

橙皮素电场作用的分子结构和红外光谱理论研究

王新强^{1,3}, 葛浩然^{1,3}, 李桂琴², 叶松^{1,3}, 汪杰君^{1,3}, 甘永莹^{1,3}, 王方原^{1,3*}

1. 桂林电子科技大学电子工程与自动化学院, 广西 桂林 541004

2. 清华大学物理系, 北京 100084

3. 广西光电信息处理重点实验室, 广西 桂林 541004

摘要 橙皮素(HES)是一种二氢黄酮药物,为研究在外电场(EEF)作用下,HES的分子结构和光谱的变化,利用密度泛函理论(DFT)以及6-311G(d,p)基组,在C2—C1方向施加EEF(-0.005~0.010 a.u.)并优化HES分子的基态几何构型,研究了分子总能量、键长、红外光谱(IR)、偶极矩(DM)和HOMO-LUMO能隙。在优化结构的基础上,采用含时密度泛函理论(TDDFT),探究不同EEF对紫外可见吸收光谱(UV-Vis)、激发态(ES)的影响。结果显示,无EEF时,HES分子中C1—O18和C2—C26间的单键都优化成了双键,转变为烯醇式结构,这样分子中更多的基团构成一个共轭体系,形成最稳定的结构。随着EEF的增强,分子总能量先升后降,DM则先降后增,键长的变化复杂。当正向负向EEF都增强时,由于HES分子中不同化学键的振动产生的IR吸收峰(AP),相应地出现了不同的频谱移动,各个AP的强度也有不同的变化。无EEF时,UV-Vis在223.6和262 nm处有2个AP,分别处于E₂带、K带。223.6 nm处的AP随着EEF的增大出现了蓝移(BS),当EEF大于0.0025 a.u.谱峰消失;262 nm处的AP在正向EEF下出现红移(RS),吸收强度随EEF的增强呈现衰弱趋势,当EEF为0.01 a.u.时,谱峰RS至283 nm,强度达到最小值5 889.64 L·mol⁻¹·cm⁻¹;在负向EEF下出现BS,且吸收强度均增强,在EEF为-0.0025 a.u.时,谱峰BS至261 nm,强度增至最大值为12 500.36 L·mol⁻¹·cm⁻¹。当正向负向EEF都增强时,分子的能隙和激发态能量(EE)均呈现减小趋势,说明HES分子易被激发而处于活跃状态。在无EEF时,OS均大于零,表明能够被激发。当不断加强正向EEF时,ES的OS均先升高再降低;在负向EEF下OS有复杂的变化。分析EEF下物质的分子结构和光谱,将为探究橙皮素的药效对其进行电场解离提供理论参考。

关键词 橙皮素(HES);外电场(EEF);分子结构;光谱

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)08-2395-08

引言

橙皮素(hesperetin, HES)是二氢黄酮中的一种关键性药物,具有健胃、利尿、抗动脉粥样硬化、调节心血管功能、抗病毒、保护视力、保护神经系统以及提高其他药物生物利用度的疗效^[1-6],广泛应用于医学的各个领域。HES还有抑制癌细胞的扩大、转移以及抗肿瘤的作用^[7-9]。近年来,人们主要研究了HES的抗氧化和抑制癌细胞的功效,例如探究HES抗氧化活性^[10],抵制致癌基因表达^[8],但是对橙皮素在外电场(external electric field, EEF)下的分子结构、红外

光谱(infrared spectroscopy, IR)及紫外可见吸收光谱(UV-visible absorption spectrum, UV-Vis)的研究很少有报道。EEF会对分子特性产生一定的影响,改变其电子光谱、分子取向甚至产生新的化学键^[11-13]。研究EEF下HES分子特性,可以为电场解离方法研究其抗氧化和抗菌抗癌的功效提供理论指导。本文首先选用密度泛函理论(density function theory, DFT),分析了EEF作用下HES分子的键长、偶极矩(dipole moment, DM)和IR的吸收峰(absorption peak, AP)的蓝移(blue shift, BS)和红移(red shift, RS)。接着通过TDDFT方法进行仿真得到不同EEF下激发态(excited state, ES)的激发能(excitation energy, EE)和振子强度

收稿日期: 2018-06-15, 修订日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(41561079), 广西自动检测技术与仪器重点实验室基金项目(YQ16105, YQ17106, YQ17108), 广西中青年教师基础能力提升项目(2017KY0192), 桂林电子科技大学创新团队项目资助

