

文章编号: 2095-4980(2015)05-0707-05

葡萄糖溶液的太赫兹光谱观察

张磊巍^{1a,1b,1c,2}, 左 剑^{1a,1b,1c*}, 张存林^{1a,1b,1c}

(1.首都师范大学 a.物理系; b.太赫兹光电子学教育部重点实验室; c.北京市太赫兹波谱与成像重点实验室, 北京 100048;
2.中国科学技术馆, 北京 100012)

摘 要: 生物有机分子的生物功能必须在其水溶液中实现。太赫兹波对水非常敏感, 太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术能够检测生物分子——水分子界面的集体水分子网络动力学变化, 是检测和研究生物有机分子溶液的理想工具。本文利用太赫兹时域光谱技术研究了葡萄糖的分子结构, 获得葡萄糖及其不同浓度的溶液在室温氮气环境下的太赫兹时域吸收光谱, 以及在室温真空环境下的傅里叶远红外光谱(FTFIR)。结果表明葡萄糖溶液对太赫兹波有特征吸收峰, 不同浓度的葡萄糖溶液对太赫兹波的吸收各不相同。故使用太赫兹时域光谱技术能够完成葡萄糖及其不同浓度溶液的鉴别。

关键词: 葡萄糖溶液; 太赫兹波; 太赫兹时域光谱; 傅里叶变换远红外光谱

中图分类号: TN201

文献标识码: A

doi: 10.11805/TKYDA201505.0707

Observation of terahertz spectra of glucose solution

ZHANG Leiwei^{1a,1b,1c,2}, ZUO Jian^{1a,1b,1c*}, ZHANG Cunlin^{1a,1b,1c}

(1a.Department of Physics; 1b.Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education; 1c.Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Capital Normal University, Beijing 100048, China;
2.China Science and Technology Museum, Beijing 100012, China)

Abstract: Biological functions of biological organic molecules must be achieved in their solutions. Terahertz wave is very sensitive to water and it can detect changes of the water dynamics of biological molecules directly in hydration layer between water and solute molecules. Thus, Terahertz Time Domain Spectroscopy(THz-TDS) technology is an ideal tool for the detection and research of biomolecular organic solutions. In this paper, THz-TDS is used to research the molecular structures of glucose. The absorption spectrum of glucose and its solutions of various concentrations are obtained by THz-TDS and Fourier Transform Far Infrared(FTFIR) spectrometer in nitrogen or vacuum environment at room temperature, respectively. The results show that distinct characteristic absorption peaks of glucose solutions are found at far-infrared range. Solutions of glucose with different concentrations show different absorption to terahertz wave. In consideration of works above, THz-TDS can provide a new method to identify glucose and its solutions of various concentrations.

Key words: glucose solution; terahertz wave; Terahertz Time Domain Spectroscopy; Fourier Transform Far Infrared spectroscopy

太赫兹时域光谱(THz-TDS)是20世纪80年代产生的基于飞秒超快激光技术发展的远红外波段光谱测量的新技术^[1]。太赫兹(THz)辐射是指波长在30 μm~3 mm(频率在0.1 THz~10 THz, 1 THz=10¹² Hz)之间的电磁波, 其波段位于红外和微波之间, 属于远红外波段。在很长时间内, 由于在该区域内缺少有效的信号源及高灵敏度的探测器, 该电磁波段的研究发展十分缓慢, 对该波段电磁辐射性质的了解也十分有限。自20世纪90年代后, 超快激光技术的迅速发展为太赫兹脉冲的产生提供了稳定、可靠的激发光源, 促进了太赫兹辐射在成像技术和光谱学上的应用, 尤其是在医药和生物学领域的应用^[2]。太赫兹具有许多独特性质, 如: 瞬态性、宽带性、相干性、低能

收稿日期: 2014-10-28; 修回日期: 2015-01-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11204190)

