

学校编码: 10384
学 号: B200425022

分类号_____密级_____
UDC_____

厦 门 大 学

博 士 学 位 论 文

非线性光学材料和生物酶体系的理论研究

Theoretical Studies on Nonlinear Optical Materials and
Biological Enzyme Systems

张 欣

指导教师姓名: 林梦海 教授

专业名称: 物理化学

论文提交日期: 2009 年 6 月

论文答辩时间: 2009 年 6 月

学位授予日期: 2009 年 月

答辩委员会主席: _____

评 阅 人: _____

2009 年 6 月

厦门大学学位论文原创性声明

本人呈交的学位论文是本人在导师指导下,独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考其他个人或集体已经发表的研究成果,均在文中以适当方式明确标明,并符合法律规范和《厦门大学研究生学术活动规范(试行)》。

另外,该学位论文为()课题(组)的研究成果,获得()课题(组)经费或实验室的资助,在()实验室完成。(请在以上括号内填写课题或课题组负责人或实验室名称,未有此项声明内容的,可以不作特别声明。)

声明人(签名):

年 月 日

厦门大学学位论文著作权使用声明

本人同意厦门大学根据《中华人民共和国学位条例暂行实施办法》等规定保留和使用此学位论文，并向主管部门或其指定机构送交学位论文（包括纸质版和电子版），允许学位论文进入厦门大学图书馆及其数据库被查阅、借阅。本人同意厦门大学将学位论文加入全国博士、硕士学位论文共建单位数据库进行检索，将学位论文的标题和摘要汇编出版，采用影印、缩印或者其它方式合理复制学位论文。

本学位论文属于：

1. 经厦门大学保密委员会审查核定的保密学位论文，
于 年 月 日解密，解密后适用上述授权。

2. 不保密，适用上述授权。

（请在以上相应括号内打“√”或填上相应内容。保密学位论文应是已经厦门大学保密委员会审定过的学位论文，未经厦门大学保密委员会审定的学位论文均为公开学位论文。此声明栏不填写的，默认为公开学位论文，均适用上述授权。）

声明人（签名）：

年 月 日

目 录

摘 要.....	I
Abstract.....	III
第一章 非线性光学材料绪论.....	1
1.1 非线性光学材料研究概况.....	1
1.1.1 非线性光学.....	1
1.1.2 无机材料.....	3
1.1.3 有机材料.....	4
1.2 非线性光学效应的测定.....	5
1.2.1 实验测定研究进展.....	5
1.2.2 理论计算研究进展.....	5
1.3 本论文非线性光学材料部分拟开展的工作.....	6
参考文献.....	8
第二章 非线性光学材料计算方法.....	12
2.1 密度泛函理论.....	12
2.2 含时密度泛函方法.....	13
2.3 态求和方法.....	16
参考文献.....	18
第三章 (ZnS)₆₋₁₂ 团簇非线性光学性质的理论研究.....	21
3.1 前言.....	21
3.2 计算细节.....	21
3.3 结果与讨论.....	22
3.3.1 几何构型的优化.....	22
3.3.2 静态三阶非线性光学性质.....	24

3.3.3 动态三阶非线性光学性质.....	26
3.4 结论.....	28
参考文献.....	29
第四章 白屈菜氨酸配合物 $M_m(C_7H_3O_5N)_n$ ($M=Cu, Ag$)非线性光学性质的理论研究.....	31
4.1 前言.....	31
4.2 计算细节.....	32
4.3 结果与讨论.....	34
4.3.1 几何结构与电子结构分析.....	34
4.3.2 二阶极化率性质.....	37
4.3.2.1 静态二阶极化率 $\beta(0)$	37
4.3.2.2 动态二阶极化率 $\beta(-2\omega;\omega,\omega)$	42
4.3.3 三阶极化率性质.....	43
4.3.3.1 静态三阶极化率 $\gamma(0)$	43
4.3.3.2 动态三阶极化率 $\gamma(-3\omega;\omega,\omega,\omega)$	44
4.3.3.3 静态三阶光磁化率 $\chi^{(3)}(0)$	45
4.4 结论.....	46
参考文献.....	47
第五章 生物酶体系绪论.....	50
5.1 磷酸三酯酶催化水解反应概述.....	50
5.1.1 研究背景.....	50
5.1.2 实验测定研究进展.....	52
5.1.3 理论计算研究进展.....	54
5.2 酵母菌胞嘧啶脱氨酶催化脱氨反应概述.....	56
5.2.1 研究背景.....	57
5.2.2 实验测定研究进展.....	57
5.2.3 理论计算研究进展.....	60
5.3 本论文生物酶体系部分拟开展的工作.....	62
参考文献.....	64

