

文章编号: 2095-4980(2019)04-0563-04

乳清酸的太赫兹光谱研究

郑转平, 巩稼民

(西安邮电大学 电子工程学院, 陕西 西安 710121)

摘 要: 采用太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术测量了乳清酸在 $10\sim 120\text{ cm}^{-1}$ 的室温特征吸收谱; 基于密度泛函理论, 对乳清酸单个分子和晶胞周期结构的光学模式进行模拟计算。研究表明: 乳清酸在 $10\sim 120\text{ cm}^{-1}$ 波段范围内有3个明显的特征吸收峰, 除 95.5 cm^{-1} 的吸收峰来源于分子内和分子间相互作用外, 其余2个特征吸收峰主要来源于分子间相互作用模式。乳清酸分子间的相互作用一定程度上遏制了其分子内振动强度。该研究将有助于工业生产中乳清酸的监测及其临床药理特性的分析。

关键词: 太赫兹时域谱; 密度泛函; 乳清酸

中图分类号: TN20

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA201904.0563

Investigation on THz spectrum of orotic acid by THz-TDS

ZHENG Zhuanning, GONG Jiamin

(School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts & Telecommunication, Xi'an Shaanxi 710121, China)

Abstract: The THz spectrum of orotic acid is measured in the range of $10\sim 120\text{ cm}^{-1}$ by using Terahertz Time-Domain Spectroscopy(THz-TDS). The result shows three distinct THz absorption features which are interpreted by density functional theory. It is found that the feature at 95.5 cm^{-1} originates from the combination of intermolecular and intramolecular vibrational modes while the rest two features come from the rotational modes. Besides, the intermolecular interactions of orotic acid may minimize the intramolecular interactions to a certain extent. These results may be helpful to the monitoring of orotic acid in the industrial production and its study on pharmacological characteristics.

Keywords: Terahertz Time-Domain Spectroscopy(THz-TDS); density functional theory; orotic acid

太赫兹(THz)波位于微波和红外辐射之间, 其频率位于 $0.1\sim 10\text{ THz}$, 中心频谱在 $0.3\sim 3\text{ THz}$ ($10\sim 100\text{ cm}^{-1}$)。近30年来, 由于自由电子激光器和超短激光脉冲技术的快速发展, THz波的产生有了合适的激发光源, 获得宽带稳定的THz源成为一种常规技术, 从而使THz波在光谱应用方面开始了蓬勃发展。THz波谱含有丰富的物理和化学信息^[1-3], 使得人们对生物分子THz谱的研究充满极大兴趣, 也使得生物分子THz谱的研究具有重要的现实意义。

基于太赫兹时域光谱技术(THz-TDS)对物质材料研究的文章很多^[4-11]。Sakamoto等对亮氨酸和苏氨酸异构体的THz实验谱进行了分析^[4]; Takahashi等研究了5种维生素的分子间相互作用模式^[5]; Korter等基于THz-TDS技术解析了腺嘌呤和胸腺嘧啶的THz谱^[6]; Jepsen等研究了苯甲酸的分子间作用模式^[3]; Shi等辨别实验了 α -和 γ -甘氨酸^[7]; 张希成等分析了一水葡萄糖和葡萄糖在THz谱的异同^[8]。

乳清酸又名维生素 B_{13} , 分子式为 $C_5H_4N_2O_4$, 是一种营养药, 可用于改善肝功能和促进肝细胞修复, 还可用于治疗痛风及改善脑血管循环, 在医药上具有重要作用。研究它的分子间相互作用模式对工业生产检测及生物分子功能意义的揭示具有重要价值。但迄今还没有文章分析其在THz波段的光学振动模式。基于此, 本文首先测试了乳清酸在THz波段的室温吸收谱; 基于密度泛函理论, 对其单个分子和晶胞周期结构的光学模式进行模拟计算; 比对实验和理论计算结果, 对其实验吸收特征峰的归属进行分析和讨论。

1 实验方法

1.1 THz 谱测试方法

使用 THz-TDS 系统(型号: CIP-TDS)进行实验测试。飞秒激光器产生超短激光脉冲, 激发光电导天线产生 THz 脉冲, 以同样的方法进行 THz 脉冲探测。其中, 飞秒脉冲波长 800 nm, 脉冲宽度 100 fs, 光谱分辨力 2.0 cm^{-1} , 测试有效范围 $10 \sim 120 \text{ cm}^{-1}$ ($0.3 \sim 3.7 \text{ THz}$), 测试温度 $24 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 湿度 1%。

1.2 样品制备

实验样品(CAS:65-86-1)购于西安优博生物科技有限公司, 使用之前均未经过进一步纯化处理。样品由 50 mg 纯乳酸掺杂 150 mg 聚四氟乙烯粉末压制而成, 厚度 1.20 mm, 直径 13 mm, 压制样品的压力为 600 kg/cm^2 。

