通过多尺度计算方法探索手性金属有机框架材料制成的功能性光子器件

Benedikt Zerulla卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*）纳米技术研究所，*D-76344* 埃根施泰因-莱奥波尔德港，德国

Chun Li卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*）功能界面研究所，*D-76344* 埃根施泰因-莱奥波尔德港，德国

Dominik Beutel卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*）理论固体物理研究所，*D-76131* 卡尔斯鲁厄，德国

Simon Oßwald卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*）有机化学研究所，*D-76131* 卡尔斯鲁厄，德国

Christof Holzer卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*）理论固体物理研究所，*D-76131* 卡尔斯鲁厄，德国

Jochen Bürck生物界面研究所（*IBG-2*），卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*），*D-76344* 埃根施泰因-莱奥波尔德港，德国

Stefan Bräse有机化学研究所，卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*），*D-76131* 卡尔斯鲁厄，德国；以及生物与化学系统研究所—功能分子系统，卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*），*D-76344* 埃根施泰因-莱奥波尔德港，德国

Christof Wöll功能界面研究所，卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*），*D-76344* 埃根施泰因-莱奥波尔德港，德国

Ivan Fernandez-Corbaton纳米技术研究所，卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*），*D-76344* 埃根施泰因-莱奥波尔德港，德国

Lars Heinke功能界面研究所，卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*），*D-76344* 埃根施泰因-莱奥波尔德港，德国*

Carsten Rockstuhl

纳米技术研究所，卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*），*D-76344* 埃根施泰因-莱奥波尔德港，德国；以及卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*）理论固体物理研究所，*D-76131*卡尔斯鲁厄，德国†

马尔扬·克尔斯蒂·茨

研究所 *of* 理论固体物理研究所，卡尔斯鲁厄理工学院（*KIT*），*D-76131*卡尔斯鲁厄，德 *ny*‡

电子圆二色性是一种重要的光学现象，能够帮助我们深入了解手性分子材料。另一方面，金属有机框架（MOF）是一类新型晶态多孔薄膜材料，通过精心选择其构筑单元，可赋予材料量身定制的化学和物理性质。将这两个当代材料研究领域结合起来，并把手性分子整合到金属有机框架中，有望实现功能前所未有的器件。然而，材料选择以及可能具有结构化形态的薄膜几何细节几乎拥有无限的自由度，因此我们亟需以同样强大的建模技术补充先进的实验方法。尤为重要的是，这些建模技术必须应对材料及其器件的尺寸跨度从埃到毫米这一挑战。为满足这一需求，我们提出了一套计算工作流程，将用于捕捉单个分子性质的量子化学方法，与用于捕捉由这些分子材料制成的功能器件性质的光学模拟无缝结合起来。我们重点关注手性性质，并将这项工作应用于 UiO-67-BINOL MOF；针对该材料已有实验结果，可用于对我们的模拟结果进行基准验证，并探索由这种手性材料制成的光学腔和超表面的光学性质。

* lars.heinke@kit.edu

† carsten.rockstuhl@kit.edu

arXiv:2302.01767v1 [cond-mat.mtrl-sci] 3 Feb 2023

I. 引言与总结

电子圆二色光谱（ECD）是一种紫外-可见光谱区的立体选择性光谱，是紫外-可见吸收的手性光学对应形式。该方法由弗朗索瓦·阿拉戈、 [1], 让-巴蒂斯特·毕奥[2–5], 和奥古斯丁-让·菲涅耳 [6]于19世纪20年代开创。电子圆二色光谱测量左旋和右旋圆偏振光吸收之间的差异。手性分子和材料的两种对映异构体具有相同的紫外-可见吸收光谱，但其圆二色性谱有所不同。因此，电子圆二色光谱并非对标准线性电子光谱的替代，而是对其重要的补充，能够让我们更深入地了解分子材料的结构和光学性质。最初的应用包括研究晶体材料、流体以及对生物至关重要的手性分子 [1–6]。如今，我们已知许多具有手性性质的分子材料，其中有相当一部分应用于医学和工业。因此，控制新型材料的光学性质，并设计能够测量电子圆二色光谱性质的器件，极为重要。

一种有望从与手性分子结合中获益的新型材料是金属有机框架（MOFs；手性金属有机框架通常也缩写为CMOF） [7, 8] ，可通过逐层液相外延（LPE）法制备[9], 也可通过蒸气辅助转化（VAC） [10]生长。这种确定性的制备方法可实现精确生长，从而控制最终薄膜的厚度和取向。过去二十年间，MOFs 的受欢迎程度呈指数级增长；近年来，其应用重点也从催化 [11, 12]转向光学功能 [13–15]。此外，几乎任何有机分子都可用作连接金属中心、设计 MOFs 的构筑单元 [16–19] ，这一可能性也使研究者将目光转向手性 MOF。此外，还可以将手性客体结构负载到非手性 MOF 中 [20]。控制高孔隙结构材料手性的这一令人振奋的机会 [21, 22], 促使研究人员探索其在对映选择性化学与催化 [23–25],、手性分子分离 [26, 27], 、光学 [17, 28–35], 以及基于手性 MOF 的传感器 [36–40]等领域的应用。

然而，持续进行的实验工作必然需要准确的理论建模[41]作为补充。将许多不同材料构造成众多可能形状，以控制光学响应，这带来了前所未有的机遇；因此，必须借助预测建模工具，在任何制造开始之前研究新兴性质。然而，这些进展最终颇具挑战性，因为人们尚未完全理解其根源，也难以控制其.....

潜在的手性性质，尤其是在器件中；要做到这一点，需要采用跨越（量子）化学、物理学（光学）、材料科学和工程学的跨学科方法。此外，此类器件固有的不同长度尺度——从单个分子的细节直至整个器件——促使人们采取一种迄今尚不可行的整体性方法。

在此，我们提出一种多尺度建模工作流，用于研究由手性金属有机框架制成的功能器件的光学性质。这项工作显著拓展了先前开发的方法 [42] ，将其应用范围扩展至手性材料领域。我们开辟了一条途径，以揭示支配圆偏振光与手性物质相互作用的基本物理原理、定制目标响应的可能性，以及以知识为驱动的手性器件设计（有时也称为数字孪生）。在此背景下，我们将在下文以光学腔和超表面为例进行讨论。我们的方法能够识别并指认含有分子材料 [43, 44]的光学腔中的模式。

我们以一种锆基UiO-67型金属有机框架为例，展示这一工作流。该框架通过VAC法将手性 [1,1’-联萘]-2,2’-二醇（BINOL）有机连接体构筑其中；我们还研究了UiO-67-BINOL薄膜的电子圆二色性（ECD）光谱性质。对金属有机框架晶胞进行分子量子化学模拟，是准确获得材料对圆偏振光的光学响应的基础。原子尺度研究与器件模拟之间的连接点是跃迁矩阵（T矩阵）[45]。这些T矩阵由在最先进的含时密度泛函理论（TD-DFT）框架内计算的动态极化率构建而成，并由全波麦克斯韦方程求解器进行处理。适用于周期系统的高效T矩阵方法使我们能够在后续阶段轻松改变利用这些分子材料进行设计的功能器件的几何细节，并研究由此产生的构效关系。

我们的工作流程包括以下步骤：

(i) 优化晶态金属有机框架的晶胞。

(ii) 定义一个能够捕捉重要光学相互作用的有限尺寸模型。

(iii) 计算含时密度泛函理论光谱，以确定感兴趣的光谱范围并了解光谱特征的起源。

(iv) 在给定频率范围内的离散频率下，采用偶极近似计算电-电、电-磁和磁-磁动态极化率。(v) 根据这些极化率构建T矩阵。(vi) 在某些情况下[46]：基于T矩阵对金属有机框架材料进行均匀化。(vii) 基于散射代码或有限元方法，对材料和器件进行全波光学仿真。

‡ marjan.krstic@kit.edu

(viii) 分析有关新兴光学功能的结果。

本文分为以下几个部分，以呈现上述所有细节。第2节给出了上述工作流程前五个步骤的结果，这些步骤涉及该问题的量子化学细节。第3节介绍了玻璃基底上MOF薄膜材料的实验和数值模拟结果。第4节展示了我们多尺度方法的强大之处，并给出了两种包含新型手性材料的光子器件的模拟结果：(a) 由铝薄膜制成的法布里-珀罗腔，其中间放置了UiO-67-BINOL MOF材料；(b) 由同一种MOF材料制成的圆柱体周期排列构成的超表面。对于光学腔，当MOF薄膜厚度取特定值时，由于腔模与MOF材料之间的相互作用，我们观察到腔模发生分裂。对于超表面，手性MOF圆柱体之间的晶格效应会增强材料的圆二色性信号，甚至使其反转；这是结构化会大幅改变材料固有性质的一个例子。最后，我们总结了本研究，并展望了未来工作。

II. UIO-BINOL 金属有机框架的量子化学模拟

本节概述量子化学模拟中最关键的方面。其目的是描述双各向异性性质，即能够捕捉 MOF晶胞中光-物质相互作用细节的性质，以便随后在更经典的光学模拟中将该分子材料纳入考量。因此，我们将首先优化几何结构，随后计算晶胞的偶极极化率。

A. 多孔晶态 UiO-67-*R*-BINOL 金属有机框架的结构性质

基于密度泛函理论（DFT）及其含时变体方法（TD-DFT）进行的量子力学和光学模拟，遵循参考文献 [42] 所述的工作流程方法。然而，本研究的创新之处在于聚焦于手性MOF。该工作流程包含三个步骤。

首先，我们使用周期性密度泛函理论代码 CP2K 构建并优化周期性多孔 UiO-*R*- BINOL 材料。结构和晶胞尺寸同时进行了优化。从能量角度看，最优结构（图 **1(a)**）具有立方晶胞，其矢量为 $||\boldsymbol{a}|| = 27.647106$Å。我们利用优化后的晶胞结构，在 $2\theta = 3^\circ - 20^\circ$ 范围内模拟了 X射线衍射图谱（XRD）；X射线的入射波长为 $\lambda = 1.54$Å，与用于比较预测结果的实验条件相对应（图 **1(b)** ）。有关实验材料制备流程、实验设置和测量的详细信息见补充信息。图 **1(b)**显示，(111)晶面和(222)晶面上的衍射在对应角度处重现，且强度比相同。理论光谱中其他强度较低的峰代表面内衍射，无法通过面外X射线衍射实验测量获得。将实验X射线衍射图谱与优化后材料的模拟图谱进行比较，证实所确定的结构确实可通过实验获得。这些发现使我们有信心继续进行后续光学计算。第二步，我们从第一步得到的优化后周期性材料中选取并构建一个有限尺寸分子模型。这样做是为了保留该手性金属有机框架材料中构筑单元（此处为配体）正确且完整的电子结构，因为手性性质源自这些构筑单元。理想情况下，分子模型应尽可能小，以提高计算效率；另一方面，它又必须足够大，才能捕捉对金属有机框架材料光学性质至关重要的所有相互作用。在本例中，我们完整地采用优化后的晶胞，并重新排列结构，使位于金属有机框架晶胞边界处的所有 BINOL连接分子不会因周期性边界而被截断。这样做对于确保模拟的光学响应完全源自金属有机框架的手性组分至关重要。此外，从金属有机框架的周期性描述转换为类团簇方法时，我们用额外的氢原子饱和 BINOL连接分子与锆金属中心之间的断键。整个流程得到一个分子模型（图 **1(c)**），总计含有 1074 个原子。该体系用于工作流程第 iv) 步中动态复极化率的计算。

