

# THEO DÕI QUÁ TRÌNH TAUTOME DẠNG IMINO-AMINO CỦA CYTOSINE BẰNG LASER XUNG CỰC NGẮN SỬ DỤNG CƠ CHẾ PHÁT XẠ SÓNG HÀI BẬC CAO

NGUYỄN THỊ HIỀN\*, HOÀNG VĂN HƯNG\*\*,  
HOÀNG ĐỖ NGỌC TRÂM\*\*\*, LÊ VĂN HOÀNG\*\*\*\*

## TÓM TẮT

Bằng tính toán lý thuyết và mô phỏng chúng tôi đã chỉ ra khả năng theo dõi quá trình tautome của cytosine bằng laser xung cực ngắn sử dụng cơ chế phát xạ sóng hài bậc cao. Phân tích phổ sóng hài bậc cao phát ra khi phân tử cytosine dạng khí tương tác với laser xung cực ngắn cho thấy sự phụ thuộc của nó vào góc định phương phân tử là rất khác nhau cho hai trường hợp cytosine ở trạng thái imino và ở trạng thái amino. Tiếp theo, tính phổ sóng hài bậc cao phát ra khi cytosine trong một quá trình tautome thu được các kết quả rất bất ngờ và thú vị. Cường độ sóng hài có các cực đại gần các trạng thái cân bằng (imino và amino) cũng như trạng thái chuyển tiếp. Phát hiện này có thể là công cụ hữu ích cho việc theo dõi quá trình tautome của cytosine, một trong những nguyên nhân gây ra đột biến gen.

**Từ khóa:** quá trình tautome dạng amino-imino, cytosine, cơ sở của DNA, sóng hài bậc cao, laser xung cực ngắn.

## ABSTRACT

### *Tracking imino-amino tautomerism of cytosine by ultra-short laser pulses using high-order harmonic generation*

By theoretical calculations and simulation methods we show the possibility of tracking the tautomerism of cytosine by ultra-short laser pulses using high-order harmonic generation. By analyzing the calculated high-order harmonic spectra emitted while a cytosine molecule in gas phase interacts with ultra-short laser pulses we show that the dependence on the molecular alignment is quite different for two cases whether cytosine is in the either imino or amino states. This may serve to distinguish the imino/amino states of cytosine by ultra-short laser pulses. Next, by calculating high-order harmonic spectra emitted by cytosine while being along the chemical reaction path of the tautomerism we obtain surprising and interesting results. The high-order harmonic spectra have intensity peaks nearby the stable states (imino and amino) as well as the transition state. This finding may be a useful tool for tracking the tautomerism, one of reasons for gene mutation.

**Keywords:** amino-imino tautomerism, cytosine, DNA base, high-order harmonic generation, ultra-short laser pulses.

\* ThS, Đại học Tây Nguyên

\*\* CN, Trường Đại học Sư phạm TPHCM

\*\*\* ThS, Trường Đại học Sư phạm TPHCM

\*\*\*\* PGS TSKH, Trường Đại học Sư phạm TPHCM

## 1. Giới thiệu

Nhờ vào những tiến bộ nhanh chóng của kỹ thuật tạo xung laser cực ngắn trong những năm gần đây, vật lý học thang thời gian femto giây đã trở thành ngành khoa học độc lập, mở ra một triển vọng lớn để nghiên cứu cấu trúc nguyên tử và phân tử cũng như chụp ảnh cho các quá trình hóa học và sinh học [1]. Trong những năm gần đây, sóng hài bậc cao [2] đã được quan tâm nghiên cứu từ đó đã dẫn đến một phương pháp mới để tách thông tin cấu trúc động học phân tử với độ phân giải thang thời gian femto giây. Một trong những thành tựu to lớn trong hướng nghiên cứu này phải kể đến công trình về chụp ảnh cắt lớp hàm sóng ngoài cùng (HOMO) của phân tử ni-tơ từ phổ sóng hài bậc cao [3]. Kết quả này đã được xác nhận lại bằng các tính toán lý thuyết, mô phỏng và thực nghiệm [4, 5]. Một kết quả quan trọng khác là việc tìm ra giao thoa điện tử trong phổ sóng hài phát xạ từ phân tử hai tâm như  $H_2^+$  [6] dẫn đến phương pháp mới trong việc trích xuất thông tin khoảng cách liên hạt nhân bằng laser xung cực ngắn. Ngoài ra, phương pháp vòng lặp để thu lại thông tin khoảng cách liên hạt nhân dựa trên sự nhảy của phổ sóng từ sự thay đổi các thông số cấu trúc của phân tử đã được trình bày trong [7]. Tìm kiếm một khả năng theo dõi các quá trình động học phân tử, phản ứng hóa học, và quá trình sinh học bằng laser xung cực ngắn bằng cơ chế phát xạ sóng hài bậc cao có ý nghĩa quan trọng trong việc trích xuất thông tin cấu trúc động học phân tử. Tuy nhiên, vẫn có nhiều vấn đề đặt ra đòi hỏi những nỗ lực nghiên cứu mới.