1.3 计算方法

乳酸的单个分子计算以线性分子轨道方法(Linear Combination of Atomic Orbital, LCAO)为基础, 采用 B3LYP^[12] 计算方法加 6-311+G(d,p) 基组, 对单个乳酸的分子进行结构优化和振动模式分析。乳酸的晶胞计算以其水合物结构参数为基础, 具体数据如下^[13]: $a=9.561 \text{ \AA}$, $b=7.261 \text{ \AA}$, $c=5.895 \text{ \AA}$, $\alpha=117.6^{\circ}$, $\beta=107.6^{\circ}$, $\gamma=90.4^{\circ}$ (α, β, γ 是晶胞的 3 个角度)。周期结构的计算采用平面波赝势理论, 常规保守赝势和 PBE(Perdew-Burke-Ernzerhof)交换相关泛函^[14], 平面波截断能为 $1\ 000 \text{ eV}$ 。具体的, 能量偏差为 $1.0 \times 10^{-6} \text{ eV/atom}$, 最大力偏差为 $0.000\ 1 \text{ eV/\AA}$, 最大应力偏差为 0.02 GPa , 最大位移偏差为 $1.0 \times 10^{-4} \text{ \AA}$ 。结构优化后, 在规范保守赝势和 GGA-PBE 为交换关联函数状态下, 采用 Γ 点计算 THz 光谱。乳酸的单个分子及模拟采用的晶胞结构如图 1 所示。

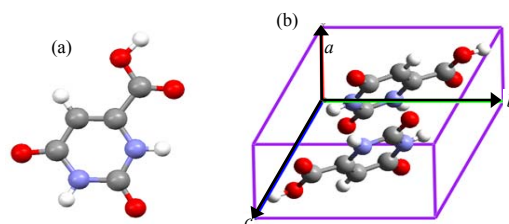


Fig.1 Molecular structure(a) and crystal molecular arrangement(b) of orotic acid

图 1 乳酸的单个分子(a)及模拟采用的晶胞结构(b)

2 结果讨论

图 2 为乳酸在 $10 \sim 120 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的 THz 吸收谱图。由图可见, 在测试范围内, 乳酸共测试到 3 个明显的特征吸收峰, 它们的中心频率分别位于 88.3 cm^{-1} , 95.5 cm^{-1} 和 116.7 cm^{-1} 。其中, 95.5 cm^{-1} 处的吸收峰是一个大的吸收包络, 吸收频率范围处于 $91.9 \sim 113.1 \text{ cm}^{-1}$ 。采用高斯拟合, 发现它的吸收峰半高宽几乎达到 10 cm^{-1} 。这在固态吸收峰中少见, 说明位于此频段的 THz 吸收比较强烈。如果要清晰检测此吸收强烈的 THz 峰, 一种方法是稀释样品的浓度, 另一种方法是使测试环境处于低温状态^[6]。本次测试中, 样品和聚四氟乙烯的比例为 1:3, 88.3 cm^{-1} 是一个位于 95.5 cm^{-1} 包络的肩峰, 如果继续稀释样品, 将可能观测不到此峰, 因此本文未进一步改变样品浓度。低温测试将在下一步实验中完善。

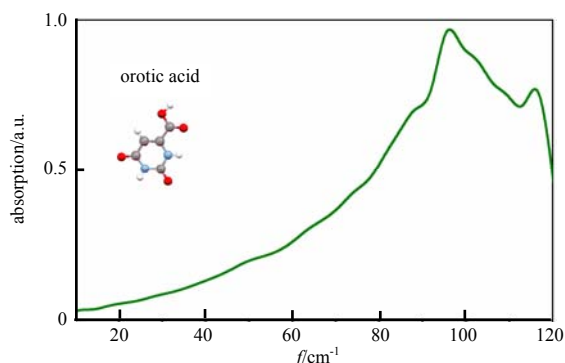


Fig.2 Experimental THz spectrum of orotic acid

图 2 乳酸的太赫兹吸收谱

乳酸单个分子含有 15 个原子, 由于没有对称性, 39 个分子内振动模式均有红外活性。在研究的频段范围内, 乳酸获得 2 个分子内振动模式。一个位于 65.7 cm^{-1} 的光学模式, 但并未在实验结果处观测到与之匹配的吸收峰。一个可能的原因是样品的稀释使得在测试中观察不到微弱吸收峰, 另一个可能的原因是单个分子计算结果失误。第二个振动模式位于 117.1 cm^{-1} , 它来源于整个的分子面外摇摆。这个光学模式对实验谱图的贡献, 可能是 95.5 cm^{-1} 或 116.7 cm^{-1} , 要经过进一步理论模拟分析才能判定。因为一般单个分子计算的分子内振动频率没有考虑分子间作用力, 计算结果均大于固态情况下的振动模式^[15]。