作者简介: 王新强, 1977年生, 桂林电子科技大学电子工程与自动化学院高级实验师 e-mail: xqwang2006@126.com

* 通讯联系人 e-mail: wangfy@guet.edu.cn

(oscillator strength, OS), 图 1 为其未优化的分子结构图。

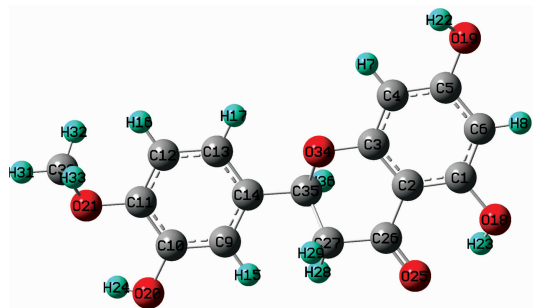


图 1 未优化的 HES 分子结构图

Fig. 1 Unoptimized molecular structure of HES

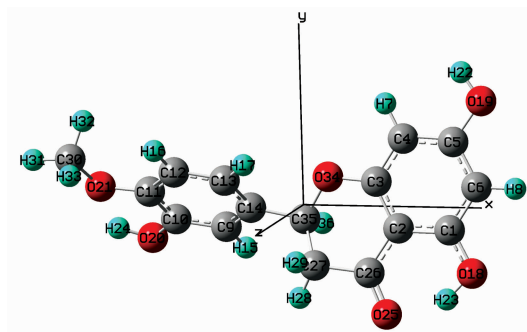


图 2 无 EEF 作用的 HES 分子优化结构图

Fig. 2 Optimized molecular structure of HES without EEF

1 理论和计算方法

考虑 EEF 的作用, 分子体系哈密顿量 H 由两部分组成^[14]

$$H = H_0 + H_{\text{int}} \quad (1)$$

其中, H_0 和 H_{int} 分别是分子无 EEF 和存在 EEF 时的哈密顿量。考虑偶极近似, EEF 与分子体系的共同作用能为

$$H_{\text{int}} = -\mu F \quad (2)$$

其中 μ 是分子电偶极矩, F 为外电场。

利用 Gaussian09^[15] 软件, 首先选用 DFT/B3LYP/6-311G(d, p) 方法, 沿 X 轴(C2—C1)方向施加 EEF(−0.005~0.010 a. u.)。接着分析了不同 EEF 下 HES 分子的基态几何参数和 IR 的改变情况。最后在相同的基组下通过 DTDFIT 来仿真 HES, 得到前 9 个单重 ES 的 EE 和 OS, 并分析其不同 EEF 下的变化情况。

无 EEF 作用时对 HES 分子优化后得到的基态结构如图 2 所示。对比图 1 图 2, 可发现图 2 中 C1 与 O18 间的单键、C2 与 C26 间的单键都优化成了双键, 转变为烯醇式结构, 这样促使分子中更多的基团与苯环处于同一个平面, 构成一个共轭体系, 使分子能量降到最低, 形成最稳定的结构。

2 结果与讨论

2.1 不同 EEF 下 HES 分子的几何结构

采用 DFT/B3LYP/6-311G(d, p) 方法, 在 EEF

(−0.005~0.010 a. u.) 作用下进行基态优化, 表 1 和表 2 列出了得到的 HES 稳定结构的主要参数。从表 1 可以看出, 在 EEF 作用下, HES 的基态总能量在负向 EEF(−0.005~0 a. u.) 下不断增大, 而在正向 EEF(0~0.005 a. u.) 上升(上升 0.006 15 a. u.), 在 EEF(0.005~0.01 a. u.) 下逐步衰减(衰减 0.002 48 a. u., 斜率变小), 如图 3 所示。DM 的改变则恰恰相反, 在负向 EEF(−0.005~0 a. u.) 一直减小, 而在正向 EEF(0~0.01 a. u.) 先降低后升高, 在 $F=0.005$ a. u., DM 达到极小值为 4.879 1 Debye, 如图 4 所示。表 2 列出了部分键长在不同 EEF 下的大小, 从图 5 可以看出, 在 EEF(−0.005~0.010 a. u.) 作用下, $R(1, 2)$ 的键长不断伸长,

表 1 HES 分子总能量 $E/\text{Hartree}$, DM/Debye 随 EEF $F/\text{a. u.}$ 变化关系

Table 1 The relationship between the total energy $E/\text{Hartree}$, DM/Debye and external electric field $F/\text{a. u.}$ of HES

F	E	μ
−0.005 0	−1 069. 772 78	10. 902 5
−0.002 5	−1 069. 763 95	8. 734 4
0	−1 069. 757 54	6. 959 5
0.002 5	−1 069. 753 38	5. 597 3
0.005 0	−1 069. 751 39	4. 879 1
0.007 5	−1 069. 751 54	5. 049 5
0.010 0	−1 069. 753 87	6. 034 7

表 2 优化的 HES 分子键长 $R/\text{Å}$ 与 $F/\text{a. u.}$ 的关系

Table 2 Relationship between the molecular bond length $R/\text{Å}$ and $F/\text{a. u.}$ HES for optimized

F	$R(1, 2)$	$R(1, 18)$	$R(2, 26)$	$R(13, 14)$	$R(20, 24)$	$R(21, 30)$	$R(25, 26)$	$R(34, 35)$
−0.005 0	1. 425 2	1. 341 2	1. 449 4	1. 393 7	0. 968 1	1. 429 9	1. 238 7	1. 238 7
−0.002 5	1. 426 2	1. 338 6	1. 448 2	1. 392 6	0. 967 3	1. 425 6	1. 237 3	1. 455 4
0	1. 427 4	1. 336 2	1. 446 5	1. 391 8	0. 966 6	1. 422 2	1. 236 2	1. 447 0
0.002 5	1. 428 9	1. 333 9	1. 444 5	1. 391 7	0. 966 0	1. 419 1	1. 235 4	1. 440 9
0.005 0	1. 430 6	1. 331 7	1. 442 4	1. 391 9	0. 965 4	1. 416 1	1. 234 7	1. 436 0
0.007 5	1. 432 4	1. 329 5	1. 440 0	1. 392 5	0. 964 9	1. 413 4	1. 234 2	1. 431 6
0.010 0	1. 434 4	1. 327 4	1. 437 5	1. 393 5	0. 964 5	1. 411 2	1. 233 8	1. 427 7

