

4-硫代胸腺嘧啶 $S_2(\pi\pi^*)$ 激发态的衰变动力学

李鹏丽,姜杰,郑旭明

(浙江理工大学理学院,杭州 310018)

摘要: 研究硫代核酸碱基衰变动力学对揭开其产生高产率的 T_1 态理论机制有重大意义。运用共振拉曼技术和多态完全活化空间自洽场(MS-CASSCF//CASPT2)理论方法研究 4-硫代胸腺嘧啶的激发态动力学。分析了 4-硫代胸腺嘧啶的紫外光谱、振动光谱和共振拉曼光谱,获取了各激发态及势能面交叉点的最低能量结构和激发能,探讨了共振拉曼光谱的强度模式,探讨了 S_2 态初始结构动力学与各弛豫路径的关系,通过与 2-硫代尿嘧啶比较得出了硫取代位置对三条系间窜越通道的影响。结果表明:4-硫代胸腺嘧啶有 3 条非辐射和 1 条辐射弛豫路径,其中非辐射路径 I 为主要衰减通道。乙腈中,4TT 的 3 条非辐射路径的效率低于 2TU,而其辐射路径的效率明显高于 2TU。

关键词: 4-硫代胸腺嘧啶;衰变动力学;CASSCF 计算;共振拉曼光谱;势能面交叉点

中图分类号: 0644

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851(2018)07-0498-10

天然核酸碱基的激发态超快内转换机制是 DNA 抗紫外吸收和保持光稳定性的根本原因^[1-5],而硫代核酸碱基的主要衰变机制是通过系间窜越形成 T_1 态。例如:2-硫代胸腺嘧啶^[6-8]、2,4-二硫代胸腺嘧啶^[9]、4-硫代胸苷^[10-13]、硫代鸟嘌呤^[14]和硫代鸟苷^[15]主要从单重激发态系间窜越到 T_1 态且量子产率很高(接近于 100%)。

硫代碱基的光动力学已有广泛的实验和理论研究,例如:Pollum 等^[7,9]用瞬态电子吸收光谱研究了若干硫代碱基在凝聚相中亚皮秒系间窜越衰变动力学;4-硫代胸苷在水中飞秒和皮秒级的时间分辨吸收光谱研究显示,大约 240 fs 可以衰变到 T_1 态^[10-13];Zou 等^[16]运用时间分辨瞬态吸收光谱结合量子化学计算及非绝热动力学模拟等手段阐述了硫代胞嘧啶的光物理机制;Mai 等^[17-18]采用多态变量全活化空间二级微扰理论(Multi-state complete active space perturbation theory second order,MS-CASPT2)方法勾画出了超快系间窜越过程的图像,将理论计算与现有实验很好地结合起来;Koyama

等^[19]通过理论计算得到 2-硫代尿嘧啶的两个不同结构 T_1 态物种(Pyramid 和 Boat),亚皮秒瞬态振动吸收光谱显示 T_1 Pyramid 物种出现在小于 0.3 ps 内, T_1 Boat 物种的衰变时间常数约为 (7.2 ± 0.8) ps;Cui 等^[20]采用完全活化空间自洽场(Complete-active-space self-consistent-field, CASSCF)和多组态二级微扰理论方法(Multiconfigurational second-order perturbation, CASPT2)首次提出了 2-硫代尿嘧啶快速系间窜越过程的三条竞争性的非辐射通道;Pollum 等^[21]通过飞秒宽带瞬态吸收光谱实验验证了 2-硫代尿嘧啶三条路径,发现 $S_2 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1$ 是主要路径,且 2-硫代胸腺嘧啶和 2-硫代尿嘧啶的 $S_1(\pi\pi^*)$ 在形成高效的 T_1 态过程中扮演一个门态的作用;Jiang 等^[22]采用共振拉曼光谱结合 CASSCF//CASPT2 计算方法揭示了 2-硫代尿嘧啶在 Franck-Condon(FC)区域路径 I 是形成 T_1 态的主要路径,而 S_2T_2 交叉点远离 FC 区域导致路径 II 为次要路径。

4-硫代胸腺嘧啶(4-thiothymine, 4TT)与 2-硫

收稿日期:2018-03-17 网络出版日期:2018-05-04

基金项目:国家自然科学基金项目(21473163)

作者简介:李鹏丽(1993-),女,山西省陵川县,硕士研究生,主要从事激发态短时动力学方面的研究。

通信作者:郑旭明, E-mail: zxm@zstu.edu.cn

代尿嘧啶(2-thiouracil, 2TU)不同之处在于: 2TU 中的发色团主要由 $C_6=C_5-C_4=O_{11}$ 构成, 而 4TT 中的发色团主要由 $C_6=C_5-C_4=S_{11}$ 构成, 其中 S 原子直接参与了相关轨道的垂直跃迁; 与 2TU 相比, 4TT 的最大吸收有 36 nm 的红移, 使得 S_2 、 T_3 和 T_2 的能级顺序可能发生重要变化, S_2S_1 、 S_2T_3 、 S_2T_2 和 T_3T_2 等交叉点在形成 T_1 过程中的作用可能发生重要改变。因此, 本文采用共振拉曼光谱强度分析和 CASSCF 计算方法研究 4TT 的 S_2 态弛豫机制, 探讨不同位置硫原子取代对三条弛豫路径相关的势能面的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

4-硫代胸腺嘧啶(纯度 97.9%, 杭州大阳化工有限公司); 乙腈(光谱纯, 纯度 99.9%, Spectrum 化学有限公司)。UV-2450 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司); Nicolet Raman 960 型傅里叶拉曼光谱仪(美国 Nicolet 公司); Nicolet Avatar 370 型傅里叶红外光谱仪(美国 Nicolet 公司); 共振拉曼光谱实验方法和装置的详细信息见文献^[22]。

1.2 理论计算

4TT 的基态几何结构优化、振动频率和 $S_0 \rightarrow S_n$ 垂直跃迁能由 Gaussian 09 程序包^[23]在 B3LYP/6-311++G(d,p) 理论水平下, 结合极化连续介质模型(Polarizable continuum model, PCM)和自洽反应场理论(Self-Consistent Reaction Field, SCRF)计算获得。激发态最低能量结构和交叉点结构由完全活化空间自洽场理论 CASSCF(16,11)计算优化获得, 并对能量进行完全活化空间二阶微扰理论 CASPT2(16,11)校正^[24,25]。活化空间包括 16 个电子, 11 个轨道, 其中 6 个 π 成键轨道, 2 个 π^* 反键轨道, 1 个 n 轨道, 1 个 σ 成键轨道和 1 个 σ^* 反键轨道。CASSCF 计算使用 Molpro 2012 软件^[26], 简正模通过 VEDA4 的计算结果分析指认^[27]。

2 结果与分析

2.1 紫外吸收光谱和振动光谱分析

图 1 为 4TT 在乙腈中的紫外吸收光谱, 箭头所指为共振拉曼光谱实验中所选用的激发波长, 图 2 为 B3LYP/6-311++G(d,p) 计算水平下得到的 4TT 基态几何结构, 属于 Cs 点群。