B. UiO-67-BINOL 金属有机框架的动态极化率和光学性质

第三步采用上一步的分子模型，并使用密度泛函理论（DFT）在所关注的光谱范围（180–400 nm）内，通过偶极近似计算动态极化率。光谱分辨率为 2 nm。频率相关的动态极化率张量 $\boldsymbol{\alpha}_{\nu\nu'}(\omega)$ 是构建 T 矩阵的前提，这些矩阵用于对整个 UiO-BINOL金属有机框架薄膜及其器件进行光学模拟。电-电（ee）、电-磁（em）和磁-磁（mm）偶极极化率可按[42]中的方法获得

$$\boldsymbol{\alpha}_{\nu\nu'}(\omega) = \langle \boldsymbol{x}^{\nu}, \boldsymbol{y}^{\nu'}; \boldsymbol{p}^{\nu'}, \boldsymbol{q}^{\nu'} \rangle \tag{1}$$

在扰动 $\nu, \nu' \in \{\mathrm{e},\mathrm{m}\}$下。 $\boldsymbol{x}$ 和 $\boldsymbol{y}$ 是耦合微扰Kohn–Sham方程的解。 $\boldsymbol{p}^{\nu'}$和 $\boldsymbol{q}^{\nu'}$ 分别表示变换到分子Kohn–Sham轨道基组下的电偶极和磁偶极积分[42]。最后，我们利用阻尼动态极化率张量的迹来模拟旋转平均紫外-可见吸收光谱。

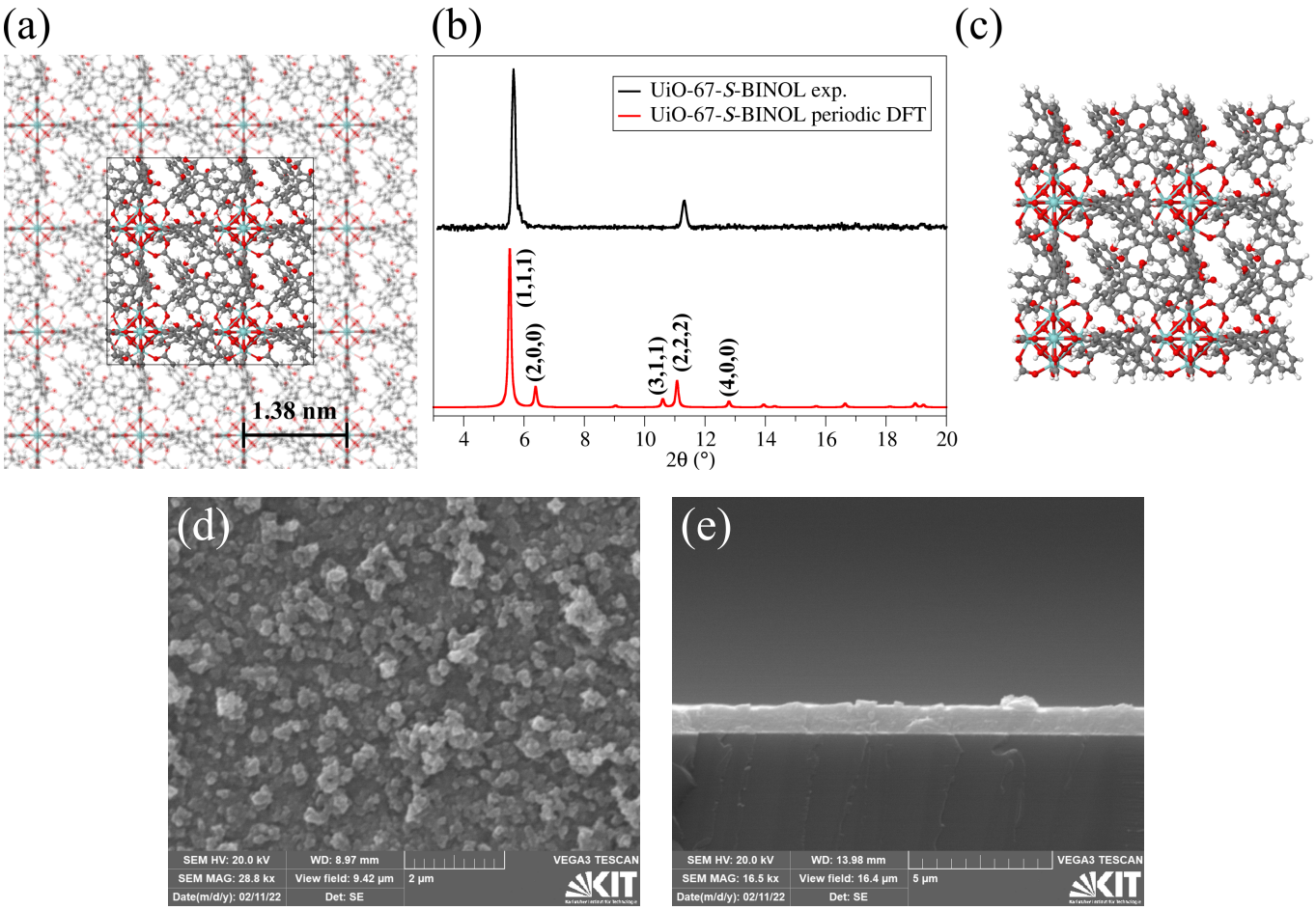

图 1：**(a)** 周期性晶态 UiO-*R*-BINOL 金属有机框架晶胞的优化结构。**(b)** 将 UiO-*R*-BINOL 晶胞周期性密度泛函理论优化结构的模拟 X射线衍射图谱，与 UiO-*S*-BINOL 薄膜的实验 X射线衍射测量结果进行比较。**(c)**用于后续极化率计算的 UiO-*R*-BINOL 金属有机框架有限尺寸簇状分子模型。在 **(a)** 和 **(c)** 中，白色、灰色、红色和青绿色球体分别代表氢、碳、氧和锆原子。制备的基底上 UiO-67-BINOL 金属有机框架薄膜的俯视**(d)** 和侧视**(e)** 扫描电子显微镜图像。

在每个离散波长处计算得到的阻尼 α_{ee} 张量虚部，以及使用阻尼 α_{em} 张量实部的迹生成紫外-可见光谱范围内的电子圆二色光谱。图2展示了由阻尼动态极化率张量重构的光谱与实验测得的光谱的比较。测量详情见补充信息。

图 2**(a)** 所示两种金属有机框架对映体的理论紫外-可见吸收光谱，对实验光谱特征的预测非常准确。吸收光谱呈现出三个宽峰。两个位于 350 nm 和 300 nm 的低强度峰在模拟中略微蓝移了 ~15 nm，而最强的 225 nm 谱带则预测在与实验观测完全一致的位置。与选定的 0.3 eV 半峰全宽（FWHM）理论展宽相比，实验光谱的展宽几乎大了一倍。

比较模拟与实验的 ECD 光谱

图 2**(b)** 中的结果，两者的吻合更加显著。模拟不仅准确预测了所有共振位置，所选的展宽也与整个光谱区域内的实验结果吻合。334纳米处最低能量峰用于对两种对映异构体的理论光谱进行缩放。理论光谱预测的 244 纳米处中间谱带，其强度与 334纳米处最低峰相同；而在实验测量中，其强度则与 222 纳米处的峰相同。最后，模拟中强度最高的高能峰位于 222 纳米处，并且在该光谱窗口内与测得光谱的形状完美吻合。

已知极化率后，只需进行基变换和重新缩放，即可表示 T矩阵[45]。图 2**(a)** 和 **(b)**所示光谱的所有特征，在所考虑的光谱区域内也都出现在 T矩阵中。图 S3 展示了一些选定的 T矩阵作为示例。掌握 T矩阵及这些发现后，我们便能从单个晶胞的量子化学性质和响应，过渡到其光学性质和

MOF薄膜的响应。

III. 玻璃基底上的手性 UiO-BINOL MOF薄膜：具有旋转平均晶胞的MOF响应

接下来，我们进行多尺度模拟，研究玻璃基底上手性 UiO-BINOL 金属有机框架薄膜的光学性质。附录中更详细地介绍了 T 矩阵形式及其在多尺度模拟中的应用。简而言之，利用这种形式，我们可以计算由 T矩阵描述其光学特性的物体按周期性平面排列时的反射和透射。在这里，我们将金属有机框架所形成的周期性，以及上述分子，视为独立物体。也可以将这样的层叠加起来，从而预测由周期性排列的分子晶胞构成的层所产生的光学响应。这种方法使我们能够轻松构建具有宏观厚度的完整金属有机框架薄膜。除了含有周期性排列分子的层之外，还可以考虑界面以及玻璃或金属等更传统的光学材料。结合起来，这一框架非常适合研究包含此处所述材料的分层介质的光学响应。

下面，我们展示适用于现实测量场景的光学模拟结果，并将其与相应的实验结果进行比较。本节阐明了第 IV 节中所介绍的不同光子器件使用计算所得 T矩阵的合理性。

如图 3**(a)**所示，MOF薄膜从下方受到照射；透射光强在MOF上方的玻璃基底半空间内计算，反射光强则在MOF下方的半空间内计算。为避免因假设基底具有特定有限厚度而影响光谱，我们假设基底充满MOF上方的整个半空间。玻璃基底的介电函数假设为非色散，并设为 $\varepsilon_{\mathrm{r}} = 2.25$。我们分析基底上手性 UiO-BINOL MOF薄膜的吸收和圆二色性。吸收定义为 $A_{\pm} = 1 - T_{\pm} - R_{\pm}$，其中，$T_{\pm}$ 是入射平面波的透射率，$R_{\pm}$是其反射率；该平面波为左旋圆偏振（+）或右旋圆偏振（–）。吸收圆二色性（ACD）定义为 ACD $= A_{+} - A_{-}$。此外，我们将透射圆二色性（CD）定义为

$$\mathrm{CD}\ (\mathrm{mdeg}) = \arctan\left(\frac{\sqrt{T_-} - \sqrt{T_+}}{\sqrt{T_-} + \sqrt{T_+}}\right) \cdot \frac{180 \cdot 1000}{\pi}. \qquad (2)$$

