

扩环荧光碱基类似物 x -腺嘌呤分子基态和激发态性质的理论研究*

张来斌¹⁾ 任廷琦^{1)2)†}

1) (曲阜师范大学物理工程学院, 曲阜 273165)

2) (山东科技大学理学院, 青岛 266590)

(2012年11月13日收到; 2013年1月11日收到修改稿)

近年来, 设计合成荧光碱基类似物成为科学家研究的一个热点. 利用含时密度泛函理论考察了腺嘌呤类似物 x -腺嘌呤的电子激发态性质, 计算了其电子吸收光谱和荧光光谱, 并对其若干低能电子激发态进行了详细解析归属. 同时考察了甲醇溶剂、糖环和与胸腺嘧啶配对对其光谱性质的影响. 研究表明, 在低能区域, x -腺嘌呤的吸收光谱与天然腺嘌呤相比发生了很大红移, 使其可以被选择性地激发. 计算得到的吸收光谱和荧光光谱与实验值符合很好. 溶剂化和糖环对 x -腺嘌呤的电子吸收光谱具有增色效应, 同时发现溶剂化和糖环均使其荧光发生红移, 而碱基配对对其最低激发态 $\pi\pi^*$ 和荧光发射无显著影响, 但使其最低 $n\pi^*$ 态发生显著蓝移.

关键词: x -腺嘌呤, 电子吸收光谱, 荧光光谱, 含时密度泛函

PACS: 71.15.Mb, 71.10.Li, 71.20.Rv

DOI: 10.7498/aps.62.107102

1 引言

核酸作为生命的最基本物质, 是生命科学中最主要的研究课题之一. 随着分子生物学和基因组学的发展, 人们对核酸的研究更加关注, 其不仅成为生命科学领域的前沿问题, 也成为化学、物理学和材料科学等众多交叉学科领域的热点课题. 众所周知, 天然碱基虽然在紫外区域有强吸收, 但是其荧光产率很低, 这种性质对经常受日光辐射的生物体具有保护作用. 因此要利用荧光光谱技术来研究 DNA 与环境的相互作用, 必须利用高荧光产率的碱基类似物. 近年来, 设计合成非天然碱基成为科学家研究的一个热点, 因为这些分子在生物技术、医学以及材料科学等方面具有重要应用价值^[1-4]. 近年来, Kool 研究小组^[5-9]通过在天然碱基中添加一个苯环合成得到了一系列尺寸增大的碱基类似物, 称为 x -碱基. 研究表明 x -碱基可以与天然碱

基配对形成稳定的双螺旋结构 (x DNA), 而且它们的最高占据轨道 (HOMO)-最低空轨道 (LUMO) 能差比天然碱基小, 表明它们在生物器件方面具有潜在的应用价值^[10]. 我们比较感兴趣的是这种扩环修饰增大了分子体系的 π 共轭, 有可能产生新颖的光学性质. 实验表明, 与天然碱基相比, 这些扩环碱基都具有强烈的荧光^[5,6], 这表明它们在作为荧光探针用以研究 DNA/RNA 杂化以及 DNA-蛋白质相互作用方面具有潜在的应用价值. 利用理论模拟技术可以从分子的微观性质方面解释相关实验现象, 推算及预测新产品及材料的介观、宏观性质, 已经成为新的学术方向. 本文利用含时密度泛函理论对腺嘌呤类似物 x -腺嘌呤 (x A) 的电子吸收光谱和荧光光谱进行了研究, 并考察了甲醇溶剂、与胸腺嘧啶碱基配对和与脱氧糖环相连对其光谱性质的影响. 研究结果对研究 x DNA 的光谱性质具有一定的指导意义.

* 山东省自然科学基金 (批准号: ZR2011BQ026) 和曲阜师范大学科研启动基金 (批准号: BSQD20100107) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: rentingqi@163.com

