

尿嘧啶分子振动性质研究

王志萍 张丰收* 曾祥华 周宏余 顾斌 程伟

(北京师范大学射线技术与材料改性教育部重点实验室, 北京师范大学低能核物理研究所, 北京 100875; 北京市辐射中心, 北京 100875; 扬州大学物理科学与技术学院, 扬州 225002. * 联系人, E-mail: fszhang@bnu.edu.cn)

摘要 发展了研究生物分子的半经验势分子动力学方法. 通过计算尿嘧啶分子动力学运动轨迹的速度自关联函数的傅立叶变换, 获得了其振动频率. 通过求解 Hessian 矩阵方法, 鉴别出每一个振动频率的振动模式. 计算结果能够和现有实验数据符合, 对目前研究还未能给出的振动模式和频率做了自洽补充, 完整给出尿嘧啶分子振动的 30 个模式和频率.

关键词 尿嘧啶 振动性质 半经验分子动力学

用谱学方法研究孤立或周围环境稳定的生物大分子, 如核酸碱基等, 对澄清这些生物大分子在生物体中的功能有重要意义. 在理论和实验上对一些基本的生物分子, 如碱基及其衍生物和复合物的结构及光谱的研究已经开展了许多研究工作^[1~7]. 目前研究普遍采用红外光谱和拉曼光谱两种方法. 由于研究中标记多原子分子特别是生物大分子的实验谱十分困难, 通过理论计算给出其振动谱对理解实验测量谱和预言新的谱有重要意义. 在理论计算方面有较为精确的量子化学计算与经典分子动力学方法. 其中量化计算包括半经验方法和从头计算方法, 如 HF 和 DFT 方法. 但是对较多数目原子组成的生物分子, 用量子化学方法的计算量十分惊人, 而且从头计算中需要引入标度因子会增加计算结果的不确定性, 但用经验势分子动力学, 可以克服以上模型的不足之处, 可以成为可靠且有效的研究生物大分子振动谱和性质的方法.

脱氧核苷酸和核苷酸分别是 DNA 和 RNA 分子的重要组成部分. 在辐射生物化学和放射医学中, DNA 和 RNA 是电离辐射引致细胞杀伤或转化的主要靶分子, 电离辐射对其结构的影响比较复杂, 其辐射产物也是多种多样的. 对 DNA, RNA 的损伤可影响其某一组成单元, 但只有核酸碱基的丢失或者改变才具有遗传后果. 研究核苷酸碱基的振动性质, 对于更好的研究 DNA 和 RNA 的辐照损伤有十分重要的意义.

在用半经验势分子动力学研究生物大分子方面已有一些研究报道. 比如, Nunez 等人^[8]用分子动力学方法研究了人类嘌呤核苷磷酸化酶的振动性质, 但仅给出了嘌呤核苷磷酸化酶内部部分振动频率. Fujimoto 等人^[9]用分子动力学方法研究了受辐射损伤

的含有两个损伤位点(8-oxoG 及 AP)的 DNA 分子的构象变化和能量性质, Yamaguchi 等人^[10]用分子动力学方法研究了单链断裂的 DNA 分子. 这些研究都证明了用分子动力学方法研究生物大分子的可行性, 但目前这些计算并未能给出详细的振动模式和频率.

本研究发展了研究生物分子的半经验势分子动力学方法, 研究了尿嘧啶分子的振动性质, 给出其振动谱范围是 $126\sim 3370\text{ cm}^{-1}$, 并采用有限差分方法, 对这些振动频率进行了表征. 计算结果能够很好再现实验测量谱, 对目前实验还未能给出的振动模式和频率做了补充, 并完整给出的尿嘧啶分子振动模式和频率.