而 $R(1, 18)$, $R(2, 26)$, $R(21, 30)$, $R(34, 35)$ 的键长明显缩短; $R(13, 14)$ 的键长在负向 EEF ($-0.005 0 \sim 0$ a. u.) 作用下缓慢缩短, 而在正向 EEF ($0 \sim 0.01$ a. u.) 下逐渐被拉长, 变化并不强烈(标准差为 $0.000 75 \text{ \AA}$); 另外 $R(20, 24)$, $R(25, 26)$ 也有小幅缩短的现象, 变化也不强烈(标准差分别为 $0.001 21$ 和 $0.001 64 \text{ \AA}$)。

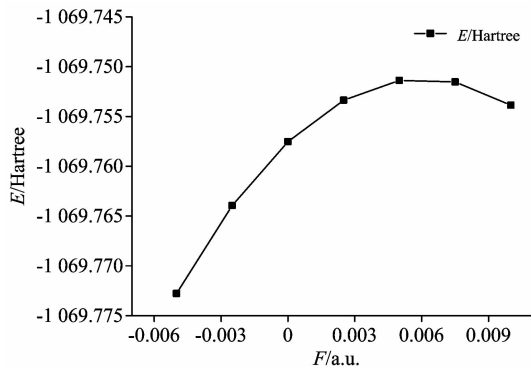


图 3 分子在 EEF 作用下的基态总能量变化

Fig. 3 Ground state energy of HES under different EEF

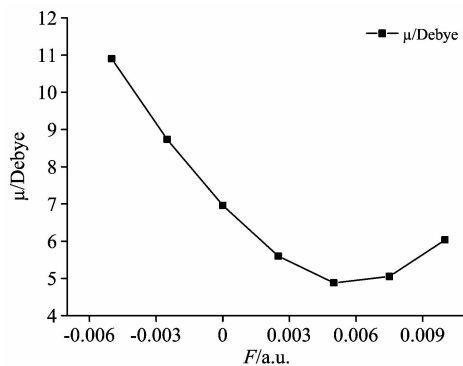


图 4 分子在 EEF 作用下的偶极矩变化

Fig. 4 Dipole moment of HES under different EEF

分子内电场与 EEF 的叠加作用^[16], 能定性的分析键长的变化现象。当施加的 EEF 不断增强, C1 与 C2 间的内电场随着电子的局域转移而不断减弱, 使 $R(1, 2)$ 的键伸长, 且 EEF 越大, $R(1, 2)$ 的键伸长的速度越快; 相应的, EEF 与内电场的叠加使 $R(1, 18)$, $R(2, 26)$, $R(21, 30)$, $R(34, 35)$ 的内电场不断增强, 键长也随之不断缩短; 在 EEF ($-0.005 \sim 0.002 5$ a. u.) 作用下, 由于内电场与 EEF 有同样的方向, 相互作用后 $R(13, 14)$ 键长缓慢缩短。相反, 在 EEF ($0.002 5 \sim 0.01$ a. u.) 作用下, 内电场与 EEF 方向不同, 叠加后 $R(13, 14)$ 键长缓慢伸长, 变化并不明显; 同理, 在 X 轴(C2—C1)方向上施加 EEF 对 $O20-H24$, $C26=O25$ 及 $C13-C14$ 的内电场几乎没有影响, 因此 $R(20, 24)$, $R(25, 26)$, $R(13, 14)$ 的键长变化不明显。

2.2 不同 EEF 下能隙的变化

通过 DFT/B3LYP/6-311G(d, p) 方法, 对 HES 进行优化后计算 HES 的能量, 同时施加 EEF ($-0.005 \sim 0.010$ a. u.), 得到 HES 的 LUMO 能量 E_L , HOMO 能量 E_H 。能隙

的计算公式(见本刊 2018 年 38 卷 1 期 21 页)

$$E_G = (E_L - E_H) \times 27.2 \text{ eV} \quad (3)$$

由式(3)得到 E_G 的最终结果列于表 3 中。

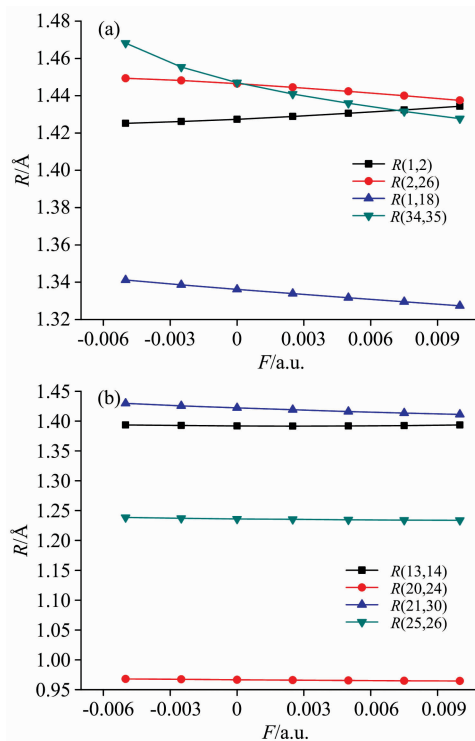


图 5 分子部分键长随 EEF 变化的关系

(a): $R(1, 2)$, $R(2, 26)$, $R(1, 18)$, $R(34, 35)$;
(b): $R(13, 14)$, $R(21, 30)$, $R(20, 24)$, $R(25, 26)$

