGA 都有明显提升，也是目前使用最为广泛的一类泛函。例如，1994 年，最流行的杂化泛函 B3LYP（Becke, 3-parameters, Lee-Yang-Parr）被提出^[10]，标志着 DFT 方法日趋流行。直到现在，B3LYP 仍然是最流行的泛函之一，常用于结构优化、振动分析等计算。

这些密度泛函以及其它更高级的泛函都是基于对电子交换-相关能的不同近似和处理，目的是尽可能准确地描述分子的电子结构和性质。选择合适的泛函通常取决于研究对象的性质和所需的计算精度。

2.2 团簇构型搜索简介

化学团簇是连接微观上几个原子和宏观物质之间的桥梁，具有独特的几何结构和电子结构^[11]。除了极少数例子外，实验无法得到团簇的精确结构，要精确确定团簇结构，必须借助理论计算。对于团簇科学，不同的团簇构型对应着不同的能量，即坐标与能量对应。不同坐标下的能量共同构成了势能面，随着团簇的尺寸增大，势能面的复杂程度以指数级增大。团簇构型搜索，即找到最稳定（能量最低）的团簇构型，同时也会得到一批能量相近的稳定构型（异构体），这有助于研究人员对团簇的势能面有更清晰、全面的认识，从而解释实验现象。

团簇搜索的整体思路就是比较构型之间的能量大小，找出能量最低和较低的稳定构型。为了确保找出的能量最低构型是全局最小点而不是局部最小点，需要在势能面上进行足够多的采样，即产生足够多的结构，并且使用较高的计算级别来几何优化和计算单点能。但这是不现实的，随着团簇尺寸的增大，势能面也会变得更复杂，并且足够多的结构都采用高计算级别，会严重浪费计算资源，花费大量时间。所以团簇搜索需要采用一些策略，通常先产生大量的初始结构，在低水平下进行优化筛选出较低能量结构，接着将筛选出的结构用高水平优化并用高精度耦合簇计算方法下计算单点能。在此过程中，找到能量最低构型的难点在于初始采样是否全面、各个阶段采用的计算级别是否合适、各个阶段是否保留足够的低能结构。研究团簇的性质，必须先确定团簇的几何结构，本文基于 Molclus^[12]进行团簇搜索，从理论计算的角度确定 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ 的最稳构型。本论文中采用的团簇构型搜索的过程可以分为四个阶段，如图 2.1 所示。

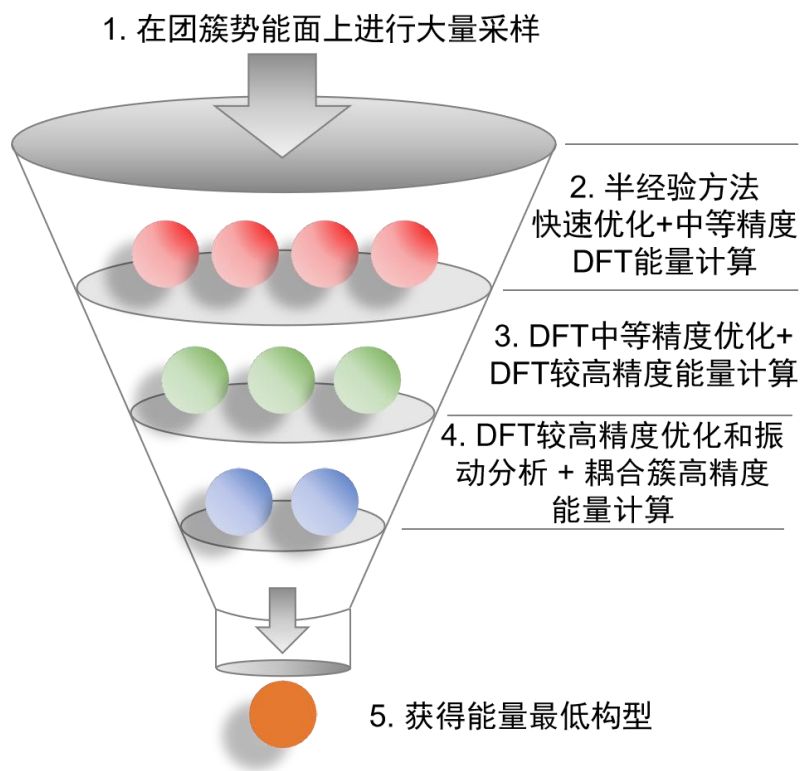


图 2.1 团簇搜索的示意图

2.3 本文使用的计算化学软件简介

2.3.1 Gaussian

Gaussian 是使用最广泛的量子化学程序，始于 1970 年，由获得 1988 年诺贝尔化学奖的 John Pople 带领开发。软件经历多次迭代，目前最新版本为 Gaussian 16^[13]。Gaussian 功能非常全面，比如几何优化 (Geometry Optimization)、振动分析 (Vibration Analysis)、势能面扫描 (Potential Energy Surface Scanning)、过渡态搜索、极化率计算等。并且支持多种理论方法，包括 SCF、后 HF、多参考方法等。Gaussian 在多种量子化学软件中脱颖而出，拥有诸多优势，包括 Gauss View 软件的友好图形界面、简便的输入文件、易于安装的特点以及其在处理高阶对称点群体系时能明显提速的对称性功能。

