

DOI: 10.3969/j.issn.1003-0972.2015.01.011

外电场对胸腺嘧啶分子性质的影响

陈琳^{1a*}, 吴宇², 隆正文³, 梁琍^{1b}, 冉茂武^{1a}

(1. 铜仁学院 a. 物理与应用工程系; b. 生物与化学工程系, 贵州 铜仁 554300;
2. 贵州师范学院 物理与电子科学学院, 贵州 贵阳 550025;
3. 贵州大学 物理系, 贵州 贵阳 550025)

摘要: 利用密度泛函 B3LYP 方法, 采用 6-311+G 基组对胸腺嘧啶分子的基态结构进行优化, 计算了 x , y , z 三个方向上不同强度外电场条件下胸腺嘧啶的结构、能量和电荷分布。结果表明, 外电场对胸腺嘧啶的结构、电荷分布、能量和分子前线轨道能级等特性均有影响, 电场对分子特性的影响不仅与强度有关, 而且与方向也有关, 表现出胸腺分子对于电场的响应具有各向异性。

关键词: 胸腺嘧啶; 外电场; 分子结构; 能级

中图分类号: O152.1 文献标志码: A 文章编号: 1003-0972(2015)01-0042-05

Influence of the Electric Field on Thymine Molecular Properties

Chen Lin^{1a*}, Wu Yu², Long Zhengwen³, Liang Li^{1b}, Ran Maowu^{1a}

(1a. Department of Physics and Application Engineering; b. Department of Biology and Chemistry Engineering, Tongren University, Tongren 554300, China;
2. School of Physics and Electronic Science, Guizhou Normal College, Guiyang 550025, China;
3. Department of Physics, Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract: The ground state structure of thymine molecule was optimized using density functional method B3LYP basing on the 6-311+G basis set level. The structure, energy, and charge distribution of thymine molecule were calculated under different electric field intensities along x , y , z three directions. The results indicated that the characteristics of structure, charge distribution, energy and frontier orbital energy level difference of the thymine molecular were affected by external electric field. Furthermore, electric field strength of the influence of the molecular properties were not only determined by the electric field intensity, but also related to the direction of the electric field, which show that the response of thymine molecule to electric field was anisotropic.

Key words: thymine; electric field; molecular structure; energy level

0 引言

分子受到外电场的作用, 结构和电荷分布改变, 由原来的能级跃迁到新的能级^[1-2], 从而导致分子的化学反应活性以及光学特性的改变, 这些微观分子的特性改变还会引起物质宏观性质的变化, 例如有些生物电磁效应就是分子微观特性改变的结果。胸腺嘧啶是生物体中一种非常重要的分子, 主要存在两种异构体(酮式胸腺嘧啶和烯醇式胸腺嘧啶), 在 pH2.0 ~ 7.0 时通常以酮式胸腺嘧啶存

在。在 DNA 中, 胸腺嘧啶与脱氧核糖结合形成脱氧核糖胸腺嘧啶核苷, 是组成 DNA 的一种基本单位, 是构成生命体的必需分子, 研究表明, 胸腺嘧啶缺乏会引起细胞死亡, 这一现象已经被用来制造以胸腺嘧啶作为靶标的抗菌药、抗疟疾药和抗癌药^[3-5]。另一方面, 很多物理或化学因素都会引起胸腺嘧啶性质改变进而导致 DNA 突变, 例如在紫外线照射下, 相邻两个胸腺嘧啶形成二聚体, 无法与腺嘌呤正常配对从而引起 DNA 突变甚至形成癌症。关于地磁场对生物分子性质影响的研究主要集中在紫

收稿日期: 2014-02-26; 修订日期: 2014-10-22; * . 通信联系人, E-mail: 1162954291@qq.com

基金项目: 贵州省教育厅自然科学青年项目(黔教科 2008098)

作者简介: 陈琳(1974-), 男, 贵州铜仁人, 讲师, 硕士, 主要从事场论、统计物理及物理化学研究。

外线及频率较低的射频电场, 人们普遍认为静电场对生物分子影响非常微弱, 实际上很多生物分子属于极性分子, 有些分子尤其是酶还有金属离子, 静电荷在微环境中形成电场对于稳定分子结构十分重要. Mayburov 等人认为酶表面电荷的静电场在碱基识别过程中起着非常重要作用^[6], 徐仲等人的研究表明外电场对于 A-T 碱基间氢键结构和能量有明显影响^[7]. 本文利用密度泛函方法 B3LYP, 选用 6-311+G 基组对电场作用下的胸腺嘧啶分子性质进行了研究, 考查了 x, y, z 三个方向不同强度电场作用下胸腺嘧啶分子键长、键角、偶极矩、能量等物理性质的变化.