Trong công trình gần đây [8], sử dụng phương pháp mô phỏng chúng tôi nhận thấy cường độ HHG phát xạ trong quá trình chuyển động phân tử HCN sang HNC và ngược lại đạt cực đại tại các trạng thái cân bằng (các đồng phân). Kết quả tương tự cho quá trình đồng phân hóa acetylene/vinylidene cũng được trình bày. Việc cường độ HHG đạt cực đại tại các trạng thái cân bằng của phân tử là một phát hiện thú vị và theo quan điểm của chúng tôi đây sẽ là một phương pháp mới cho việc theo dõi các quá trình động học phân tử. Vì vậy, việc phát triển các kết quả này cho các quá trình phức tạp hơn chẳng hạn như quá trình tautome các cơ sở của DNA sẽ có ý nghĩa.

Như chúng ta đã biết, DNA là phân tử mang thông tin di truyền của tất cả các dạng sinh vật sống. Trong phân tử DNA có bốn loại cơ sở: adenine, cytosine, thymine, và guanine. Mỗi cơ sở thường tồn tại dưới hai dạng đồng phân hổ biến (tautomer): một dạng phổ biến (keto hoặc amino) và một dạng hiếm gặp (enol hoặc imino). Quá trình tautome là quá trình biến đổi qua lại giữa một cặp hai tautomer (dạng phổ biến và hiếm gặp) xảy ra do quá trình chuyển động của nguyên tử hydro giữa các vị trí cân bằng trong cấu trúc phân tử. Các dạng hiếm gặp dù có thời gian tồn tại rất ngắn nhưng nếu trong thời gian đó, chúng được huy động vào quá trình tổng hợp DNA thì đột biến sẽ xảy ra và dẫn đến hậu quả là thông tin di truyền bị thay đổi [9]. Do đó, việc tìm kiếm phương pháp để có thể theo dõi và tác động vào quá trình tautome, theo quan điểm của chúng tôi, là rất cần thiết.

Kỹ thuật hiện đại cho phép tách riêng ra các cơ sở này như các phân tử tự do dưới dạng khí để khảo sát các tính chất của nó; vì vậy chúng tôi cũng sử dụng trạng thái khí trong các tính toán lý thuyết. Cụ thể trong bài báo này, chúng tôi sẽ khảo sát cytosine một trong bốn cơ sở của DNA. Việc tính toán sẽ diễn ra theo hai bước. Đầu tiên chúng

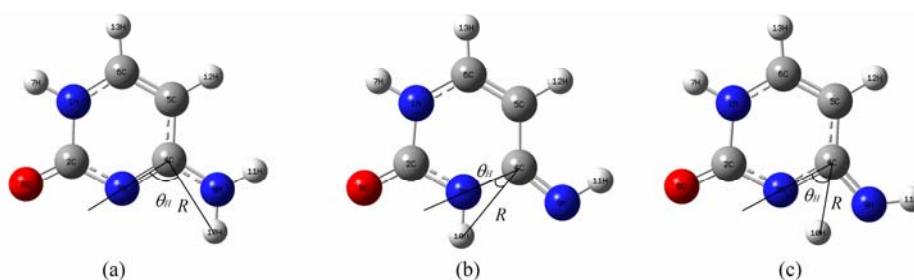
tôi sẽ mô phỏng một quá trình tautome từ trạng thái bền amino sang trạng thái kém bền hơn imino bằng phương pháp động học phân tử. Sau đó chúng tôi sẽ cho phân tử tương tác với laser xung cực ngắn (5 fs) trong suốt quá trình tautome. Tính toán và phân tích phổ HHG phát xạ từ quá trình tương tác chúng ta mong đợi tìm thấy một vài tín hiệu đặc biệt tương ứng với trạng thái amino, imino, và chuyển tiếp. Về mặt nguyên tắc những tín hiệu này sẽ được phục vụ cho việc theo dõi quá trình tautome.