第六章 生物酶体系计算方法 71

6.1 分子动力学模拟	71
6.1.1 分子动力学基本原理	71
6.1.2 力场	72
6.1.3 边界条件	74
6.1.4 自由能的计算	75
6.1.4.1 平均力势	75
6.1.4.2 伞形取样技术	76
6.1.5 MD 的计算流程与局限性	77
6.2 QM/MM 组合方法	78
6.2.1 分子力学方法	79
6.2.2 半经验量子化学方法	79
6.2.3 QM/MM 方法基本原理	79
参考文献	83

第七章 磷酸三酯酶催化水解反应的分子动力学模拟 86

7.1 前言	86
7.2 计算细节	86
7.3 结果与讨论	89
7.3.1 底物与酶的结合	89
7.3.2 S_N2 反应过程	94
7.3.3 磷酸二乙酯的脱离	101
7.3.4 与对甲苯磷酸二乙酯比较	103
7.4 结论	104
参考文献	107

第八章 酵母菌胞嘧啶脱氨酶催化脱氨反应的分子动力学模拟 112

8.1 前言	112
8.2 计算细节	112

8.3 结果与讨论	114
8.3.1 底物与酶的结合	114
8.3.2 氨分子的离去	121
8.3.3 尿嘧啶的脱离	124
8.4 结论	129
参考文献	130
附录一 三个白屈菜氨酸配合物的晶体结构数据	133
附录二 PM3-SRP parameters for the phosphorous atom	136
在学期间论文发表情况	138
致谢	139

CONTENTS

Abstract in Chinese	I
Abstract	III
Chapter 1 Introduction of Nonlinear Optical Materials	1
1.1 Researchs on Nonlinear Optical Materials	1
1.1.1 Nonlinear Optics	1
1.1.2 Inorganic Materials	3
1.1.3 Organic Materials	4
1.2 Determination of Hyperpolarizabilities	5
1.2.1 Experimental Studies	5
1.2.2 Theoretical Studies	5
1.3 Objectives of the NLO Materials Part	6
References	8
Chapter 2 Computational Methods for NLO Materials	12
2.1 Density-Functional Theory	12
2.2 Time-Dependent Density Functional Theory	13
2.3 Sum-Over-States Method	16
References	18
Chapter 3 Theoretical Studies on Third-Order Nonlinear Optical Response of (ZnS)₆₋₁₂ Clusters	21
3.1 Introduction	21
3.2 Computational Details	21
3.3 Results and Discussion	22

3.3.1	Geometries	22
3.3.2	Static Third-Order Nonlinear Optical Properties	24
3.3.3	Dynamic Third-Order Nonlinear Optical Properties	26
3.4	Conclusions.....	28
	References.....	29
Chapter 4 Theoretical Analysis of the Hyperpolarizabilities of Chelidamic Acid Complexes $M_m(C_7H_3O_5N)_n$ ($M=Cu, Ag$)		31
4.1	Introduction.....	31
4.2	Computational Details	32
4.3	Results and Discussion.....	34
4.3.1	Geometries	34
4.3.2	Second-Order Nonlinear Optical Properties	37
4.3.3	Third-Order Nonlinear Optical Properties	43
4.4	Conclusions.....	46
	References.....	47
Chapter 5 Introduction of Biological Enzyme Systems.....		50
5.1	Introduction of Phosphotriesterase	50
5.1.1	Background	50
5.1.2	Experimental Studies	52
5.1.3	Theoretical Studies.....	54
5.2	Introduction of Yeast Cytosine Deaminase.....	56
5.2.1	Background	57
5.2.2	Experimental Studies	57
5.2.3	Theoretical Studies.....	60
5.3	Objectives of the Biological Enzyme Systems Part	62
	References.....	64
Chapter 6 Computational Methods for Enzyme Systems		71

6.1	Molecular Dynamics Simulation	71
6.1.1	Basic Principles.....	71
6.1.2	Force Fields.....	72
6.1.3	Boundary Conditions	74
6.1.4	Free Energy	75
6.1.5	Process of MD Calculations.....	77
6.2	QM/MM Methods	78
6.2.1	Molecular Mechanics.....	79
6.2.2	Parametric Method Number 3.....	79
6.2.3	Basic Principles of QM/MM Methods.....	79
	References.....	83

Chapter 7 Molecular Dynamics Simulations of the Detoxification of Paraoxon Catalyzed by Phosphotriesterase (PTE) 86

7.1	Introduction.....	86
7.2	Computational Details	86
7.3	Results and Discussion.....	89
7.3.1	Substrate Binding.....	89
7.3.2	S _N 2 Reaction	94
7.3.3	Departure of Diethyl Phosphate.....	101
7.3.4	Comparisons with Diethyl <i>p</i> -tolyl Phosphate	103
7.4	Conclusions.....	104
	References.....	107