2.3.2 ORCA

ORCA 是一款免费的量子化学软件，由 Frank Neese 组维护^[14]。ORCA 是 1999 年开始开发，C++编写，支持几何优化 (Geometry Optimization)、寻找过渡态 (Transition state, TS)、振动分析 (Vibration Analysis)、IRC (Intrinsic Reaction Coordinate)、小体系高精度耦合计算等。ORCA 的优点很多，例如输入文件编写不难、解析梯度支持全面、多参考方法支持较多、计算效率较高等。

2.3.3 xtb

由 Stefan Grimme 开发的 xtb^[15]软件，依赖于半经验参数，可用于各种任务计算，如单点能（Single Point, SP）计算、几何优化和振动分析。它还允许通过 GFN-xTB 方法进行理论基础与计算方法动力学模拟，这种方法类似于半经验 DFT，并以其高计算效率而闻名。在本研究中，我们利用高精度的 GFN2-xTB 对团簇进行预优化。

2.3.4 Molclus

卢天博士开发的 Molclus^[12]，是一个免费的软件，专门用于搜索团簇和分子的构型构象。这一程序使用内置的 genmer 和 gentor 工具批量生成初始构型和构象，进而利用 Gaussian、ORCA、MOPAC 和 xtb 等程序进行优化，有效地进行构型和构象的搜索工作。Molclus 的优势包括其高灵活性、易用性、精确度可控、完全免费，并支持 Windows 与 Linux 操作系统等。

2.3.5 VMD

VMD 是使用最广泛的动力学轨迹可视化免费程序^[16]，于 1995 年初发布，由美国伊利诺伊大学香槟分校开发。VMD 可以对轨迹进行分析、建立模拟体系结构等。本文选择 VMD 来渲染分子结构、计算几何结构的均方根偏差等。

3 水合苯酚阴离子团簇构型搜索

3.1 研究背景

光活性和荧光蛋白的发色团（特别是它们的去质子化阴离子形式），在溶液和蛋白质内部的光激发后通过电子激发态的电子转移发生光氧化反应，例如光活性黄色蛋白（Photoactive Yellow Protein, PYP）和绿色荧光蛋白（Green Fluorescent Protein, GFP）的发色团，它们具有来自去质子化酪氨酸氨基酸残基的氧化侧链的苯酚阴离子的共同结构基序，如图 3.1 所示，用红色突出显示的是它们共同的分子基序—苯酚阴离子^[17]。苯酚阴离子是许多生物学相关发色团中普遍存在的基序。近些年来，科学家开展了很多关于 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 的研究，例如大规模混合 DFT/EFP/MD 方法与高级多参考扰动理论 XMCQDPT2 和有效碎片势（Effective Fragment Potential, EFP）方法相结合对苯酚阴离子周围的内部（约 1000 个水分子）和外部（约 18000 个水分子）水壳进行多尺度灵活处理，捕获特定溶剂化的影响和大量水存在时的性质。理论计算表明，水壳的几何形状及其尺寸对于苯酚阴离子及其生物相关衍生物的精确电离能计算至关重要。在实际的应用中， $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 常常处于生物体的水环境中，涉及到复杂的界面问题。此时，使用分子动力学来模拟 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 在溶液中的行为，在涉及到界面问题时略显粗糙，故我们需要一个更精确的方法来研究 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$ 在溶液中的行为。这里我们选择使用高精度的量子化学计算方法来揭示气相中离子的水合特征^[18]。量子化学计算方法可以用来模拟和预测苯酚阴离子的结构、电子结构、反应性质等，从而揭示其在化学反应中的作用和机理。