1 理论和计算方法

胸腺嘧啶是一极性分子, 具有一定的固有电偶极矩, 在外电场作用下, 各原子发生相对移动, 分子结构、电偶极矩和能量都将发生变化. 设分子无外场时的哈密顿量为 H_0 , 由于外电场作用引起的附加能量的哈密顿量为 H' , 电场作为经典场处理, 则分子总的哈密顿量为:

$$H = H_0 + H'. \quad (1)$$

在偶极近似条件下, 附加哈密顿量可写成:

$$H' = -\vec{P} \cdot \vec{E}. \quad (2)$$

\vec{P} 为分子总的偶极矩, 包括分子固有极矩和诱导偶极矩.

使用密度泛函理论 B3LYP 方法, 运用 Gaussian03 软件包^[8] 在 6-311+G 基组水平上研究了不同方向不同强度电场对胸腺嘧啶结构特性的影响. 本文采用高斯计算中常用的单位制, 能量单位为哈特里 (1 Hartree = 4.35974×10^{-18} J), 电场强度单位为原子单位 (1 au = 5.13532×10^{11} V/m), 电偶极矩单位为德拜 (1 德拜 = 3.33564×10^{-30} C).

2 结果与讨论

2.1 胸腺嘧啶基态稳定结构

胸腺嘧啶为嘧啶衍生物, 结构如图 1 所示, 对称点群为 C_{1s} . 基态能量 -454.125 827 3 哈特里, 固有电偶极矩 4.960 1 德拜.

2.2 电场对分子结构的影响

用 F 表示外电场强度, F_x, F_y, F_z 分别代表电场沿 x, y, z 方向, 共计算了 x, y, z 方向上强度分别为 -0.005、-0.004、-0.003、-0.002、-0.001、0.000、0.001、0.002、0.003、0.004、0.005 原子单位

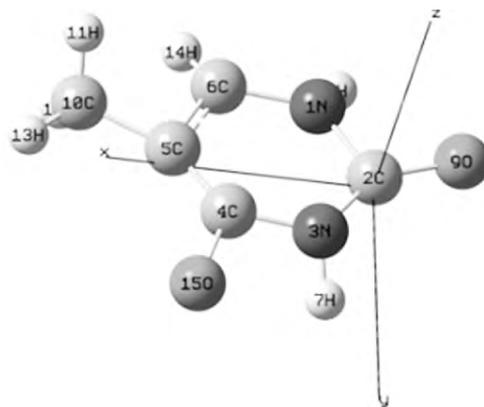


图 1 胸腺嘧啶分子结构

Fig. 1 Structure of the thymine molecular

电场 33 种情况胸腺嘧啶分子的结构和能量以及振动频率, 所有频率计算没有出现虚频, 表明所获结构均为分子稳定结构. 数据显示, 电场强度不同, 方向不同, 对胸腺嘧啶分子的影响也不同. 因数据过于庞大, 本文中只列出电场为零和沿 x, y, z 方向电场为 0.005 au 时分子的键长(表 1)、键角(表 2)、二面角(表 3)几个结构参数作对比, 揭示胸腺嘧啶分子对电场响应的各向异性特性.

从表 1、表 2、表 3 可以看出, 强度相同方向不同的电场对于胸腺嘧啶分子的结构影响是一样的. 表 1 显示键长受电场影响较小, 在 $F_z = 0.005$ au 超强电场下 (B6) 键长变化最大, 为 0.000 765 540 nm; 表 2 表明键角受电场影响要明显得多, 其中键角 A3(15O—4C—3N) 在 $F_y = 0.005$ au 时改变了 6.809 039 55 度, 在 $F_z = 0.005$ au 时改变 7.485 006 49 度, 这是因为 15 号氧原子和 3 号氮原子为负电性, 受电场力与电场方向相反, 4 号碳原子正电性, 受电场力与电场方向相反, 因键角 O15—C4—N3 开口朝 x, y 正方向, 最后键角变大. 表 3 说明分子二面角最容易受电场影响, 其中 D5(10C—5C—2C—3N)、D6(11H—10C—5C—2C)、D7(12H—10C—5C—2C)、D8(13H—10C—5C—2C) 在电场 $F_y = 0.005$ au 时改变均大于 10 度, 是甲基键在 y 方向电场作用下绕 B7(10C—5C) 键发生转动的结果. 综合上面分析, 电场对于胸腺嘧啶分子结构有明显影响, 由于结构决定性质, 分子偶极矩、能量、光谱、磁屏蔽张量的物理性质的改变.