“毫度”是化学和生物学中圆二色性光谱测量的常用单位；例如参见[21], 。我们考察入射波在不同波长下的吸收和圆二色性，以及薄膜在不同厚度下的表现，然后再聚焦于特定的厚度值。

在实验中，光斑照射样品上相当大的一片区域，该区域内的晶体包含多个取向各不相同的畴，见图 1**(d)**。因此，为了将模拟结果与实验进行比较，我们计算晶胞的 T矩阵中四个分块矩阵的旋转平均，然后求解多重散射问题。在补充信息中，我们还讨论了薄板的宏观响应，未计算旋转平均；这种处理将纳入晶胞的所有结构特征及其取向。

UiO-*R*-BINOL金属有机框架薄膜的吸收圆二色性如图4**(a)**所示，光学手性密度谱如图4**(b)**所示，圆二色光谱如图4**(c)**所示。尽管在整个参数范围内吸收相对较高，但吸收圆二色性和圆二色光谱会根据照明波长呈现出明显的正负号区域。与圆二色光谱相比，光学手性密度谱在短波长和较大的薄膜厚度下取值相对较小。下面我们将针对特定厚度，通过考察这三个物理量来讨论这种差异。我们在补充信息中展示了UiO-*S*-BINOL金属有机框架薄膜的圆二色性谱是UiO-*R*-BINOL金属有机框架薄膜相应光谱的镜像。因此，为简洁起见，本文不再展示这些光谱。

为分析上述圆二色性谱的性质，我们聚焦于特定的厚度值，并将模拟光谱与实测光谱进行比较。我们选择250nm、500nm和1000nm作为薄膜厚度值。在图5**(a)**、**(d)**和**(g)**中，展示了UiO-*R*-BINOL金属有机框架薄膜和UiO-*S*-BINOL金属有机框架薄膜的吸收。在图5**(b)**、**(e)**和**(h)**中展示了吸收圆二色性光谱，在图5**(c)**、**(f)**和**(i)**中展示了圆二色光谱。

图5中，薄膜厚度从第一行的250 nm增加到第三行的1000 nm。随着薄膜厚度增加，吸收也随之增强。厚度越大，透射信号越小，因此吸收圆二色性同时减弱。然而，由于公式（2）中的分母减小，厚度较大时圆二色性会增强。实验分析的金属有机框架厚度介于500 nm和1000 nm之间。图5**(f)**将实验测得的圆二色性光谱与厚度为500 nm时的模拟结果绘制在一起。圆二色性谱中的共振频率吻合得非常好，峰的强度也相当吻合。我们观察到的良好吻合证明，一方面，生长得到的MOF薄膜质量非常好，因为其结果与晶胞的密度泛函理论模拟结果以及宏观样品的模拟结果相符。生长薄膜与模拟薄膜之间的厚度差异，以及测量装置可能存在的误差，或许会导致所观察到的强度差异。例如，对于模拟薄膜厚度为250 nm的情况，模拟光谱与测量光谱中的峰强度吻合得更好。另一方面，良好的吻合表明，我们的模拟工作流程和所用模拟工具对于分析和解读实验结果非常有用。此外，它们

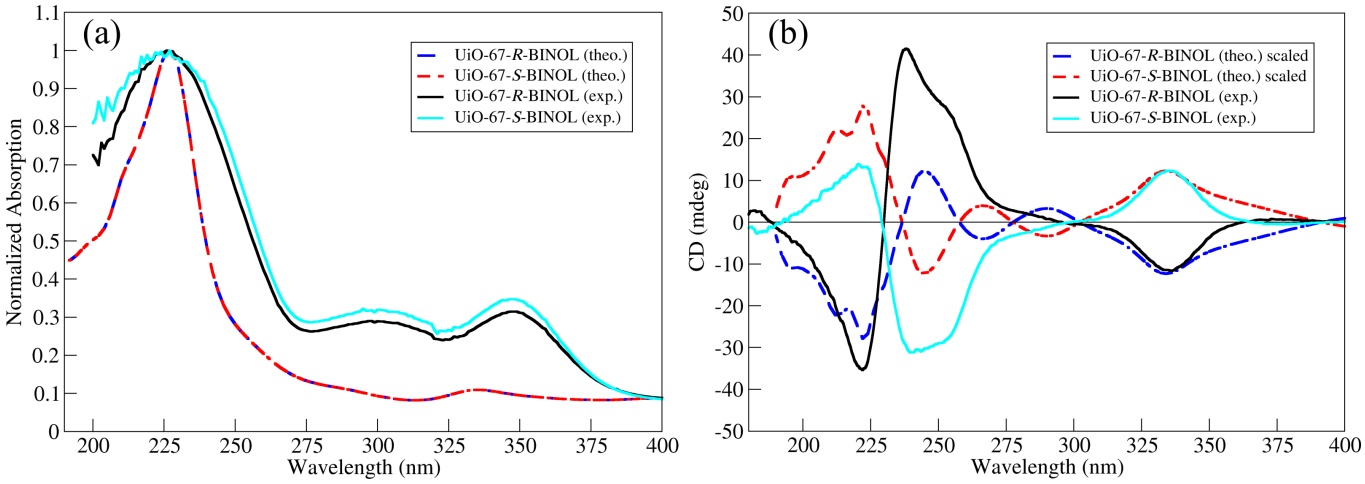

图 2：**(a)**UiO-BINOL 金属有机框架分子模型的含时密度泛函理论模拟紫外-可见吸收光谱，与两种对映异构体的 MOF薄膜实验结果的比较。**(b)** UiO-BINOL 金属有机框架分子模型的模拟电子圆二色光谱，与两种对映异构体薄膜的实验圆二色光谱测量结果的比较。

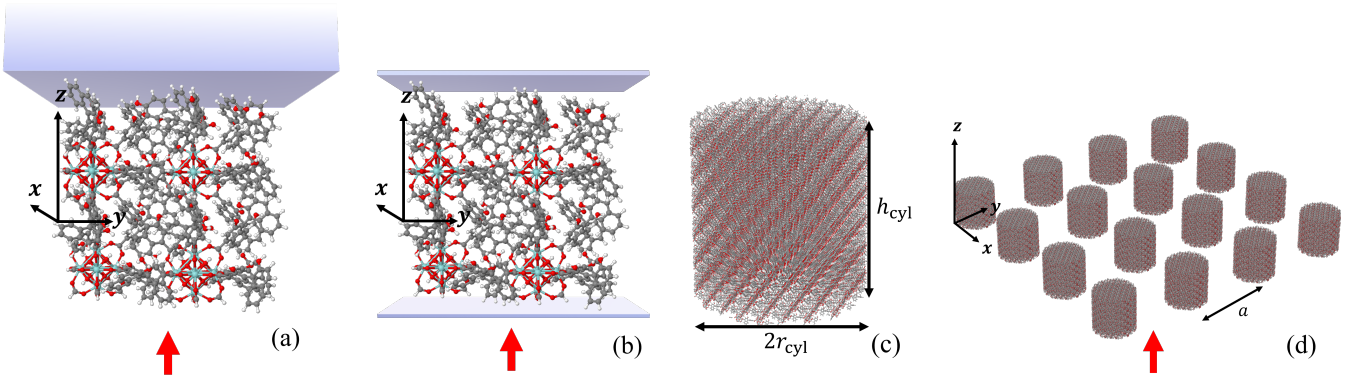

图 3：**(a)**玻璃基底上 MOF薄膜的模拟与实验示意图。**(b)** 由两面铝反射镜构成的法布里-珀罗腔中的 MOF薄膜示意图。**(c)** 单个圆柱体和**(d)** 由金属有机框架制成的圆柱体方形晶格超表面。对于基底上的 MOF薄膜，玻璃基底被视为无限延伸至上方半空间。对于腔中的 MOF薄膜，下反射镜的厚度为 10 nm，上反射镜的厚度为 30 nm。半径为r_{cyl}、高度为h_{cyl}的金属有机框架圆柱体被置于晶格常数为a的方形晶格中。在模拟中，依次从下方以左旋和右旋圆偏振平面波照射 MOF薄膜、腔和晶格。在 MOF薄膜或上反射镜上方的半空间测量透射，并分别在 MOF薄膜下方或下反射镜下方的半空间测量反射。

还可用于设计基于给定MOF材料的器件。下一节将重点讨论基于UiO-67-*R*-BINOL MOF专门定制的器件。

IV. UiO-BINOL 金属有机框架复杂光子器件的模拟

在本节中，我们模拟两种采用UiO-67-*R*-BINOL金属有机框架的复杂光子器件：一种法布里–珀罗腔，由两个彼此分离的铝反射镜构成，腔内填充有金属有机框架薄膜；另一种是由金属有机框架圆柱体构成的方形晶格超表面。

A. 填充 UiO-67-*R*-BINOL 金属有机框架薄膜的光学腔

我们考虑一个填充了 UiO-67-*R*- BINOL 金属有机框架薄膜的法布里-珀罗腔；见图 3**(b)**。该腔由两片彼此分离、用作反射镜的铝薄膜组成。进行光学模拟时，铝的材料参数取自 [47]。底部反射镜的厚度为

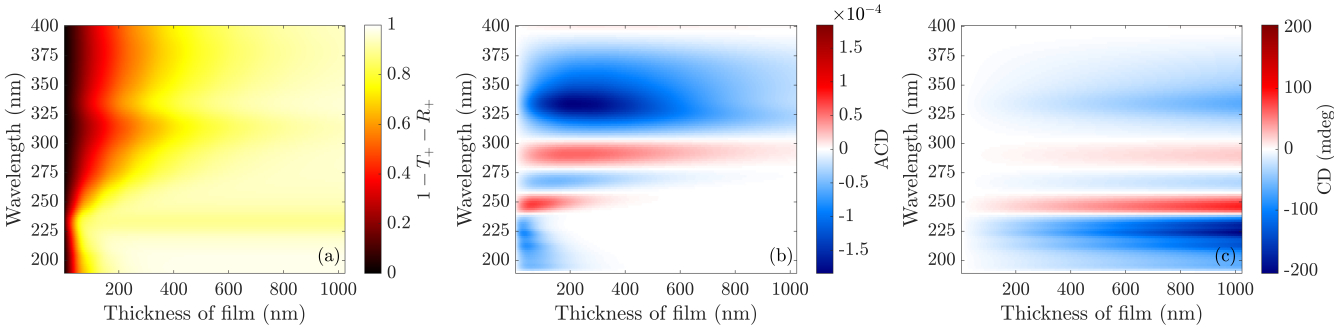

图 4：**(a)** UiO-*R*-BINOL 金属有机框架的模拟吸收，**(b)** 吸收圆二色性，以及**(c)** 圆二色性谱，随波长和薄膜厚度的变化。与在整个参数范围内都相对较高的吸收相比，吸收圆二色性和圆二色性谱会随入射光波长的不同而呈现一些正负交替的明显区域。