2 理论与计算方法

由 Runge 和 Gross^[11] 提出的含时密度泛函理论 (TDDFT) 方法是目前比较流行的计算激发态性质的一种方法, 已经被成功地用于研究中等及较大分子体系的激发态性质^[12,13], 其理论核心是考虑一个相互作用的多粒子体系在含时外场下运动, 可以计算出体系的含时粒子密度. 这个含时的单粒子方程也包含着交换 - 相关势, 它是粒子密度的泛函. 含时密度泛函理论的建立大致可以分为两个阶段: 一是含时 Kohn-Sham 方程的推导与证明; 二是在含时 Kohn-Sham 方程的基础上应用线性响应理论得到计算激发能和跃迁矩的表达式. 在含时 Kohn-Sham 方程建立后, 为了获得激发态的能量和振子强度, 可以采取两种不同的途径: 一是在时间中传播含时 Kohn-Sham 波函数, 这种途径被称为实时 TDDFT 方法; 二是分析含时 Kohn-Sham 方程的线性响应, 从而得到线性响应的 TDDFT 方程. 当前国际上主要的计算程序均采用第二种途径进行激发能和振子强度的计算. 含时密度泛函 Kohn-Sham 方程可表示如下^[13]:

$$H\phi_i(r,t) = \left\{ -\frac{1}{2}\nabla^2 + V[\rho](r,t) \right\} \phi_i(r,t) = i \frac{\partial \phi_i(r,t)}{\partial t}, \quad (1)$$

势能 V 是与时间 t 相关且与基态不同的函数, 在绝热过程中, 其可以用静态势能函数 $V(r)$ 来近似, 即绝热局域密度近似. 如何求得电子密度随外场的演化是求解方程的主要任务. 在微扰理论下, 电子密度的变化 $\delta\rho$ 取其一阶泰勒展开项, 通过时间与频率的 Fourier 变换可得:

$$\delta\rho(r,\omega) = \int \chi(r,r',\omega) \delta V_{\text{ext}}(r',\omega) dr', \quad (2)$$

其中响应函数 $\chi(r,r',\omega)$ 可展开为未微扰的 Kohn-Sham 的占据轨道 ϕ_i 和空轨道 ϕ_α 及轨道能 ε :

$$\chi(r,r',\omega) = \sum_i^{\text{occ}} \sum_\alpha^{\text{virt}} \phi_\alpha(r) \phi_i(r) \phi_\alpha(r') \phi_i(r') \times \frac{2(\varepsilon_i - \varepsilon_\alpha)}{(\varepsilon_i - \varepsilon_\alpha)^2 + \omega^2}. \quad (3)$$

在 TDDFT 的单粒子 Kohn-Sham 系统下, 密度变化取决于响应函数 χ 和有效势场的变化 δV_{eff} : $\delta\rho = \chi \delta V_{\text{eff}}$, 有效势场中交换 - 相关势 V_{XC} 的

变化 δV_{XC} 与 XC 函数核 (exchange-correlation kernel) f_{XC} 有关:

$$\delta V_{\text{XC}}(r,\omega) = \int f_{\text{XC}}(r,r',\omega) \delta\rho(r',\omega) dr', \quad (4)$$

$$f_{\text{XC}} = \frac{d^2(\rho \varepsilon_{\text{XC}}[\rho])_{\rho=\rho_0}}{d\rho^2}. \quad (5)$$

以上方程可以通过自洽方法来求解, $\delta\rho$ 作为频率 ω 的函数, 当 $\omega =$ 激发能时, 有极点, 以此求得体系的各激发能. 这样体系的激发态就可以用含时电子密度的泛函来表示. 在求解基态的基础上, 计算响应函数的极值之间所对应的能量移动, 就可以求出体系的各激发能.

本文利用 Gaussian03^[14] 计算程序采用从头算 HF 和密度泛函理论中的 B3LYP^[15,16] 方法, 结合 6-31+G(d) 基组, 对 xA, 核苷 dxA 和碱基对 xAT 的基态进行了全优化, 并进行了频率分析, 以证明它们是势能面上的能量最小点. 在 B3LYP/6-31+G(d) 优化得到的基态结构基础之上, 采用含时密度泛函理论 (TDB3LYP) 方法计算了其电子吸收光谱, 并采用 CIS^[17] 方法优化得到了其第一激发态的结构, 在此基础上利用 TDB3LYP 方法计算了其荧光发射光谱. 为了验证方法的合理性, 本文同时采用密度泛函中的 B3PW91, MPW1PW91 和 BHandHLYP 方法计算了 dxA 的吸收光谱, 并与相关实验值进行了比较, 表明 TDB3LYP 方法给出的结果与实验值最为接近. 同时, 本文利用自洽场理论 (SCRF)^[18,19] 的连续极化模型 (PCM) 考虑了甲醇溶剂对 xA 光谱性质的影响. 紫外 - 可见光谱的后期处理利用了 SWizard 程序 (版本 4.6)^[20], 计算中采用了高斯模型.