## 2. Phương pháp tính toán

### 2.1. Mô phỏng cấu trúc phân tử của cytosine và quá trình tautome

Chương trình GAUSSIAN với tiến trình tối ưu hóa (Optimization) bằng phương pháp DFT có hiệu chỉnh B3LYP và hệ hàm cơ sở 6-31G+(d,p) được sử dụng để tìm các trạng thái bền của phân tử cytosine. Có rất nhiều trạng thái bền và trạng thái chuyển tiếp tồn tại ứng với các cực tiểu địa phương trên đa diện thế năng theo các tham số cấu trúc phức tạp của cytosine. Trong công trình này, chúng tôi chỉ quan tâm đến trạng thái bền nhất là trạng thái amino và trạng thái imino tương ứng chuyển tiếp từ trạng thái amino để mô tả một quá trình tautome cụ thể. Hình 1 mô tả ba trạng thái của phân tử cytosine mà chúng tôi quan tâm, trong đó vị trí của nguyên tử hydro (H10) quyết định trạng thái của phân tử. Vị trí của nguyên tử H10 được đặc trưng bởi góc cấu trúc  $\theta_H$  ( $\angle N3-C4-H10$ ) và khoảng cách  $R$  giữa nguyên tử C4 và nguyên tử H10. Chức năng tối ưu hóa của GAUSSIAN cho ra ba vị trí cân bằng của H10 tương ứng với các trạng thái amino, imino, và chuyển tiếp.

Để minh họa sự tồn tại các trạng thái amino – chuyển tiếp – imino, mặt thế năng (PES) trong tọa độ ( $R, \theta_H$ ) của H10 được vẽ. Để mặt thế năng chứa đủ ba trạng thái cân bằng, chỉ cần xét góc cấu trúc  $\theta_H$  từ  $26^\circ$  đến  $91^\circ$ , cũng như khoảng cách  $R$  thay đổi từ  $1.4 \text{ \AA} \rightarrow 2.2 \text{ \AA}$ .



**Hình 1.** Phân tử cytosine ở trạng thái amino (a), imino (b), và chuyển tiếp (c) phụ thuộc vào vị trí của nguyên tử H10, đặc trưng bởi góc cấu trúc  $\theta_H$  và khoảng cách  $R$ . Quá trình tautome diễn ra do sự chuyển động của nguyên tử H10

Do hàm thế năng của phân tử theo các tọa độ của các nguyên tử là rất phức tạp, cho nên để có PES ta cần tạo một mặt cắt thích hợp. Trước tiên ta mô phỏng một đường phản ứng hóa học tối ưu (IRC) dịch chuyển phân tử từ trạng thái amino sang imino. Sau đó, ứng với mỗi vị trí trên đường IRC chúng tôi thay đổi khoảng cách  $R$

nhưng vẫn giữ nguyên góc cấu trúc  $\theta_H$  để có được các vị trí khác nhau của nguyên tử H10. Tại thời điểm đó, vị trí của các nguyên tử khác trong phân tử vẫn được cố định. Như vậy, mỗi vị trí  $(R, \theta_H)$  sẽ tương ứng với một cấu trúc xác định của cytosine. Cuối cùng tính toán thế năng của cytosine như là một hàm của tọa độ cấu trúc  $(R, \theta_H)$  tại mọi điểm. Đây chính là PES, cái mà chứa đựng các trạng thái cân bằng (amino, imino, và chuyển tiếp) tại các vị trí cực tiểu của thế năng.

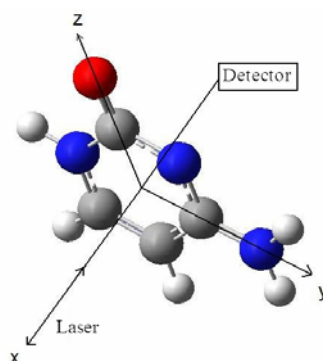
Thực ra quá trình tautome là quá trình thay đổi mối liên kết giữa H10 – N9 và H10 – N3. Để mô phỏng quá trình tautome này, chúng tôi có thể cung cấp động năng ban đầu cho nguyên tử H10 để thoát khỏi rào thế, bứt ra khỏi mối liên kết với nguyên tử N3, di chuyển để liên kết với nguyên tử N9. Ở đây, chúng tôi không quan tâm đến cơ chế cung cấp động năng. Ngoài ra, gần đúng Born-Oppenheimer được dùng khi mô phỏng quá trình này. Trong GAUSSIAN có tích hợp phương pháp DFT để mô phỏng động lực phân tử kết hợp gần đúng Born-Oppenheimer trong một tiến trình được gọi là BO-MD. Để khảo sát phân tử khi tương tác với laser trong quá trình động, một quá trình tautome cụ thể được mô phỏng bằng phương pháp này.