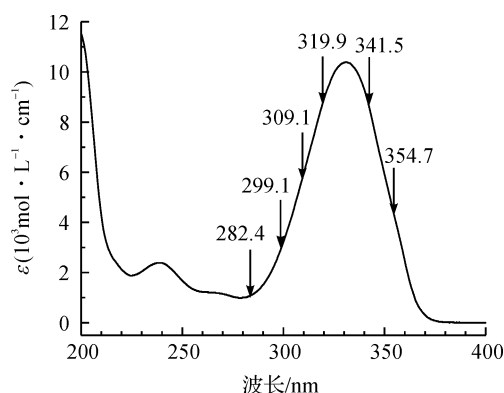


图 1 4TT 在乙腈中的紫外吸收光谱

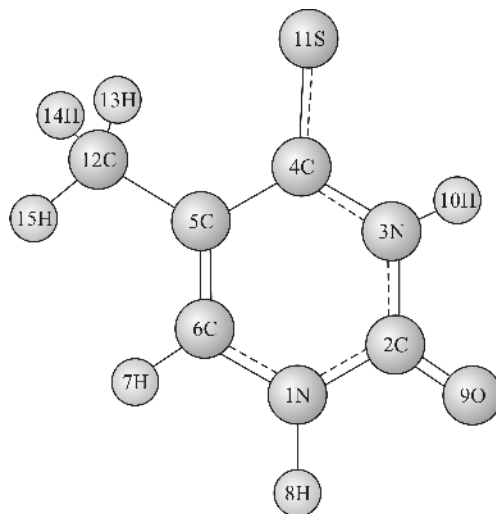


图 2 4TT 的几何结构图

表 1 为 4TT 实验及 B3LYP/6-311++G(d,p) 计算的电子跃迁能(ΔE)和振子强度(f), 图 3 为表 1 中激发态轨道跃迁涉及的 5 个分子轨道。由表 1 可见, 计算得到 4 个 250 nm 以上的跃迁吸收带, 其中 307 nm 处的 $S_0 \rightarrow S_2(\pi_{H-1}\pi_{L}^*)$ 跃迁强度最大($f=0.3784$), 这与图 1 中紫外吸收光谱 331 nm 处的强吸收带($f=0.2457$, 简称 A 带)一致, 由 $S_0 \rightarrow S_3(\pi_{H-2}\pi_{L}^*)$ 跃迁产生的 264 nm 吸收强度($f=0.0283$, 简称 B 带)远低于 A 带吸收; 由于共振拉曼光谱的强度与振子强度的平方相关, 且与 B 带吸收产生的共振拉曼散射强度效应相比 A 带强度弱大约 180 倍, 因此 B 带几乎可忽略。表 1 中还列出了 3 个最低三重态(T_1 、 T_2 、 T_3)的跃迁信息, 其在激发态衰变动力学中的作用将在后面展开讨论。

表1 轨道跃迁能(ΔE)和振子强度(f)

激发态	轨道跃迁性质	电子跃迁能 $\Delta E/\text{nm}(\text{eV})$		振子强度 f	
		计算值	实验值 ^a	计算值	实验值 ^b
S ₁	$n_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ (0.70)	406(3.05)		0.0001	
S ₂	$\pi_{\text{H}-1} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ (0.69)	307(4.04)	331	0.3784	0.2457
S ₃	$\pi_{\text{H}-2} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ (0.69)	264(4.70)		0.0283	
S ₄	$n_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}+1}^*$ (0.70)	248(5.00)		0.0000	
T ₁	$\pi_{\text{H}-1} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ (0.71)	485(2.56)		0.0000	
T ₂	$n_{\text{H}} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ (0.70)	443(2.80)		0.0000	
T ₃	$\pi_{\text{H}-2} \rightarrow \pi_{\text{L}}^*$ (0.67)	344(3.60)		0.0000	

注:a:⁴TT在乙腈溶剂中的最大吸收波长;b:实验值为 $4.315 \times 10^{-9} \int \epsilon_{\text{max}} dn = (4.315 \times 10^{-9}) \times (5.694 \times 10^7) = 0.2457$.

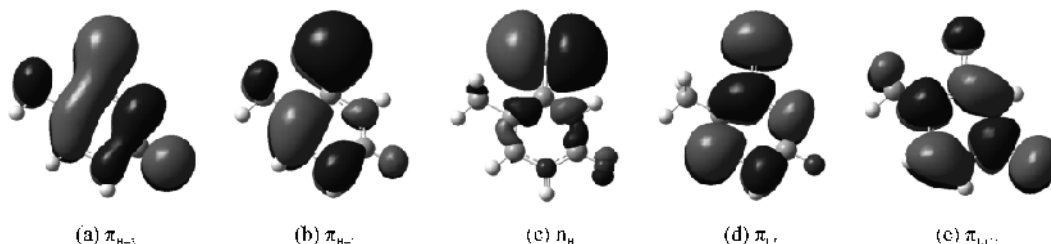


图3 4TT的分子轨道示意

为了更好地开展共振拉曼光谱指认和激发态初始结构动力学研究,在B3LYP/6-311++G(d,p)水平下计算了4TT的拉曼光谱,测定了319.9 nm和341.5 nm的共振拉曼光谱,指认结果示于图4和表2。图4显示在乙腈中341.5 nm共振拉曼光谱有九个中等强度的拉曼基频,分别为1633、1484、1410、1331、1214、1183、1115、998、781、700 cm^{-1} 和532 cm^{-1} ,这与计算拉曼光谱中 ν_7 、 ν_9 、 ν_{12} 、 ν_{13} 、 ν_{15} 、 ν_{18} 、 ν_{20} 、 ν_{21} 和 ν_{22} 振动模的振动频率一一对应,计算与实验吻合良好。由此,在B3LYP/6-311++G(d,p)计算水平下获得的力常数被用于在VEDA4软件下输出4TT各振动模的势能分布(PED%),振动模式分析结果见表2,在39个振动模中,在0~1800 cm^{-1} 光谱区域内属于A'不可约表示的振动模有21个,实验观测到14个。线性回归分析表明,实验观测到14个振动频率与理论计算频率有良好的相关性。

2.2 共振拉曼光谱分析

图5为A带共振拉曼光谱在500~1800 cm^{-1} 光谱区域内振动基频信息。由图5可见,319.9、341.5 nm等6个激发波长下的共振拉曼光谱的强度模式十分相似,这表明高激发态对A带共振拉曼光谱的预共振效应并不显见,因此图5展示的4TT振动基频主要为S₂($\pi_{\text{H}-1} \pi_{\text{L}}^*$)态活性振动模。图6为341.5 nm共振拉曼光谱在0~3500 cm^{-1} 光谱区域内的基频、倍频和合频信息。图6显示,A带共振拉曼光谱的散射强度主要来源于以下几个振动模:

C₅=C₆伸缩振动模 ν_7 ,C₄=S₁₁伸缩振动模 ν_{17} ,C₆-H的面内弯曲振动模 ν_{13} ,C₂N₃C₄的反对称伸缩振动+N₁-H/C₆-H面内弯曲振动模 ν_{15} ,以及中等强度的倍频 $2\nu_{13}$ 、 $2\nu_{15}$ 、 $2\nu_{17}$ 、 $2\nu_7$ 和合频带 $\nu_{13} + \nu_{22}$ 、 $\nu_{13} + \nu_{21}$ 、 $\nu_{13} + \nu_{18}/\nu_{15} + \nu_{17}$ 、 $\nu_{13} + \nu_{15}/\nu_{11} + \nu_{17}$ 、 $\nu_7 + \nu_{17}$ 、 $\nu_7 + \nu_{15}$ 、 $\nu_7 + \nu_{12}$ 、 $\nu_{15} + \nu_{17} + \nu_{21}$ 。