3 结果与讨论

3.1 基态结构和性质

图 1 给出了在 B3LYP/6-31+G(d) 水平上优化得到的 xA, dxA 和 xAT 的基态几何结构. 计算表明, 海森矩阵的本征值均为正值, 证明该结构为基态势能面上的能量最小点. xA 具有非平面的基态结构, 非平面性主要是由氨基的角锥化和芳香环的非平面性造成的. HF 方法和 DFT 方法优化得到的分子的键长和键角等结构参数差别不是很大. 由于 DFT 方法在一定程度上考虑了电子相关, 所以用 DFT

方法得到的结构更加准确. 在 B3LYP/6-31+G(d) 结构的基础上, 计算了其垂直电离势 I_p 和垂直电子亲和势 E_a , 其值分别为 7.7 eV 和 0.23 eV. xAT 也具有非平面结构, 主要是由甲基的非平面性造成

的. 考虑基组叠加误差后, xAT 的相互作用能为 -11.46 kcal/mol, 与 AT 的 -13.74 kcal/mol 接近, 表明 xA 可以与 T 形成稳定碱基对.

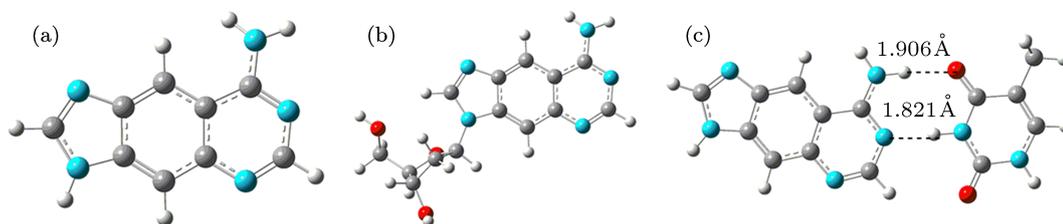


图1 在 B3LYP/6-31+G(d, p) 水平上优化得到的 xA , dxA 和 xAT 的稳定结构

3.2 xA 的电子吸收光谱及荧光发射光谱

表 1 给出了天然腺嘌呤 (A) 和 xA 最低 10 个激发态所对应的能量、振子强度和态指认. 图 2 给出了 A , xA 和 dxA 的紫外吸收光谱和 xA 的第一激发态 (S_1) 所对应的轨道和能量. 值得注意的是, 图 2 中的吸收峰普遍对应于 $\pi\pi^*$ 跃迁, 因为 $n\pi^*$ 和 $\pi\sigma^*$ (里德堡态) 具有很小的振子强度, 在实验上很难观测到. 从图 2 可以看出, 在紫外 200—500 nm 区间, A 只有一个吸收带, 峰值出现在 240 nm 左右, 而 xA 具有两个吸收带, 分别位于 330 和 230 nm 附近, 而且在 260 nm 处有一个肩峰. 进一步分析表明, A 的四个最低激发态分别为 $n\pi^*$, $\pi\pi^*$, $\pi\pi^*$ 和 $\pi\sigma^*$ 态, 而 xA 的最低四个激发态分别为 $\pi\pi^*$, $n\pi^*$, $\pi\pi^*$

和 $\pi\pi^*$ 态 (见表 1). 图 3 给出了 xA 最低 6 个激发态对应的轨道和主要贡献. S_1 态主要对应于 HOMO (H) \rightarrow LUMO (L) 跃迁 (82%), 相应的激发能为 3.82 eV (325 nm). 这一点与 A 不同, A 的 S_1 ($n\pi^*$) 态对应于 H-1 \rightarrow L 跃迁, 其 S_2 ($\pi\pi^*$) 态对应 H \rightarrow L 跃迁. 与 A 相比, xA 的最低 $\pi\pi^*$ 态红移了约 80 nm, 表明在天然碱基存在的情况下, xA 可以被选择性地激发. S_1 态之后, 计算还揭示了另外 3 个 $\pi\pi^*$ 态, 其跃迁能分别为 4.36 (S_3), 4.82 (S_4) 和 5.39 (S_{10}) eV, 其中 S_{10} 具有最大的振子强度 0.669. 如表 1 所示, 计算同时揭示了四个 $n\pi^*$ 态, 相应的跃迁能分别为 4.07 (S_2), 5.08 (S_6), 5.23 (S_8) 和 5.30 (S_9) eV, 主要对应于 N 原子上孤对电子的跃迁, 由于属于禁戒跃迁, 它们的振子强度都很小.