由于单个分子计算不能很好地解释乳酸 THz 吸收峰, 因此采用固态密度泛函, 对乳酸的周期结构进行模拟计算。它的单个晶胞中包含 2 个分子, 空间群为 P_{-1} , 对称性为 C_i 。由于每个分子含有 15 个原子, 乳酸晶胞共有 90 个光学模式, 其中包含 9 个分子间振动模式: $3a+6b$ 。但由于乳酸晶胞对称性为 C_i , 则对称性为 b 的模式并不显示红外活性, 所以乳酸实际只有 3 个分子间振动模式。图 3 为乳酸在 THz 波段的实验测试与理论计算吸收谱。相较于气态计算结果中实验与理论计算频率值的巨大差异^[15], 固相计算结果更真实地再现了实验测试吸收峰, 故乳酸 THz 谱以固相计算结果进行解析。

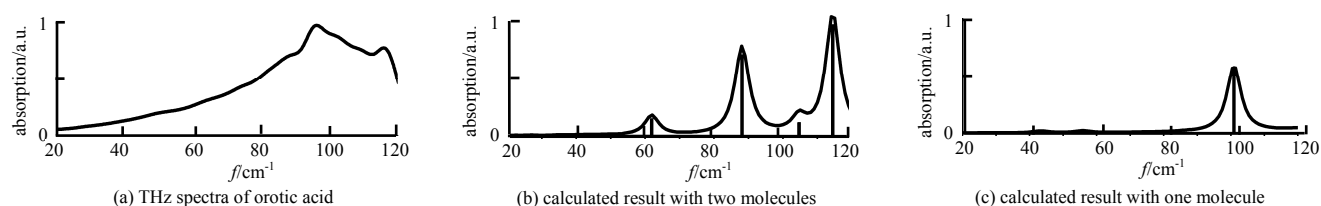


Fig.3 Experimental and solid-state calculated THz spectra of orotic acid
图 3 乳清酸的 THz 实验和固态计算 THz 谱

从图 3(a)~(b)可见, PBE 函数的计算结果较好地描述了实验测试峰。由计算结果可知: 88.1 cm^{-1} 来源于围绕 a 轴转动的光学模式, 104.7 cm^{-1} 来源于 N-H...O 氢键及 -COOH 的面外摇摆; 114.5 cm^{-1} 来源于围绕 b 轴的转动模式。基于计算与实验谱数据的匹配得出: 位于 88.1 cm^{-1} 的特征吸收峰主要来源于分子间的转动; 位于 95.5 cm^{-1} 的吸收峰主要来源于分子间和分子内的振动模式; 116.7 cm^{-1} 的吸收峰主要来源于分子间的转动模式。虽然实验和理论匹配较好, 但是理论计算的 61.9 cm^{-1} 光学模式在实验中并未观测到。这有可能是计算过程中分子间作用力估计过高造成。表 1 是乳清酸实验和理论计算的匹配分布数据。

为验证乳清酸 THz 吸收谱的来源, 基于固态理论, 本文模拟计算了单个分子在晶胞中的光学模式。图 3(c) 为计算结果。由图可见, 位于 100.9 cm^{-1} 处有一个吸收较强的光学模式, 另外 2 个光学模式由于吸收较弱而不可见, 分别位于 55.9 cm^{-1} 和 86.6 cm^{-1} , 此计算结果与上述 THz 吸收峰来源分析一致。因为在削弱分子间作用力的情况下, 位于 100.9 cm^{-1} 处的振动模式加强, 说明 95.5 cm^{-1} 的吸收峰来源于 2 种作用模式。这也说明, 分子间的作用力一定程度上削弱了分子内的振动模式。计算结果在 86.6 cm^{-1} 的光学模式几乎不可见, 也证实 88.1 cm^{-1} 的吸收峰主要源于分子间作用模式。此外, 由于单个分子及周期结构均在 60 cm^{-1} 处获得一个光学模式, 推测乳清酸可能在 60 cm^{-1} 处有一个很微弱的吸收峰, 不过这有待实验进一步考证。

表 1 乳清酸的实验和理论计算的频谱数据(cm^{-1})

Table 1 Experimental and simulation spectral data of orotic acid		
experiment	calculation	
THz-TDS	B3LYP	PBE
88.3	65.7	61.9
95.5	117.1	88.1
116.7		104.7
		114.5

3 结论

本文采用 THz-TDS 技术, 测量了室温下乳清酸的 THz 特征吸收峰。结果显示, 在 $10\sim 120\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 乳清酸获得了 3 个 THz 特征吸收峰。基于气态理论不能很好地解释 THz 吸收峰, 乳清酸的 THz 特征峰均采用固态密度泛函分析。由模拟与实验数据的匹配得知: 位于 88.1 cm^{-1} 和 116.7 cm^{-1} 的特征吸收峰主要来源于分子间的转动, 位于 95.5 cm^{-1} 的吸收峰主要来源于分子间和分子内的振动。乳清酸分子间的相互作用一定程度上遏制了其分子内振动强度, 此研究结果有望促进工业生产中乳清酸的监测及其临床实验中药理特性的分析。