2.3 电场对于胸腺嘧啶电偶极矩的影响

外电场作用下胸腺嘧啶分子结构发生变化, 同时各原子电荷分布也有改变, 这种现象称为位移极化, 位移极化改变了分子固有电偶极矩, 也改变了

各原子的磁屏蔽状况. 图 2 列出分子总电偶极矩随电场的变化关系. 由图可见, 加负 x 方向的电场, 总电偶极矩随电场强度增加而减少; 加正 x 向电场偶极矩随电场强度增加先减小 0.001 au 附近有个极小值, 随后又随电场强度增加而增加. 加正、负 y 方

向电场, 电偶极矩均随电场强度增加而增大. 加负 z 向电场时, 电偶极矩随电场强度增加而增加, 加正 z 向方向电场, 偶极矩随电场强度增加而减小. 充分说明胸腺嘧啶分子的位移极化具有明显得各向异性特性和复杂性.

表 1 电场 $F=0$ 和 $F_x, F_y, F_z=0.005$ au 时胸腺嘧啶分子键长Tab. 1 The bonds length of the thymine molecular under electric field $F=0$ and $F_x, F_y, F_z=0.005$ au

结构参数	键长/(10^{-1} nm)			
	$F=0$	$F_x=0.005$ au	$F_y=0.005$ au	$F_z=0.005$ au
B1(5C—2C)	2.883 718 83	2.882 139 49	2.883 352 74	2.879 870 43
B2(3N—2C)	1.387 512 85	1.391 144 63	1.387 984 75	1.393 193 99
B3(7H—3C)	1.010 907 11	1.009 881 50	1.010 901 29	1.011 669 10
B4(1N—2C)	1.389 366 93	1.386 931 30	1.389 462 55	1.395 646 11
B5(8H—1H)	1.007 194 16	1.008 646 56	1.007 427 15	1.007 977 78
B6(9O—2C)	1.244 051 94	1.243 223 10	1.243 765 04	1.236 396 54
B7(10C—5C)	1.501 689 32	1.502 253 13	1.501 971 48	1.501 999 44
B8(11H—10C)	1.091 788 52	1.089 842 98	1.091 578 94	1.092 555 20
B9(12H—10C)	1.090 582 70	1.092 129 57	1.090 643 65	1.092 583 97
B10(13H—10C)	1.090 582 71	1.091 997 31	1.092 053 80	1.092 583 97
B11(4C—3N)	1.408 291 92	1.404 658 69	1.407 744 93	1.401 245 48
B12(6C—5C)	1.354 270 39	1.357 521 50	1.354 620 56	1.355 431 25
B13(14H—6C)	1.080 146 01	1.080 012 82	1.080 167 01	1.080 693 52
B14(15O—4C)	1.247 564 96	1.253 733 47	1.248 370 46	1.251 243 65

表 2 $F=0$ 和 $F_x, F_y, F_z=0.05$ au 胸腺嘧啶分子部分键角Tab. 2 bonds angle of the thymine molecular under electric field $F=0$ and $F_x, F_y, F_z=0.005$ au