1 理论模型和计算方法

1.1 半经验势分子动力学模型

对势能的计算采用的半经验势^[11], 势函数的形式如下:

$$\begin{aligned}
 U(R) = & \sum_{\text{bonds}} K_b(b-b_0)^2 + \sum_{\text{angles}} K_\theta(\theta-\theta_0)^2 \\
 & + \sum_{\text{dihedral}} K_\chi(1+\cos(n\chi-\gamma)) \\
 & + \sum_{\text{nonbond}} \left(\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{R_{\min ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{\min ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \frac{q_i q_j}{\varepsilon r_{ij}} \right).
 \end{aligned} \quad (1)$$

其中, $R = R(\vec{r}_i, i=1, N)$ 是组成生物分子的空间坐标. 式中第一、二项分别表示分子中成键原子间的键振动、角振动的势能, 采用的是谐振子模型; 第三项采用的是三角函数形式, 表示由于扭曲振动引起的势能; 最后两项表示分子中间隔 3 个或 3 个以上键的原子间的相互作用, 是用 Lennard-Jones 势的 6-12 形式

以及静电相互作用表示的. 式中参数 b 为键长, θ 为键角, χ 为二面角, r_{ij} 为原子 i 和原子 j 间的距离. K_b , K_θ , K_χ 对应各部分的力常数, b_0 , θ_0 为平衡常数, n , γ 表示多重度和相因子. 对于不同类型的原子, $\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i * \varepsilon_j}$, 其中 ε_i , ε_j 表示 i , j 原子的范德瓦耳斯势阱深度; $R_{\min_{ij}} = 0.5 \times (R_{\min_i} + R_{\min_j})$, 其中 $R_{\min_i}$, $R_{\min_j}$ 分别表示原子 i 和原子 j 间的范德瓦耳斯半径. 对于相同种类的原子, $\varepsilon_{ij} = \varepsilon_i = \varepsilon_j$, $R_{\min_{ij}} = R_{\min_i} = R_{\min_j}$. 所用的参数选用Amber的参数^[12], 表 1 列出Lennard-Jones相互作用势和静电势所用的参数, 这些参数通过实验和从头计算给出^[13]. 表 1 中给出了尿嘧啶分子的 12 个原子在Amber中所给的参数, 以及每种原子对应的范德瓦耳斯半径 $R_{\min}$ 和范德瓦耳斯势阱深度 ε , 电荷是用高斯 2003 检验过的Mulliken电荷^[14].

初始时, 先对碱基分子结构进行优化, 找到能量为最小值的结构. 采用共轭梯度方法优化, 优化后尿嘧啶的结构见图 1. 在分子动力学计算时, 对组成生物分子中的每一个原子, 坐标空间的位置和其具有最低能量的位置相同(图 1). 对动量空间, 则通过随机抽样技术而得到计算所需要的温度. 通过在随机抽样时消去动量空间纯的转动部分, 可以保证体系无转动模式^[15,16]. 原子的时间演化按照哈密顿方程:

$$m_i \ddot{r}_i = -\nabla_{r_i} U(R). \tag{2}$$

这里的 $U(R)$ 是 Born-Oppenheimer 势能面, m_i 和 r_i 分别是第 i 个原子的质量和坐标. 总能量对笛卡尔坐标的偏微分按照 Hellmann-Feynman 定理来进行. 时间步长取 1 fs (1 fs = 1×10^{-15} s)就足以保证总能量的守恒.

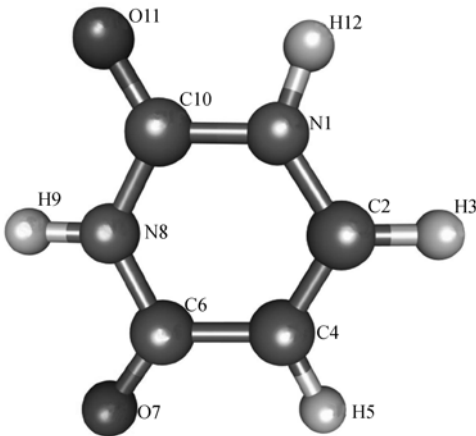


图 1 尿嘧啶分子结构优化图

用分子动力学方法对尿嘧啶分子进行动力学模拟过程中, 整个模拟过程的热化时间取为 10000 fs, 物理演化时间为 50000 fs. 采用共轭梯度方法优化得到的尿嘧啶分子的能量为-1198.62 kJ/mol, 表 2 给出了优化后的尿嘧啶分子的键长值与键角值. 图 2 为体系的势能随时间演化图. 从图中可以看出势能基本保持不变, 只是作涨落. 用分子动力学方法对接近零温 (温度 $T = 0.1$ K)状态下的尿嘧啶分子进行模拟. 动能温度按照通常的微正则系综确定温度的方法^[17], 即通过单原子动能的时间平均 $\langle \bar{E}_k \rangle$ 来计算:

$$T = \frac{2N}{3N-6} \left(\frac{\langle \bar{E}_k \rangle}{k_B} \right). \tag{3}$$

这里的 k_B 是 Boltzmann 常数, N 是生物分子中原子的数目.