## 2.2. Tính toán phổ sóng hài bậc cao sử dụng mô hình Lewenstein

Mô hình ba bước Lewenstein [2] được sử dụng để tính sóng hài bậc cao phát ra khi phân tử tương tác với laser hồng ngoại bước sóng 800nm cường độ đỉnh rất lớn  $\square 2 \times 10^{14} \text{ W/cm}^2$  và độ dài xung cực ngắn cỡ 5 femto giây.

Theo mô hình ba bước, đóng góp chính trong phổ phát xạ sóng hài bậc cao bao gồm ba quá trình: (1) trước tiên điện tử lớp ngoài cùng (HOMO) bị i-ôn hóa theo cơ chế xuyên hầm được giải phóng ra miền năng lượng liên tục; (2) sau đó bỏ qua tương tác Coulomb so với trường mạnh của laser, điện tử được gia tốc trong trường điện và thu năng lượng; (3) cuối cùng, khi laser đổi chiều điện trường, điện tử quay lại tương tác với i-ôn mẹ và phát ra laser thứ cấp với phổ tần số là bội số lẻ của tần số laser ban đầu. Mô hình này không những cho giải thích định tính phát xạ sóng hài bậc cao mà còn là cơ sở cho phương pháp giải tích, tính phổ phát xạ này. Phương pháp Lewenstein đã được sử dụng thành công trong nhiều công trình trước đây của chúng tôi [7, 8] cho nên ở đây sẽ không nhắc lại các công thức tính toán. Trong các tính toán, thành phần quan trọng liên quan đến phân tử là mô-men lưỡng cực được tính giữa hàm sóng tự do và hàm sóng của điện tử lớp ngoài cùng. Bản thân hàm sóng của HOMO sẽ được tính bằng phương pháp DFT với hiệu chỉnh B3LYP và hệ hàm cơ sở 6–31G+(d,p).

Hình 2 là sơ đồ tương tác giữa laser và phân tử. Trước tiên, phân tử sẽ được định phương trong mặt phẳng vuông góc với phương truyền của laser chiếu vào. Góc định phương  $\theta$  được định nghĩa là góc hợp bởi véc-tơ phân cực của laser và mối liên kết N1–C2. Về nguyên tắc, do phân tử cytosine không đối xứng, ta cần khảo sát góc  $\theta$  trong toàn miền thay đổi, tuy nhiên do véc-tơ phân cực trường điện của laser tuần hoàn và đổi chiều sau mỗi nửa chu kỳ cho nên HHG không thay đổi qua phép dịch chuyển  $180^\circ$  góc định phương. Do vậy, ta chỉ cần xét giới hạn trong khoảng từ  $0^\circ \rightarrow 180^\circ$ .



**Hình 2.** Sơ đồ thí nghiệm. Phân tử được định phương sao cho luôn vuông góc với laser tới, theo trục Oz. Góc định phương  $\theta$  là góc hợp giữa véc-tơ phân cực với mỗi liên kết N1–C2

### 3. Kết quả và thảo luận

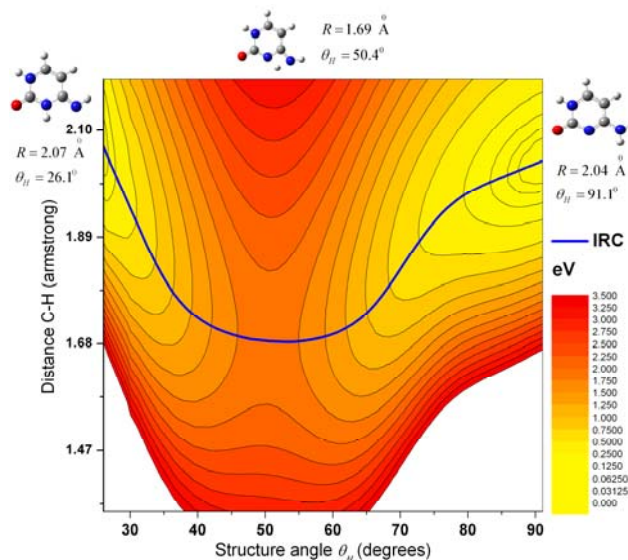
#### 3.1. Mặt thế năng và cấu trúc các trạng thái tautomer của cytosine

Sử dụng chức năng tối ưu hóa trong chương trình GAUSSIAN, chúng tôi áp dụng phương pháp DFT để tính toán và tìm được ba trạng thái cân bằng của cytosine (amino, chuyển tiếp, và imino), các thông số cấu trúc được trình bày trong bảng 1. Các kết quả phù hợp tốt với những mô phỏng khác [10] cũng như với thực nghiệm X-ray [11].