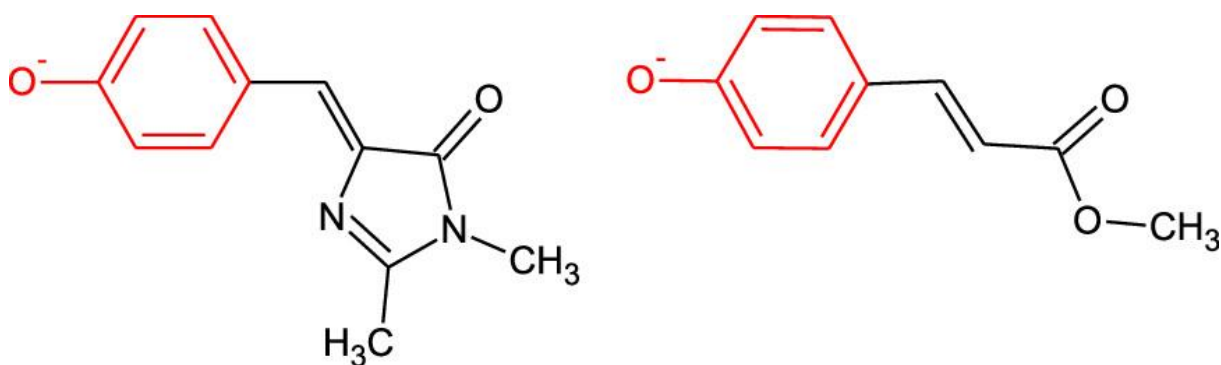


图 3.1 GFP（左）和 PYP（右）阴离子发色团的结构

3.2 研究方法

3.2.1 团簇构型搜索流程

根据 2.2 的简介，本文将使用 Molclus 进行团簇构型搜索，从理论计算的角度确定 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ 的最稳构型。以下是团簇搜索的具体流程。

第一阶段：在团簇势能面上进行大量初始采样，使用半经验方法快速优化，使用 DFT 中等精度理论方法进行单点排序。1.1 利用 genmer 和 crest 进行迭代循环和多级优

化采样方法产生初始团簇，并保留 10 kcal/mol 以内的结构，以确保采样的充分性。1.2 利用 Molclus 接口在 GFN2-xTB^[19]级别下对 1.1 中保留的结构再次优化归簇以减少大量雷同结构，保留 10 kcal/mol 以内的结构。1.3 利用 ORCA 在 r²SCAN-3c 方法中，对 1.2 中选定的结构先进行单点能的计算，随后对结果进行排序。选取 6 kcal/mol 以内的结构进入第二阶段。

第二阶段：用 DFT 中等精度理论方法优化和 DFT 较高精度理论方法计算单点能，并筛选适量低能结构。2.1 利用 Molclus 接口在 r²SCAN-3c 计算级别对第一阶段保留的结构作优化并归簇。选取 6 kcal/mol 以内的低能结构进入下一步。2.2 利用 ORCA 在 wB97X-2-D3(BJ)/ma-def2-TZVPP 级别下对上一步保留的结构作单点能计算并排序。选取 3 kcal/mol 以内的结构进入第三阶段。

第三阶段：DFT 杂化泛函和小基组进行优化结构和 DFT 双杂化泛函计算单点能，并筛选适量低能结构。3.1 利用 Molclus 接口在 PBE0-D3(BJ)计算级别下对第二阶段保留的结构作优化并归簇。选取 3 kcal/mol 以内的低能结构进入下一步计算。3.2 利用 ORCA 在 wB97X-2-D3(BJ)/ma-def2-QZVPP 级别下对上一步结构算单点并排序。选取 2 kcal/mol 内的结构进入下一步。

第四阶段：DFT 杂化泛函和大基组进行优化结构和高精度耦合簇方法计算单点能。4.1 利用 Gaussian 对 3.2 保留的构型在 PBE0-D3(BJ)/aug-cc-pVTZ^[20]计算级别下进行优化和振动分析。确保构型无虚频并且完全收敛后，利用 Shermo^[21]得到 20 K 下的热力学校正量。在振动分析中，由于未考虑非谐振效应，在计算零点能（Zero Point Energy, ZPE）和 Gibbs 自由能时会带来一定的误差，故需要设定频率校正因子。在该计算水平下，频率校正因子为 0.9771。4.2 利用 ORCA 在 DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 级别下对上一步优化后的结构作单点能计算。结合 4.1 获得的热力学校正量，可以得出高精度的 Gibbs 自由能，以此确定最稳构型和低能结构。4.3 再利用 ORCA 在 DLPNO-CCSD(T)/IP-EOM-DLPNO-CCSD/PBE0 结合基组 aug-cc-pVTZ 级别下分别对最稳构型进行 VDE 计算，其中 C₆H₅O⁻·(H₂O)_n(n=1–5)的前五个低能异构体的 VDE 值也使用高精度的 DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 计算并给出。

最终的 Gibbs 自由能等于 PBE0-D3(BJ)/aug-cc-pVTZ 计算级别下的热力学校正量与 DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 计算级别下的单点能之和，排序后得到能量最低团簇构型和一批低能异构体。

3.2.2 光电离性质计算

在获得 C₆H₅O⁻·(H₂O)_n(n=1–5)的结构后，需要计算其几何结构的性质、电子结构性质。在几何结构性质方面，使用 VMD 计算孤立环境下和水合阴离子团簇模型下的结构偏差方均根（Root Mean Square Displacement, RMSD）；在电子结构性质方面，使用 ORCA

软件采用 DLPNO-CCSD(T)、PBE0 和 IP-EOM-DLPNO-CCSD 方法结合 aug-cc-pVTZ 基组分别计算电子垂直电离能 (Vertical Detachment Energy, VDE)。另外, 阴离子水合团簇的自然布居分析 (Natural Population Analysis, NPA) 电荷也被用于分析团簇的电离位置。