表 1 尿嘧啶分子中原子类型、电荷、 $R_{\min}$ (单位: Å)及 ε (单位: kcal/mol, 1 cal=4.1868 J)

原子类型	电荷	$R_{\min}$	ε	原子类型	电荷	$R_{\min}$	ε
N1	-0.864738	3.500	0.160	O7	-0.585430	3.322	0.210
C2	0.175822	3.816	0.086	N8	-0.923053	3.500	0.160
H3	0.248177	2.818	0.015	H9	0.425765	1.200	0.016
C4	-0.408876	3.816	0.086	C10	1.034780	3.816	0.086
H5	0.244887	2.918	0.015	O11	-0.599434	3.322	0.210
C6	0.830071	3.816	0.086	H12	0.422030	1.200	0.160

表 2 尿嘧啶分子结构优化后键长(单位: Å)及键角(单位: 度)

键长	键长	键长	键角	键角			
R(1,2)	1.3651	R(8,9)	0.9929	A(2,1,10)	123.55	A(4,6,7)	126.05
R(1,10)	1.3541	R(8,10)	1.3350	A(2,1,12)	127.91	A(4,6,8)	115.31
R(1,12)	1.0037	R(10,11)	1.2105	A(10,1,12)	108.54	A(7,6,8)	118.64
R(2,3)	1.0885			A(1,2,3)	121.52	A(6,8,9)	117.70
R(2,4)	1.3478			A(1,2,4)	117.77	A(6,8,10)	125.53
R(4,5)	1.0749			A(3,2,4)	120.71	A(9,8,10)	116.77
R(4,6)	1.4325			A(2,4,5)	122.53	A(1,10,8)	116.62
R(6,7)	1.2162			A(2,4,6)	121.22	A(1,10,11)	121.33
R(6,8)	1.3462			A(5,4,6)	116.25	A(8,10,11)	122.05

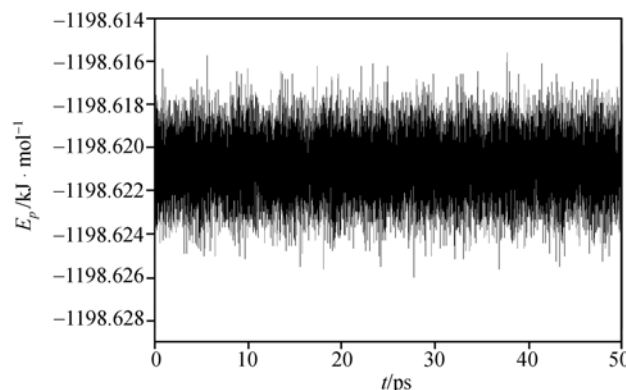


图 2 尿嘧啶分子的势能随时间演化

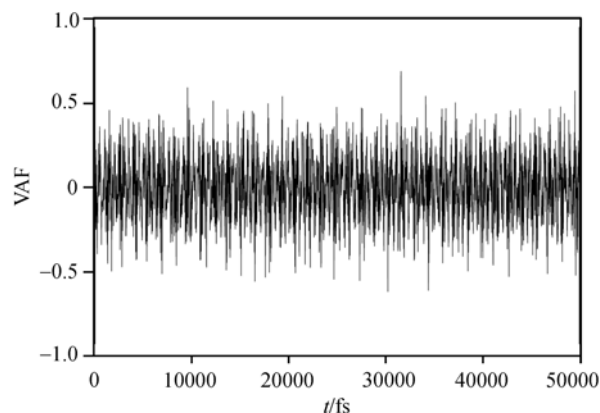


图 3 尿嘧啶分子的速度自关联函数

1.2 频率计算和标记

采用微正则系综分子动力学计算分子的振动性质能通过对速度自关联函数(VAF)的傅立叶变换谱得到, VAF的定义式为^[18]:

$$C(t) = \frac{\langle \vec{v}(t_0 + t) \cdot \vec{v}(t_0) \rangle}{\langle \vec{v}(t_0) \cdot \vec{v}(t_0) \rangle}. \quad (4)$$