Fig. 5 The bond lengths under different EEF

(a): $R(1, 2)$, $R(2, 26)$, $R(1, 18)$, $R(34, 35)$;
(b): $R(13, 14)$, $R(21, 30)$, $R(20, 24)$, $R(25, 26)$

表 3 不同 EEF 下 HES 的 LUMO E_L , HOMO E_H , 能隙 E_G
Table 3 LUMO E_L , HOMO E_H and energy gap E_H of HES molecules under different EEF

F	E_L	E_H	E_G
-0.005 0	-0.078 32	-0.196 60	3.217 22
-0.002 5	-0.068 49	-0.209 49	3.835 20
0	-0.058 84	-0.222 16	4.442 30
0.002 5	-0.049 55	-0.216 65	4.545 12
0.005 0	-0.041 72	-0.204 30	4.422 18
0.007 5	-0.048 44	-0.191 78	3.898 85
0.010 0	-0.072 97	-0.179 11	2.887 008

图 6 是能隙随 EEF 的变化图, 在 X 方向上施加负向 EEF (由 0 增至 0.005 a. u.) 和正向 EEF (由 0 增至 0.010 a. u.), E_G 迅速减小, 说明在正负向 EEF 增大时, 电子易发生跃迁, 分子更易被激发, 而处于活跃的状态。

2.3 EEF 对红外光谱的影响

选用 DFTY/B3LYP/6-311G(d, p) 方法, 对 HES 分子优化并计算频率, 就能得到 IR。在无 EEF 作用下的 IR 见图 7(a), 频率为 823 cm^{-1} 主要属于 $C6-H8$ 键的 $\omega(C-H)$;

$1\ 174\ \text{cm}^{-1}$ 为苯环上 C9—H15, C12—H16, C13—C17, C6—H8 的 $\rho(\text{C—H})$ 与酚羟基 O19—H22 的 $\rho(\text{OH})$; $1\ 264\ \text{cm}^{-1}$ 为酚羟基(O19—H22, O18—H23)的 $\rho(\text{OH})$ 与 6C—8H