3.3 结果与讨论

3.3.1 团簇的几何结构

在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n(n=1-5)$ 的微水合过程中, 其低能异构体 (Isomer) 如表 3.1 所示, 其中灰色、红色、白色分别代表碳原子、氧原子和氢原子, 红色虚线代表苯酚阴离子与水分子之间的氢键作用。Front View 是正视图, Top View 是俯视图, Isomer1 到 Isomer5 的顺序是由异构体对应的 Gibbs 自由能大小决定 (此处选取能量最低的五個异构体)。在每个结构的正视图的下方标注了对应的垂直电离能和相对 Gibbs 自由能大小(括号内), 它们的单位分别是 eV 和 kcal/mol。其中的 Isomer1 是最稳结构, 指的是 G 最小, 热力学的稳定性最高。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})$: 共有两个异构体。第一个异构体能量是最低的, 具有 C_1 点群对称性, 水分子在带负电的氧的一侧。第二个异构体的能量较前者要高 6 kcal/mol, 具有 C_s 点群对称性, 水分子倾向于结合在苯环的正上方, 这是因为苯环中存在稳定的大 π 键, 从这两个异构体之间的能量差可以得出带负电的氧与水分子之间的氢键作用使得体系更加稳定。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_2$: 在最低能量结构的 2.5 kcal/mol 范围内, 具有四个不同的构型。能量最低的异构体具有 C_2 点群对称性, 从俯视图来看, 这两个水分子在氧原子的正上方, 分居两侧, 呈现对称分布。第 2 个和第 3 个异构体的 Gibbs 自由能和垂直电离能基本相同, 前者略微低一点 (数值仅保留小数点后三位)。同时发现, 这两个异构体的结构具有镜面对称的特点。在下一个低能结构中, 两个水分子都分布在靠近氧原子的单侧, 两个水分子之间有明显的氢键作用 (红色虚线)。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_3$: 最低能量结构中的三个水分子的氧原子与苯酚阴离子基本处在同一平面内, 具有 C_1 点群对称性, 其结构相对于 $n=2$ 的最稳构型是在氧原子正上方插入一个水分子。第二、三个低能异构体的 Gibbs 自由能仅差 0.002 kcal/mol, 互为顺反异构体, 垂直电离能相同, 并且三个水分子与苯酚阴离子上的氧原子构成了四面体的形状。第四个异构体具有 C_s 的点群对称性, 水分子与氧原子构成了四边形。在下一个构型中, 水分子的整体位置发生转动, 产生了高能结构。

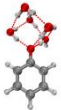


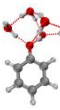
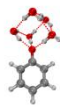





$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_4$: 在 $n=4$ 的情况下, 其最低能量结构是在 $n=3$ 的最稳构型基础上, 在它的三个水分子与氧原子构成的四边形平面的中心之上插入一个水分子。下一个最低能量结构 (1.283 kcal/mol) 的水分子分布在苯酚阴离子的两侧, 左边是一个水分子, 右边是三个水分子与氧原子形成四边形。第三、四个异构体具有相似的 Gibbs 自由能与垂

直电离能，前者的四个水分子基本分布在同一平面内，而后的三个水分子在一个平面内，另一个水分子在氧原子之上的位置。

$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_5$: 第一、二个异构体的 Gibbs 自由能与垂直电离能相近，五个水分子与氧原子构成了三角形棱镜形状。第五个异构体的水分子分布也呈现出三角形棱镜形状，但是它的方向与前两个有所不同。

表 3.1 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n(n=1-5)$ 微水合过程中的低能异构体

		Isomer1	Isomer2	Isomer3	Isomer4	Isomer5
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})$	Front View	 2.853(0.000)	 2.614(6.048)			
	Top View					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_2$	Front View	 3.333(0.000)	 3.362(0.434)	 3.362(0.434)	 3.223(2.470)	
	Top View					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_3$	Front View	 3.735(0.000)	 3.743(0.076)	 3.743(0.078)	 3.756(0.188)	 3.757(0.622)
	Top View					
$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_4$	Front View	 4.057(0.000)	 4.039(1.283)	 4.008(1.423)	 4.008(1.423)	 3.937(1.499)
	Top View					

C ₆ H ₅ O ⁻ ·(H ₂ O) ₅	Front View	 4.313(0.000)	 4.308(0.014)	 4.257(0.123)	 4.299(0.277)	 4.235(0.331)
	Top View					

3.3.2 几何结构差异

均方根偏差 (Root Mean Square Displacement, RMSD): 对任意两个结构间计算 RMSD, 它可以衡量两种极小点构型的差异、电子激发/电离/外加电场前后几何结构的整体改变程度、形成复合物后单体结构的变化等。此处我们用孤立环境下和水合阴离子团簇模型下的结构均方根偏差来衡量水合对 C₆H₅O⁻ 几何结构的影响。RMSD 的定义为