Chapter 8 Molecular Dynamics Simulations of the Deamination of Cytosine Catalyzed by Yeast Cytosine Deaminase 112

8.1	Introduction.....	112
8.2	Computational Details	112
8.3	Results and Discussion.....	114
8.3.1	Substrate Binding.....	114

8.3.2	Release of Ammonia.....	121
8.3.3	Uracil Departure from the Active Site.....	124
8.4	Conclusions.....	129
	References.....	130
Appendix I	Cyristal Data of Chelidamic Acid Complexes.....	133
Appendix II	PM3-SRP Parameters for the Phosphorous Atom.....	136
	List of Publications.....	138
	Acknowledgments.....	139

厦门大学博硕士学位论文摘要库

厦门大学博硕士学位论文摘要库

摘 要

材料化学和生物化学是近年来化学领域中最具应用前景的两个研究方向,也是计算化学探讨的热点方向。在材料化学中,非线性光学材料是近四十年才发展起来的一种新型材料。从技术领域到研究领域,它的应用都十分广泛,如制成电光开关、实现激光频率的调谐、进行光学信息处理等。本论文前四章即是针对无机和有机非线性光学材料进行计算,并讨论了非线性极化率和体系电子结构之间的关系。在生命活动中,生物酶起着至关重要的作用,和我们的生活也密切相关。但对它们酶催化反应机理的研究,无论在实验测定还是理论计算领域,仍存在着诸多挑战。本论文后四章即是采用分子动力学模拟结合 QM/MM 组合方法,计算了磷酸三酯水解酶和酵母菌胞嘧啶脱氨酶的反应机理,并对这两个体系的定点突变实验研究提出了有用的建议。总体来说,本论文主要的工作以及得出的结论包括:

- (1) 在 TDDFT/Lan12DZ+6-31G* 水平下对 $(\text{ZnS})_{6-12}$ 半导体团簇的三阶非线性光学性质进行了计算,并用态求和(SOS)方法求得了静态三阶宏观极化率 $\chi^{(3)}$ 和 0~2.5 eV 范围内输入光子能量对三阶微观极化率 γ 的动态行为。结果表明, $(\text{ZnS})_{6-12}$ 的 $\chi^{(3)}$ 值与其它半导体团簇相比略好。且 $(\text{ZnS})_7$ 和 $(\text{ZnS})_{11}$ 分别在 1.6 eV 和 2.0 eV 处出现了很大的 γ 值,为 $-2.38 \times 10^{-33} \text{esu}$ 和 $1.26 \times 10^{-33} \text{esu}$ 。在此输入光子能量处激发,它们将会产生很强的三阶非线性光学效应。
- (2) 在 TDDFT-SOS/Lan12DZ+3-21G* 水平下对白屈菜氨酸配合物 $\text{M}_m(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N})_n$ ($\text{M}=\text{Cu}, \text{Ag}$) 的非线性光学性质进行了计算,并探讨了分子轨道与非线性光学性质的内在联系。结果表明,对二阶极化率有影响的电子转移为 $\pi-\pi^*$ 和 $3d_M-\pi^*$,且 $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N})_4$ 在 0.74 eV 处出现了很大的 β 值,为 $3.84 \times 10^{-25} \text{cm}^5 \text{esu}^{-1}$ 。电子转移 $\pi-\pi^*$ 对三阶极化率的增强有非常重要的作用,最大的 γ 值为 $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N})_4$ 出现在 0.50 eV 处的 $-4.46 \times 10^{-29} \text{esu}$ 。Cu 离子作为电子桥,不仅增大了配体的电子离域范围,还导致了螺旋共轭现象的产生。
- (3) 在 QM(PM3-SPR)/MM 水平下对磷酸三酯酶催化水解 paraoxon 的反应机理进行分子动力学模拟,并在 QM(DFT)/MM 水平下计算了一些关键态的能量与

动力学的结果比较。模拟开始前,我们根据 DFT 的计算结果重新优化了 PM3 中磷原子的参数,并依照文献报道更新了 Zn 原子的参数。结果表明,paraoxon 在接近羟基过程中的扭曲是整个反应的速率决定步骤。任何可以缩短 NE1@Trp131 和磷酸酯上 O 原子之间的氢键距离的突变,都有可能增强磷酸三酯酶分解有机磷的反应活性,例如把 Trp131 突变为精氨酸、谷氨酰胺、甚至是酪氨酸。对 Phe132 进行类似的突变也会有好的效果。