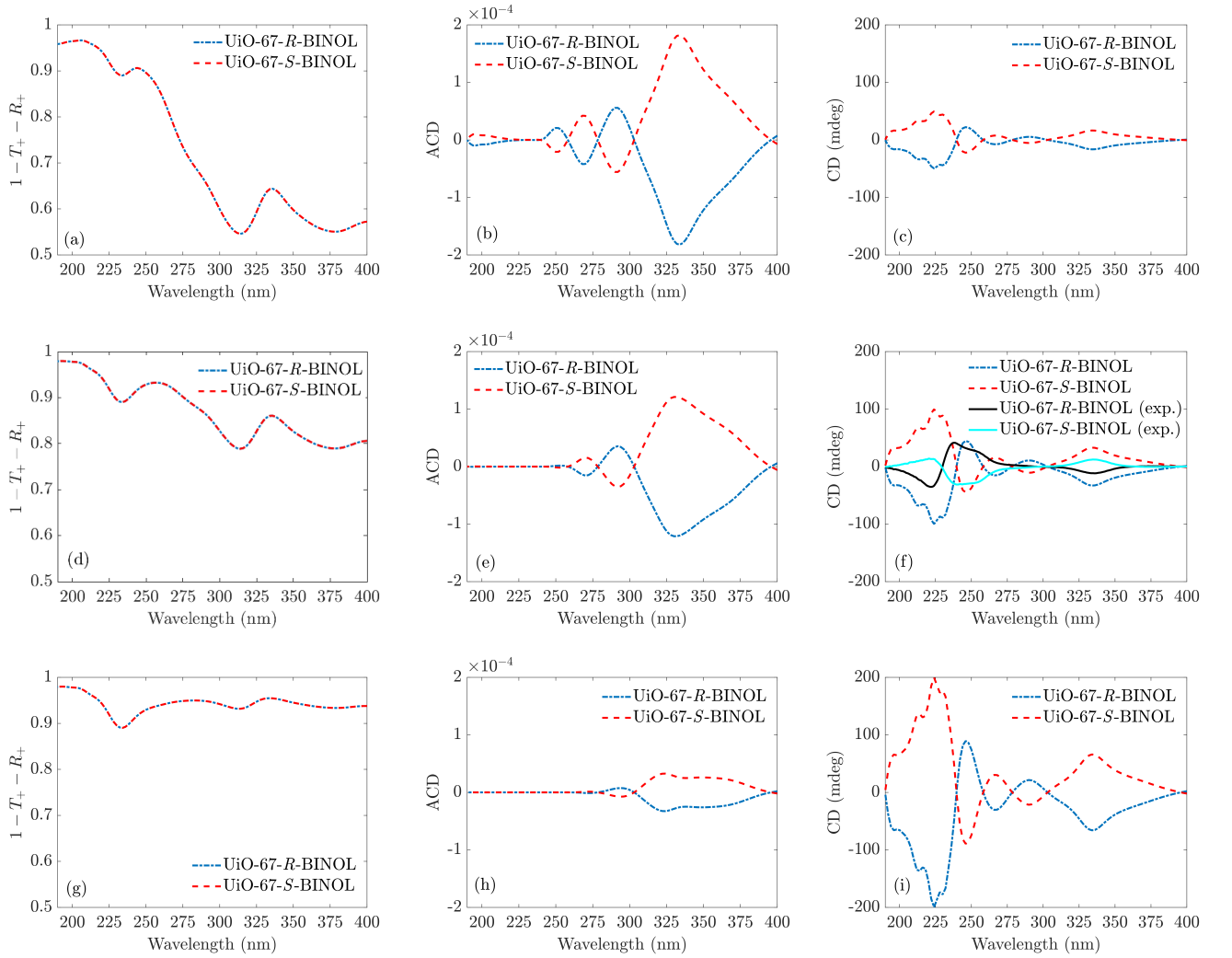

图 5：厚度分别为 250 nm**(a)-(c)**、500 nm **(d)-(f)**和 1000 nm **(g)-(i)**的 MOF薄膜的模拟吸收**(a)**、**(d)**、**(g)**，吸收圆二色性**(b)**、**(e)**、**(h)** 以及圆二色性谱**(c)**、**(f)**、**(i)** 。随着厚度增加（沿列向下），吸收增强。由于信号减弱，吸收圆二色性随吸收增强而减小。然而，随着厚度和吸收增加，公式（2）中的分母减小，因此圆二色性增强。与实验测量相比，模拟得到的圆二色性谱在共振频率方面吻合良好。就峰值强度而言，厚度为 500 nm**(f)**时，光谱吻合较好。

10 nm，顶部反射镜的厚度为 30 nm。腔由下方入射的左旋圆偏振平面波照射，该平面波沿 $+z$方向传播。在 MOF 薄膜的光学模拟中，我们再次考虑 MOF 晶胞的旋转平均T矩阵，以反映薄膜并非单晶这一事实。相反，薄膜由取向各异的畴组成。图 6**(a)**展示了不同入射光波长和不同 MOF 薄膜厚度下的吸收光谱。由于厚度较大时吸收很强，会掩盖更精细的细节，因此薄膜厚度限定为小于 500 nm。与图 4**(a)**相比，可以观察到一些高吸收的窄区域，它们在 MOF 共振附近弯曲。事实上，这些高吸收线可归因于填充色散材料 [42] 的法布里-珀罗腔中驻波共振的激发。图 6**(a)**中以彩色线条表示的腔模，是根据 MOF 的有效折射率计算得到的；该折射率通过 [48] 中的均匀化方法计算得出。在计算腔模时，忽略了 MOF 的手性。

图 6**(b)** 展示了吸收光谱。与图 4**(b)** 相比，腔内 MOF薄膜的 ACD 值明显较小。一方面，这可能是因为平面反射镜不适合用于增强圆二色性。入射光的圆偏振在腔内每次反射时都会改变旋向。因此，圆二色性信号不会累加，反而趋于相互抵消 [49]。另一方面，多次反射会导致吸收增大，从而减弱吸收圆二色性，这与图 5 中的情况类似。因此，与采用玻璃基底的配置相比，腔模会减小信号。然而，比较不同厚度下的 ACD 值可以发现，在腔支持某个模式的参数范围内，信号更大。这可能是因为在这些参数范围之外，光波之间会发生相消干涉，导致净 ACD 消失。此处未明确展示圆二色光谱。该光谱与基底上的 MOF薄膜光谱没有显著差异。这是因为以透射功率对圆二色性进行归一化，会抑制吸收对信号的影响，因此反射次数增加不会改变该量。

在文献 [15, 42], 中，分别通过实验和数值方法讨论了由银反射镜构成的腔与Zn-SiPc-SURMOF-2之间的相互作用。文献 [42],分析指出，对于固定的MOF薄膜厚度，观察到的两个高吸收分支并不属于同一个发生劈裂的腔模，而是属于两个不同的腔模。这与SURMOF折射率的强色散有关。对于较小厚度的UiO-*R*-BINOL-MOF薄膜，图6**(a)** 中观察到的劈裂分支属于同一个腔模，而非两个不同的腔模。图6**(c)**展示了铝腔中UiO-*R*-BINOL-MOF薄膜厚度固定为47 nm时的吸收。填充腔的吸收谱呈现两个吸收峰，两峰之间有一个谷，而该波长正是MOF薄膜在真空中的吸收峰所在位置。这表明光与MOF发生了耦合，通常称为拉比劈裂 [50–52]。参照文献 [15], , 我们为劈裂后的能态引入了一个额外的自由度，因为其吸收取决于入射光的偏振手性，从而导致光-物质相互作用略有差异。这有望带来更多应用。

B. 由 UiO-67-*R*-BINOL金属有机框架圆柱体制成的超表面

利用等离激元结构或硅圆柱等高折射率介电材料产生的强近场来增强手性物体的圆二色性的可能性已广为人知 [53–62]。讨论这种增强时的一个核心量是光学手性密度，其定义为[63]

$$C(\boldsymbol{r},\omega) = -\frac{\varepsilon_{\mathrm{h}}\omega}{2}\mathrm{Im}\{\boldsymbol{E}^{\dagger}(\boldsymbol{r},\omega)\boldsymbol{B}(\boldsymbol{r},\omega)\} \tag{3}$$

在周围介质中分子的位置 $\boldsymbol{r}$ 处，频率为 ω时。光学手性密度衡量左旋和右旋圆偏振场强度之差；参见 [57]中的方程（4）。置于非手性纳米结构上的手性分子的圆二色性增强，与该结构对光学手性密度的体积平均增强成正比；这里的增强是相对于不含纳米结构时分子所处介质中的光学手性密度而言，参见 [57]中的方程（7）。尤其是当纳米结构的电偶极共振与磁偶极共振重叠时，可以实现很高的增强 [57, 58, 60]。在这一背景下，能够集体耦合多极矩的晶格共振也具有重要意义 [59, 61, 62]。

在本小节中，我们通过设计一种由金属有机框架材料制成的圆柱体构成的方形晶格超表面，来探讨如何增强波长为334纳米时UiO-67-*R*-BINOL MOF薄膜的圆二色性信号，见图3（**c**）和（**d**）。这意味着，经过结构化的分子材料本身就能增强其信号。选择334纳米这一波长，是因为在这一波长附近，吸收圆二色性（ACD）和圆二色性（CD）光谱呈现最大值，见图5。需要强调的是，例如，金属有机框架材料的复杂程度远高于硅。我们多尺度方法的主要优势在于利用T矩阵来表征这种复杂性。根据旋转平均T矩阵，可以提取有效材料参数，用以描述材料在宏观尺度上的光学性质 [48]。对于当前问题，重要的材料性质是介电常数和手性。这两个有效量均见补充信息中的图S5。随后，可在宏观全波麦克斯韦求解器中考虑这些有效参数，以探究结构化金属有机框架的光学性质。首先，我们在此考虑使用COMSOL Multiphysics，它采用有限元法求解麦克斯韦方程 [64]。