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_i [(x_i - x_0)^2 + (y_i - y_0)^2 + (z_i - z_0)^2]}$$

其中, i 循环所有原子, N 为需要比较的两个结构的原子数, 在该研究体系中 $N = 12$, x_i , y_i 和 z_i 分别指代 C₆H₅O⁻·(H₂O) _{n} 中 C₆H₅O⁻ 的原子坐标, x_0 , y_0 和 z_0 指代孤立的 C₆H₅O⁻ 的原子坐标。值得注意的是, 在计算两个结构间的 RMSD 前必须先进行叠合, 相当于令一个结构平移与旋转来最小化两个结构的 RMSD, 否则计算出的 RMSD 是不能衡量两个结构内部的差异。在本论文中, 此项工作的开展是选择高效且免费的 VMD 对 C₆H₅O⁻·(H₂O) _{n} 中的 C₆H₅O⁻ 和孤立的 C₆H₅O⁻ 进行叠合并计算 RMSD, 相应的结构偏差值如表 3.2 所示。水分子对 C₆H₅O⁻ 结构的影响在 0.007~0.015 Å, 即 10⁻² Å 的数量级, 足以见得苯酚阴离子是一个非常稳定的化学物质, 即使有水溶剂的存在, 对离子影响也是较小的。

表 3.2 水分子对 C₆H₅O⁻ 结构的影响

n	RMSD (Å)
1	0.0073
2	0.0104
3	0.0116
4	0.0139
5	0.0151

3.3.3 电子结构

理论上，我们分别使用 IP-EOM-DLPNO-CCSD/aug-cc-pVTZ、DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ、PBE0/aug-cc-pVTZ 级别计算 VDE, $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ 的 VDE 如表 3.3 和图 3.2 所示。在图 3.2 中，黑色正方形表示 IP-EOM-DLPNO-CCSD/aug-cc-pVTZ^[22] 级别计算 VDE，红色圆形表示 DLPNO-CCSD(T)/aug-cc-pVTZ 级别计算 VDE，蓝色三角形表示 PBE0/aug-cc-pVTZ 级别计算 VDE，以上计算的结构都是基于最稳构型。随着水合数的增加，VDE 值会增加，这表明水分子对 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\cdot-}$ 的电子具有稳定作用。这三种理论方法计算出的 VDE 的趋势具有很好的一致性，与作为金标准 DLPNO-CCSD(T) 方法计算出的 VDE 值相比，IP-EOM-DLPNO-CCSD 计算出的 VDE 要低 0.04~0.05 eV，PBE0 计算出的 VDE 要低 0.06~0.07 eV。VDE 越大代表电子越难脱离，反应电子结构的稳定性。

表 3.3 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{\cdot-}(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ 的 VDE (计算的基组均为 aug-cc-pVTZ，单位均为 eV)

n	IP-EOM-DLPNO-CCSD	DLPNO-CCSD(T)	PBE0
1	2.812	2.853	2.792
2	3.280	3.333	3.260
3	3.691	3.735	3.657
4	4.006	4.057	3.963
5	4.269	4.313	4.215