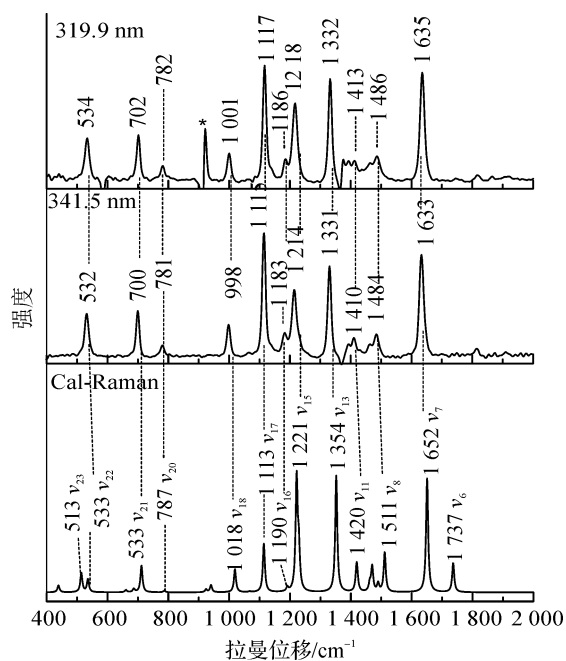


图4 4TT在乙腈中319.9 nm、341.5 nm激发波长下的共振拉曼光谱及B3LYP-TD/6-311++G(d,p)计算拉曼光谱图(*为溶剂扣减位置)

表 2 计算和实验频率及振动方式描述

不可约 表示	振动 模	计算值 / cm^{-1}	实验值/ cm^{-1}						光谱指认(PED %)
			a	b	c	d	FT-Rama	FT-IR	
A'	ν_1	3608							N ₁ H stretch[100]
	ν_2	3574							N ₃ H stretch[100]
	ν_3	3217							C ₆ H stretch[99]
	ν_4	3114							Methyl stretch[100]
	ν_5	3035							Methyl CH sym stretch[99]
	ν_6	1737						1732(vs)	C ₂ =O ₈ stretch[74]
	ν_7	1652	1634(s)	1633(s)	1633(vs)	1632(vs)	1637(s)	1639(vs)	C ₅ =C ₆ stretch[57]/C ₆ H in-plane bending[18]
	ν_8	1511	1504(w)	1504(w)	1484(w)	1485(w)	1506(vw)	1493(vw)	N ₁ H[39], C ₆ N ₁ [11] in-plane bending/C ₆ N ₁ stretch[12]
	ν_9	1489							Methyl CH bend[48]/N ₃ H in-plane bending[13]
	ν_{10}	1469							N ₃ H in-plane bending[47]/H ₁₄ C ₁₁ H ₁₃ bend[13]
	ν_{11}	1420	1437(w)	1437(w)	1410(w)	1408(w)	1455(vw)	1466(m)	Methyl CH bend[91]
	ν_{12}	1418							N ₁ C ₂ stretch [17/N ₁ H in-plane bending [16]/N ₃ C ₄ stretch[14]
	ν_{13}	1354	1337(vs)	1336(vs)	1331(vs)	1329(vs)	1348(vs)	1348(m)	C ₆ H in-plane bending[44]/C ₅ =C ₆ stretch[19]
	ν_{14}	1228							Ring deformation
	ν_{15}	1221	1235(s)	1236(s)	1214(s)	1213(s)	1226(vw)	1221(m)	C ₂ N ₃ C ₄ asym stretch[50]/N ₁ H[11], C ₅ H[14] stretch
	ν_{16}	1190			1183(w)	1183(w)	1194(w)	1192(m)	C ₄ N ₃ [28], C ₅ C ₁₁ [8], N ₁ C ₆ [8]stretch
	ν_{17}	1113	1119(s)	1119(s)	1115(vs)	1113(vs)	1134(s)	1128(vs)	C ₄ =S stretch[31]/C ₄ N ₃ C ₂ [23], C ₂ N ₁ C ₆ [10] in-plane bending
	ν_{18}	1018	1004(m)	1004(s)	998(m)	998(m)	996(m)	997(m)	Methyl CH torsion[52]/Methyl CH bend[12]
	ν_{19}	939							N ₁ C ₂ N ₃ sym stretch [53]/C ₂ N ₁ C ₆ in-plane bending [11]
A''	ν_{20}	787	788(vw)	792(vw)	781(w)	774(w)	782(vw)	793(vw)	C ₅ C ₁₁ stretch [28]/N ₃ C ₂ N ₁ [29], C ₅ C ₆ N ₁ in-plane bending[13]
	ν_{21}	711	708(s)	708(s)	700(s)	699(s)	712(s)	754(vw)	Ring deformation
	ν_{22}	533	541(m)	540(m)	532(s)	534(s)	541(w)	559(w)	C ₂ =O[43], C ₅ C ₁₁ [16], C ₄ =S[16] in-plane bending
	ν_{23}	513					517(m)	515(m)	C ₅ C ₆ N ₁ [20], C ₄ N ₃ C ₂ [13] in-plane bending /N ₁ C ₆ [10], C ₅ C ₁₁ [10] stretch
	ν_{24}	438					442(m)	451(m)	Ring deformation[56]/C ₄ =S stretch[17]
	ν_{25}	322							C ₅ C ₁₁ [45], C ₂ =O[19], C ₄ =S[13] in-plane bending
	ν_{26}	247							C ₄ =S[52], C ₅ C ₁₁ [16], C ₄ N ₃ C ₂ [13] in-plane bending
	ν_{27}	3088							C ₁₄ C ₁₁ C ₁₃ asym stretch[100]
	ν_{28}	1461							Methyl CH bend[76]/C ₅ C ₁₁ out-of-plane bending[17]
	ν_{29}	1066							Methyl CH torsion [63]/Methyl CH bend [24]/C ₁₁ C ₅ C ₆ H torsion[11]
	ν_{30}	925							C ₁₁ C ₅ C ₆ H torsion[81]
	ν_{31}	753							C ₂ N ₁ N ₃ O out-of-plane bending[95]
	ν_{32}	685							N ₃ H out-of-plane bending[67]
	ν_{33}	656							C ₄ =S[49], N ₃ H[25], C ₅ C ₁₁ [10] out-of-plane bending
	ν_{34}	597							N ₁ H out-of-plane bending[88]
	ν_{35}	396							C ₅ C ₆ N ₁ C ₂ [38], C ₄ =S[26], C ₅ C ₁₁ [17] out-of-plane bending
	ν_{36}	304							C ₅ C ₁₁ out-of-plane bending[43]/Ring torsion[39]
	ν_{37}	171							Methyl C-H torsion[82]
	ν_{38}	143							C ₄ N ₃ C ₂ N ₁ torsion[73]
	ν_{39}	108							Ring torsion[95]

注:计算值是在乙腈中 B3LYP/6-311++G(d,p)计算水平得到;a 和 b 是在 341.5 nm 激发波长下的水和乙腈中的共振拉曼光谱;c 和 d 是在 354.7 nm 激发波长下的水和乙腈中的共振拉曼光谱;vs,s,m,w,vw 代表峰的强弱(非常强、强、中等、弱、很弱);PED 指势能分布,仅显示分布大于 8%的振动。