对 VAF 的傅立叶变换的方程为:

$$I(\omega) = 2 \int_0^{\infty} C(t) \cos \omega t dt. \quad (5)$$

采用有限差分方法(FDH), 通过计算 Hessian 矩阵对角化来计算其谐振频率. 对矩阵的对角化就给出碱基的所有振动模式.

2 计算结果与讨论

图 3 给出了尿嘧啶分子的速度自关联函数(VAF). 对 VAF 的傅立叶变换的频谱图如图 4 所示. 表 3 给出了尿嘧啶分子的振动频率, 第 1 列为振动模式序号, 第 2, 3 列分别为用 VAF 及 FDH 方法得到的频率(FDH 表示简单有限差的哈密顿量来计算本征频率的计算结果, VAF 表示用速度自关联函数的福里叶变换分析所得到的振动频率), 第 4~6 列为研究报道的结果^[19~21], 第 7 列为其他研究中采用密度泛函、选用 B3LYP/6-31G(d, p)基组计算得到的结果^[6]. 需要注意的是, 第 7 列采用密度泛函理论计算的频率和实验测量结果比较需要进行标度修正, 目前所列出的频率没有进行标度修正. 图 5 给出了尿嘧啶分子的本征振动模式图.

总的来看, 采用 FDH 和 VAF 计算的尿嘧啶分子振动频率, 可以获得可与实验测量相似的结果. 但在高频率区, 与实验结果相差较大, 比实验值约小 100

cm^{-1} , 这主要是由于未考虑非谐项所致; 在低于 500 cm^{-1} 较低频率区和实验结果也相差较大, 这由于这些频率均与多原子运动有关, 而多原子运动与势函数的选取参数很敏感, 只有全部势参数选择正确的才能给出正确结果. VAF 方法给出的相近频率会发生简并, 如模式 3 和 4, 模式 19 和 20. VAF 给出明显的振动高频率区: 3370 (对应采用 FDH 时的 3330 cm^{-1}), 3321 (对应采用 FDH 时的 3321 cm^{-1}) 和 3107 cm^{-1} (对应采用 FDH 时的 3085 和 3077 cm^{-1}). 在中等和较低频率区, FDH 和 VAF 给出结果符合较好, 说明谐振子近似是合理的.

采用 FDH 方法能给出完整的频率, 可以弥补实验中由于信号强度不够, 而不能记录的频率, 如模式 3, 4, 19, 24, 25, 27 和 30. 从图 5 看出, 尿嘧啶分子振动模式分 3 类:

() 键振动、角振动. N—H: 从图 5 中可以看出, 模式 1 和 2 这两种振动是由 N1—H 键和 N8—H 键的伸缩振动组合而成的, 即 ν_{NH} , 对应的频率是 3330 和 3321 cm^{-1} , 其中 ν 为伸缩振动; 模式 8 的频率值是 1550 cm^{-1} , 对应于 $\beta_{\text{N1H}} + \beta_{\text{CH}} + \beta_{\text{CO}}$, 其中 β 表示角振动; 模式 13 对应于 $\beta_{\text{N8H}} + \beta_{\text{CO}}$, 相应的频率值是 1176 cm^{-1} ; 模式 16 的频率是 916 cm^{-1} , 主要是对应于 $\beta(\text{NHCCH})$; 模式 18 主要表现为 β_{NH} , 频率是 835 cm^{-1} .