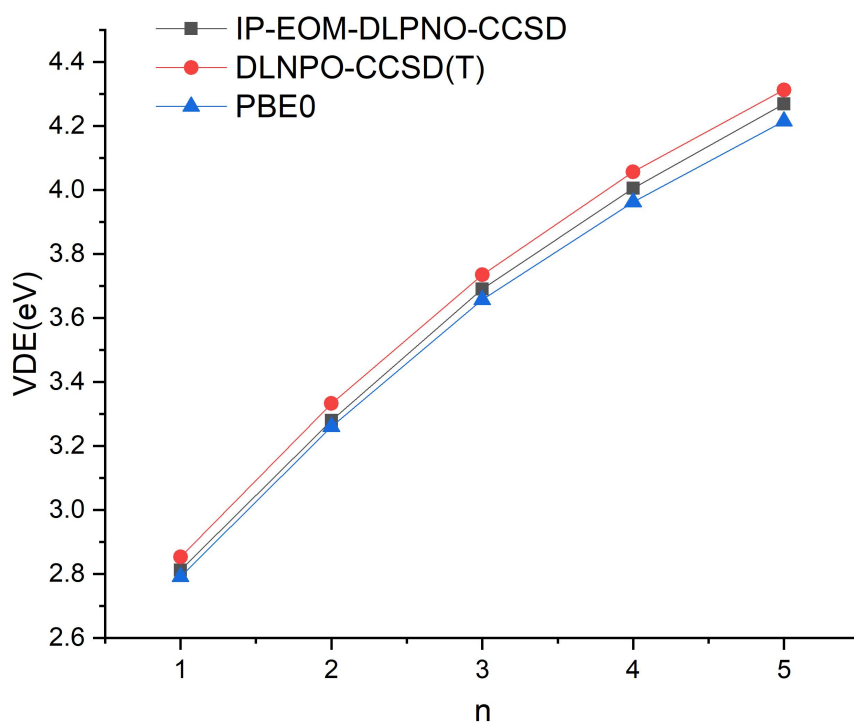


图 3.2 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ VDE 随水合数 n 的变化

3.3.4 电荷分布分析

阴离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 和中性 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ 的 NPA 电荷分布如表 3.4 所示, 其中数字代表结合的水分子数。阴离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 和中性 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^\cdot(\text{H}_2\text{O})_n$ 的 NPA 电荷分布差值如表 3.5 所示。通过对比电荷分布差值发现, 被电离的电子大部分来源于苯酚阴离子上的碳原子, 其次是苯酚阴离子中的氧原子和氢原子。光电离前后, 水分子总体的带电状态基本保持不变。随着水分子的不断加入, 这几部分对光电子产生的贡献只有轻微的变化。其中, 苯酚阴离子上的 C、H、O 的贡献略微下降, 水分子的贡献略微上升。

表 3.4 基于阴离子几何构型计算的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ 电荷分布

	1(-)	1(·)	2(-)	2(·)	3(-)	3(·)	4(-)	4(·)	5(-)	5(·)
C	-0.339	-0.125	-0.322	-0.113	-0.316	-0.107	-0.304	-0.099	-0.298	-0.096
C	-0.220	-0.226	-0.215	-0.220	-0.212	-0.216	-0.209	-0.212	-0.208	-0.210
C	-0.323	-0.172	-0.316	-0.173	-0.312	-0.172	-0.302	-0.170	-0.294	-0.165
C	0.362	0.333	0.360	0.346	0.361	0.352	0.356	0.359	0.352	0.360
C	-0.332	-0.180	-0.316	-0.173	-0.312	-0.172	-0.303	-0.170	-0.307	-0.177
C	-0.217	-0.225	-0.215	-0.220	-0.212	-0.216	-0.209	-0.212	-0.209	-0.210
H	0.182	0.219	0.184	0.221	0.187	0.223	0.189	0.225	0.191	0.226
H	0.178	0.220	0.183	0.224	0.185	0.227	0.188	0.229	0.190	0.231

H	0.189	0.225	0.207	0.242	0.202	0.238	0.203	0.238	0.209	0.243
H	0.201	0.236	0.207	0.242	0.202	0.238	0.204	0.239	0.202	0.236
H	0.179	0.221	0.183	0.224	0.185	0.227	0.188	0.229	0.189	0.230
O	-0.785	-0.476	-0.819	-0.519	-0.823	-0.528	-0.863	-0.578	-0.867	-0.592
O	-1.007	-0.970	-0.998	-0.968	-0.997	-0.967	-1.005	-0.983	-1.004	-0.977
H	0.497	0.472	0.438	0.454	0.449	0.460	0.488	0.482	0.495	0.469
H	0.435	0.446	0.499	0.473	0.498	0.476	0.487	0.481	0.481	0.490
O			-0.998	-0.968	-1.005	-0.980	-0.994	-0.966	-1.006	-0.967
H			0.499	0.473	0.483	0.474	0.458	0.468	0.496	0.475
H			0.438	0.454	0.483	0.474	0.496	0.475	0.460	0.470
O					-0.997	-0.967	-0.999	-0.959	-0.984	-0.946
H					0.498	0.476	0.487	0.458	0.498	0.473
H					0.449	0.460	0.478	0.486	0.469	0.477
O							-0.993	-0.964	-1.005	-0.989
H							0.461	0.470	0.489	0.479
H							0.4971	0.474	0.486	0.487
O									-1.005	-0.983
H									0.49092	0.483
H									0.48909	0.482

表 3.5 基于阴离子几何构型计算的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^{--}(\text{H}_2\text{O})_n$ 电荷分布差值

n	n=1	n=2	n=3	n=4	n=5
苯酚阴离子上 的 C	-0.474	-0.471	-0.470	-0.468	-0.466
苯酚阴离子上 的 H	-0.192	-0.189	-0.189	-0.186	-0.184
苯酚阴离子上 的 O	-0.309	-0.300	-0.295	-0.284	-0.275
H_2O	-0.023	-0.038	-0.045	-0.060	-0.073

3.4 本章小结

本章致力于利用量子化学计算的手段来分析苯酚阴离子的水合环境，主要介绍了水

合苯酚阴离子的研究背景、计算方法以及结果与讨论。团簇的构型搜索是量子化学计算经常涉及的领域，在本文中苯酚阴离子团簇结构的确定是由免费且开源的 Molclus 调用 genmer 程序进行的，通过自制的一套搜索流程，比较 Gibbs 自由能差，得到了在 20 K 下阴离子 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ 的最稳结构。我们通过分析团簇的结构、VDE 值、水合前后苯酚阴离子的 RMSD 以及相应的 NPA 电荷来评估水合环境对苯酚阴离子的影响。