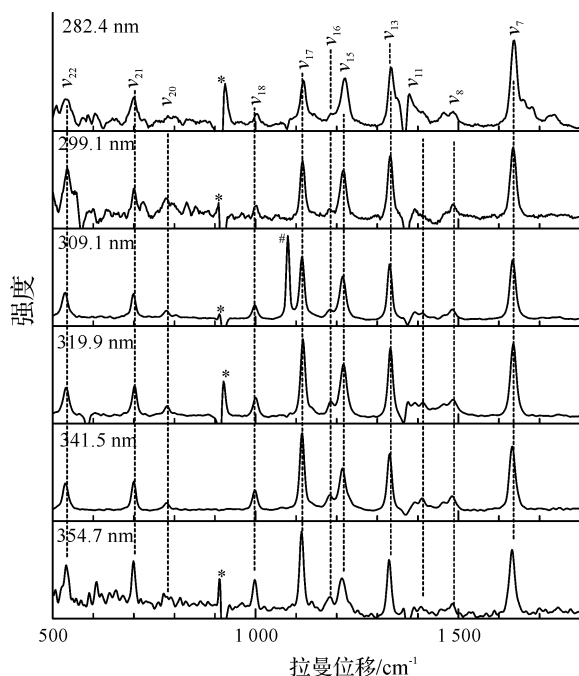


图5 4TT在乙腈不同激发波长下共振拉曼光谱图
(*为溶剂扣减位置, #为激光线)

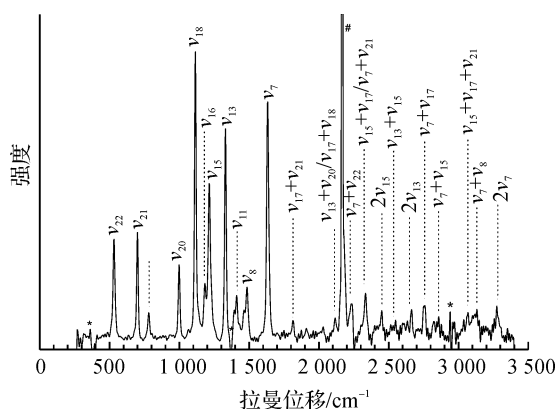
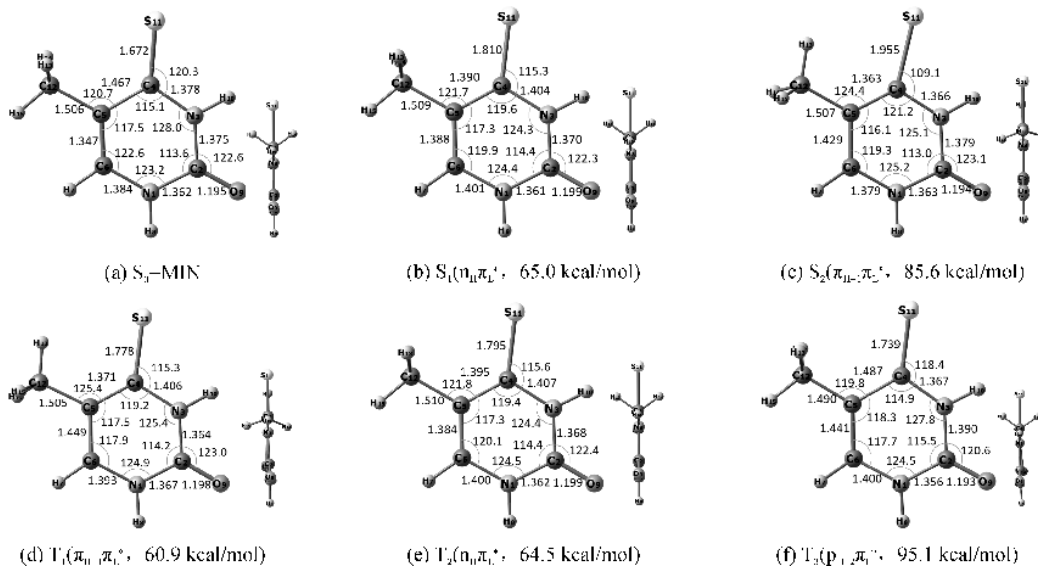


图6 4TT在乙腈溶剂中在341.5 nm激发的共振拉曼光谱图(*为溶剂扣减位置, #为激光线)



在A带共振拉曼光谱中, ν_7 和 ν_{17} 的基频、倍频和组合频占据了强度的绝大部分。这与 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L}^*$ 跃迁引发的电子云密度变化相关,由于 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L}^*$ 跃迁削弱了 $C_4=S_{11}$ 和 $C_5=C_6$ 键的电子云密度,使得电子激发的瞬间 $C_4=S_{11}$ 和 $C_5=C_6$ 键产生最大伸长,力场在 ν_{17} 和 ν_7 振动模上的投影最大。因此,4TT的初始结构动力学主要沿着 $C_5=C_6$ 和 $C_4=S_{11}$ 伸长方向运动, $C_6=C_5-C_4=S_{11}$ 结构因子是4TT发色团的主要部分。当发生 $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L}^*$ 电子跃迁时,除了导致 $C_4=S_{11}$ 和 $C_5=C_6$ 键瞬间伸长外,还会波及其余部分的核运动和电子密度变化,例如: $\pi_{H-1} \rightarrow \pi_{L}^*$ 跃迁弱化 $C_6=C_5$ 和 $C_4=S_{11}$ 键的同时,强化了 C_4-C_5 键,并进一步推拉 C_6 和 N_3 原子,其动力学结果是力场在 C_6-H 面内弯曲(ν_{13})和 $C_2N_3C_4$ 反对称伸缩振动模(ν_{15})上也有相当程度的投影,因此在A带共振拉曼光谱中出现了强振动模 ν_{13} 和 ν_{15} 。

Kramers-Heisenberg-Dirac 拉曼散射理论指出,A-term 振动模*i*的基频跃迁强度 I_i 与 $\Delta_i^2 \omega_i^2$ 成正比,其中 Δ_i 是振动模*i*的无量纲位移量, ω_i 是频率。显然,若某个特征伸缩或弯曲振动模的 Δ_i 值越大,则键长或键角变化越大,因此图5和图6中主要特征伸缩振动模的强度比反映了4TT分子在Franck-Condon区域的键长相对变化,例如由341.5 nm和319.9 nm共振拉曼光谱中得到, $C_5=C_6$ 伸缩振动模 ν_7 和 $C_4=S_{11}$ 伸缩振动模 ν_{17} 的强度比为1.19,预测两者的初始结构变化量为该值左右。