- (4) 通过 QM(PM3)/MM 结合 MD 的方法模拟了酵母菌胞嘧啶脱氨酶把胞嘧啶脱氨形成尿嘧啶的反应过程。计算结果表明, Glu264 在整个反应过程中扮演了十分重要的中转站角色。由被 Zn 离子束缚的尿嘧啶到自由态尿嘧啶的过程为整个反应的速率决定步骤。高的能量消耗主要是由 Zn 离子从四配位变成五配位模式需要克服的空间位阻所造成的。所以,我们认为将 Glu264 突变为体积较小的残基,或是移走 Ile233 和 His262 使尿嘧啶更容易从它们的夹层中逃离,可以降低速率决定步骤的反应能垒,从而提高酵母菌胞嘧啶脱氨酶的脱氨活性。

关键词: 非线性光学材料; 超极化率; 生物酶; 分子模拟; 反应机理

Abstract

Materials chemistry and biochemistry have drawn lots of attention in recent years because of their great potential in applications. In materials chemistry field, nonlinear optical material is a new type of material which developed during the last two decades. Now, it has been widely used in electro-optical switch, tunable laser, optical information processing and other fields. In first four chapters of this dissertation, we discussed the organic and inorganic nonlinear optical materials, and explored the relationships between the hyperpolarizabilities and the electronic structures of the systems. In biochemistry field, biological enzymes play a key role in life activities. But the investigation on their reaction mechanisms is still a challenging in both experimental and theoretical fields. The work of another four chapters was the simulations of phosphotriesterase (PTE) and yeast cytosine deaminase (yCD) in QM/MM MD level, and the results can give some useful suggestions to site-directed mutagenesis studies. The main work of this dissertation can be summarized as follows:

- (1) The third-order nonlinear optical (NLO) properties of $(\text{ZnS})_{6-12}$ are investigated under the time dependent density functional theory (TDDFT) at the B3LYP/Lan12DZ+6-31G* level. The static third-order susceptibilities $\chi^{(3)}$ and dynamic behavior of third-order polarizabilities γ in 0~2.5 eV are calculated under the sum over states (SOS) method. The results show that the $\chi^{(3)}$ of $(\text{ZnS})_{6-12}$ clusters are better than the other semiconducting clusters. $(\text{ZnS})_7$ and $(\text{ZnS})_{11}$ have a remarkable γ value of -2.38×10^{-33} esu and 1.26×10^{-33} esu at 1.6eV and 2.0eV respectively. $(\text{ZnS})_{6-12}$ clusters will produce an obvious phenomenon of the third-order polarizabilities when they are excited at the large γ value area.
- (2) The frequency-dependent hyperpolarizabilities of chelidamic acid complexes $M_m(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N})_n$ ($M=\text{Cu}, \text{Ag}$) were investigated under the TDDFT combined with SOS method. The relationship between molecular orbitals and nonlinear optical properties

has been explored. The results show that the charge transitions of $\pi - \pi^*$ and $3d_M - \pi^*$ are very important to the second-order polarizabilities, and the largest component of dynamic β is $3.84 \times 10^{-25} \text{ cm}^5 \text{ esu}^{-1}$ at 0.74 eV for $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N})_4$. The charge transition between $\pi - \pi^*$ is also highly crucial to the third-order polarizabilities, and the largest component of dynamic γ is $-4.46 \times 10^{-29} \text{ esu}$ at 0.50 eV for $\text{Ag}_2\text{Cu}_2(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_5\text{N})_4$. The central Cu ion, as electron bridge, extends the range of delocalization and leads to an interesting phenomenon of spiroconjugation.

- (3) Extensive combined QM/MM molecular dynamics simulations have been performed to elucidate the enzymatic catalysis mechanism on the detoxification of paraoxon by PTE. The parameters for the phosphorous atom in PM3 method was re-optimized and the recent updated ZnB (Zinc, Biological) parameter for Zn ions was used throughout this work. The rate-limiting step of this process is the distortion of the bound paraoxon in order to approach the bridging hydroxide. Conformational analyses indicate that Trp131 is the closest residue to the phosphoryl oxygen, and mutations to Arg, Gln, even Lys which can shorten the hydrogen bond distance with the phosphoryl oxygen could potentially lead to a mutant with enhanced activity for the detoxification of organophosphates.
- (4) The deamination process of cytosine to uracil by yCD is simulated by using combined QM(PM3)/MM molecular dynamics method. Calculated results show that, Glu264 plays the most important role in the atom transitions. The conformational change from zinc-coordinate uracil to free uracil is the rate-limiting step of the whole reaction process. High energy consumption mainly because of the coordination number changing of zinc ion needs to overcome the steric hindrance. So we considered to mutate Glu264 for some small residues, or to move Ile233 and His262 away to make uracil easier escape from their interlayer, which could reduce the energy barrier and increase the reactivity of yCD.

Keywords: Nonlinear optical materials; Hyperpolarizability; Biological enzyme; Molecular dynamics simulation; Reaction mechanisms

Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to etd@xmu.edu.cn for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库