表 1 在 TDB3LYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的腺嘌呤和 x -腺嘌呤的最低十个垂直激发态的激发能、振子强度和态指认

跃迁	腺嘌呤			x -腺嘌呤		
	激发能/eV(nm)	振子强度 f	态指认	激发能/eV(nm)	振子强度 f	态指认
1st	4.95 (251)	0.005	$n\pi^*$	3.82 (325)	0.139	$\pi\pi^*$
2nd	5.00 (248)	0.204	$\pi\pi^*$	4.07 (305)	0.002	$n\pi^*$
3rd	5.26 (236)	0.041	$\pi\pi^*$	4.36 (284)	0.008	$\pi\pi^*$
4th	5.38 (231)	0.007	$\pi\sigma^*$	4.82 (257)	0.060	$\pi\pi^*$
5th	5.58 (222)	0.001	$n\pi^*$	4.99 (248)	0.000	$\pi\sigma^*$
6th	5.63 (220)	0.004	$\pi\sigma^*$	5.08 (244)	0.002	$n\pi^*$
7th	5.88 (211)	0.001	$n\pi^*$	5.14 (241)	0.007	$\pi\sigma^*$
8th	6.17 (201)	0.080	$\pi\pi^*$	5.23 (237)	0.000	$n\pi^*$
9th	6.21 (200)	0.162	$\pi\pi^*$	5.30 (234)	0.000	$n\pi^*$
10th	6.22 (199)	0.004	$\pi\sigma^*$	5.39 (230)	0.669	$\pi\pi^*$

为了计算 xA 的荧光发射波长, 我们用 CIS/6-31+G(d, p) 方法优化了其 S_1 ($\pi\pi^*$) 态的几何结构, 见图 4. S_1 态也具有非平面结构, 主要是由氨基的

角锥化造成的. 为了比较激发前后几何结构的变化, 图 4 同时给出了在 HF 水平上优化得到的基态结构. 比较发现, 原来具有双键特点的键长在激发

后都有所增长, 而原来具有单键特点的键长在激发后都有所减小. 例如, N1—C2, N3—C4, C5—C6 和 C2b—N7 键长减小, 而 C2—N3, C4—C5, C6—N1, C1b—C2b, C4b—C4 和 N7—C8 的键长增大. 其中最大的变化发生在 N3—C4 和 C1b—C2b 上, 激发后, 前者键长减小了 0.050 Å, 后者键长增大了 0.061 Å.

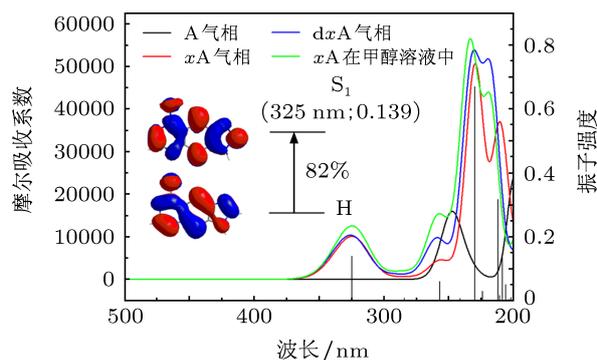


图2 在 TD-B3LYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的 A, xA 和 dxA 的电子吸收光谱

在优化得到的 S_1 结构的基础之上, 利用 TDB3LYP/6-31+G(d) 方法计算了其发射光谱, 所得荧光波长为 356 nm, 与 dxA 在甲醇溶液中的实验值 (393 nm) [5] 较为接近, 误差为 37 nm. 该误差可能是由于 S_1 的几何结构造成的, 因为其是由 CIS 方法优化得到的, 与 HF 处于同一计算水平. 对此,

我们又利用在 UB3LYP/6-31+G(d, p) 水平上优化得到的三重态结构重新计算了其荧光波长. 据报道, 利用三重态结构来近似激发态结构是个很好的方法 [21]. 计算表明, 利用三重态结构计算得到的 xA 的荧光波长为 377 nm, 与实验值符合较好. 计算得到的斯托克斯位移为 50 nm, 此数值很小, 由此可知 x-腺嘌呤是刚性很强的分子, 这也是其具有较强荧光产率的一个原因.