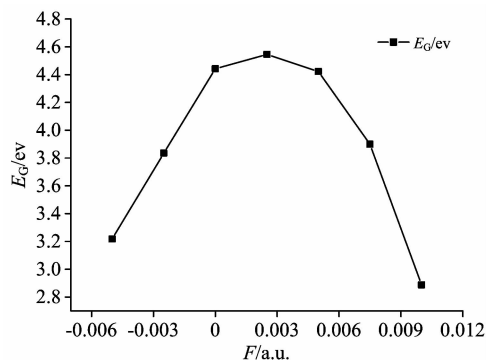


图 6 不同 EEF 下能隙 E_G 的变化

Fig. 6 Energy gaps E_G under different EEF

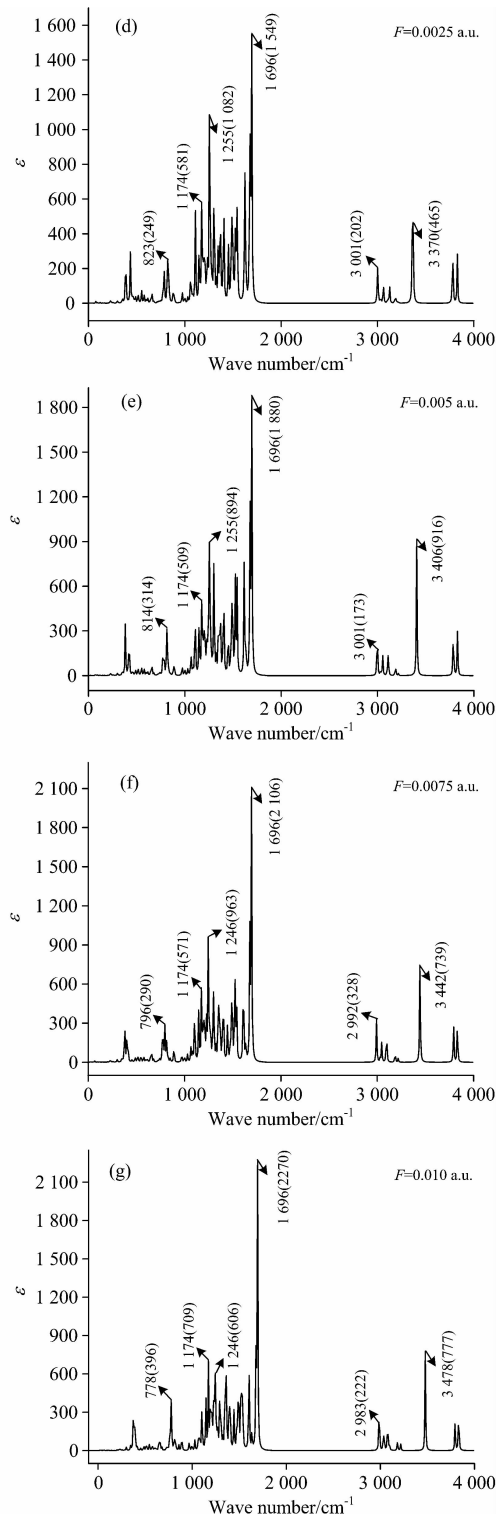
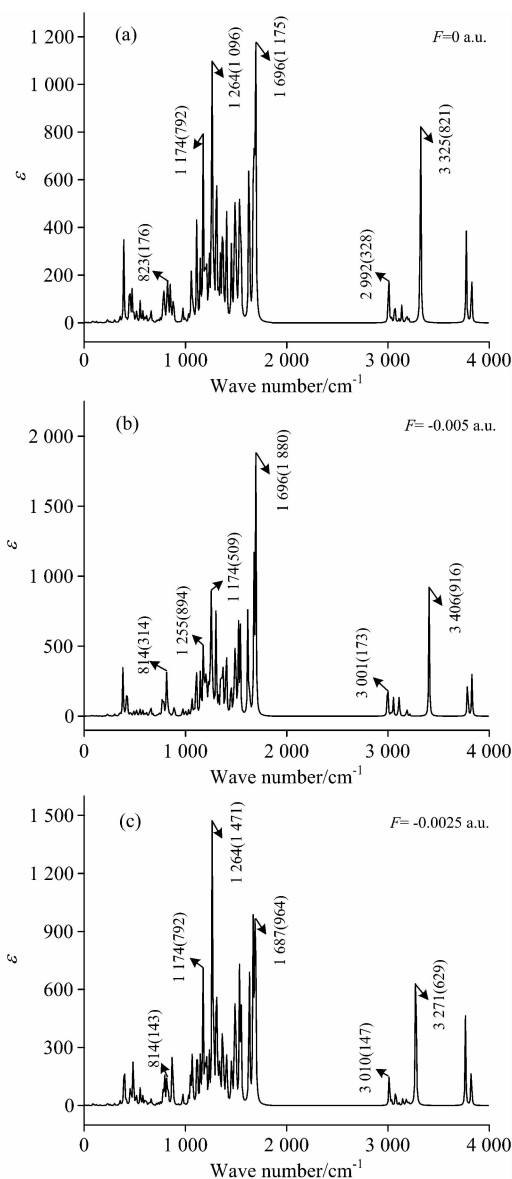


图 7 不同 EEF 下 HES 分子的 IR

Fig. 7 IR of HES molecules under different EEF

的 $\rho(\text{C—H})$; $1\ 696\ \text{cm}^{-1}$ 主要是 C26=O25 的 $\nu(\text{C=O})$, 苯环上 C1=C6 的 $\nu(\text{C=C})$ 与 O18—H23 的 $\rho(\text{OH})$; 甲基的 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 体现在 $3\ 010\ \text{cm}^{-1}$ 处; $3\ 325\ \text{cm}^{-1}$ 属于 O18 与 H23 之间的 $\nu(\text{OH})$ 。在 EEF ($-0.005 \sim 0.010\ \text{a.u.}$) 作用下

的 IR 见图 7, 图 7 中的(a—g)依次对应 EEF 为 0, -0.005 , -0.0025 , 0.0025 , 0.005 , 0.0075 和 0.01 a. u. 时的 IR。图中 6 个相对较强的谱峰, 从左到右的谱峰依次用数字 1—6 列于表 4。

表 4 和图 7(a—g)表明, 在不同 EEF 下 HES 分子呈现出很强的振动斯塔克作用: 3, 4, 5 峰出现了很强的 RS, 而且施加的正向 EEF 越大, RS 越明显。其中由于 C6—H8 键的 $\rho(\text{C—H})$ 产生的 1 峰和甲基的 $\nu_s(\text{CH}_3)$ 产生的 5 峰最为突

出, 频率分别减少了 45 和 27 cm^{-1} ; 4 峰在负向 EEF (-0.0025 a. u.) 下, 发生了 RS, 频率增大 9 cm^{-1} ; 由于 O18 与 H23 之间的 $\nu(\text{OH})$ 产生的 6 峰出现了较强的 BS, 在正向 EEF 下, 频率减少了 153 cm^{-1} , 负向 EEF 下减少了 81 cm^{-1} ; 因 C—H 键(苯环的)的 $\rho(\text{C—H})$ 形成的 2 峰, 没有出现移动现象。在 EEF 的作用下, 各个峰出现了不同的 RS 和 BS 现象, 这样会重新分配 HES 分子的摩尔吸收系数 ϵ 。

表 4 不同 EEF 下 HES 分子主要红外 AP 的频率 f/cm^{-1} , 摩尔吸收系数 $\epsilon/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 频率位移 $\Delta f/\text{cm}^{-1}$

Table 4 The frequency f/cm^{-1} , molar absorption coefficient $\epsilon/\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, frequency shift $\Delta f/\text{cm}^{-1}$ of main infrared absorption peaks of HES molecules under different EEF