**Bảng 1.** Cấu trúc của cytosine tương ứng với trạng thái amino. Khoảng cách tính theo angstrom còn góc là tính theo độ

	Bài này	[10]	[11]
$r(\text{N1}-\text{C2})$	1.427	1.414	1.392
$r(\text{C2}-\text{N3})$	1.371	1.358	1.358
$r(\text{N3}-\text{C4})$	1.322	1.315	1.339
$r(\text{C4}-\text{C5})$	1.442	1.426	1.433
$r(\text{C5}-\text{C6})$	1.361	1.356	1.357
$r(\text{C6}-\text{N1})$	1.356	1.342	1.360
$r(\text{C2}-\text{O8})$	1.224	1.221	1.237
$r(\text{C4}-\text{N9})$	1.360	1.353	1.324
$\angle\text{C6}-\text{N1}-\text{C2}$	123.3	123.5	121.2
$\angle\text{N1}-\text{C2}-\text{N3}$	116.4	116.2	118.6
$\angle\text{C2}-\text{N3}-\text{C4}$	120.4	120.6	120.5
$\angle\text{N3}-\text{C4}-\text{C5}$	123.9	123.7	121.5
$\angle\text{C4}-\text{C5}-\text{C6}$	116.1	115.9	117.0
$\angle\text{C5}-\text{C6}-\text{N1}$	120.0	120.1	121.2
$\angle\text{N1}-\text{C2}-\text{O8}$	118.1	118.0	118.9
$\angle\text{N3}-\text{C4}-\text{N9}$	117.0	117.6	118.3

Bảng 1 chỉ đưa ra một vài số liệu để so sánh với thực nghiệm, tuy nhiên chúng tôi có đầy đủ các số liệu của các vị trí của tất cả các nguyên tử trong phân tử cytosine. Cụ thể, tọa độ của nguyên tử H10 tương ứng với ba trạng thái cân bằng thu được như sau: (i) trạng thái amino ( $R = 2.04 \text{ \AA}$ ,  $\theta_H = 91.1^\circ$ ); (ii) trạng thái imino ( $R = 2.07 \text{ \AA}$ ,  $\theta_H = 26.1^\circ$ ); (iii) và trạng thái chuyển tiếp ( $R = 1.69 \text{ \AA}$ ,  $\theta_H = 50.4^\circ$ ). Tiến trình ‘Optimization’ của GAUSSIAN cũng cho phép ta tính toán năng lượng giữa các trạng thái của phân tử. Cho trạng thái amino và trạng thái imino, chúng tôi thu được năng lượng tương quan là  $0.08 \text{ eV}$ , phù hợp tốt với các kết quả thực nghiệm là  $2 \text{ kcal/mol}$  ( $0.0867 \text{ eV}$ ) [12]. Ngoài ra, chúng tôi cũng thu được năng lượng tương quan là  $1.87 \text{ eV}$  giữa trạng thái chuyển tiếp và trạng thái amino. Vì vậy, chúng tôi có thể kết luận rằng thông số cấu trúc của phân tử cytosine được tính toán từ phương pháp nêu ra ở trên là đáng tin cậy để sử dụng cho các tính toán tiếp theo trong công trình này.



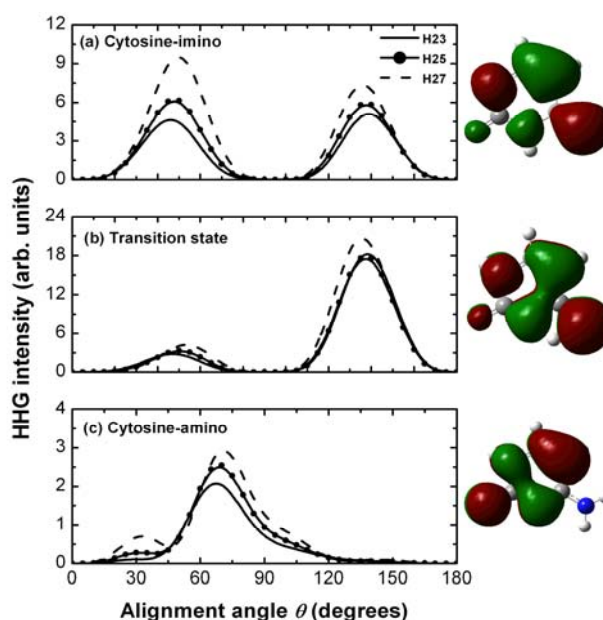
**Hình 3.** Mặt thế năng (PES) của phân tử cytosine. Các vị trí cực tiểu năng lượng tương ứng với các trạng thái cân bằng: amino ( $R = 2.04 \text{ \AA}$ ,  $\theta_H = 91.1^\circ$ ), và imino ( $R = 2.07 \text{ \AA}$ ,  $\theta_H = 26.1^\circ$ ). Điểm yên ngựa ( $R = 1.69 \text{ \AA}$ ,  $\theta_H = 50.4^\circ$ ) tương ứng với trạng thái chuyển tiếp. Đường IRC (màu xanh đậm) đi qua tất cả các trạng thái cân bằng của phân tử cytosine