2.3 激发态衰变机理分析

图7为CASSCF(16,11)计算给出的单重态、三重态和交叉点的优化几何结构。其中,重要的键长键角作了标注,侧面图用以显示结构的平面性。

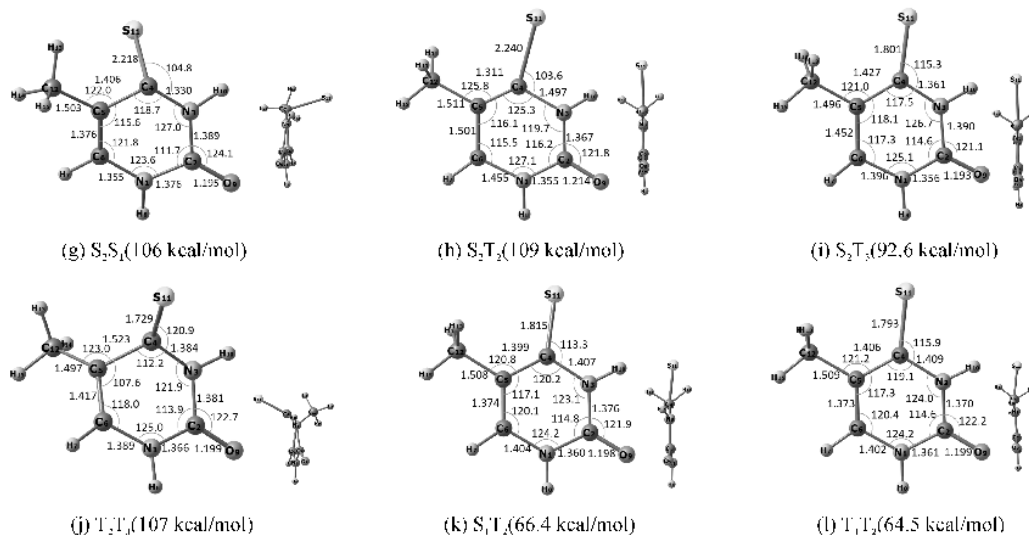


图 7 各激发态和交叉点的结构

表 3 为 MS-CASPT2(16,11)/aug-cc-pVDZ 计算水平获得的各单重态、三重态和交叉点的激发能;表 4 为 4TT 各激发态最低结构和交叉点结构的活化轨道和电子密度,其中各激发态最低结构的电子密度清晰显示了各态的跃迁轨道。例如:由轨道 37 (n_H)(轨道 38(π_L^*))电子跃迁形成的 S_1 态,其电子态特征为 $^1n_H\pi_L^*$;而交叉点的电子密度数据指出两个特定激发态发生势能面交叉时电子跃迁所涉及的轨道和电子数。












表 3 激发态及交叉点的能量

激发态及交叉点	激发能/(kcal · mol ⁻¹)
$S_{1,FC}$	71.6
$S_{2,FC}$	99.7
$S_{1,min}(n_H\pi_L^*)$	65.0
$S_{2,min}(\pi_{H-1}\pi_L^*)$	85.6
$T_{1,min}(\pi_{H-1}\pi_L^*)$	60.9
$T_{2,min}(n_H\pi_L^*)$	64.5
$T_{3,min}(\pi_{H-2}\pi_L^*)$	95.1
$T_{1,FC}$	70.0
$T_{2,FC}$	71.3
$T_{3,FC}$	102
$S_0S_1(n_H\pi_L^*)$	87.9(84.3/91.5)
$S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*)S_1(n_H\pi_L^*)$	105(104/106)
$S_1(n_H\pi_L^*)T_2(n_H\pi_L^*)$	66.4(66.4/66.4)
$T_2(n_H\pi_L^*)T_1(\pi_{H-1}\pi_L^*)$	64.5(65.4/63.5)
$T_3(\pi_{H-2}\pi_L^*)T_2(n_H\pi_L^*)$	107(110/104)
$S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*)T_2(n_H\pi_L^*)$	109(106/112)
$S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*)T_3(\pi_{H-2}\pi_L^*)$	92.6(87.9/97.3)

A-带吸收产生 $S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*)$ 态布居, S_1 、 T_1 、 T_2 和 T_3 态的垂直激发能低于 $S_{2,FC}$, 其 Franck-Condon 点的电子态性质分别属于 $n_H\pi_L^*$ 、 $\pi_{H-1}\pi_L^*$ 、 $n_H\pi_L^*$ 、 $\pi_{H-2}\pi_L^*$ 。表 3 可见, CASSCF//CASPT2(16,11) 计算给出的 $S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*)S_1(n_H\pi_L^*)$ 交叉点能量比 $S_{2,FC}$ 高约 5 kcal/mol, 与 Martínez-Fernández 等^[28] 在论文中的报道结果一致, $S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*)S_1(n_H\pi_L^*)$ 与 $S_{2,FC}$ 的能差是极差, 更接近 $S_{2,FC}$ 的区域有效发生。这说明 $S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*)(S_1(n_H\pi_L^*))$ 内转换路径(记作路径 I)是一条高效路径。

计算结果给出了两个系间窜越交叉点 $S_2(\pi\pi^*)T_2(n\pi^*)$ 和 $S_2(\pi\pi^*)T_3(\pi\pi^*)$ 。按照 El-Sayed 规则, $S_{2,min} \rightarrow S_2(\pi\pi^*)T_2(n\pi^*) \rightarrow T_2$ 系间窜越过程为跃迁允许, 其旋轨耦合值为 73.7 cm^{-1} , 而 $S_{2,min} \rightarrow S_2(\pi\pi^*)T_3(\pi\pi^*) \rightarrow T_3$ 系间窜越过程为跃迁禁阻, 其旋轨耦合值为 3.8 cm^{-1} , 较 $S_2(\pi\pi^*)T_2(n\pi^*)$ 交叉点的旋轨耦合值小约 20 倍。理论上从 S_2 到 T_2 有两条通道, 即 $S_{2,FC} \rightarrow S_2T_2 \rightarrow T_2$ (记作路径 II) 和 $S_{2,FC} \rightarrow S_2T_3 \rightarrow T_3 \rightarrow T_3T_2 \rightarrow T_2$ (记作路径 III)。能量上, 路径 III 最有利, 因为 S_2T_3 比 $S_{2,FC}$ 低 15.4 kcal/mol, 而 S_2T_2 比 $S_{2,FC}$ 高 9.3 kcal/mol, 然而由于 S_2T_3 的旋轨耦合值很小, 这条系间窜越通道的效率不高。重要的是, $S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*)S_1(n_H\pi_L^*)$ 交叉点的激发能比 $S_2(\pi\pi^*)T_2(n\pi^*)$ 低 4 kcal/mol, 并且由于 $S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*) \rightarrow S_2(\pi_{H-1}\pi_L^*)S_1(n_H\pi_L^*) \rightarrow S_1(n_H\pi_L^*)$ 内转换效率比具有中等旋轨耦合值的 $S_{2,min}(T_2$ 系间窜越过程的效率高很多。因此, 总体上, 三条路径的效率为: 路径 I 大于路径 II, 路径 III 最低。