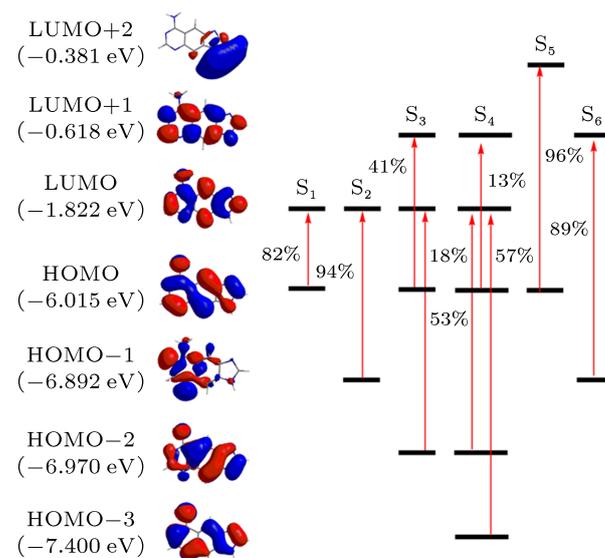


图3 最低六个跃迁对应的轨道和主要的贡献

表2 在 TDB3LYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的 x-腺嘌呤在甲醇溶液中以及 dxA 的最低十个垂直激发态的能量、振子强度和态指认

跃迁	xA 在甲醇溶液中			dxA			Exp. ^[5]
	激发能/eV(nm)	振子强度 <i>f</i>	态指认	激发能/eV(nm)	振子强度 <i>f</i>	态指认	λ / nm
1st	3.79 (327)	0.176	$\pi\pi^*$	3.81 (326)	0.143	$\pi\pi^*$	333
2nd	4.33 (286)	0.016	$\pi\pi^*$	4.12 (301)	0.001	$n\pi^*$	
3rd	4.44 (279)	0.001	$n\pi^*$	4.29 (289)	0.015	$\pi\pi^*$	
4th	4.78 (259)	0.198	$\pi\pi^*$	4.78 (259)	0.130	$\pi\pi^*$	260
5th	5.26 (236)	0.749	$\pi\pi^*$	4.84 (256)	0.002	$\pi\sigma^*$	
6th	5.33 (233)	0.001	$\pi\sigma^*$	5.04 (246)	0.002	$\pi\sigma^*$	
7th	5.36 (231)	0.002	$n\pi^*$	5.06 (245)	0.002	$\pi\sigma^*$	
8th	5.41 (229)	0.000	$n\pi^*$	5.09 (244)	0.004	$n\pi^*$	
9th	5.44 (228)	0.028	$\pi\pi^*$	5.12 (242)	0.000	$n\pi^*$	
10th	5.59 (222)	0.000	$n\pi^*$	5.33 (232)	0.628	$\pi\pi^*$	231

3.3 溶剂效应和脱氧糖环的影响

表2 给出了 xA 在甲醇溶液中以及 dxA 的最低

10 个激发态所对应的能量、振子强度和态指认. 比较表2 和表1 数据可以发现, 溶剂化使 xA 最低激发态 S_1 ($\pi\pi^*$) 红移了 0.03 eV, 相应的振子强度增大

了 27%. 类似地, 其他几个 $\pi\pi^*$ 态也发生了一定的红移, 相应的振子强度均增大了. 反映在吸收光谱上表现为相应的摩尔吸收系数增大. 如图 2 所示, 溶剂化使 xA 的吸收强度有较大增加, 260 nm 处的肩峰更加明显. 这说明, 甲醇溶剂对 xA 具有增色效