C—H: C—H 键的伸缩振动模式对应于图 5 中的模式 3 和 4. 同样这两种振动模式也是 C-H 伸缩振动的组合, 相应的频率值是 $3085, 3077 \text{ cm}^{-1}$, 这两个模式在文献[19,20]未能给出信号, 文献[21]给出结果是 3124 和 3076 cm^{-1} , 与计算结果符合; 模式 10 主要表现为 β_{CH} , 频率值是 1393 cm^{-1} 与用红外光谱得到的

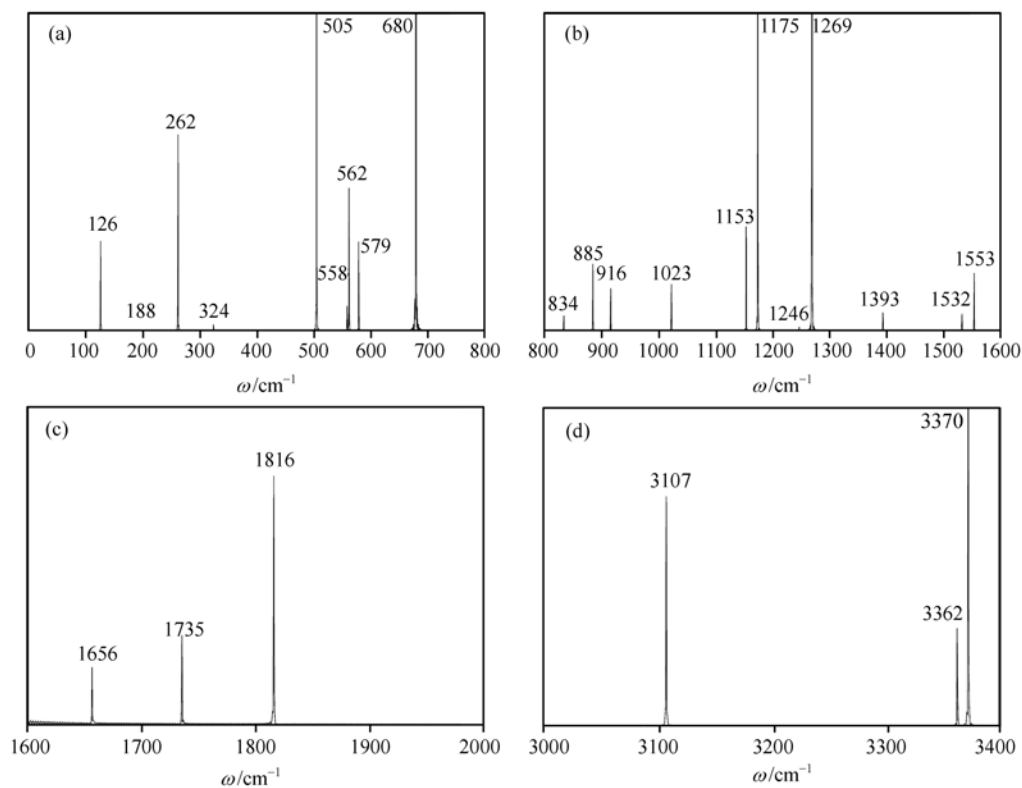


图4 对速度自关联函数做傅立叶变换得到的振动频率谱

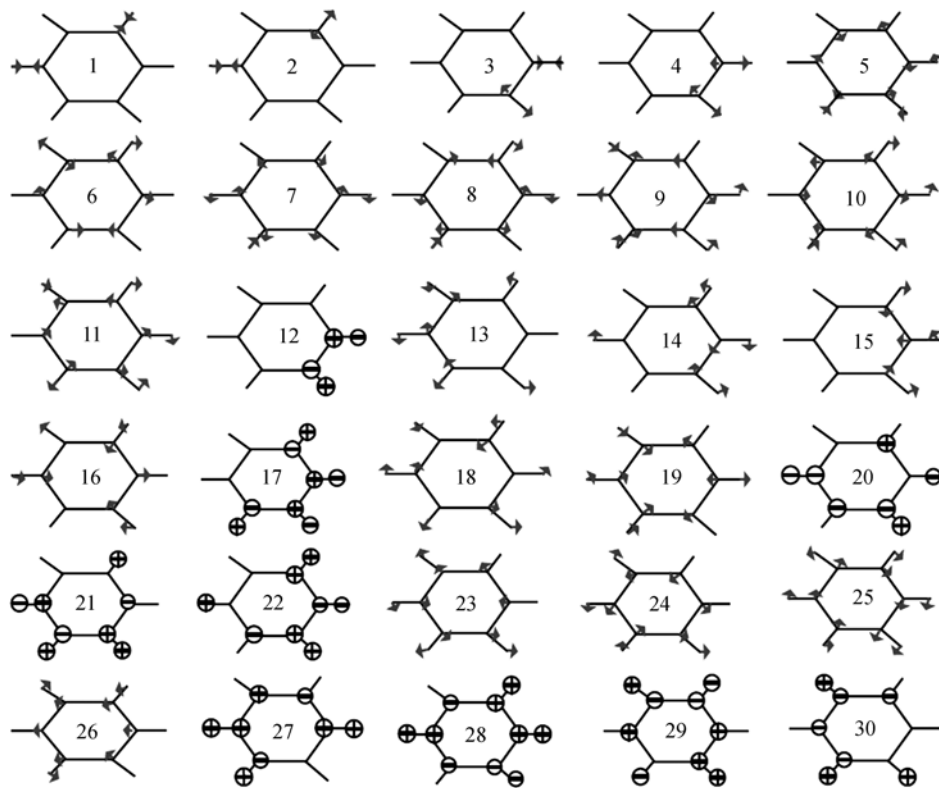


图5 尿嘧啶分子的本征振动模式

表 3 尿嘧啶分子振动频率表(单位: cm^{-1})

振动模式	FDH	VAF	红外		Raman ^{c)}	B3LYP/6-31G(d, p) ^{d)}
			Ar 矩阵 ^{a)}	气体 ^{b)}		
1	3330	3370	3485	3484		3658
2	3321	3362	3435	3436		3620
3	3085			3124		3264
4	3077	3107		3076		3221
5	1809	1816	1764	1756	1708	1845
6	1729	1735	1706	1703	1679	1808
7	1652	1656	1643	1641	1645	1690
8	1550	1553	1472	1461	1520	1506
9	1528	1532	1400	1400	1502	1422
10	1393	1393	1389	1387	1456	1407
11	1270	1269	1359	1356	1392	1382
12	1249	1246	1217	1228	1260	1231
13	1176	1175	1185	1172	1233	1198
14	1157	1153	1075	1082	1100	1091
15	1025	1023	987	990	1006	990
16	916	916	980	972	994	970