结构参数	键角/($^{\circ}$)			
	$F=0$	$F_x=0.005$ au	$F_y=0.005$ au	$F_z=0.005$ au
A1(3N—2C—5C)	57.014 329 19	56.744 005 04	56.998 253 23	56.967 397 59
A2(7H—3N—2C)	116.168 961 33	115.783 957 60	116.133 300 31	115.711 640 50
A3(1N—2C—3N)	113.125 842 74	113.007 884 85	113.125 991 99	113.035 417 61
A4(8H—1N—2C)	115.518 736 13	115.915 774 77	115.526 520 65	115.200 230 93
A5(9O—2C—3N)	123.847 903 30	123.151 381 24	123.786 660 80	123.982 942 83
A6(10C—5C—2C)	178.386 675 76	178.820 733 79	178.330 381 55	178.051 484 89
A7(11H—10C—5C)	110.971 700 09	111.203 166 28	110.803 544 96	110.878 426 46
A8(12H—10C—5C)	111.204 784 84	111.040 385 65	111.223 531 79	111.193 669 13
A9(13H—10C—5C)	110.965 028 00	110.957 046 29	111.078 926 42	110.858 026 68
A10(4C—3N—2C)	127.377 759 82	127.587 921 61	127.356 030 65	127.281 946 38
A11(6C—5C—2C)	57.839 168 35	57.670 186 70	57.827 223 73	57.984 116 35
A12(14—6—5)	122.274 801 29	122.188 720 79	122.268 451 03	122.237 892 71
A13(15O—4C—3N)	113.125 842 74	113.007 884 85	119.934 882 29	120.610 859 23

表 3 电场 $F=0$ 和 $F_x, F_y, F_z=0.005$ au 胸腺嘧啶分子二面角Tab. 3 Dihedral of the thymine molecular under electric field $F=0$ and $F_x, F_y, F_z=0.005$ au

结构参数	二面角/($^{\circ}$)			
	$F=0$	$F_x=0.005$ au	$F_y=0.005$ au	$F_z=0.005$ au
D1(7H—3N—2C—5C)	-179.930 357 45	179.678 398 80	177.852 010 74	-179.960 489 98
D2(1N—2C—3N—5C)	-0.034 526 84	-0.187 657 44	-1.0312 929 86	0.117 906 58
D3(8H—1N—2C—3N)	-179.965 226 14	-179.520 443 09	-176.741 192 28	179.892 744 97
D4(9O—2C—3N—1N)	-179.992 723 10	179.835 647 70	178.985 563 22	-179.980 897 47
D5(10C—5C—2C—3N)	-0.576 723 64	-4.1404 120 30	-18.052 782 57	-0.925 667 25
D6(11H—10C—5C—2C)	59.731 977 91	56.716 254 05	70.889 167 37	60.041 017 68
D7(12H—10C—5C—2C)	-179.399 119 69	-177.360 000 30	-167.962 355 30	-178.997 894 92
D8(13H—10C—5C—2C)	-58.555 911 14	-61.888 831 25	-47.397 909 19	-58.051 929 01
D9(4C—3N—2C—1N)	-0.085 772 18	-0.414 618 12	-2.475 707 10	0.205 375 04
D10(6C—5C—2C—3C)	-179.960 305 54	-179.742 450 27	-178.428 853 60	179.847 799 61
D11(14H—6C—5C—2C)	179.996 288 84	179.950 294 01	179.575 263 26	179.966 453 41
D12(15O—4C—3N—2C)	-179.902 890 93	-179.457 036 40	-176.629 779 40	179.831 290 05

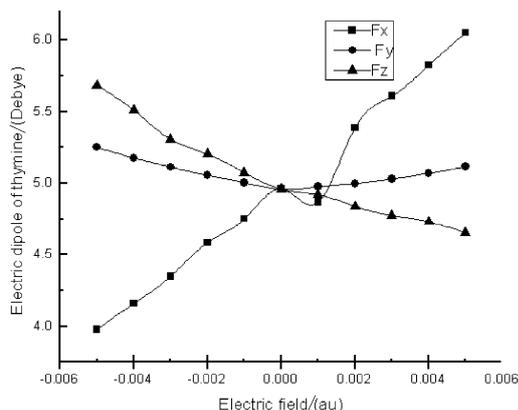


图2 不同电场中胸腺嘧啶偶极矩

Fig.2 Electric dipole of the thymine in different electric field

2.4 电场对分子能量的影响

分子稳定性与势能有关, 化学反应活性则与前线轨道 HOMO 轨道和 LUMO 轨道能量 E_L 和对称性有关, LUMO 轨道能量为负表示易得到电子, 有

较强反应活性. 根据公式(1)可知, 分子处于电场中能量将发生变化, 这种能量变化包括两部分, 一是分子内各原子间的相互作用能变化, 二是增加了分子和电场的作用能. 不同电场中胸腺分子相互作用能量如表4所示.