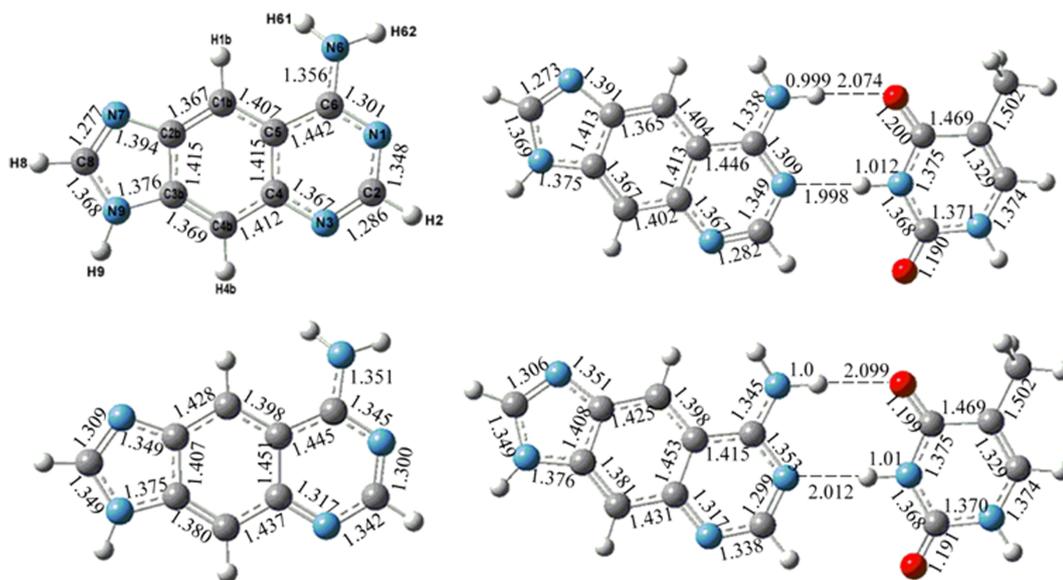


图 4 在 HF/6-31+G(d, p) 和 CIS/6-31+G(d, p) 水平上优化得到的 xA 和 xAT 的基态及激发态的分子结构 (键长单位: Å)

表 3 采用 TD-B3LYP, TD-B3PW91, TD-MPW1PW91 和 TD-BHandHLYP 方法结合 6-31+G(d, p) 基组计算得到的 dxA 的吸收谱带 (单位: nm)

实验值 ^[5]	TD-B3LYP	TD-B3PW91	TD-MPW1PW91	TD-BHandHLYP
333	326	323	317	292
260	259	258	251	224
231	232	231	227	212

图 2 同时给出了 dxA 的电子吸收光谱, 与 xA 比较可以发现, 糖环对 xA 的 330 nm 处吸收带影响较小, 该区域两条吸收曲线几乎重合. 但是对高能区域的影响较大, 如图 2 所示, 230 nm 处的吸收强度大大增加了, 而且 260 nm 处的肩峰也变得更加明显. 这表明, 糖环对 xA 的电子光谱也具有增色效应. 进一步分析表明, dxA 的 S_1 态为 $\pi\pi^*$ 态, 对应的轨道主要集中在 xA 上, 如图 5 所示, 与 xA 的 S_1 态相同, 实际上是一个定域激发. 据实验^[5] 报道, dxA 在甲醇溶液中三个吸收峰, 分别位于 333, 260 和 231 nm 处, 结合表 2 和图 2 可以发现, 我们的计算结果与实验值符合得非常好. 为了进一步验证方法的合理性, 我们又采用密度泛函中的 B3PW91, MPW1PW91 和 BHandHLYP 方法重新计算了 dxA

应. 与 $\pi\pi^*$ 变化相反, 溶剂化后 $n\pi^*$ 均发生了较大的蓝移. 例如, 最低的 $n\pi^*$ 态气相中为 S_2 态, 激发能为 4.07 eV, 溶剂化后其蓝移至 4.44 eV, 为 S_3 态. 这表明溶剂化不但对激发能有影响, 而且还会改变相应的激发态顺序.

的吸收光谱, 并与实验值进行了比较, 相关结果见表 3. 观察表 3 的数据, 可以发现 TDB3LYP 方法给出的结果与实验值最为接近, 表明我们采用的方法是合理的, 结果是可信的. 同时计算得到了溶剂化后的荧光波长和 dxA 的荧光波长, 其值分别为 360 和 362 nm, 与气相的 356 nm 相比, 均发生了较小的红移.