表4 4TT 激发态的单电子密度

激发态	性质											
		30: π_{H-5}	31: π_{H-4}	32: π_{H-3}	33	34	35: π_{H-2}	36: π_{H-1}	37: n_H	38: π_L^*	39	40: π_{L+1}^*
S_1	$^1 n_H \pi_L^*$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.92	2.00	1.00	1.00	0.02	0.08
S_2	$^1 \pi_{H-1} \pi_L^*$	2.00	1.99	2.00	1.98	2.00	1.94	1.70	2.00	0.32	0.02	0.06
T_1	$^3 \pi_{H-1} \pi_L^*$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.91	1.02	2.00	0.98	0.02	0.09
T_2	$^3 n_H \pi_L^*$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	2.00	1.92	1.00	1.00	0.02	0.08
T_3	$^3 \pi_{H-2} \pi_L^*$	2.00	2.00	1.99	1.98	2.00	1.20	1.72	2.00	0.81	0.02	0.28
$S_2 S_1$	$^1 \pi_{H-1} \pi_L^* (S_2)$	2.00	2.00	2.00	1.98	1.99	1.93	1.46	2.00	0.56	0.02	0.07
	$^1 n_H \pi_L^* (S_1)$	2.00	2.00	2.00	1.98	1.93	2.00	2.00	1.12	0.88	0.02	0.07
$S_2 T_2$	$^1 \pi_{H-1} \pi_L^* (S_2)$	2.00	2.00	2.00	1.98	1.88	1.96	1.66	2.00	0.37	0.02	0.13
	$^3 n_H \pi_L^* (T_2)$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.92	2.00	1.00	1.00	0.02	0.08
$S_2 T_3$	$^1 \pi_{H-1} \pi_L^* (S_2)$	2.00	1.99	2.00	1.98	2.00	1.92	1.58	2.00	0.43	0.02	0.08
	$^3 \pi_{H-2} \pi_L^* (T_3)$	2.00	2.00	1.99	1.98	2.00	1.19	1.73	2.00	0.82	0.02	0.27
$T_2 T_3$	$^3 n_H \pi_L^* (T_2)$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	2.00	1.87	1.00	1.00	0.02	0.14
	$^3 \pi_{H-2} \pi_L^* (T_3)$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.01	1.86	2.00	0.99	0.02	0.15
$T_2 T_1$	$^3 n_H \pi_L^* (T_2)$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.91	2.00	1.02	0.98	0.02	0.09
	$^3 \pi_{H-1} \pi_L^* (T_1)$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.92	1.00	2.00	1.00	0.02	0.09
$S_1 T_2$	$^1 n_H \pi_L^* (S_1)$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.92	2.00	1.02	0.98	0.02	0.08
	$^3 n_H \pi_L^* (T_2)$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.91	2.00	1.01	0.99	0.02	0.09
$S_1 S_0$	$^1 n_H \pi_L^* (S_1)$	2.00	2.00	2.00	1.98	2.00	1.92	2.00	1.01	0.99	0.02	0.08
	S_0	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	0.00	0.00	0.00

从初始结构动力学分析,相对于 S_0 结构而言, $S_{2,\min}(\pi_{H-1} \pi_L^*)$ 结构中变化最大的 $C_4=S_{11}$ 、 C_4-C_5 和 $C_5=C_6$ 键,其键长分别伸长或缩短了 +0.283、-0.104 和 +0.082,且平面性没有变化。同理, $S_2 S_1$ 结构中变化最大为 $C_4=S_{11}$ (+0.546)、 C_4-C_5 (-0.061)、 $C_5=C_6$ (+0.029) 和 C_4-N_3 (-0.048),而 $S_2 T_2$ 结构中变化最大的为 $C_4=S_{11}$ (+0.568)、 C_4-C_5 (-0.156)、 N_3-C_4 (+0.118) 和 $C_5=C_6$ (+0.154)。显然, $S_2 S_1$ 结构变化主要集中在 $C_6=C_5-C_4=S_{11}$, $S_2 T_2$ 主要变化在 $C_6=C_5-C_4=S_{11}$ 和 N_3-C_4 ,其共同点均与 $C_6=C_5-C_4=S_{11}$ 部分的结构变化有关。 $S_2(\pi\pi^*)T_3(\pi\pi^*)$ 的结构变化主要为 $C_4=S_{11}$ (+0.129)、 C_4-C_5 (-0.040)、 $C_5=C_6$ (+0.105)。由此可见, $S_2(\pi\pi^*)T_3(\pi\pi^*)$ 结构中, $C_4=S_{11}$ (+0.129) 键长变化是 $C_5=C_6$ (+0.105) 键长变化的 1.23 倍,与 A 带共振拉曼光谱中 $C_5=C_6$ 伸缩振动模 π_7 与 $C_4=S_{11}$ 伸缩振动模 π_{17} 拉曼的强度比 1.19 很接近。由于 $S_{2,\min}$ 比 $S_2 T_3$ 的激发能低 7 kcal/mol,路径Ⅲ在能量和结构变化上最有利。由此推测,在 15 fs 时间尺度内,波包朝 $S_2 T_3$ 系间窜越点结构演进的可能性很大。

近期的理论和实验研究结果表明,4TT 产生 T_1 物种的主要弛豫路径是 $S_{2,FC} \rightarrow S_2 S_1 T_2 \rightarrow S_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_{1,\min}^{[28]}$,而 4TT 的 A-带共振拉曼光谱的强度模式

与 $S_2 S_1$ 交叉点结构的主要结构参数变化之间并没有很好的相似性。这主要与 $S_2 S_1$ 交叉点结构的平面对称性的瞬间破缺而导致动力学信息被丢失有关。例如,在 α,β -烯酮及其衍生物的激发态初始动力学的研究中已经揭示,光激发会诱导 $C_\beta=C_\alpha-C=O$ 共轭体系的瞬间去耦合,产生 $C_\beta=C_\alpha$ 和 $C=O$ 相对旋转,从而导致 A-带共振拉曼光谱中 $C=O$ 伸缩振动模的强度衰减,旋转程度越大强度衰减越严重。4TT 的激发态动力学中也存在类似的 $C_\beta=C_\alpha-C=S$ 的瞬间去耦合情况。由图 7 可见, $S_2 S_1$ 交叉点结构中 $C=S$ 键因严重的面外弯曲而偏离相对于 4TT 分子平面。可以预期,若波包沿 Franck-Condon 点至 $S_2 S_1$ 交叉点的反应坐标演进,A-带共振拉曼光谱的强度模式中的 $C=S$ 伸缩振动模 π_{17} 的强度将大大失活。这与实验事实是一致的,即 A-带共振拉曼光谱中 π_{17} 与 π_7 的强度比明显低于 $S_2 S_1$ 交叉点结构中 $C=S$ 与 $C_5=C_6$ 的键长比。可见,A-带共振拉曼光谱的强度模式并不排斥经 $S_2 S_1$ 交叉点的主导作用。虽然能量上路径Ⅰ不如路径Ⅲ有利,但由于 $S_2 T_3$ 旋轨耦合值很小导致系间窜越效率很低,因此 $S_{2,FC} \rightarrow S_2 S_1 \rightarrow S_1$ 内转换效率远大于 $S_{2,FC} \rightarrow S_2 T_3 \rightarrow T_3$ 系间窜越,即路径Ⅰ将主导整个激发态弛豫过程。

在 S_2 态的 Franck-Condon 区域,波包同时向 S_2S_1 和 S_2T_3 交叉点演进。向 S_2T_3 交叉点演进的那部分波包中的一部分进入 T_3 态,其余部分沿 S_2 势能面继续演进,最后到达 $S_{2,\min}$,并发射 400 nm 荧光(实验值,乙腈)。这一图像与文献的 CASSCF//CASPT2 理论计算预示的 390 nm 荧光带($S_{2,\min} \rightarrow S_0$)一致^[26]。而进入 T_3 态后,由于 T_2 和 T_3 态的能量简并作用,这部分波包最终将通过 T_2T_1 内转换到 T_1 。而向 S_2S_1 交叉点演进的那部分波包中的绝大部分将进入 S_1 态,而其余部分将进入 T_2 态,它们最终都演进到 T_1 态。