Hình 3 thể hiện mặt thế năng (PES) của cytosine theo vị trí của nguyên tử hydro H10. Như đã nói trong phần phương pháp, hàm thế năng của cytosine theo cấu trúc phân tử rất phức tạp, có nhiều cực tiểu địa phương thể hiện các trạng thái cân bằng ứng với các tautomer của phân tử. PES trong hình 3 là một mặt cắt trong vùng chúng ta quan tâm và mang tính minh họa. Ta thấy tồn tại hai cực tiểu năng lượng và một điểm yên ngựa ở vị trí thể hiện các trạng thái amino, imino và chuyển tiếp. Hình 3 cũng thể

hiện đường chuyển động tối ưu (IRC) nối trạng thái amino đến imino qua trạng thái chuyển tiếp.

### 3.2. Sự phụ thuộc của phổ sóng hài bậc cao vào góc định phương

Phổ sóng hài bậc cao phát ra do phân tử cytosine tương tác với xung laser cực ngắn được tính toán bằng mô hình Lewenstein. Ở đây, chúng tôi tính toán cho ba trường hợp của phân tử cytosine ở các trạng thái cân bằng (amino, imino) và trạng thái chuyển tiếp. Sơ đồ thí nghiệm và các thông số của laser được mô tả trong phần 2.2. Phổ HHG thu được có dáng điệu đặc trưng, ngắt ở bậc 33, phù hợp với lý thuyết. Hình 4 trình bày sự phụ thuộc của cường độ HHG cho các bậc 23, 25, và 27 vào góc định phương  $\theta$ , thay đổi từ  $0^\circ$  đến  $180^\circ$ . Cường độ HHG đạt cực đại tại góc định phương  $\theta \approx 50^\circ$  và  $\theta \approx 130^\circ \rightarrow 135^\circ$  cho trạng thái imino,  $\theta \approx 40^\circ$  và  $\theta \approx 144^\circ \rightarrow 148^\circ$  cho trạng thái chuyển tiếp,  $\theta \approx 32^\circ \rightarrow 36^\circ$  và  $\theta \approx 71^\circ \rightarrow 75^\circ$  cho trạng thái amino.



**Hình 4.** Sự phụ thuộc của cường độ HHG vào góc định phương với các bậc 23 (đường liền nét), 25 (đường liền nét với biểu tượng •), và 27 (đường vạch vạch) ứng với trạng thái cytosine-imino (a), trạng thái chuyển tiếp (b), và cytosine-amino (c)

Sự phụ thuộc của cường độ HHG vào góc định phương như trong hình 4 cho phép phân biệt các trạng thái của phân tử cytosine, dù là trạng thái imino, amino, hay trạng thái chuyển tiếp.

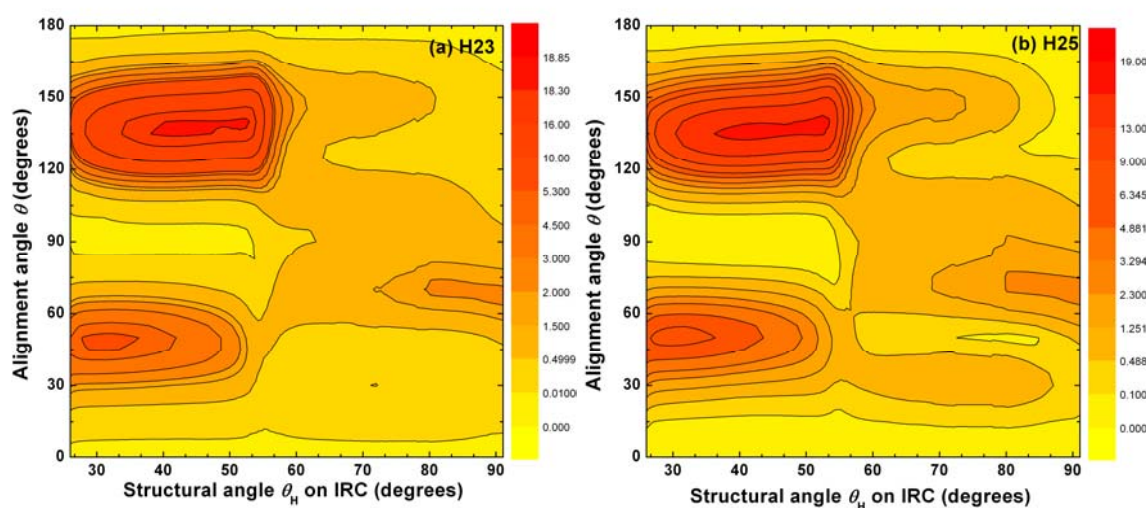
### 3.3. Theo dõi quá trình tautome bằng laser xung cực ngắn