$F/\text{a. u.}$		-0.0050	-0.0025	0	0.0025	0.0050	0.0075	0.0100
	f	814	814	823	823	814	796	778
1	ϵ	313.8743	142.3794	175.7158	248.9132	313.8743	290.0080	396.0784
	Δf	-9	-9	0	0	-9	-27	-45
	f	1174	1174	1174	1174	1174	1174	1174
2	ϵ	508.5165	711.3901	792.1480	581.3703	508.5165	570.9692	709.1778
	Δf	0	0	0	0	0	0	0
	f	1255	1264	1264	1255	1255	1246	1246
3	ϵ	894.3360	1470.6188	1096.3015	1082.4830	894.3359	962.9279	605.5334
	Δf	-9	0	0	-9	-9	-18	-18
	f	1696	1687	1696	1696	1696	1696	1696
4	ϵ	1880.1094	963.8418	1174.9524	1549.4870	1880.1094	2106.2830	2269.6518
	Δf	0	-9	0	0	0	0	0
	f	3001	3010	3010	3001	3001	2992	2983
5	ϵ	173.3806	147.3733	174.6041	202.1182	173.3806	328.1520	222.4404
	Δf	-9	0	0	-9	-9	-18	-27
	f	3406	3271	3325	3370	3406	3442	3478
6	ϵ	916.2985	629.3318	821.1900	465.1247	916.2985	739.4615	777.1422
	Δf	81	16	0	45	81	117	153

2.4 不同 EEF 下分子激发态的变化

对 HES 分子进行基态几何优化后, 选用 TDDFT/B3LYP/6-311G(d, p)方法, 同时施加 EEF ($-0.005 \sim 0.010$ a. u.), 探究 HES 分子的 UV-Vis、前 9 个单重 ES 的 EE 及 OS 的变化情况。图 8 表明, 无 EEF 时 HES 分子在 223.6 和 262 nm 处有双 AP, 吸收强度依次为 7 665.84 和 1 2180.17 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 箭头表明在正负向 EEF 增强时, 频谱的移动方向。223.6 nm 处的 AP 处于 E_2 带, 是由苯环中的 C=C 键构成的共轭平面中电子跃迁 ($\pi \rightarrow \pi^*$) 生成的。262 nm 处的 AP 处于 K 带, 是由双键 C26=O25, C1=O18 分别与苯环的 C=C 键构成的共轭平面中, 电子跃迁 ($\pi \rightarrow \pi^*$) 生成的。223.6 nm 处的 AP 在 EEF 作用下出现 BS, 且吸收强度均有所增强, 例如 $F = -0.0025$ a. u., 谱峰 BS 至 217 nm, 强度增至 9 260.37 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, 但是当 F 大于 0.0025 a. u., 谱峰消失。262 nm 处的 AP 同时出现 RS 和 BS, 如图 8 箭头所示。在正向 EEF 作用下出现了 RS, EEF 越强, RS 越突显。吸收强度随 EEF 的增强呈现衰弱趋势,

例如在 $F = 0.01$ a. u., 谱峰 RS 至 283 nm, 强度达到最小值 5 889.64 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; 在负向 EEF 作用下产生了 BS, 且吸收强度均增强, 例如在 $F = -0.0025$ a. u., 谱峰 BS 至 261 nm, 强度增至最大值为 12 500.36 $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

表 5 给出了 HES 分子在 EEF 作用下的前 9 个 ES 的 EE 和 OS。第 1, 4, 5, 6, 7 和 8 ES 在无 EEF 时 EE 最大, 当正负 EEF 逐渐增强时, EE 均降低; 第 2 和 3 ES 的 EE 在正向和负向 EEF 下均先增强再减弱。第 9ES 在正向 EEF 作用下逐渐衰减, 在负向 EEF ($0 \sim -0.005$ a. u.), EE 先升后降, 在 $F = -0.0025$ a. u. EE 最大值为 5.599 0 eV。总的来看, 当 EEF 不断加强, 分子的 EE 减少, 说明分子中的电子越易跃迁, 使分子结构不稳定, 即分子激发更容易。这与能隙在 EEF 影响下的变化规律(能隙减少, 分子易激发)相吻合。无 EEF 时, 处在紫外区; 223.32~319.10 nm 为前 9 个 ES 的波长(λ); 当 $F = -0.0025$ a. u., λ 为 221.44~371.97 nm, $F = -0.005$ a. u., λ 为 240.73~454.72 nm, $F = 0.01$ a. u., λ 为 327.43~469.32 nm, 说明随着正向、负向 EEF 不断增

强, 部分 λ 进入可见光区。在无 EEF 时, OS 均大于零, 表明能够被激发。当不断加强正向 EEF 时, ES 的 OS 均先升高再降低; 在负向 EEF 下有复杂的变化, 第 1, 2 和 4 ES 的 OS 小幅减小, 第 3 ES 则增大, 第 5, 7 和 8 ES 的 OS 先升后降, 第 6 和 9 ES 的 OS 先减弱后增强。综上可知, 在 EEF 作用下, HES 分子的 EE 和 OS 变化复杂。