3 讨 论

在探索 T_1 的形成机理时,Cui 等^[20]提出了 2TU 的三条衰变通道: $S_{2,\min} \rightarrow S_2S_1 \rightarrow S_{1,\min} \rightarrow S_1T_1 \rightarrow T_{1,\min}$ (路径 I); $S_{2,\min} \rightarrow S_2T_2 \rightarrow T_{2,\min} \rightarrow T_2T_1 \rightarrow T_{1,\min}$ (路径 II); $S_{2,\min} \rightarrow S_2T_3 \rightarrow T_{3,\min} \rightarrow T_3T_2 \rightarrow T_{2,\min} \rightarrow T_2T_1 \rightarrow T_{1,\min}$ (路径 III)。其中,路径 I 效率最高,路径 II 和路径 III 次之,并且路径 II 和路径 III 在 S_2T_2 和 S_2T_3 交叉点处分别具有很强的旋轨耦合效应。与 2TU 相比,4TT 存在三条非辐射和一条辐射衰变通道: $S_{2,FC} \rightarrow S_2S_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_1T_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_2T_1 \rightarrow T_{1,\min}$ (路径 I); $S_{2,FC} \rightarrow S_2T_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_2T_1 \rightarrow T_{1,\min}$ (路径 II); $S_{2,FC} \rightarrow S_2T_3 \rightarrow T_{3,\min} \rightarrow T_3T_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_2T_1 \rightarrow T_{1,\min}$ (路径 III); $S_{2,FC} \rightarrow S_{2,\min} \rightarrow S_0$ (荧光辐射)(路径 IV)。其中,路径 I 是非辐射衰变的主要路径。路径 III 因 S_2T_3 交叉点在能量上是三条非辐射路径中最有利的,但因旋轨耦合效应弱,仍是产生 T_1 态的次要路径。显然,在弛豫机制上,4TT 与 2TU 最大的不同是 4TT 有明显的辐射弛豫路径,其最主要的原因有两点:一是 4TT 的 $S_2 \rightarrow S_2S_1 \rightarrow S_1$ 内转换路径在能量上不如 2TU 有效,二是 4TT 的 $S_2 \rightarrow S_2T_3 \rightarrow T_3$ 系间窜越路径的旋轨耦合效应要大大弱于 2TU。

4-硫代胸腺嘧啶与 2-硫代尿嘧啶紫外发色团的不同之处在于 4TT 是 $C_6=C_5-C_4=S_{11}$,而 2TU 是 $C_6=C_5-C_4=O_{11}$ 。4TT 的 A-带吸收的最大吸收波长比 2TU 红移了 36 nm,这意味着 4TT 的 S_{11} 原子更多参与了垂直电子跃迁,或者说重原子效应对 4TT 的初始动力学影响比对 2TU 更加直接和明显。实验结果显示,2TU 系间窜越到 T_1 态有超高的量子产率(约 100%),并且在 2TU 实验中没有 $S_{2,\min} \rightarrow S_0$ 荧光产生,而 4TT 因有明显的荧光强度,其 T_1 物种的量子产率(4-硫代胸苷的量子产率为

85%±15%)比 2TU 低^[9],这说明 4TT 从 S_2 到 S_1 、 T_2 、 T_3 的衰减过程没有 2TU 的效率。根据 CASSCF//CASPT2 计算结果,两者在 S_2S_1 与 $S_{2,\min}$ 的能差方面的不同,4TT 为 19.4 kcal/mol,2TU 为 1.5 kcal/mol,2TU 产生荧光的几率比 4TT 低很多;同时,与 2TU 相比 4TT 的 S_2T_3 有更小的 SOC 值, S_2T_2 和 $S_{2,\min}$ 间有很大的能垒。因此,4TT 分子的 $S_2 \rightarrow S_1$ 内转换和 $S_2 \rightarrow S_2T_2 \rightarrow T_2$ 系间窜越效率的同时降低,也是导致 $S_{2,\min} \rightarrow S_0$ 荧光辐射效率明显高于 2TU 的重要因素。

在 2TU 和 4TT 的三条无辐射通道中,重原子效应的影响可以通过各路径的最大能垒分析加以考察。2TU 路径 I 中 $S_2 \rightarrow S_1$ 和 $S_1 \rightarrow T_1$ 的能垒分别为 1.5 kcal/mol 和 13.5 kcal/mol,而 4TT 的 $S_2 \rightarrow S_1$, $S_1 \rightarrow T_2$, $T_2 \rightarrow T_1$ 能垒分别为 19.4、1.4 kcal/mol 和 0 kcal/mol。很明显,在 4TT 和 2TU 中 $S_2 \rightarrow S_1$ 内转换和后续的系间窜越的能差顺序相反,但是它们的路径 I 总体效率应该是非常相似的,因为 4TT 中 $S_2 \rightarrow S_1$ 内转换能垒的升高,被 $S_1 \rightarrow T_2$ 系间窜越能垒的降低所弥补。对于路径 II,2TU 交叉点的能垒分别是 7.9 kcal/mol 和 11.5 kcal/mol,4TT 为 23.4 kcal/mol 和 0 kcal/mol;2TU 的 SOC 值为 81.8 cm^{-1} ,4TT 是 73.7 cm^{-1} 。这说明 4TT 的路径 II 不如 2TU 那么高效。路径 III 中 2TU 涉及的能垒分别是 0.9、1.3 kcal/mol 和 11.5 kcal/mol,4TT 是 2.5、11.9 kcal/mol 和 0 kcal/mol,2TU 的 S_2T_3 的 SOC 值是 20.4 cm^{-1} ,而 4TT 为 3.8 cm^{-1} 。这说明 4TT 路径 III 的效率比 2TU 低。

4 结 论

采用实验和计算相结合的方法研究了 4TT 在乙腈中的激发态动力学,探讨了硫取代位置对硫代碱基激发态结构、能量和动力学的影响,所得主要研究结论如下:

a) 通过紫外光谱指认、振动光谱指认和共振拉曼光谱强度模式分析,获得了 4TT 的 S_2 态初始结构动力学;

b) 通过 CASSCF//CASPT2 计算了各激发态和交叉点的最低能量结构和激发能,获得了 4TT 的三条非辐射系间窜越弛豫路径和一条辐射弛豫路径:(路径 I) $S_{2,FC} \rightarrow S_2T_3 \rightarrow S_{2,\min} \rightarrow S_2S_1 \rightarrow S_1 \rightarrow S_1T_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_2T_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_{1,\min}(\pi_{H-1}\pi_L^*)$;(路径 II) $S_{2,FC} \rightarrow S_2T_3 \rightarrow T_{3,\min} \rightarrow T_3T_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_2T_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_{1,\min}(\pi_{H-1}\pi_L^*)$;(路径 III) $S_{2,FC} \rightarrow S_2T_3 \rightarrow S_{2,\min} \rightarrow S_2T_2 \rightarrow T_2 \rightarrow T_2T_1 \rightarrow T_1 \rightarrow T_{1,\min}(\pi_{H-1}\pi_L^*)$;(路径 IV) $S_{2,FC} \rightarrow$