17	888	885	958	952	928	965
18	835	834	804	802	860	813
19	713		759		824	772
20	683	680	757	757	804	752
21	582	579	718	717	786	729
22	564	562	662	660	761	687
23	559	558	562	545	579	563
24	530	529	551		563	558
25	506	505	537			541
26	357	356	516	512	530	519
27	325	324	411	395		396
28	263	262	391	374	429	385
29	189	188	185	185	195	170
30	127	126	119		145	150

a) 文献[19]; b) 文献[21]; c) 文献[20]; d) 文献[6]

两个频率值都接近; 模式 14 的频率是 1157 cm^{-1} , 对应的是 $\beta\text{CH}+\beta\text{NC}$, 与用拉曼光谱测得的 1100 cm^{-1} 接近^[20]; 模式 15 对应于 $\beta\text{CH}+\beta\text{NH}$, 频率值是 1025 cm^{-1} , 与实验所得的 1006 cm^{-1} 相符^[20].

$\text{C}=\text{O}$: 图 5 中 5, 6 种模式的频率是 1809, 1729 cm^{-1} , 对应于 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动, 即 $\nu\text{C}=\text{O}$, 从图 5 看出它们不像 1, 2, 3, 4 种模式那样, 而是还含有其他的振动形式; 模式 9 的频率是 1528 cm^{-1} , 对应于 $\beta\text{CO}+\beta\text{CH}$.

$\text{C}=\text{C}$: 图 5 中第 7 种模式的频率是 1652 cm^{-1} , 对照表 3 可以看出与几种实验值都很接近, 它对应于 $\text{C}=\text{C}$ 的振动.