Chúng tôi cho xung laser tương tác với phân tử trong suốt quá trình tautome và tính phổ HHG tương ứng với các góc định phương  $\theta$  khác nhau từ  $0^\circ$  đến  $180^\circ$ . Quỹ đạo của nguyên tử H10 trong suốt quá trình tautome được gọi là đường phản ứng hóa học (CRP), trên đó mỗi vị trí của nguyên tử H10 tương ứng với một cấu trúc phân tử cụ thể có một thế năng xác định.

Hình 5 chỉ sự phụ thuộc của cường độ HHG với các bậc 23 và 25 vào cả góc định phương  $\theta$  và góc cấu trúc  $\theta_H$ . Như đã trình bày ở trên, vị trí của nguyên tử H10 được xác định bằng khoảng cách  $R$  và góc cấu trúc  $\theta_H$ . Tuy nhiên, trong quá trình tautome nguyên tử hydro được cố định trên CRP, vì vậy tồn tại một sự hạn chế  $R(\theta_H)$ . Do đó, chúng ta chỉ cần góc cấu trúc để xác định vị trí của nguyên tử H10. Chúng tôi nhận ra các cực đại của cường độ HHG gần với các vị trí của góc định phương  $\theta \approx 50^\circ$ ,  $\theta \approx 70^\circ$ , và  $\theta \approx 135^\circ$ . Kết quả này phù hợp với các kết quả đã được trình bày trên hình 4 khi xem xét sự phụ thuộc của cường độ HHG vào góc định phương cho các trạng thái cân bằng của phân tử cytosine.

Tiếp theo xem xét sự phụ thuộc vào góc cấu trúc  $\theta_H$  trong hình 5, chúng tôi nhận ra rằng cho góc định phương vào cỡ  $\theta \approx 50^\circ$ , cường độ HHG đạt cực đại tại góc  $\theta_H \approx 26^\circ$  phù hợp với trạng thái imino của cytosine. Chúng tôi cũng nhận ra rằng cường độ HHG đạt cực đại tại góc  $\theta_H \approx 51^\circ$  phù hợp với trạng thái chuyển tiếp, và tại  $\theta_H \approx 90^\circ$  phù hợp với trạng thái amino của phân tử cytosine.

Như vậy, qua các phân tích dữ liệu HHG thu được như trên, ta thấy khả năng theo dõi quá trình tautome của phân tử cytosine bằng laser xung cực ngắn dựa vào sự tồn tại các cực đại của cường độ HHG gần với các cấu trúc cân bằng. Việc giải thích các cực đại này sẽ được tiến hành trong các công trình tiếp theo. Ở đây chúng tôi dự đoán bản chất của các cực đại này liên quan đến tốc độ i-ôn hóa. Một phân tử ở trạng thái cân bằng có khả năng xuyên hầm cao hơn các trạng khác, đó là lí do tại sao cường độ HHG đạt cực đại tại các trạng thái này.



**Hình 5.** Sự phụ thuộc của cường độ HHG vào góc định phương  $\theta$  và góc cấu trúc  $\theta_H$  trong suốt quá trình tautome cho các bậc 23 (a) và 25 (b). Hình này chỉ ra rằng chúng ta có thể theo dõi quá trình tautome bằng việc đo đạc cường độ HHG



#### 4. Kết luận và hướng phát triển

Trong công trình này, bằng việc sử dụng phương pháp DFT với hiệu chỉnh B3LYP và hệ hàm cơ sở 6-31G+(d,p) được tích hợp trong chương trình GAUSSIAN, chúng tôi đã mô phỏng cấu trúc cũng như mặt thế năng của các trạng thái cân bằng amino, imino và trạng thái chuyển tiếp. Kết quả này phù hợp với dữ liệu thực nghiệm và mô phỏng của những tác giả khác. Sử dụng xấp xỉ Born-Oppenheimer với phương pháp động học phân tử, chúng tôi cũng đã mô phỏng được quá trình tautome từ trạng thái amino sang trạng thái imino.