$S_{2,\min} \rightarrow S_0$ (荧光辐射)。效率依次为路径 I 大于路径 II, 路径 III 最低;

c) 4TT 的 S 原子更多参与了垂直电子跃迁, 重原子效应对 4TT 的初始动力学影响要比 2TU 更加直接和明显, 使得乙腈中 2TU 的路径 I、II 和 III 的效率要明显高于 4TT, 而 4TT 的路径 IV 的效率要明显高于 2TU。

参考文献:

- [1] Crespo-Hernández C E, Cohen B, Hare P M, et al. Ultrafast excited-state dynamics in nucleic acids [J]. Chemical Reviews, 2004, 104(4): 1977-2019.
- [2] Crespo-Hernández C E, Cohen B, Kohler B. Base stacking controls excited-state dynamics in A. T DNA [J]. Nature, 2005, 436(7054): 1141-1144.
- [3] Middleton C T, Harpe K D L, Su C, et al. DNA excited-state dynamics: From single bases to the double helix [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2009, 60(1): 217-239.
- [4] Buchvarov I, Wang Q, Raytchev M, et al. Electronic energy delocalization and dissipation in single- and double-stranded DNA [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2007, 104(12): 4794-4797.
- [5] Markovitsi D, Onidas D, Gustavsson T, et al. Collective behavior of franck-condon excited states and energy transfer in DNA double helices [J]. Journal of the American Chemical Society, 2005, 127(49): 17130-17131.
- [6] Kuramochi H, Kobayashi T, Suzuki T, et al. Excited-state dynamics of 6-aza-2-thiothymine and 2-thiothymine: Highly efficient intersystem crossing and singlet oxygen photosensitization [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(26): 8782-8989.
- [7] Pollum M, Jockusch S, Crespo-Hernández C E. Increase in the photoreactivity of uracil derivatives by doubling thionation [J]. Physical Chemistry Chemical Physics Pccp, 2015, 17(41): 27851-27861.
- [8] Tarsa-Goslinska K, Burdzinski G, Wenska G. Relaxation of the T1, excited state of 2-thiothymine, its riboside and deoxyriboside-enhanced nonradiative decay rate induced by sugar substituent [J]. Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 2014, 275(11): 89-95.
- [9] Pollum M, Jockusch S, Crespo-Hernández C E. 2, 4-Dithiothymine as a potent UVA chemotherapeutic agent [J]. Journal of the American Chemical Society, 2014, 136(52): 17930-17933.
- [10] Harada Y, Suzuki T, Ichimura T, et al. Triplet formation of 4-thiothymidine and its photosensitization to oxygen studied by time-resolved thermal lensing technique [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(19): 5518-5524.
- [11] Harada Y, Okabe C, Kobayashi T, et al. Ultrafast intersystem crossing of 4-thiothymidine in aqueous solution [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(2): 480-484.
- [12] Reichardt C, Crespo-Hernández C E. Room-temperature phosphorescence of the DNA monomer analogue 4-thiothymidine in aqueous solutions after UVA excitation [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2010, 1(15): 2239-2243.
- [13] Reichardt C, Crespo-Hernández C E. Ultrafast spin crossover in 4-thiothymidine in an ionic liquid [J]. Chemical Communications, 2010, 46(32): 5963-5965.
- [14] Zhang Y, Zhu X, Smith J, et al. Direct observation and quantitative characterization of singlet oxygen in aqueous solution upon UVA excitation of 6-thioguanines [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(8): 1889-1894.
- [15] Reichardt C, Guo C, Crespo-Hernández C E. Excited-state dynamics in 6-thioguanosine from the femtosecond to microsecond time scale [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2011, 115(12): 3263-3270.
- [16] Zou X, Dai X, Liu K, et al. Photophysical and photochemical properties of 4-thiouracil: Time-resolved IR spectroscopy and DFT studies [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(22): 5864-5872.
- [17] Mai S, Philipp M, Leticia G. Intersystem crossing pathways in the noncanonical nucleobase 2-thiouracil: a time-dependent picture [J]. Journal of Physical Chemistry Letters, 2016, 7(11): 1978-1983.
- [18] Mai S, Pollum M, Martínez-Fernández L, et al. The origin of efficient triplet state population in sulfur-substituted nucleobases [J]. Nature Communications, 2016, 7(13077): 1-8.
- [19] Koyama D, Milner M J, Orr-Ewing A J. Evidence for a double well in the first triplet excited state of 2-thiouracil [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2017, 121(39): 9274-9280.
- [20] Cui G, Fang W H. State-specific heavy-atom effect on intersystem crossing processes in 2-thiothymine: A potential photodynamic therapy photosensitizer [J]. Journal of Chemical Physics, 2013, 138(4): 1977.
- [21] Pollum M, Crespo-Hernández C E. Communication: The dark singlet state as a doorway state in the

- ultrafast and efficient intersystem crossing dynamics in 2-thiothymine and 2-thiouracil[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2014, 140(7):071101-071106.
- [22] Jiang J, Zhang T, Zheng X, et al. Short-time dynamics of 2-thiouracil in the light absorbing $S_2(\pi\pi^*)$ state[J]. *Journal of Chemical Physics*, 2015, 143(17):175103-175108.
- [23] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [M], Wallingford, CT: Gaussian Inc, 2009:67-69.
- [24] Werner H J. Third-order multireference perturbation theory The CASPT3 method[J]. *Molecular Physics*, 1996, 89(2):645-661.
- [25] Celani P, Werner H J. Multireference perturbation theory for large restricted and selected active space reference wave functions [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(13):5546-5557.
- [26] Werner H J, Knowles P J, Knizia G, et al. Molpro: A general-purpose quantum chemistry program package [J]. *Wiley Interdisciplinary Reviews Computational Molecular Science*, 2012, 2(2):242-253.
- [27] Jamróz M H. Vibrational energy distribution analysis VEDA 4[M]. Warsaw, 2004:88-98.
- [28] Martínez-Fernández L, Granucci P G, Crespo-Hernández C E, et al. Decoding the molecular basis for the population mechanism of the triplet phototoxic precursors in UVA light-activated pyrimidine anticancer drugs[J]. *Chemistry*, 2017, 23(11):2619-2627.

Decay dynamics of excited state of 4-thiothymine $S_2(\pi\pi^*)$

LI Pengli, JIANG Jie, ZHENG Xuming

(School of Sciences, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: Studying decay dynamics of thio-substituted nucleobases (thiobases) is of great significance for revealing the theoretical mechanism of its high yield of T_1 state. The resonance Raman spectroscopy and the multi-state complete-active space self-consistent field (MS-CASSCF) calculations were adopted to investigate the excited state dynamics of 4-thiothymine(4TT). Ultraviolet spectra, vibrational spectra and resonance Raman spectra were identified. The minimum energy structures and excitation energy of interaction between each excited state and potential energy surface were obtained. The intensity mode of the resonance Raman spectrum was analyzed. The relationship between the initial structure dynamics of the S_2 state and the relaxation paths was discussed. By comparing with the 2-thiouracil, the effect of the sulfur substitution position on the three different ISC channels was finally obtained. The results show that there are three nonradiative and one radiative relaxation paths for 4TT, and nonradiative path I is the main decay channel. In acetonitrile, the efficiency of the three nonradiative paths of 4TT is lower than that of 2TU, while the efficiency of its radiation path is much higher than that of 2TU.

Key words: 4-thiothymine; decay dynamics; CASSCF calculation; resonance Raman spectrum; intersection of potential energy surface

(责任编辑: 刘国金)