由表4显示, 分子处于电场中能量发生变化, 分子能量变化不仅与电场强度有关, 而且与方向也有关系. 在本文计算的数据中, 电场 $F_x = 0.004$ au 时分子能量改变最大, 为 0.009846 哈特里, 这个值与较弱氢键的能量相当, 远小于前线轨道能量间隙 (0.19468 哈特里), 文献[7]说明外电场对胸腺嘧啶氢键形成有显著影响. 分子前线轨道理论认为, 决定化学反应活性的主要是前线轨道中 LUMO 轨道和 HOMO 轨道能量和轨道对称性. 胸腺嘧啶前线轨道能量随电场变化如图3所示, 为了对比效果能级间距采用了 $E_L - E_H$.

表4 外电场中胸腺嘧啶分子单点能

Tab.4 Energy of the thymine in electric field

哈特里

外电场 / au	x 方向电场中分子能量	y 方向电场中分子能量	z 方向电场中分子能量
-0.005	-454.118 382 2	-454.128 415 5	-454.131 736 4
-0.004	-454.119 671 3	-454.127 751 8	-454.130 317 8
-0.003	-454.121 061 7	-454.127 161 3	-454.129 013 4
-0.002	-454.122 549 7	-454.126 644 9	-454.127 830 2
-0.001	-454.124 139 5	-454.126 203 6	-454.126 768 9
0	-454.125 827 3	-454.125 827 3	-454.125 827 3
0.001	-454.117 018 9	-454.125 964 7	-454.123 201 2
0.002	-454.129 503 7	-454.126 173 5	-454.122 512 0
0.003	-454.131 490 7	-454.126 458 0	-454.121 943 3
0.004	-454.133 504 4	-454.126 815 2	-454.121 496 0
0.005	-454.135 672 9	1454.127 246 0	-454.122 923 0

由图3可知, 不同方向不同强度电场对胸腺嘧啶分子前线轨道能级影响不同, x 方向和 z 方向电场对分子前线轨道能量影响比较明显, y 方向电场对分子前线轨道能量影响较小. 负 x 方向电场 LUMO 轨道和 HOMO 轨道能级均增加, 较没有电场时更容易失去电子同时得电子更难; 能级差增大, 表明需更大能量使分子由最高占据轨道跃迁到最低空轨道. 正 x 方向电场 LUMO 轨道和 HOMO 轨道能级随电场变化有一定的振荡特性, 在 $F_x = 0.005$ au 时改变最大, 约为 0.0040 哈特里; y 方向电场对分子前线轨道能级和能级差影响微小, 能级差稍有变小. 正 z 方向电场使前线轨道能量向高级移

动, 失电子能力变强得电子能力变弱; 负 z 方向电场使之向低能方向移动, 失电子能力变弱得电子能力变强. 正 z 方向电场使前线轨道能级间距增大, 电子由 HOMO 轨道跃迁到 LUMO 轨道变得更困难; 负 z 方向电场使前线轨道能级间距减小, 激发变得更容易. 其中 $F_z = 0.004$ au 前线轨道能级差减小最大, 为 0.00404 哈特里, 合 0.1099 eV. 由以上分析可以看出电场对胸腺嘧啶化学性质影响是比较明显的, 但是不同强度、不同方向的电场影响是不一样的, 且这种影响与强度间没有简单的线性关系.