首先，文章中给出了每个团簇的前五个稳定构型，可以发现水分子优先和苯酚阴离子上的氧原子进行结合形成弱的相互作用，并且可能在 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-(\text{H}_2\text{O})_n (n=1-5)$ 团簇中具有生长演化路径。

其次，通过 VDE 值的计算来研究团簇的电子结构，水分子起到了很重要的稳定团簇的作用；

接着，几何结构的分析则是通过比较苯酚阴离子水合前后的 RMSD 值，我们发现水分子的存在并没有影响阴离子的构型；

最后，NPA 电荷能够确定的是电离的主要位置是在苯酚阴离子上，而水分子的贡献度则会随着分子数增多而增大。

本工作探究苯酚阴离子与水环境间弱相互作用，为研究和开发具有催化性的苯酚类药物提供一定的理论基础。

4 总结与展望

本文所研究的苯酚阴离子是一种在医药、催化等领域扮演着很重要的角色，可能会对生态环境以及人类健康产生影响，在这些体系中不得不考虑到它们所处的水环境或其他更复杂的环境带来的影响。溶剂与溶质相互作用一直受到广大科研人员的关注，并且也是一个非常重要的研究领域。我们选择结构最简单的苯酚阴离子作为研究对象，在气相下以水合团簇模型来揭示酚类化合物可能会存在的物理行为。结果表明，水分子与苯酚阴离子之间的确存在着以氢键为主的弱相互作用，并且在 $n=1-5$ 之间还存在着一定的生长演化路径，通过 VDE 值的计算发现水分子的存在起到了一个稳定阴离子团簇的作用，即 VDE 值会随着水分子的增多而增大，利用 RMSD 来评估水分子对团簇水合的影响，仅使得 $C_6H_5O^-$ 电离前后结构发生 $0.007\sim 0.015\text{ \AA}$ 变化。分析 NPA 电荷后则发现电离的电荷主要是苯酚起到重要贡献，但随着水分子增多之后，水分子贡献也在跟着增加。

文中虽然利用了量子化学计算的手段对水合苯酚阴离子 $C_6H_5O^-(H_2O)_n(n=1-5)$ 进行了研究，但仍然存在着以下几点问题亟需解决：

一、本文所有的分析都是建于理论基础上的，对于水合苯酚阴离子的光物理机制，还需要结合实验进行验证，比如光电子能谱（Photoelectron Spectroscopy）是一种探测溶剂化阴离子能量学和动力学的强大技术，可以利用高分辨阴离子光电子能谱等精密光谱表征技术在电子、原子、分子水平上揭示其特殊结构与功能的内在关联，对深刻认识和理解物质转化规律具有重大意义，拓展阴离子团簇在分子识别、自组装团簇、化学反应过渡态等领域应用。

二、水分子利用氢键会优先和具有孤对电子的氧原子进行结合，而不是和具有离域的苯环进行作用，其中的原因还不能清晰得知，后续需要对它们之间形成的氢键作用利用量子化学手段进一步的分析。

参考文献

- [1] Marcus Y. Effect of ions on the structure of water: Structure making and breaking[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(3): 1346-1370.
- [2] Tobias D J, Hemminger J C. Getting specific about specific ion effects[J]. Science, 2008, 319(5867): 1197-1198.
- [3] Jin S, Sanii R, Song B Q, et al. Crystal engineering of ionic cocrystals sustained by the phenol-phenolate supramolecular heterosynthon[J]. Crystal Growth&Design, 2022, 22(7): 4582-4591.
- [4] Weitkamp R F, Neumann B, Stammeler H G, et al. Non-coordinated and hydrogen bonded phenolate anions as one-electron reducing agents[J]. Chemistry—A European Journal, 2021, 27(21): 6465-6478.
- [5] Weitkamp R F, Neumann B, Stammeler H G, et al. Cover Feature: Non-coordinated phenolate anions and their application in SF₆ activation[J]. Chemistry—A European Journal, 2021, 27(21): 6357-6357.
- [6] 朱薇. 微量苯酚和阴离子表面活性剂检测新方法研究[D]. 重庆大学, 2010.
- [7] Liang K, Liu Q, Shen L, et al. Intermolecular oxyarylation of olefins with aryl halides and TEMPOH catalyzed by the phenolate anion under visible light[J]. Chemical Science, 2020, 11(27): 6996-7002.
- [8] Bartlett R J, Purvis G D. Many-body perturbation theory, coupled-pair many-electron theory, and the importance of quadruple excitations for the correlation problem[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 1978, 14(5): 561-581.
- [9] Berger R. Computational Chemistry: Introduction to the theory and applications of molecular and quantum mechanics[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2004, 43(38): 4979-4980.
- [10] Stephens P J, Devlin F J, Chabalowski C F, et al. Ab initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1994, 98(45): 11623-11627.
- [11] Zhang J, Glezakou V A. Global optimization of chemical cluster structures: Methods, applications, and challenges[J]. International Journal of Quantum Chemistry, 2021, 121(7): e26553.
- [12] Tian Lu. Molclus Program, Version 1.12, <http://www.keinsci.com/research/molclus.html>[CP]. 2024.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 16: Rev. C.01[CP]. Wallingford, CT: Gaussian, Inc, 2016.
- [14] Neese F. Software update: The ORCA program system-Version 5.0[J]. Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science, 2022.
- [15] Pracht P, Caldeweyher E, Ehlert S, et al. A robust non-self-consistent tight-binding quantum chemistry method for large molecules[J]. ChemRxiv, 2019.
- [16] Humphrey W F, Dalke A, Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. Journal of Molecular