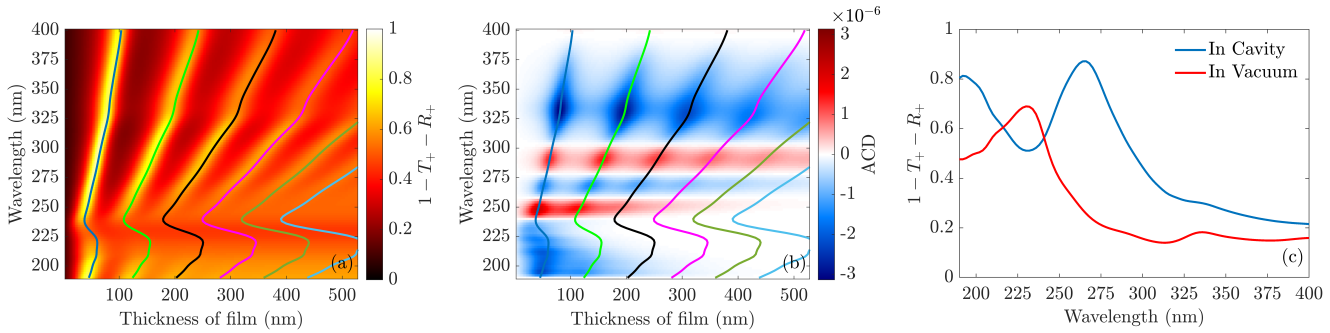

图 6：**(a)** 模拟的吸收光谱和**(b)** ACD光谱，显示了入射光波长与置于由两层银薄膜构成的法布里-珀罗腔中的MOF薄膜厚度之间的关系。**(c)**在同一法布里-珀罗腔中，MOF薄膜厚度固定为47纳米时的模拟吸收光谱。吸收强度较大的区域对应于腔模。由于光与金属有机框架材料的相互作用，这些模态在225纳米波长附近发生弯曲。与基底上的MOF薄膜相比，ACD信号要小得多，这是因为腔内反射光波之间的相互作用，以及反射镜的反射所导致的较高吸收。**(c)**中的吸收光谱显示了由光-物质耦合导致的腔模分裂。

第一步，计算上述设计波长下左旋圆偏振入射光的光学手性密度，研究对象是由金属有机框架构成、并被加工成圆柱体的超表面。我们系统地改变圆柱半径，并选取多个纵横比。纵横比定义为圆柱半径与其高度之比。目的是找到能够增强光学手性密度的合适几何参数。对于这项具体研究，我们忽略圆柱体的手性，正如周围环绕手性分子的非手性纳米平台的情况，参见 [57, 58, 60], 。对于非手性纳米平台，分子所占体积范围内光学手性密度的体积平均增强与圆二色性的增强成正比。图7（**a**）展示了当晶格常数为$a = 325.65$纳米时，光学手性密度相对于真空中光学手性密度的体积平均增强。后续研究中，我们选择纵横比$r_{\mathrm{cyl}}/h_{\mathrm{cyl}} = 0.475$ 。在这种配置下，光学手性密度的增强达到2.7。如我们下文所示，对于选定的纵横比，选择半径接近光学手性密度增强峰值时，会在设计波长处观察到晶格多极矩共振。这些多极共振会在结构内部产生强场。

接下来，在模拟中全面考虑金属有机框架的本征手性，并计算吸收圆二色性（ACD）。图7**(b)**展示了不同半径下得到的光谱。ACD光学手性密度谱在78.91纳米和114.61纳米处的两个峰，与结构内部强场引起的光学手性密度增强有关，见图7**(a)**。进一步分析时，我们选择半径为$r_{\mathrm{cyl}} = 78.91$纳米的结构；其ACD光谱的峰非常接近**(a)** 中光学手性密度增强最显著峰的位置，这表明强近场会产生最大的圆二色性。这些近场显示在图7**(b)**的插图中。下文将

证明，对于这一半径，结构在设计波长处呈现晶格多极共振。最后，将入射光的波长在设计波长334纳米附近的范围内变化，同时考虑圆柱体所用金属有机框架材料有效参数的色散。图7**(c)**和**(d)** 展示了ACD和CD光谱，以及与方形晶格一个晶胞中相同体积薄板相比的相应增强。我们观察到，在设计波长334纳米处，ACD和CD光谱分别出现 $6.94 \cdot 10^{-5}$ 和4.45毫度的峰。相应增强在334纳米处的峰值分别为 -1.24 和 -2.22。

接下来，我们分析光谱中334纳米处共振的特征。为此，我们使用基于有限元方法的程序JCMsuite [65]计算单个MOF圆柱体的T矩阵。由此，我们还可以计算正入射时圆柱体在二维晶格中的有效 T 矩阵。请注意，这两个T矩阵并不相同，因为单个圆柱体的光学响应会因其与构成晶格的所有其他圆柱体相互作用而发生重整化（有时也称为“着装”）。这会改变其光学性质，因此在讨论中必须充分考虑这一点。对于 $\boldsymbol{k}_{\parallel} = \mathbf{0}$，正入射时的有效 T 矩阵由公式（8）定义，它描述了位于晶格原点处的圆柱体的散射，并计入了其他圆柱体产生的散射。

在图 8**(a)**中，展示了孤立圆柱体的 T 矩阵以及晶格内部圆柱体的有效 T 矩阵的电偶极和磁偶极分量。我们将考察范围限定为笛卡尔基下 T 矩阵的对角分量，这些分量位于入射光的偏振平面内。在图 8**(b)**中，展示了孤立圆柱体和有效 T 矩阵中电磁耦合项的相应元素。我们观察到，有效电项和磁项在接近 334纳米处均呈现窄共振。这种响应与单个圆柱体的响应形成鲜明对比，后者的光谱几乎

在这一频率范围内没有色散。与单个圆柱体相比，晶格中的圆柱体的电磁耦合项在接近 334纳米处也呈现窄得多的共振，而单个圆柱体在这一波长附近同样呈现宽共振。在这里，我们可以追溯晶格对整体光学响应的影响。结构及其周期性排列极大地改变了光学响应，并且在孤立圆柱体不支持共振的波长处观察到了共振。

在这一特定构型中，所分析晶格的晶格常数接近设计波长。在这种情况下，晶格共振可以集体耦合由圆柱体支持的多极矩。有关晶格共振的产生以及如何表征晶格内部多极矩的集体耦合，请参见 [66, 67], 。在该光谱范围内，圆二色光谱中观察到的不对称法诺共振表明，多个相互竞争的途径之间存在干涉，这决定了晶格共振是左手性还是右手性，因此也决定了圆二色性的符号，参见 [61]。光谱中334纳米附近的共振受三个方面影响：（i）金属有机框架材料的手性响应；（ii）孤立金属有机框架圆柱体的手性、电和磁偶极矩；（iii）晶格耦合。所有这些效应之间的相互作用对几何结构和材料本征参数十分敏感，甚至会导致吸收圆二色性和圆二色信号的符号在334纳米波长处反转。这是一个鲜明的例子，说明结构如何改变给定材料的本征性质。

T矩阵的电磁耦合项的负实部，$-\mathrm{Re}(\mathbf{T}_{\mathrm{em}})$，与手性的虚部成正比。根据 [48]中公式（17）所示的有效参数公式可以看出这一点。手性的虚部是决定圆二色性的量。与单个圆柱体和金属有机框架材料相比，晶格中的圆柱体表现出不同的符号，正如补充信息图S5所示。这表明，晶格内部多极矩的集体耦合导致了图7中圆二色性符号的变化。

光谱中另一个值得注意的现象是，334纳米处圆二色性的绝对值并非最大。在344纳米附近的波长处，ACD和CD光谱的增强分别达到2.6和3.1。这可能与金属有机框架材料的色散以及几何结构相关效应有关。对于金属有机框架材料以及位于基底上的薄板，透射圆二色性在334纳米处达到最大值，而吸收圆二色性在该处也大于344纳米附近的值。因此，在这一波长处，圆二色性增强尤为显著，因为在实验中很容易测量薄板的峰值。然而，对于单个圆柱体，单个T矩阵中电磁耦合项所表征的手性在这一波长处小于344纳米处的手性。由于设计波长附近的近场和光学手性密度也很强， [57] 中的公式（7）表明，该波段的圆二色性可能大于设计波长处的圆二色性。

这一示例证明，我们的多尺度方法可用于设计融入分子结构的复杂光子器件，例如由金属有机框架圆柱体构成、排列于方形晶格中的超表面，并呈现显著的晶格效应。

V. 结论与展望

我们首次应用多尺度建模方法，研究复杂分子材料及由其功能化的结构化光子器件的电子圆二色性。我们的方法结合分子性质的精确量子化学模拟，以及基于散射技术和有限元方法求解器的周期性材料光学全波模拟，从而跨越了多个长度尺度。通过将预测结果与对制备的金属有机框架材料薄膜进行X射线衍射图、紫外-可见吸收和电子圆二色光谱实验所得的实验结果进行比较，确认了我们从头计算的结构和光学材料性质的正确性。由此类新型材料的精确量子化学模拟构建的T矩阵，使我们能够将其用于复杂光子器件的描述。另一个重要进展是，通过应用专门的均匀化程序，可以确定此类材料的有效材料参数。

我们在两种截然不同的光子器件中展示了多尺度方法的预测能力。其中一种是由铝薄膜制成、内部填充晶态 UiO-BINOL 材料的法布里-珀罗腔。第二个例子是由同一种金属有机框架材料的圆柱体按周期排列而成、采用方形晶格的超表面。对于前者，我们观察到了腔模吸收较强的区域。这些模式由于光与腔内金属有机框架材料相互作用而发生了显著弯曲。对于后者，我们专门设计了一种由该金属有机框架材料制成的有限尺寸圆柱体超表面，使其在特定波长附近共振增强吸收圆二色性和透射圆二色性信号。由于模拟中没有使用其他材料，这意味着结构化分子材料增强了自身的手性信号。通过仔细选择设计参数，我们将吸收圆二色性信号增强了 2.6 倍，将圆二色信号增强了 3.1 倍。

总的来说，我们对手性材料制成的光子器件进行建模的方法，是一种可行的工具，可用于基于知识的计算机辅助设计，并优化光学性质及由复杂材料构成的完整器件。它突破了当前多数先进方法所采用的唯象方法的局限，明确从第一性原理出发考虑材料，而不仅仅是将材料视为麦克斯韦方程层面上的一个可调参数。既然我们已展示了多尺度方法的独特性与通用性，展望未来，我们可以设想，这一方法能够应用于许多相关领域，例如基于圆偏振光的信息处理、手性分子的检测与识别、医学或工业生产。我们的多尺度建模方法