3 结 论

(1) 通过 DFT/ B3LYP/6-311G(d, p) 方法, 在 X 轴 (C2—C1) 方向上施加 EEF ($-0.005 \sim 0.010$ a. u.) 并优化 HES 分子的基态结构, 探究了分子总能量、DM、HOMO-LUMO 能隙、IR 的变化现象。结果显示, 随着 EEF 的增强, 分子总能量先升后降, DM 则相反; 不同的键长变化不同; 正负 EEF 都增强时, 能隙减少, 电子易跃迁, 分子处于活跃

状态; 在 EEF 作用下, IR 的各个 AP 产生不同的 RS 和 BS。

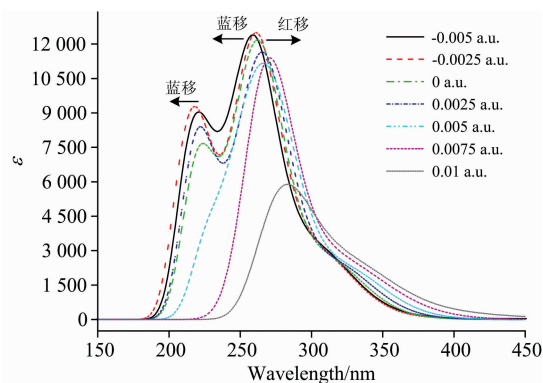


图 8 不同 EEF 下 HES 分子的紫外-可见吸收光谱
Fig. 8 UV-visible absorption spectra of HES molecules under different EEF

表 5 EEF 作用下 HES 分子的前 9 个 ES 的 EE 和 OS

Table 5 EE and OS of the first nine ES of HES molecules under EEF

F/a. u.		n=1	2	3	4	5	6	7	8	9
-0.005 0	E/eV	2.726 6	3.619 5	4.024 4	4.177 3	4.236 7	4.725 5	4.832 5	4.875 3	5.150 3
	f	0.000 9	0.004 4	0.059 9	0.000 8	0.007 8	0.215 1	0.007 0	0.072 3	0.006 8
-0.002 5	E/eV	3.333 2	3.968 3	4.099 8	4.324 9	4.703 0	4.846 4	4.965 8	5.465 8	5.465 8
	f	0.001 0	0.041 7	0.020 6	0.005 5	0.228 5	0.056 1	0.028 9	0.104 2	0.000 7
0	E/eV	3.885 4	3.939 7	4.234 3	4.647 0	4.812 2	4.955 6	5.362 1	5.485 7	5.551 8
	f	0.005 7	0.050 1	0.050 1	0.217 1	0.030 1	0.080 9	0.009 1	0.069 6	0.014 4
0.002 5	E/eV	3.863 4	4.149 9	4.598 6	4.613 7	4.745 9	4.934 1	4.987 1	5.081 7	5.335 6
	f	0.050 7	0.005 0	0.178 9	0.047 2	0.014 1	0.068 7	0.008 4	0.003 9	0.012 3
0.005 0	E/eV	3.782 2	4.106 8	4.187 0	4.384 1	4.458 6	4.499 3	4.809 9	4.828 1	4.933 1
	f	0.047 4	0.000 2	0.005 1	0.011 1	0.001 7	0.164 8	0.096 6	0.000 8	0.058 1
0.007 5	E/eV	3.465 6	3.593 6	3.751 8	3.829 6	3.884 6	4.046 5	4.118 5	4.197 8	4.333 2
	f	0.000 2	0.023 7	0.000 1	0.000 1	0.026 1	0.022 4	0.000 2	0.003 5	0.000 0
0.010 0	E/eV	2.641 8	2.818 6	3.026 8	3.063 9	3.199 5	3.403 2	3.456 2	3.702 4	3.786 6
	f	0.000 0	0.000 5	0.000 1	0.003 7	0.000 5	0.000 3	0.005 4	0.040 9	0.000 1

(2) 对 HES 优化后, 接着用 TDDFT/B3LYP/6-311G(d, p) 方法, 分析不同 EEF 下, UV-Vis 和 ES 的变化情况。结果表明, 无 EEF 时, HES 在 223.6 和 262 nm 处有 2 个 AP, 分别处于 E_2 带、K 带, 在 EEF 作用下前者出现 BS, 后者在正向 EEF 下出现 RS, 在负向 EEF 下出现了 BS; 分子各个 ES 的 EE 均变小, 说明分子易被激发, 变得更活跃。

综上可知, 在 EEF 作用下, HES 分子的几何参数有显

见的变化, IR 和 UV-Vis 的 AP 都有频谱移动, EE 整体减小。研究 EEF 下 HES 分子特性, 可以为电场解离方法研究其抗癌和抗氧化的功效提供理论指导。本工作只是橙皮素超光谱检测的前期工作, 接下来我们将以仿真光谱为基准开展针对其特征波段的空间外差光谱仪设计, 搭建可靠的测量平台, 最终实现橙皮素红外光谱信号的精细探测。

References

- [1] ZHU Xiao-qin, HUA Xiao-fang, LI Lei, et al(朱小琴, 华晓芳, 李磊, 等). Chinese Journal of Difficult and Complicated Cases(疑难病杂志), 2015, 14(2): 171.
- [2] Kumar P, Kumar A. Behav. Brain Res., 2010, 206(1): 38.