- Graphics, 1996, 14(1): 33-38.
- [17] Boichenko A N, Bochenkova A V. Accurate vertical electron detachment energies and multiphoton resonant photoelectron spectra of biochromophore anions in aqueous solution[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2023, 19(13): 4088-4099.
- [18] Valiev M, Deng S H M, Wang X B. How anion chaotrope changes the local structure of water: Insights from photoelectron spectroscopy and theoretical modeling of SCN^- water clusters[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2016, 120(8): 1518-1525.
- [19] Bannwarth C, Ehlert S, Grimme S. GFN2-xTB—An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions[J]. Journal of Chemical Theory and Computation, 2019, 15(3): 1652-1671.
- [20] Kendall R A, Dunning Jr T H, Harrison R J. Electron affinities of the first-row atoms revisited. Systematic basis sets and wave functions[J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 96(9): 6796-6806.
- [21] Lu T, Chen Q. Shermo: A general code for calculating molecular thermochemistry properties[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2021, 1200: 113249.
- [22] Dutta A K, Saitow M, Riplinger C, et al. A near-linear scaling equation of motion coupled cluster method for ionized states[J]. The Journal of Chemical Physics, 2018, 148(24): 244101.

致谢

花开花落万物道，聚散离别终有时。时间弹指一挥间，四年的本科生涯即将结束。在追逐梦想的旅途，有过迷茫和失落，也有成功与喜悦，但这都是青春岁月里最美好的记忆。十八岁时告别父母，独自来到一个陌生的城市，如今又要开始一段新的旅途与故事，幸运的是这一路遇见了很多善良真诚的人。

盛行千里，不忘恩师。感谢求学之路上遇见的每一位老师，传道授业解惑，给予我鼓励与支持。在此，感谢我的指导老师程才老师，您专业知识渊博，为师严谨，不仅让我学习到了专业知识，更是在潜移默化中影响着我。感谢您在学业上给予我的指导与帮助，抽出宝贵的时间关心、审查我的毕业论文进展，为我提供悉心的指导和合理的建议。感谢我的辅导员李科老师，时时刻刻关心我的生活和学业，教会我为人处世的道理。在我遇到困难的时候，您总是不遗余力尽自己最大的努力引导和帮助我。

同样感谢华东师范大学精密光谱科学与技术国家重点实验室孙海涛研究员对我的倾心教诲。我的一份保研自荐信，您的一句欢迎加入我们的大家庭，让我们的师生缘紧紧地连系在一起。在大四的阶段，您带领我走进科研之门，教我阅读文献，指出文献汇报中存在的不足，耐心为我解答疑惑。感谢您提供给我来实验室学习的机会，您对待学术方面的严谨感染着我，期待未来继续和您学习。感谢课题组胡竹斌老师在理论计算方面的帮助，在我遇到计算报错的时候，您总是细心地指出问题所在，教给我解决的方法。感谢课题组彭小改师姐，关心我每周的理论学习进度，带领我熟悉计算软件，教给我计算操作步骤，给我的毕业论文提出很多批注与建议。

父母之爱子，则为之计深远。感谢我的父母对我一直以来的爱护与支持。你们总是尽力给我最好的学习、生活条件，让我在一个和谐欢乐的家庭氛围中无忧无虑地长大。你们经常说我是你们的骄傲，我想说，我也因为有你们的爱而感到骄傲。愿你们身体健康、平安喜乐，我会努力继续加油！感谢一路陪伴我的姐姐和弟弟，在我难过的时候安慰我、鼓励我，支持我做出的每一个决定。

山河不足重，重在遇知己。感谢我的朋友们，在我失意的时候陪伴着我，我们互为彼此的脉搏，支撑彼此走过艰难坎坷的岁月。感谢我的室友，在生活和学业上给我提供帮助与支持，让我的大学生活更加有意义。

最后，感谢不曾放弃、始终坚持的自己。前行的一路上遇到过很多的质疑，但从没有因为质疑而放弃自己的目标。让我引以为傲的事情是我能够始终保持初心、相信自己，始终有着面对困难的勇气。希望未来也能自由独立、自信勇敢，成为更好的自己。

行文至此，落笔为终。总之岁月漫长，然而值得等待。