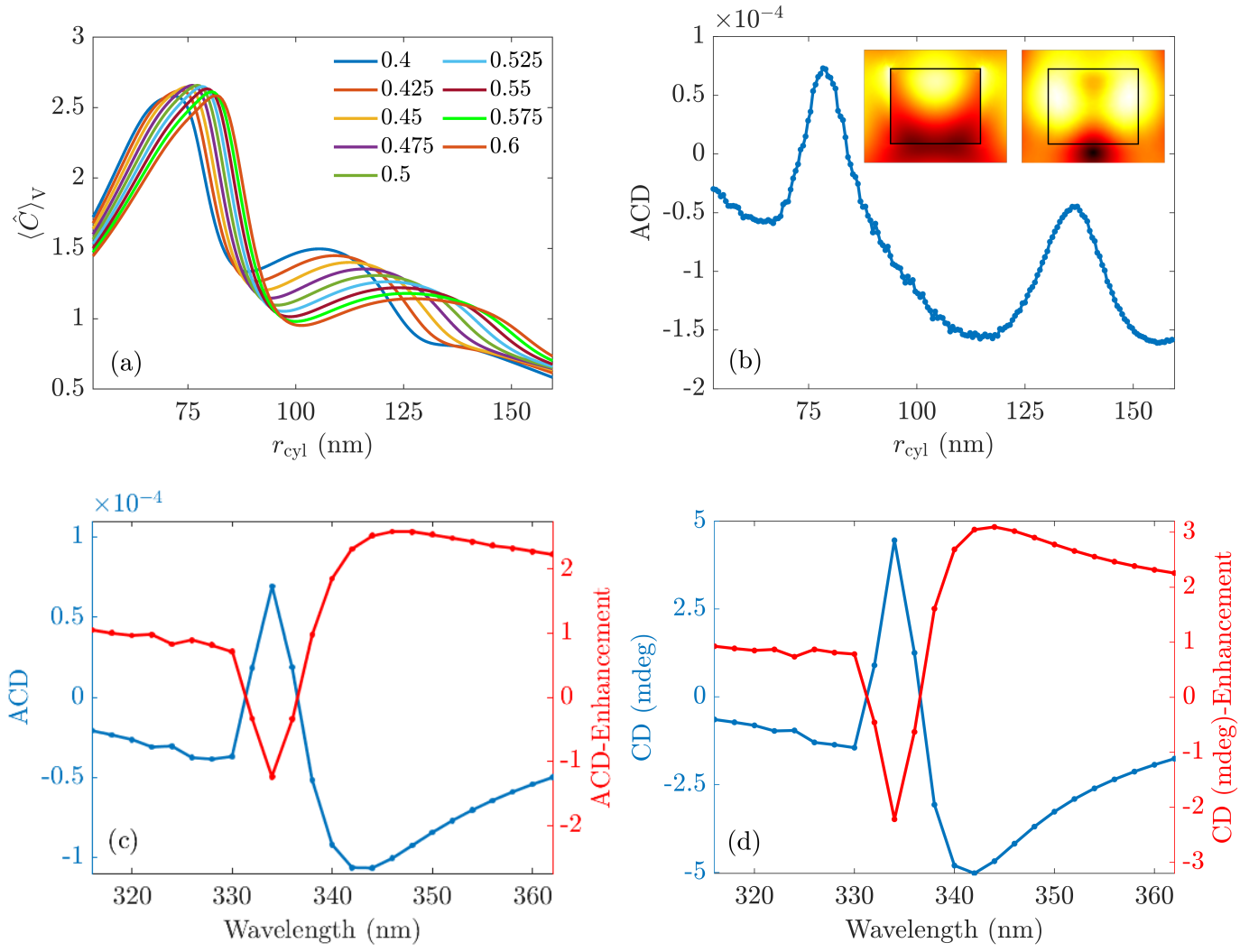

图 7：**(a)**模拟了方形晶格中金属有机框架圆柱体的光学手性密度体积平均增强，晶格常数为$a = 325.65$nm，展示了不同纵横比和半径下的结果。**(b)** 模拟了同一圆柱体方形晶格的光学手性密度谱，其中圆柱体纵横比为 0.475，半径各不相同。插图显示了半径为$r_{\mathrm{cyl}} = 78.91$nm 时，晶格中圆柱体内部及附近电场（左）和磁场（右）的绝对值。该半径下，光学手性密度谱出现峰值。场强以宿主介质中入射左旋圆偏振波对应的场强归一化。**(c)** 模拟了半径为$r_{\mathrm{cyl}} = 78.91$nm、纵横比为 0.475、晶格常数为$a = 325.65$nm 的圆柱体的波长相关光学手性密度谱**(d)** 及圆二色性谱。与方形晶格一个晶胞中体积相同的薄板相比，光学手性密度的近场增强使设计波长 334nm 附近的圆二色性以法诺共振的形式得到增强。

为加快设计与优化开辟了途径，同时也有助于降低开发复杂手性光子器件所需的时间和成本。

VI. 附录：T 矩阵形式

基于 T矩阵对排列在三维晶格中的分子晶胞的多重散射问题进行光学模拟。Waterman 提出的 T矩阵将物体的入射电磁场与散射电磁场联系起来。本文中的这些物体是金属有机框架的分子晶胞。在频域中，孤立散射体外部的电场定义为

$$\boldsymbol{E}(\boldsymbol{r}) = \sum_{l=1}^{\infty}\sum_{m=-l}^{l}\Big(a_{lm,\mathrm{N}}\boldsymbol{N}_{lm}^{(1)}(k_{\mathrm{h}}\boldsymbol{r}) + a_{lm,\mathrm{M}}\boldsymbol{M}_{lm}^{(1)}(k_{\mathrm{h}}\boldsymbol{r}) + p_{lm,\mathrm{N}}\boldsymbol{N}_{lm}^{(3)}(k_{\mathrm{h}}\boldsymbol{r}) + p_{lm,\mathrm{M}}\boldsymbol{M}_{lm}^{(3)}(k_{\mathrm{h}}\boldsymbol{r})\Big), \tag{4}$$

其中，$\boldsymbol{N}^{(1)}{}_{lm}(k_{\mathrm{h}}\boldsymbol{r})$ 和 $\boldsymbol{M}^{(1)}{}_{lm}(k_{\mathrm{h}}\boldsymbol{r})$ 是入射矢量球面波；$\boldsymbol{N}^{(3)}{}_{lm}(k_{\mathrm{h}}\boldsymbol{r})$ 和 $\boldsymbol{M}^{(3)}{}_{lm}(k_{\mathrm{h}}\boldsymbol{r})$ 是散射矢量球面波，对应规则波情况下的横磁（TM）和横电（TE）模式。

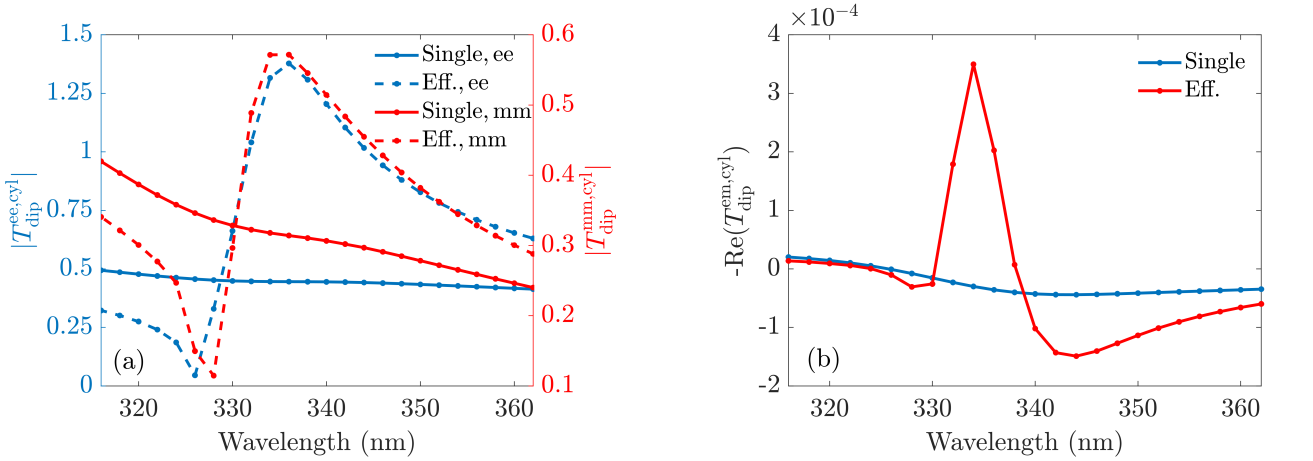

图 8：**(a)**单个圆柱体以及二维晶格中圆柱体的 T 矩阵的电偶极和磁偶极条目，后者在此称为有效 T 矩阵。**(b)** 相同系统的电磁偶极条目。两种光谱均显示，有效 T 矩阵的所有条目在接近 334nm 设计波长处均出现共振。

其中，规则波为 [45, 69]。$k_\mathrm{h} = \omega\sqrt{\varepsilon_\mathrm{h}(\omega)\mu_\mathrm{h}(\omega)}$ 是周围宿主材料的波数，其中 $\varepsilon_\mathrm{h}(\omega)$ 是介电常数，$\mu_\mathrm{h}(\omega)$ 是宿主材料在所考虑频率 ω 下的磁导率。为简洁起见，以下将频率 ω 略去，不再将其作为参数。多极阶数 l 在模拟中受最大值限制。对于分子散射体，在大多数情况下，$l = 1$ 足以描述物体的响应，因为分子通常远小于入射波的波长。入射波的展开系数 $a_{lm,\mathrm{N}}$ 和 $a_{lm,\mathrm{M}}$，以及散射波的展开系数 $p_{lm,\mathrm{N}}$ 和 $p_{lm,\mathrm{M}}$ 分别排列成列向量 $\boldsymbol{a}$ 和 $\boldsymbol{p}$。T矩阵将这些向量联系起来，

$$\boldsymbol{p} = \mathbf{T}\boldsymbol{a}. \tag{5}$$

分子单元的偶极 T 矩阵可通过其偶极极化率张量进行简单的矩阵乘法计算，参见 [45] 中的方程 (6)：

$$\begin{pmatrix} \mathbf{T}_{\mathrm{NN}} & \mathbf{T}_{\mathrm{NM}} \\ \mathbf{T}_{\mathrm{MN}} & \mathbf{T}_{\mathrm{MM}} \end{pmatrix} = \frac{\mathrm{i}c_\mathrm{h}Z_\mathrm{h}k_\mathrm{h}^3}{6\pi} \begin{pmatrix} \mathbf{C}(\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{ee}})\mathbf{C}^{-1} & \mathbf{C}(-\mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{em}}/Z_\mathrm{h})\mathbf{C}^{-1} \\ \mathbf{C}(\mathrm{i}\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{me}}/c_\mathrm{h})\mathbf{C}^{-1} & \mathbf{C}(\boldsymbol{\alpha}_{\mathrm{mm}}/(c_\mathrm{h}Z_\mathrm{h}))\mathbf{C}^{-1} \end{pmatrix}. \tag{6}$$