- [3] Zhu C, Dong YC, Liu HL, et al. Biomed Pharmacother, 2017, 88: 124.
- [4] YU Zhi-jian, AI Qi-li, LÜ Kai, et al(于志坚, 艾启利, 吕凯, 等). Neural Injury and Functional Reconstruction(神经损伤与功能重建), 2017, 12(5): 381.
- [5] CAO Jing, LÜ Ji-yuan, ZHANG Ming-sheng, et al(曹静, 吕吉元, 张明升, 等). Chinese Journal of Integrative Medicine on Cardio-/Cerebrovascular Disease(中西医结合心脑血管病杂志), 2017, 15(18): 2241.
- [6] Gong Y, Qin XY, Zhai YY, et al. Int. J. Biol. Macromol., 2017, 101: 32.
- [7] Lazer L M, Sadhasivam B, Palaniyandi K, et al. Int. J. Biol. Macromol., 2018, 107: 1988.
- [8] Kumar M, Dahiya V, Kasala E R, et al. Biomed Pharmacother, 2017, 89: 1207.
- [9] Huang A L, Zhang Y L, Ding H W, et al. International Immunopharmacology, 2018, 61: 82.
- [10] XU Yi-fan, LIU Pu, LIU Pei-pei, et al(许艺凡, 刘普, 刘佩佩, 等). Chinese Traditional and Herbal Drugs(中草药), 2018, 49(9): 2153.
- [11] Walsh T D G, Strach L, Chin S L. J. Phys B-At. Mol. Opt. Phys., 1998, 31(21): 4853.
- [12] YANG Tao, LIU Dai-jun, CHEN Jian-jun(杨涛, 刘代俊, 陈建钧). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2016, 65(5): 54.
- [13] Mevel E, Breger P, Trainham R, et al. Phys. Rev. Lett., 1993, 70(4): 406.
- [14] LIU Yu-zhu, LI Xiang-hong, WANG Jun-feng, et al(刘玉柱, 李相鸿, 王俊锋, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(3): 679.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 Revision D. 01, Gaussian Inc, Wallingford CT 2013.
- [16] Grozema F C, Telesca R, Jonkman H T, et al. J. Chem. Phys., 2001, 115(21): 10014.

Theoretical Study on the Molecular Structure and Infrared Spectroscopy of Hesperidin in External Electric Field

WANG Xin-qiang^{1,3}, GE Hao-ran^{1,3}, LI Gui-qin², YE Song^{1,3}, WANG Jie-jun^{1,3}, GAN Yong-ying^{1,3},
WANG Fang-yuan^{1,3*}

1. School of Electronic Engineering and Automation, Guilin University of Electronic Technology, Guilin 541004, China
2. Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China
3. Guangxi Key Laboratory of Optoelectronic Information Processing, Guilin 541004, China

Abstract In order to investigate the molecular structure and spectrum of Hesperetin (HES), a kind of dihydroflavone drug. Density Functional theory (DFT) and basis set 6-311G(d,p) are combined to optimize the ground state's geometry of HES molecules under an external electric field (EEF) ranging from -0.005 to 0.010 a. u. in C2—C1 direction. Total molecular energy, infrared spectrum (IR), dipole moment (DM), and HOMO-LUMO Energy Gap are investigated at the same time. Based on the optimized configuration, time-dependent density functional (TDDFT) is applied to study the influence of different EEF on excited states and UV-Vis spectrum of HES. The results show that when there is no external EEF, the single bonds between C1—O18 and C2—C26 are optimized as double bonds, and the enol structure is converted to a more conjugated system, forming the most stable structure. With the increase of EEF, the total energy of molecule rises at first and then falls, DM decreases at first and then increases. The change of bond length is complicated. When the negative EEF increases, due to the IR absorption peak (AP) generated by the vibration of different chemical bonds in HES molecule, different spectrum shifts occur, and the intensity of each AP also varies according to its relative chemical bond. In the absence of EEF, there are two APs at 223.6 and 262 nm in UV-Vis, related to in the E_2 band and the K band respectively. AP at 223.6 nm appears blue-shift (BS) with the increase of EEF. When EEF is greater than 0.0025 a. u., peak 223.6 nm disappear. AP at 262 nm shows a red-shift (RS), and the absorption intensity shows a declining trend with the increase of EEF. When EEF is 0.01 a. u., peak 262 nm shifts to 283 nm, and its intensity reaches $5\,898.64\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. BS occurs under negative EEF and the absorption intensity increases. When EEF is -0.0025 a. u., peak 262 nm shifts to 261 nm and the intensity increases to $12\,500.36\text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. When positive EEF increases, both energy gap and excited energy (EE) show a decreasing trend, indicating that the HES molecule is easily excited and is in an active state. In the absence of EEF, oscillator strength (OS) is greater than zero, indicating that it can be stimulated. When EEF is continuously enhanced toward the positive direction, OS of ES increases at first and then decreases; OS has complex changes under negative EEF. Investigating the molecular structure and spectrum of HES under EEF will provide a theoretical reference for its electric field dissociation.

Keywords Hesperetin (HES); External electric field (EEF); Molecular structure; Spectrum

* Corresponding author

(Received Jun. 15, 2018; accepted Oct. 30, 2018)

《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行人,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2019 年仍为月刊,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。
5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院西北门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)
电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070
e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com