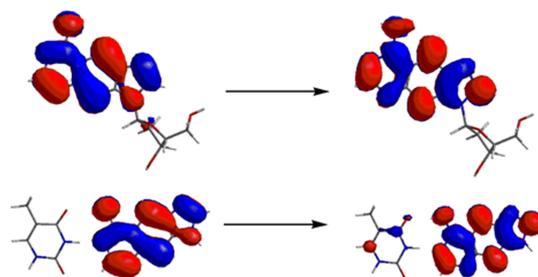


图 5 dxA 和 xAT 的最低激发态对应的分子轨道

3.4 与胸腺嘧啶配对的影响

碱基对中的氢键是 RNA/DNA 中的一种稳定力, 因此我们也研究了与胸腺嘧啶形成 WC 碱基对 (xAT) 对 xA 光谱特性的影响. 为了研究配对对单体

激发的影响程度,也计算了 xAT 碱基对中 xA 的垂直激发能.这里只讨论配对对 xA 最低激发态 $\pi\pi^*$ 和 $n\pi^*$ 的影响,因为这两种跃迁在核酸的光物理性质中具有重要作用,在许多实验和理论研究中都进行过探讨.值得注意的是, xAT 的第 n 个激发态未必对应于单体的第 n 个激发态.

用 TDB3LYP 方法计算得到的相关数据见表 4. 众所周知,虽然 TDDFT 方法能够准确地计算价层电子态的激发能和跃迁偶极矩,但是其严重低估了电荷转移态 (CT) 的能量 [22],特别是在凝聚相.因此利用 TDDFT 方法预测 CT 态必须十分谨慎.对 xAT ,用 TDB3LYP 方法计算得到的最低激发态具有 $\pi\pi^*$ 特征,对应的轨道主要集中在 xA 上(见图 5),实质上与 xA 单体的 S_1 一样,因此可以看作

xA 的局域激发.从表 3 可以看出,配对使 xA 的 S_1 态红移了 0.04 eV,相应的振子强度变化不大.与 S_1 相比,配对对最低 $n\pi^*$ 影响较大,配对之后其蓝移了 0.18 eV.

为了探讨配对对 xA 荧光性质的影响,我们利用 CIS/6-31+G(d, p) 方法优化了 xAT 的 S_1 几何结构,并列于图 4 中.由图 4 可以发现,电子激发引起的几何结构变化主要集中在 xA 单体上,而 T 单体的几何参数变化很小,这就进一步证明了 xAT 的 S_1 态为 xA 单体的局域激发态.在 S_1 的结构基础上我们用 TDB3LYP 方法计算了由 $S_1 \rightarrow S_0$ 的跃迁(表 4),其对应于 xAT 的荧光发射.计算表明,配对对 xA 的荧光发射影响不是很大,能量红移了约 0.02 eV,相应的振子强度增大了约 9%.

表 4 在 TDB3LYP/6-31+G(d, p) 水平上计算得到的 xAT 最低 $\pi\pi^*$, $n\pi^*$ 激发态和荧光发射过程的能量、振子强度

跃迁	xAT 碱基对			xAT 中的 xA 单体		
	能量/eV	振子强度 f	态指认	能量/eV	振子强度 f	态指认
S_1	3.78	0.144	$\pi\pi^*$ on xA	3.82	0.138	$\pi\pi^*$
S_3	4.22	0.001	$n\pi^*$ on xA	4.04	0.001	$n\pi^*$
荧光发射	3.44	0.193	$\pi\pi^*$ on xA	3.46	0.177	$\pi\pi^*$

综上,与胸腺嘧啶配对对 xA 的最低 $\pi\pi^*$ 态和荧光发射影响不大,但是将会使其最低 $n\pi^*$ 态发生较大蓝移.

4 结论

本文利用量子化学 TDDFT 方法探究了腺嘌呤类似物 x -腺嘌呤的基态和激发态性质,计算了其紫外吸收光谱和荧光光谱,对其最低 10 个电子激发态进行了详细解析归属,并与天然腺嘌呤进行了比较.同时考察了甲醇溶剂、脱氧糖环和碱基配对对其光谱性质的影响.研究表明,在低能区域,

x -腺嘌呤的吸收光谱与天然腺嘌呤相比发生了很大红移,使其可以被选择性的激发.计算得到的吸收光谱和荧光光谱与实验值符合很好.甲醇溶剂和糖环均对 xA 的电子吸收光谱具有增色效应,而且溶剂化使 xA 的 $\pi\pi^*$ 态发生红移,而使 $n\pi^*$ 发生蓝移,相应能级顺序也会改变.同时发现糖环、甲醇溶剂使其荧光发生红移,而碱基配对其最低激发态 $\pi\pi^*$ 和荧光发射过程无显著影响,但会使其最低 $n\pi^*$ 发生显著蓝移.以上结果对考察 x DNA 的光谱性质具有一定的指导意义,碱基堆积以及其他因素对 xA 光谱性质的影响需要做进一步的研究.