() 环的振动. 图 5 中模式 11 和 25 对应整个环的振动, 频率值分别是 1270 和 357 cm^{-1} ; 模式 19 包含了环的振动, 另外还包含有 $\nu\text{NH}+\nu\text{CH}+\nu\text{CO}$, 频率值是 713 cm^{-1} , 该值与用红外谱测得的 759 cm^{-1} 接

近^[19], 与用拉曼谱测得的 824 cm^{-1} ^[20]相差较大; 模式 26 的频率值是 357 cm^{-1} , 该模式也包含了环的振动, 同时还有 βCO .

() 出平面振动. 由图 5 可以看出, 面内外的振动有 9 种, 总的来说和实验测量结果相比误差较大. 其中从第 12 种本征模式图看出, 这是 $\text{C}-\text{H}$ 键的出平面内外的振动, 即 γCH , 频率为 1249 cm^{-1} , 其中 γ 表示平面内外的振动, 和实验测量 1217 ^[19], 1260 ^[20]及 1228 cm^{-1} ^[21]相符; 模式 17 的频率是 888 cm^{-1} , 对应 $\gamma\text{NH}+\gamma\text{CO}+\gamma\text{CH}$; 模式 20 对应于 $\gamma\text{NH}+\gamma\text{CH}+\gamma\text{CC}$, 频率是 683 cm^{-1} ; 模式 21 主要对应于 $\gamma\text{NH}+\gamma\text{CO}$, 频率是 582 cm^{-1} ; 模式 22 对应于 $\gamma\text{NH}+\gamma\text{CH}$, 其频率为 564 cm^{-1} ; 模式 27 主要表现为环的平面振动以及 $\gamma\text{NH}+\gamma\text{CO}+\gamma\text{CH}$, 其频率为 325 cm^{-1} ; 模式 28 表现为整个环的面内外振动和 $\gamma\text{NH}+\gamma\text{CH}$, 其频率为 263 cm^{-1} , 这两个振动频率和实验测量频率误差较大, 同

时由表中可以看出这两个模式的几组实验值之间相差也比较大; 模式 29 对应于整个环的面内外振动和 $\gamma\text{NH}+\gamma\text{CH}$, 其频率为 189 cm^{-1} , 和实验结果^[19~21]符合较好(结果分别是 188, 194, 185 cm^{-1}); 模式 30 对应于部分环的振动和 γCO , 其频率仅为 127 cm^{-1} , 与文献^[19]的 119 cm^{-1} 相符, 其他两个研究都未能测量出其振动信号。

3 结论

对分子振动光谱的研究是研究分子性质的一个重要的工具. 对碱基的光谱研究对于研究碱基在生物体中的作用将发挥重要作用. 近年来, 随着实验技术的进步, 用谱学方法研究生物大分子如核酸碱基等的振动性质进展迅速, 已积累大批数据. 但理论上采用量子化学计算方法对几十个原子组成的生物大分子体系的计算量十分巨大. 结合从头计算和实验数据, 采用经验势分子动力学方法研究生物分子, 可以克服以上模型的不足之处, 有可能成为可靠且有效的计算生物大分子振动谱的方法. 本研究采用分子动力学方法, 给出了低温状态下尿嘧啶分子的振动谱, 并采用有限差分方法, 对这些振动频率进行了表征, 计算结果能够较好地再现实验测量谱. 在实际的情况中, 生物体内的生物分子都是处于一定的温度和溶液环境中. 在不同的生物环境下, 生物分子的构像、生物学功能及其他性质都会有所变化^[22], 有关碱基及其衍生物分子在一定温度及溶液环境下的结构和性质将在其他地方发表.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 10575012, 10435020)、北京市教育委员会共建项目计划和北京师范大学科研基金资助项目.