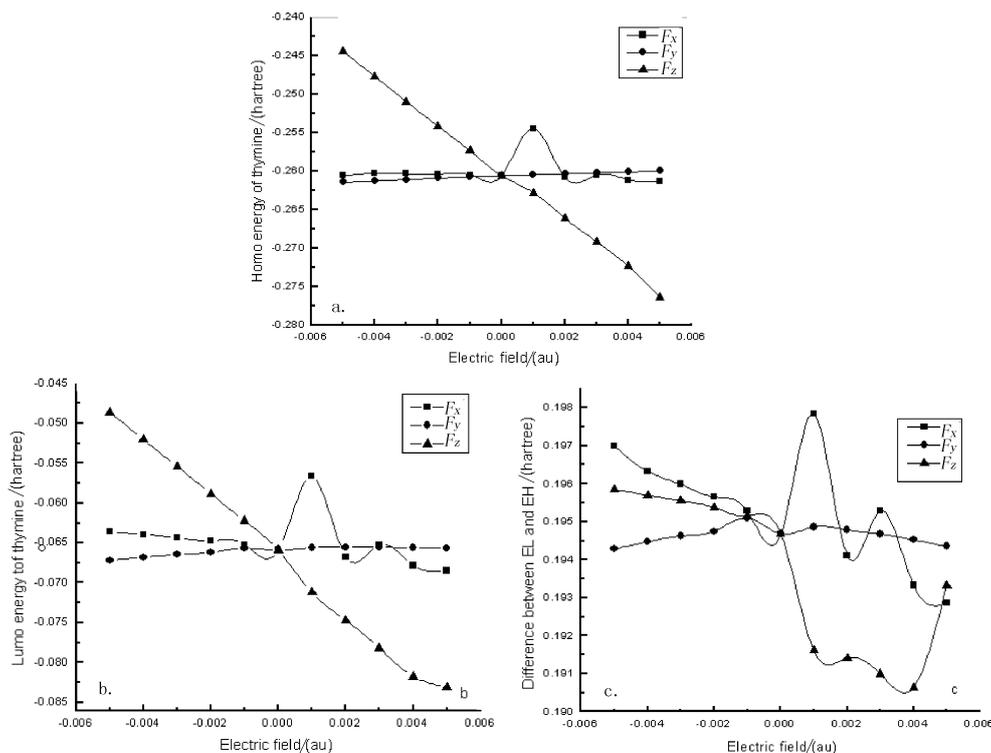


图 3 胸腺嘧啶前线轨道能量随电场变化关系

Fig. 3 Frontier orbital energy of the thymine in different electric field

- a. HOMO 轨道能量 E_H 随电场变化关系; b. LUMO 轨道能量 E_L 随电场变化关系;
c. LUMO 轨道和 HOMO 轨道能级差 $E_L - E_H$ 随电场变化关系.

3 结论

本文利用密度泛函方法 B3LYP, 选用 6-311+G 基组对胸腺嘧啶稳定结构进行优化, 然后考查了 x, y, z 三个方向不同强度电场对胸腺嘧啶分子键长、键角等结构参数以及电偶极矩、能量等物理性质的影响. 结果表明, 在强电场作用下, 胸腺嘧啶分子构象发生明显变化, 由于结构决定性质, 分子

的电荷分布、电偶极矩、能量等特性也随之改变. 虽然不能仅仅依据电场对于单个胸腺嘧啶分子的影响就判断静电场会对 DNA 复制或生物体内其他化学反应产生影响, 但是 DNA 复制过程依赖于多种酶的催化作用, 酶分子含有极性残基或者金属离子, 其静电场在改变底物分子构象方面可能起到重要作用, 因分子结构和电荷分布等特性与外电场方向和强度有关, 因此我们猜想强静电场将影响 DNA 复制等生物化学过程.

参考文献:

- [1] 安跃华, 熊必涛, 邢云, 等. 外电场作用下 ZnO 分子的结构特性研究[J]. 物理学报, 2013, 62(7): 148-153.
- [2] 周业宏, 蔡绍洪. 氯乙烯在外电场下的激发结构研究[J]. 物理学报, 2010, 59(11): 7749-7755.
- [3] Sangurdekar D P, Hamann B L, Smirnov D. S. Thymineless death is associated with loss of essential genetic information from the replication origin[J]. Molecular Microbiology, 2010, 75(6): 1455-1467.
- [4] Kuong K J, Kuzminov A. Stalled replication fork repair and misrepair during thymineless death in Escherichia coli[J]. Genes to Cells, 2010, 15(6): 619-634.
- [5] Sat B, Reches M, Engelberg-Kulka H. The Escherichia coli mazEF suicide module mediates thymineless death[J]. Journal of Bacteriology, 2003, 185(6): 1803-1807.
- [6] Mayburov S, Nicolini C, Sivozhelzov V. Influence of protein electrostatic field on hydrogen bonding[J/OL]. <http://arXiv.0911.3563> [q-bio, BM].
- [7] 徐仲, 李宁, 崔燕平. 电场对碱基对质子转移和电子传递的影响[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(3): 588-592.
- [8] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B. 03 2003 (Pittsburgh PA, Gaussian, Inc) [Z].

责任编辑: 任长江