[1] Cobb A J A 2007 *Org. Biomol. Chem.* **5** 3260

[2] Petersen M, Wengel J 2003 *Trends Biotechnol.* **21** 74

[3] Kool E T 2002 *Acc. Chem. Res.* **35** 936

[4] Hirao I 2006 *Curr. Opin. Chem. Biol.* **10** 622

[5] Liu H, Gao J, Lynch S R, Saito Y D, Maynard L, Kool E T 2003 *Science* **302** 868

[6] Gao J, Liu H, Kool E T 2004 *J. Am. Chem. Soc.* **126** 11826

[7] Liu H, Gao J, Kool E T 2005 *J. Am. Chem. Soc.* **127** 1396

[8] Liu H, Gao J, Kool E T 2005 *J. Org. Chem.* **70** 639

[9] Krueger A T, Kool E T 2008 *J. Am. Chem. Soc.* **130** 3989

[10] Fuentes-Cabrera M, Zhao X, Kent P R C, Sumpter B G 2006 *J. Phys. Chem. B* **110** 6379

[11] Runge E, Gross E K U 1984 *Phys. Rev. Lett.* **52** 997

[12] Wang F, Zhang F, Eric S 2003 *Chin. Phys.* **12** 164

[13] Qiu Y, Zhang Y, Wang S 2004 *Acta Chim. Sin.* **20** 2030

[14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B et al. 2003 *Gaussian 03, Revi-*

- tion B. 03, Gaussian, Inc, Pittsburgh, P A
- [15] Becke A D 1993 *J. Chem. Phys.* **98** 5648
- [16] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **37** 785
- [17] Foresman J B, Head-Gordon M, Pople J A, Frisch M J 1992 *J. Phys. Chem.* **96** 135
- [18] Miertus S, Scrocco E, Tomasi J 1981 *Chem. Phys.* **55** 117
- [19] Miertus S, Tomasi J 1982 *Chem. Phys.* **65** 239
- [20] Gorelsky S I 2008 *SWizard Program*, CCRI, University Of Ottawa: Ottawa, Canada, 2008 <http://www.sg-chem.net/>
- [21] Clark A E, Qin C, Li A D Q 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 7586
- [22] Dreuw A, Head-Gordon M 2005 *Chem. Rev.* **105** 4009

Theoretical study of the ground and excited state properties of newly designed size-expanded adenine analogue x -adenine*

Zhang Lai-Bin¹⁾ Ren Ting-Qi^{1)2)†}

1) (School of Physics and Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

2) (College of Science, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266590, China)

(Received 13 November 2012; revised manuscript received 11 January 2013)

Abstract

Recently, creating unnatural fluorescent nucleobase analogues has gained increasing attention. In this work, a detailed computational investigation on the photophysical properties of the fluorescent adenine analogue x -adenine (x A) is carried out. The ten lowest low-lying excited states are analyzed and assigned. The effects of methanol solution, linking to deoxyribose, and base pairing on its absorption and emission processes are considered. The calculated excitation and emission energies are in good agreement with the measured data available. It is found that linking to deoxyribose and methanol solution have a hyperchromic effect on x A. Also it is found that methanol solution and linking to deoxyribose will lead to the red shift of fluorescence, while base pairing does not have obvious effects on the lowest $\pi\pi^*$ state and fluorescence emission but produces the blue shift of lowest $n\pi^*$ to some extent.

Keywords: x -adenine, electronic spectra, fluorescence spectra, time-dependent density functional theory

PACS: 71.15.Mb, 71.10.Li, 71.20.Rv

DOI: 10.7498/aps.62.107102

* Project supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province, China (Grant No. ZR2011BQ026) and the Science Research Starting-up Foundation from Qufu Normal University, China (Grant No. BSQD20100107).

† Corresponding author. E-mail: rentingqi@163.com