在公式（6）中，$c_\mathrm{h} = 1/\sqrt{\varepsilon_\mathrm{h}\mu_\mathrm{h}}$ 是被假定为非手性的周围介质中的光速，$Z_\mathrm{h} = \sqrt{\mu_\mathrm{h}/\varepsilon_\mathrm{h}}$ 是周围介质 [45]的波阻抗。$\mathbf{C}$ 是一个酉矩阵，用于将极化率张量从笛卡尔基转换到球基。复数 3×3 偶极极化率张量 $\boldsymbol{\alpha}_{\nu\nu'}$ 可通过含时密度泛函理论 [42, 45]等从头算 量子力学方法计算。请注意，公式（6）定义的T矩阵采用确定宇称基。对于手性分子等手性散射体，采用确定螺旋度基更方便。通过公式（S47）[45]中定义的简单矩阵乘法，可以将T矩阵从确定宇称基转换到确定螺旋度基。

在金属有机框架中，分子单元排列成晶格，代表晶胞之间的多重散射问题。该二维多重散射问题的解为 [69]

$$\boldsymbol{p}_{0,\mathrm{tot}} = \left(\mathbb{1} - \mathbf{T}\sum_{\boldsymbol{R}\neq0}\mathbf{C}^{(3)}(-\boldsymbol{R})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\parallel\boldsymbol{R}}\right)^{-1}\mathbf{T}\boldsymbol{a}_0, \tag{7}$$

其中，$\boldsymbol{a}_0$ 是入射初级场的展开系数，$\boldsymbol{p}_{0,\mathrm{tot}}$ 是晶格原点处物体散射的总场的展开系数。$\mathbf{C}^{(3)}(-\boldsymbol{R})$ 是矢量球面波的平移系数矩阵，$\boldsymbol{R}$ 是一个晶格点，而 $\boldsymbol{k}_\parallel$ 是入射初级照明平面波的切向分量。二维晶格的波矢相关有效 T 矩阵定义为

$$\mathbf{T}_\mathrm{eff} = \left(\mathbb{1} - \mathbf{T}\sum_{\boldsymbol{R}\neq0}\mathbf{C}^{(3)}(-\boldsymbol{R})\mathrm{e}^{\mathrm{i}\boldsymbol{k}_\parallel\boldsymbol{R}}\right)^{-1}\mathbf{T}, \tag{8}$$

描述了晶格原点处物体的散射，并纳入了多重散射问题。请注意，这个有效 T 矩阵是针对二维晶格定义的，并取决于入射光波的波矢。因此，它不同于参考文献 [48]，的公式 (3) 中定义的有效 T 矩阵；后者针对三维晶格定义，且不取决于入射光的传播方向。计算该 MOF 的有效材料参数时，使用参考文献 [48] 的公式 (3) 中的有效 T 矩阵。

在内部开发的 codempGMM 中，通过求解公式（7），并考虑堆叠的相同二维晶格和/或各向同性均匀薄板之间的相互作用，计算多层系统的响应-

并计算宏观 MOF薄膜的吸收和圆二色性。该代码用于本文中的相关计算。

致谢

M.K.、D.B.、S.O.、S.B.、C.W.和C.R.感谢德国研究基金会（DFG）通过德国卓越战略下的卓越集群“按需定制三维物质”（EXC-2082/1-390761711）以及卡尔蔡司基金会通过CZF-Focus@HEiKA计划提供支持。M.K.、C.H.和C.R.感谢大众汽车基金会提供资助。I.F.C.、C.W.和C.R.感谢亥姆霍兹联合会通过“材料系统工程”（MSE）亥姆霍兹计划提供支持。B.Z.和C.R.感谢KIT通过“虚拟材料设计”（VIRTMAT）项目提供支持。S.O.感谢“化学工业基金会”为其提供奖学金。L.H.和S.B.感谢德国研究基金会（DFG）通过SPP 1928 COORNETs和HE 7036/5提供资助。C.L.感谢国家留学基金管理委员会（CSC）提供经济支持。我们感谢Markus Nyman博士就我们的工作进行了富有成效的讨论并提出了富有见地的意见。M.K.和C.R.感谢巴登-符腾堡州通过bwHPC以及德国研究基金会（DFG）通过资助编号INST 40/575-1 FUGG（JUSTUS 2集群）提供支持，并感谢由巴登-符腾堡州科学、研究与艺术部和德国联邦教育与研究部资助的HoreKa超级计算机。我们感谢JCMwave公司免费提供有限元法麦克斯韦求解器JCMsuite。

利益冲突声明 作者声明不存在利益冲突。

数据可用性声明支持本研究结果的数据可根据合理请求向通讯作者获取。此外，本研究中生成的密度泛函理论模拟数据可通过以下 DOI 在 NOMAD材料数据库中获取：10.17172/NOMAD/2022.11.30-1 和 10.17172/NOMAD/2022.11.30-2。补充信息包含所开展实验及其结果的详细材料。与本文所述实验相关的数据已提交至 Chemotion 存储库（https://www.chemotion-repository.net/）。所有为这些数据生成的 DOI 均链接至补充信息中的具体实验；本研究获得的所有新数据的汇总可通过合集 DOI https://dx.doi.org/10.14272/collection/SiO_2023-01-18.[70] 获取。

[1]J. D. F. Arago，《论光线通过某些透明体时所经历的一种显著变化，以及若干其他新的光学现象》，研究所回忆录 **12**，93（1811年）。[2] J.-B. Biot，研究所回忆录**13**，1（1812年）。[3] J.-B. Biot，《均匀流体中观察到的连续偏振现象》，博爱学会公报，190（1815年）。[4] J.-B. Biot，《论某些物质赋予光线偏振轴的旋转》，科学院回忆录**3**，41（1817年）。[5] J.-B. Biot，科学院回忆录**3**，177（1818年）。[6] J. D. F. Arago 和 A.-J. Fresnel，《论偏振光线彼此之间产生的作用》，《化学与物理年鉴》**2**，288（1819年）。[7] S. L. James，《金属有机框架》，《化学会评论》**32**，276（2003年）。[8] J.-L. Zhuang、A. Terfort 和 C. Wöll，《通过液相外延形成取向和图案化的金属有机框架薄膜：综述》，《配位化学评论》**307**，391（2016年）。[9] J. Liu 和 C. Wöll，《表面负载的金属有机框架薄膜：制备方法、应用和挑战》，《化学会评论》**46**，5730（2017年）。[10] E. Virmani、J. M. Rotter、A. Mähringer、T. von Zons、A. Godt、T. Bein、S. Wuttke 和 D. D. Medina，《通过蒸气辅助转化在表面合成高度取向的金属有机框架薄膜》，《美国化学会志》**140**，4812（2018年）。[11] D. Li、H.-Q. Xu、L. Jiao 和 H.-L. Jiang，《用于催化的金属有机框架：研究现状、挑战与机遇》，EnergyChem**1**，100005（2019年）。[12] A. Bavykina、N. Kolobov、I. S. Khan、J. A. Bau、A. Ramirez 和 J. Gascon，《非均相催化：最新进展、新趋势与未来展望，《化学评论》**120**，8468 (2020)。[13] C. R. Wade、M. Li 和 M. Dinc˘a，简便制备多色电致变色金属有机框架薄膜，《应用化学国际版》**52**, 13377 (2013)。[14] J. C. C. Santos、Y. Pramudya、M. Krsti´c、D.-H. Chen、B. L. Neumeier、C. Feldmann、W. Wenzel 和 E. Redel，镧系元素SURMOF薄膜中卤代对苯二甲酸的“天线效应”，《美国化学会志：应用材料与界面》**12**, 52166 (2020)。[15] R. Haldar、Z. Fu、R. Joseph、D. Herrero、L. Martín-Gomis、B. S. Richards、I. A. Howard、A. Sastre-Santos 和 C. Wöll，多孔框架中的客体响应极化激元：光学量子电动力学腔中的发色团海绵，《化学科学》**11**, 7972 (2020)。[16] R. Haldar、A. Mazel、M. Krsti´c、Q. Zhang、M. Jakoby、I. A. Howard、B. S. Richards、N. Jung、D. Jacquemin、S. Diring、W. Wenzel、F. Odobel 和 C. Wöll，一种用于预测性晶体工程、调控激子耦合的从头设计策略，《自然通讯》**10**, 2048 (2019)。[17] A. Nefedov、R. Haldar、Z. Xu、H. Kühner、D. Hofmann、D. Goll、B. Sapotta、S. Hecht、M. Krsti´c、C. Rockstuhl、W. Wenzel、S. Bräse、P. Tegeder、E. Zojer 和 C. Wöll，避开中心对称性陷阱：将偶极前体程序化组装成多孔晶态分子薄膜，《先进材料》**33**, 2103287 (2021)。[18] Z. Hassan、Y. Matt、S. Begum、M. Tsotsalas 和 S. Bräse，将分子构筑单元组装成集成复杂功能分子系统：按需构筑物质，《先进功能材料》**30**, 1907625 (2020)。[19] Y. Lu、H. Zhang、Y. Zhu、P. J. Marriott 和 H. Wang，用于对映异构体分离的新兴同手性多孔材料，《先进功能材料》**31**, 2101335 (2021)。