参考文献:

- [1] MOTLEY T L, ALLIS D G, KORTER T M. Investigation of crystalline 2-pyridone using terahertz spectroscopy and solid-state density functional theory[J]. Chemical Physics Letters, 2009, 478(4): 166-171.
- [2] MOTLEY T L, KORTER T M. Terahertz spectroscopy and molecular modeling of 2-pyridone clusters[J]. Chemical Physics Letters, 2008, 464(4): 171-176.
- [3] JEPSEN P U, CLARK S J. Precise ab-initio prediction of terahertz vibrational modes in crystalline systems[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 442(4): 275-280.
- [4] SAKAMOTO T, TANABE T, SASAKI T, et al. Chiral analysis of re-crystallized mixtures of D-, L-amino acid using terahertz spectroscopy[J]. Malaysian Journal of Chemistry, 2009, 11(1): 88-93.
- [5] TAKAHASHI M, OKAMURA N, DING X, et al. Intermolecular hydrogen bond stretching vibrations observed in terahertz spectra of crystalline vitamins[J]. CrystEngComm, 2018, 20(14): 1960-1969.
- [6] KING M D, OUELLETTE W, KORTER T M. Noncovalent interactions in paired DNA nucleobases investigated by terahertz spectroscopy and solid-state density functional theory[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2011, 115(34): 9467-9478.
- [7] SHI Yulei. Collective vibrational spectra of α - and γ -glycine studied by terahertz and Raman spectroscopy[J]. Journal of Physics D-Applied Physics, 2005, 38(19): 3741-3745.

- [8] LIU H B, CHEN Y, ZHANG X C. Characterization of anhydrous and hydrated pharmaceutical materials with THz time-domain spectroscopy[J]. Journal of Pharmaceutical Sciences, 2010, 96(4): 927–934.
- [9] OPPENHEIM K C, KORTER T M, MELINGER J S, et al. Solid-state density functional theory investigation of the terahertz spectra of the structural isomers 1,2-dicyanobenzene and 1,3-dicyanobenzene[J]. Journal of Physical Chemistry A, 2010, 114(47): 12513–12521.
- [10] ZHENG Z P, FAN W H, LI H, et al. Terahertz spectral investigation of anhydrous and monohydrated glucose using terahertz spectroscopy and solid-state theory[J]. Journal of Molecular Spectroscopy, 2014, 296(4): 9–13.
- [11] LIU Y, ZHAO G Z. Progress on terahertz spectroscopic inspection and analysis of several kinds of food additives[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2018, 16(2): 195–200.
- [12] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple[J]. Physical Review Letters, 1998, 77(18): 3865–3868.
- [13] TAKUSAGAWA F, SHIMADA A. The crystal structure of orotic acid monohydrate(Vitamin B13)[J]. Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1973, 46(7): 2011–2019.
- [14] LANGRETH D C, PERDEW J P. Theory of non-uniform electronic systems. I. Analysis of the gradient approximation and a generalization that works[J]. Physical Review B Condensed Matter, 1980, 21(12): 5469–5493.
- [15] ZHENG Z P, FAN W H, LIANG Y Q, et al. Application of THz spectroscopy and molecular modeling in isomers investigation: glucose and fructose[J]. Optics Communications, 2012, 285(7): 1868–1871.

作者简介:



郑转平(1984–), 女, 西安市人, 博士, 讲师, 主要研究方向为太赫兹时域光谱技术.email: zhengzhuanp@xupt.edu.com.

巩稼民(1969–), 男, 西安市人, 教授, 主要研究方向为光学技术、光电子学技术及光通信技术.

(上接第 556 页)

- [15] 杨晓帆. 基于平面肖特基二极管的太赫兹分谐波混频器研究[D]. 成都:电子科技大学, 2012. (YANG Xiaofan. Research on terahertz subharmonic mixer based on planar Schottky diode[D]. Chengdu, China: University of Electronic Science and Technology of China, 2012.) DOI:CNKI:CDMD:1.1012.473947.

作者简介:



纪广玉(1992–), 男, 河南省新乡市人, 在读博士研究生, 主要研究方向为太赫兹非线性器件电路设计.email: guangyuj1@163.com.

张德海(1968–), 男, 吉林省吉林市人, 研究员, 博士生导师, 主要研究方向为航天微波遥感有效载荷与太赫兹技术.

孟进(1988–), 男, 哈尔滨市人, 助理研究员, 博士, 主要研究方向为太赫兹非线性器件电路及系统设计.