Phổ HHG phát xạ khi phân tử cytosine tương tác với laser 800nm độ dài xung 5 fs, cường độ đỉnh  $\approx 2 \times 10^{14}$  W/cm<sup>2</sup> được tính toán dựa trên mô hình Lewenstein. Sự phụ thuộc của cường độ HHG vào góc định phương cho hai trạng thái cân bằng (amino và imino) và trạng thái chuyển tiếp đã được tìm ra. Với điều đó chúng tôi có thể sử dụng sự phụ thuộc của cường độ HHG vào góc định phương để phân biệt các trạng thái đặc trưng của cytosine (các tautomer).

HHG phát xạ khi phân tử cytosine tương tác với laser xung cực ngắn trong quá trình tautome đã được tính toán. Sự phụ thuộc của cường độ HHG vào góc định phương và góc cấu trúc đã được phân tích cho thấy tồn tại các cực đại tại các trạng thái cân bằng (amino, imino) và trạng thái chuyển tiếp. Kết quả này mở ra một khả năng theo dõi quá trình tautome bằng laser xung cực ngắn sử dụng cơ chế phát xạ sóng hài bậc cao. Trong các công trình tiếp theo, chúng tôi sẽ cố gắng làm sáng tỏ ý nghĩa vật lý của các cực đại này của cường độ HHG.

---

**Ghi chú:** Công trình này thuộc đề tài thực hiện dưới sự tài trợ của Quỹ phát triển khoa học và công nghệ quốc gia (NAFOSTED), mã số 103.01.20.09.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Zewail A. H., (2000), "Femtochemistry: Atomic-Scale Dynamics of the Chemical Bond Using Ultrafast Lasers", *Angew Chem. Int. Ed.* **39** 2586 – 2631.
2. M. Lewenstein, Ph. Balcou, M. Y. Ivanov, A. L'Huillier, P. B. Corkum, (1994), "Theory of high-harmonic generation by low-frequency laser fields", *Phys. Rev. A* **49** 2117 – 2132.
3. Itatani J., Levesque J., Zeidler D., Niikura H., Pepen H., Kieffer J. C., Corkum P. B., Villeneuve D. M., (2004), "Tomographic imaging of molecular orbitals", *Nature* **432** 867 – 871.
4. Le V. H., Le A. T., Xie R.H., Lin C. D., (2007), "Theoretical analysis of dynamic chemical imaging with lasers using high-order harmonic generation", *Phys. Rev. A* **76** 013414-13.

5. Haessler S., Caillat J., Boutu W., Giovanetti-Teixeira C., Ruchon T., Auguste T., Diveki Z., Breger P., Maquet A., Carré B., Taïeb R., Salières P., (2010), “Attosecond imaging of molecular electronic wavepackets”, *Nature Physics* **6** 200 – 206.
6. Lein M., Hay N., Velotta R., Marangos J. P., Knight P. L., (2002), “Interference effects in high-order harmonic generation with molecules”, *Phys. Rev. A* **66** 023805-6.
7. Le V. H., Nguyen N. T., Le A. T., Chen J., Lin C. D., (2008), “Retrieval of interatomic separations of molecules from laser-induced high-order harmonic spectra”, *J. Phys. B* **41** 085603-8.
8. Nguyen N. T., Tang B. V., Le V. H., (2010), “Tracking molecular isomerization process with high harmonic generation by ultra-short laser pulses”, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **949** 52 – 56.
9. Orozco M., Hernández B., Luque F. J., (1998), “Tautomerism of 1-methyl derivatives of uracil, thymine, and 5-bromouracil. Is tautomerism the basis for the mutagenicity of 5-bromouridine?” *J. Phys. Chem. B* **102** 5228 – 5233.
10. Estrin D. A., Paglieri L., Corongiu G., (1994), “A density functional study of tautomerism of uracil and cytosine”, *J. Phys. Chem.* **98** 5653 – 5660.
11. Voet D., Rich A., (1970), “The crystal structure of purines, pyrimidines and their intermolecular”, *Prog. Nucl. Acid. Res. Mol. Biol.* **10** 183 – 265.
12. Trygubenko S. A., Bogdan T. V., Rueda M., Orozco M., Luque F. J., Sponer J., Slavicek P., Hobza P., (2002), “Correlated ab initio study of nucleic acid bases and their tautomers in the gas phase, in a microhydrated environment and in aqueous solution”, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** 4192 – 4203.

(Ngày Tòa soạn nhận được bài: 17-11-2011; ngày chấp nhận đăng: 23-12-2011)