[20] Y.-H. Xiao、P. Weidler、S.-S. Lin、C. Wöll、Z.-G. Gu 和 J. Zhang，手性金属有机簇诱导金属有机框架薄膜产生高圆偏振发光，《先进功能材料》**32**, 2204289 (2022)。[21] Z.-G. Gu、J. Bürck、A. Bihlmeier、J. Liu、O. Shekhah、P. G. Wei- dler、C. Azucena、Z. Wang、S. Heissler、H. Gliemann、W. Klop- per、A. S. Ulrich 和 C. Wöll，通过液相外延生长并负载手性客体化合物的手性表面锚定金属有机框架的取向圆二色性分析，《欧洲化学杂志》**20**, 9879 (2014)。[22] W. Gong、Z. Chen、J. Dong、Y. Liu 和 Y. Cui，手性金属有机框架，《化学评论》**122**, 9078 (2022)。[23] J. Gascon、A. Corma、F. Kapteijn 和 F. X. Llabrés i Xamena，金属有机框架催化：何去何从？《ACS催化》**4**, 361 (2014)。[24] C.-D. Wu、A. Hu、L. Zhang 和 W. Lin，一种用于高对映选择性非均相不对称催化的均手性多孔金属有机框架，《美国化学会志》**127**, 8940 (2005)。[25] J. Liu、L. Chen、H. Cui、J. Zhang、L. Zhang 和 C.-Y. Su，金属有机框架在非均相超分子催化中的应用，《化学会评论》**43**, 6011 (2014)。[26] C. Tan、K. Yang、J. Dong、Y. Liu、Y. Liu、J. Jiang 和 Y. Cui，利用超薄二维金属有机框架纳米片提升手性有机催化剂的对映选择性，《美国化学会志》**141**, 17685 (2019)。[27] J. S. Seo、D. Whang、H. Lee、S. I. Jun、J. Oh、Y. J. Jeon 和 K. Kim，一种用于对映选择性分离与催化的均手性金属有机多孔材料，《自然》**404**, 982 (2000)。[28] C. Zhang、Z.-P. Yan、X.-Y. Dong、Z. Han、S. Li、T. Fu、Y.-Y. Zhu、Y.-X. Zheng、Y.-Y. Niu 和 S.-Q. Zang，以螺旋通道为调色板、具有明亮白色圆偏振发光的对映异构MOF晶体，《先进材料》**32**, 2002914 (2020)。[29] X.-Z. Wang、M.-Y. Sun、Z. Huang、M. Xie、R. Huang、H. Lu、Z. Zhao、X.-P. Zhou 和 D. Li，金属有机框架中的开启型圆偏振发光，《先进光学材料》**9**, 2002096 (2021)。[30] T. Zhao、J. Han、Y. Shi、J. Zhou 和 P. Duan，手性金属有机框架中基于多光响应上转换与下移的圆偏振发光开关，《先进材料》**33**, 2101797 (2021)。[31] X. Yang、X. Lin、Y. Zhao、Y. S. Zhao 和 D. Yan，镧系金属有机框架微棒：彩色光波导与手性偏振发射，《应用化学国际版》**56**, 7853 (2017)。[32] R. Medishetty、J. K. Zar.eba、D. Mayer、M. Samo´c 和 R. A. Fischer，金属有机框架的非线性光学性质、上转换与激光，《化学会评论》**46**, 4976 (2017)。[33] C. Wang、T. Zhang 和 W. Lin，非中心对称金属有机框架的理性合成及其二阶非线性光学性质，《化学评论》**112**, 1084 (2012)。[34] C. Li、H. Schopmans、L. Langer、S. Marschner、A. Chandresh、J. Bürck、Y. Tsuchiya、A. Chihaya、W. Wenzel、S. Bräse、M. Ko- zlowska 和 L. Heinke，通过组装使金属有机框架中的卟啉发生扭转，制备可用于圆偏振光检测的手性光电导薄膜，《应用化学国际版》**不适用**, e202217377。[35] M. Rödel、P. Lisinetskaya、M. Rudloff、T. Stark、J. Manara、R. Mitric 和 J. Pflaum，分子排列对金属有机杂化结构中强耦合激子-等离激元极化激元色散的作用，《物理化学杂志C辑》**126**, 4163

（2022年）。

[36] M. M. Wanderley, C. Wang, C.-D. Wu, and W. Lin，《用于氨基醇高灵敏度对映选择性荧光传感的手性多孔金属有机框架》，《美国化学会志》**134**, 9050 (2012年). [37] Y. Liu, L. Liu, X. Chen, Y. Liu, Y. Han, and Y. Cui，《手性金属有机框架的单晶超薄二维多孔纳米片》，《美国化学会志》**143**, 3509 (2021年). [38] X.-L. Zhao, D. Tian, Q. Gao, H.-W. Sun, J. Xu, and X.-H. Bu，《用于三价铁离子选择性传感的手性镧系金属有机框架》，《达尔顿汇刊》**45**, 1040 (2016年). [39] L.-M. Chang, Y.-Y. An, Q.-H. Li, Z.-G. Gu, Y.-F. Han, and J. Zhang，《N-杂环卡宾作为组装均手性金属有机框架薄膜的表面平台及其在手性传感中的应用》，《美国化学会志：应用材料与界面》**12**, 38357 (2020年). [40] S. Okur, P. Qin, A. Chandresh, C. Li, Z. Zhang, U. Lemmer, and L. Heinke，《对映选择性电子鼻：用于手性气味立体专一性传感的纳米多孔均手性MOF薄膜阵列》，《应用化学国际版》**60**, 3566 (2021年). [41] M. Wohlgemuth and R. Mitri´c，《丙氨酸中的光化学手性对称性破缺》，《物理化学杂志 A》**120**, 8976 (2016年). [42] B. Zerulla, M. Krsti´c, D. Beutel, C. Holzer, C. Wöll, C. Rock- stuhl, and I. Fernandez-Corbaton，《一种用于模拟光学腔内分子材料光学响应的多尺度方法》，《先进材料》**34**, 2200350 (2022年). [43] G. Groenhof, C. Climent, J. Feist, D. Morozov, and J. J. Top- pari，《利用多尺度分子动力学模拟追踪极化激元弛豫》，《物理化学快报》**10**, 5476 (2019年). [44] C. Climent and J. Feist，《振动强耦合实验中发生改变的SN2反应：反应机理与振动模式归属》，《物理化学与化学物理》**22**, 23545 2020年( ). [45] I. Fernandez-Corbaton, D. Beutel, C. Rockstuhl, A. Pausch, and W. Klopper，《分子系综电磁性质的计算》，《化学物理化学》**21**, 878 (2020年).[46] 对于下文将进一步讨论的圆柱体等特定结构器件，我们基于T矩阵对分子材料进行均匀化，以提取有效材料参数。这样便可以考虑由均匀材料制成的任意形状物体。 [47] K. M. McPeak, S. V. Jayanti, S. J. P. Kress, S. Meyer, S. Iotti, A. Rossinelli, and D. J. Norris，《等离激元薄膜还可以做得更好：规则与指南》，《ACS光子学》**2**, 326 (2015年). [48] B. Zerulla, R. Venkitakrishnan, D. Beutel, M. Krsti´c, C. Holzer, C. Rockstuhl, and I. Fernandez-Corbaton，《一种基于T矩阵的人工材料均匀化方法》，《先进光学材料》，2201564 (2022年). [49] J. Feis, D. Beutel, J. Köpfler, X. Garcia-Santiago, C. Rockstuhl, M. Wegener, and I. Fernandez-Corbaton，《用于增强手性分子传感的螺旋度保持光学腔模》，《物理评论快报》**124**, 033201 (2020年). [50] T. Schwartz, J. A. Hutchison, J. Léonard, C. Genet, S. Haacke, and T. W. Ebbesen，《强光–分子耦合下的极化激元动力学》，《化学物理化学》**14**, 125 (2013年). [51] D. Melnikau, R. Esteban, D. Savateeva, A. Sánchez-Iglesias, M. Grzelczak, M. K. Schmidt, L. M. Liz-Marzán, J. Aizpurua, and Y. P. Rakovich，《金纳米棒与J聚集体杂化系统光致发光光谱中的拉比劈裂》，《物理化学快报》**7**, 354 (2016年). [52] O. Pérez-González, N. Zabala, and J. Aizpurua，《等离激元-激子纳米腔的光学性质与传感：从简单分子连接体到分子聚集层》，Nanotechnol- ogy**25**, 035201 (2013年). [53] Y. Hou, M. Qiu, Z. Cao, J. Zhou, H. C. Ong, W. Jin, J. Du,

and D. Lei, 《具有手性晶胞的等离激元晶格中的高Q圆二色性共振》, 《先进功能材料》**32**, 2204095 (2022年). [54] E. Hendry, R. V. Mikhaylovskiy, L. D. Barron, M. Kadodwala, and T. J. Davis, 《纳米狭缝阵列产生的手性电磁场》, 《纳米快报》**12**, 3640 (2012年). [55] M. Schäferling, D. Dregely, M. Hentschel, and H. Giessen, 《定制增强光学手性：手性等离激元纳米结构的设计原则》, 《物理评论X》**2**, 031010 (2012年). [56] C. Kelly, L. Khosravi Khorashad, N. Gadegaard, L. D. Barron, A. O. Govorov, A. S. Karimullah, and M. Kadodwala, 《利用超手性场调控超材料透明性》, 《ACS光子学》**5**, 535 (2018年). [57] F. Graf, J. Feis, X. Garcia-Santiago, M. Wegener, C. Rockstuhl, and I. Fernandez-Corbaton, 《用于增强手性分子传感的非手性、螺旋度保持共振结构》, 《ACS光子学》**6**, 482 (2019年). [58] M. L. Solomon, J. Hu, M. Lawrence, A. García-Etxarri, and J. A. Dionne, 《利用介电超表面实现手性传感与分离的对映体特异性光学增强》, ACS Pho- tonics**6**, 43 (2019年). [59] J. Lasa-Alonso, D. R. Abujetas, Á. Nodar, J. A. Dionne, J. J. Sáenz, G. Molina-Terriza, J. Aizpurua, and A. García-Etxarri, 《周期性双纳米结构上的表面增强圆二色光谱》, 《ACS光子学》**7**, 2978 (2020年). [60] J. Hu, M. Lawrence, and J. A. Dionne, 《用于紫外圆二色光谱的高品质因子介电超表面》光谱学, 《ACS光子学》**7**，36（2020年）。[61] S. Qiao、Q. Liang、X. Zhang、X. Liu、S. Feng、C.-Y. Ji、H. Guo 和 J. Li，手性表面晶格共振实现的圆二色性灵活调控，《APL光子学》**7**，116104（2022年）。[62] S. Zong、D. Zeng、G. Liu、Y. Wang、Z. Liu 和 J. Chen，手性超表面中多重共振模式耦合实现的强圆二色性响应，《光学快报》**30**，40470（2022年）。[63] Y. Tang 和 A. E. Cohen，光学手性及其与物质的相互作用，《物理评论快报》**104**，163901（2010年）。[64] *COMSOL Multiphysics® 版本 5.4*, *https://www.comsol.com/comsol-multiphysics*，COMSOL AB，瑞典斯德哥尔摩（2018年）。[65] *JCMsuite® 版本 5.2.4*, *http://www.jcmwave.com*，JCMwave GmbH，德国柏林（2022年）。[66] V. E. Babicheva 和 A. B. Evlyukhin，高折射率超表面中的多极晶格效应，《应用物理学杂志》**129**，040902（2021年）。[67] A. Rahimzadegan、T. D. Karamanos、R. Alaee、A. G. Lamprianidis、D. Beutel、R. W. Boyd 和 C. Rockstuhl，周期性超表面的综合多极理论，《先进光学材料》**10**，2102059（2022年）。[68] P. Waterman，电磁散射的矩阵表述，《IEEE会刊》*53*，805（1965年）。[69] D. Beutel、A. Groner、C. Rockstuhl 和 I. Fernandez-Corbaton，基于T矩阵法对双周期分层结构进行高效仿真，《美国光学学会杂志B辑》**38**，1782（2021年）。[70] S. Oßwald 和 S. Bräse, Chemotion存储库。