参 考 文 献

- Barone V, Festa G, Grandi A, et al. Accurate vibrational spectra of large molecules by density functional computations beyond the harmonic approximation: The case of uracil and 2-thiouracil. *Chem Phys Lett*, 2004, 388(4-6): 279—283[DOI]
- Shishkin O V, Gorb L, Luzanov A V, et al. Structure and conformational flexibility of uracil: A comprehensive study of performance of the MP2, B3LYP and SCC-DFTB methods. *J Mol Str (Theochem)*, 2003, 625(13): 295—303[DOI]
- Gaigeot M P, Kadri C, Ghomi M. Analysis of uracil hydration by means of vibrational spectroscopy and density functional calculations. *J Mol Str*, 2001, 565-566: 469—473[DOI]
- Blicharska B, Kupka T. Theoretical DFT and experimental NMR studies on uracil and 5-fluorouracil. *J Mol Str*, 2002, 613(1-3): 153—166[DOI]
- Colarusso P, Zhang K Q, Guo B J, et al. The infrared spectra of uracil, thymine, and adenine in the gas phase. *Chem Phys Lett*, 1997, 269(1-2): 39—48[DOI]
- Palafox M A, Iza N, Gil M. The hydration effect on the uracil frequencies: An experimental and quantum chemical study. *J Mol Str (Theochem)*, 2002, 585(1-3): 69—92[DOI]
- Johnson R C, Power T D, Holt J S, et al. Electron-correlated calculation of electric properties of nucleic acid bases. *J Phys Chem*, 1996, 100(48): 18875—18881[DOI]
- Nunez S D, Antoniou V, Schramm L, et al. Promoting vibrations in human purine nucleoside phosphorylase. A molecular dynamics and hybrid quantum mechanical/molecular mechanical study. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(48): 15720—15729
- Fujimoto H, Pinak M, Nemoto T, et al. Molecular dynamics simulation of clustered DNA damage sites containing 8-oxoguanine and abasic site. *J Comp Chem*, 2005, 26(8): 788—798[DOI]
- Yamaguchi H, Siebers J G, Furukawa A, et al. Molecular dynamics simulation of a DNA containing a single strand break. *Radia Proc Dosi*, 2002, 99(1-4): 103—108
- Mackerell A D. Empirical force fields for biological macromolecules: Overview and issues. *J Comp Chem*, 2004, 25(2): 1584—1600[DOI]
- Pearlman D A, Case D A, Caldwell J W, et al. AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules. *Comp Phys Comm*, 1995, 91(1): 1—41[DOI]
- Weiner S J, Kollman P A, Case D A, et al. A new force field for molecular mechanics simulation of nucleic acids and proteins. *J Am Chem Soc*, 1984, 106(3): 765—784[DOI]
- Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN2003, Gaussian inc. Pittsburgh, PA, 2003
- Zhang F S, Spiegelmann F, Suraud E, et al. On the formation of transient $(\text{Na}_{19})_2$ and $(\text{Na}_{20})_2$ cluster dimers from molecular dynamics simulations. *Phys Lett A*, 1994, 193(1): 75—81[DOI]
- Zhang F S, Suraud E, Spiegelmann F, et al. On the formation of transient $(\text{Na}_{19})_2$ and $(\text{Na}_{20})_2$ cluster dimers from molecular dynamics simulations. *Z Phys D*, 1995, 35(2): 131—140[DOI]
- Zhang F S, Suraud E, Calvo F, et al. Vibrational properties of sodium microclusters. *Chem Phys Lett*, 1999, 300(5-6): 595—602[DOI]
- Jellinek J T, Beck L, Berry R S. Solid-liquid phase changes in simulated isoenergetic Ar_{13} . *J Chem Phys*, 1986, 84(5): 2783—2794[DOI]
- Graindourze M, Grootaers T, Smets J, et al. FT-IR spectroscopic study of uracil derivatives and their hydrogen bonded complexes with proton donors: Monomer IR absorptions of thioracils and 5-halogeno-uracils in argon matrices. *J Mol Str*, 1990, 237: 389—410[DOI]
- Florian J, Hroudá V. Scaled quantum mechanical force fields and vibrational spectra of solid state nucleic acid constituents: Thymine and uracil. *Spectrochim Acta*, 1993, 49A(7): 921—938[DOI]
- Palafox M A, Rastogi V K. Quantum chemical predictions of the vibrational spectra of polyatomic molecules: The uracil molecule and two derivatives. *Spectrochim Acta, Part A*, 2002, 58(3): 411—446[DOI]
- Zhang F S, Lynden-Bell R M. Solvent-induced symmetry breaking. *Phys Rev Lett*, 2003, 90(18): 185505[DOI]

(2005-10-31 收稿, 2006-01-11 接受)