*通信作者: 左 剑 zuoj@cnu.edu.cn

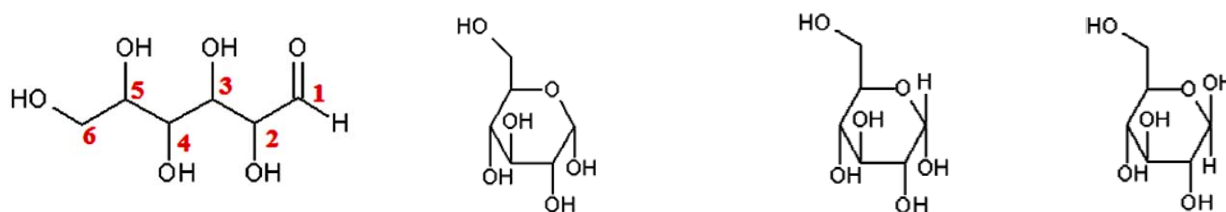
性等^[3-4]。太赫兹光谱技术应用于生物学中有许多优势：分子之间的弱相互作用、大分子的骨架振动、偶极子的转动和振动跃迁以及晶体中晶格的低频振动所对应的吸收频率都位于太赫兹波段^[5]；太赫兹时域电场波形包含了太赫兹脉冲的强度、相位、时间等更完整的信息，经过傅里叶变换及相关程序处理后可同时得到样品的吸收和色散信息，进而得到不同分子的构象和分子间非共价键相互作用的信息^[3]，而太赫兹光谱对分子结构和空间构型又十分敏感^[6]，因此太赫兹光谱可以鉴别出分子结构差别很小的物质，反应物质的指纹特性^[7]；太赫兹波的波长为亚毫米级，其光子能量很低，不会对生物组织产生有害的光致电离，使太赫兹光谱技术实现真正意义上的无损检测鉴定。葡萄糖是一种多羟基醛，是自然界中分布最广且最为重要的一种单糖。葡萄糖在生物学领域具有重要地位，不仅是活细胞的能量来源和新陈代谢的中间产物，也是有机生物体生存的主要能量来源和生命的必需物质^[8]。从 20 世纪 80 年代起，对糖类化合物的研究从以化学组成和结构测定为主的有机化学范围发展到以生物功能研究为主的生物学领域。糖的相关研究结果表明：糖类在细胞的相互识别、细胞分化、免疫等方面起着极为重要的作用，该领域的研究进展，使糖类与蛋白质、核酸一起成为生物化学领域中的重要研究问题^[9]。曾有学者利用傅里叶变换红外光谱、拉曼光谱等实验方法对糖类分子的振动、转动进行了系统的研究，但是对于糖类分子远红外波段的信息仍然了解不多，这主要是由于缺乏有效的远红外产生和探测手段^[8]。由于糖类分子存在复杂的构型、构象变化，分子内和分子间存在氢键低频分子间振动相互作用。太赫兹光谱能够反映与近红外、中红外光谱所反映的单个原子或分子内部信息不同的独特信息，直接观察与生物分子构象变化及分子内键的形成与断裂相关运动过程。水对于葡萄糖分子生物功能的实现起着至关重要的作用，因为葡萄糖分子在细胞间的能量传递、对器官功能的影响及其新陈代谢功能都是通过葡萄糖溶液的形式来实现的。由于实验仪器和研究方法的局限，水分子与生物分子的相互作用难以观察，随着太赫兹时域光谱技术的出现，发现太赫兹对生物分子中的水非常敏感，由于水分子在平衡位置进行位移和转动时的驰豫时间在皮秒和亚皮秒之间，太赫兹光谱可检测生物分子-水分子界面的集体水分子网络动力学变化^[10]，这使得太赫兹光谱成为研究水分子及一般分子间氢键集体运动的有效方式。

本文利用太赫兹时域光谱系统获取了 D-(+)-葡萄糖在 0.2 THz~1.6 THz 范围内的太赫兹光谱与其不同浓度水溶液在 0.2 THz~1.5 THz 范围内的太赫兹光谱，使用远红外光谱的方法(FTFIR)获得 D-(+)-葡萄糖在 1.0 THz~5.5 THz 范围内的远红外光谱。实验结果表明，太赫兹时域光谱对葡萄糖溶液的浓度非常敏感，可以对不同浓度的葡萄糖溶液进行区分，并且可以得到葡萄糖分子的指纹特征谱。太赫兹时域光谱对于在低频范围内鉴别糖类分子及其不同浓度水溶液非常有效，是研究糖类分子生理现象及原理的理想手段。太赫兹时域光谱技术可以探测物质的指纹特征谱，以区分具有不同分子结构的物质，开展这方面的研究对于实现物质的无损检测具有实际意义。

1 实验部分

1.1 D-(+)-葡萄糖分子

葡萄糖是一个五羟基己醛，分子式为 $C_6H_{12}O_6$ ，己醛糖分子是手性分子，其中含有 4 个手性碳原子，图 1(a) 分别为 C2, C3, C4 和 C5，因此具有旋光性，其水溶液旋光向右，故葡萄糖亦称“右旋糖”。根据葡萄糖分子中距离羟基最远的手性碳原子(C5)构型不同可分为 D-(C5 上的羟基在 Fischer 投影式右边)和 L-(C5 上的羟基在 Fischer 投影式左边)构型。D-葡萄糖一般是以第 5 号碳原子(C5)上的羟基与醛基反应，以含氧六元环的半缩醛形式存在，也称为吡喃糖，由于其能使平面偏振光向右旋转，故 D-葡萄糖又名右旋葡萄糖，即 D-(+)-葡萄糖(D-(+)-Glucose)。在葡萄糖的开链结构转变为环状结构的过程中，半缩醛羟基与决定构型的 C5 上的羟基为同侧者，称为 α -型(见图 1(c))；异侧者，称为 β -型(见图 1(d))。 α -D-(+)-葡萄糖和 β -D-(+)-葡萄糖为非对映异构体，仅是顶端碳原子构型不同，其他碳原子的构型完全相同。D-(+)-葡萄糖在溶液中以链状(见图 1(a))和环状形状(见图 1(b))共存，其中环状形状包含 α -D-(+)-葡萄糖和 β -D-(+)-葡萄糖，这 2 种环状结构均可以通过开链结构相互转化，最后达到 3 种结构按一定比例同时存在的平衡状态。



(a) chain molecule structure of D-(+)-glucose; (b) ring molecule structure of D-(+)-glucose; (c) molecule structure of α -D-(+)-glucose; (d) molecule structure of β -D-(+)-glucose
Fig.1 Structure of D-(+)-glucose

图 1 D-(+)-葡萄糖分子结构图

1.2 样品制备

D-(+)-葡萄糖样品购于美国 SIGMA-ALDRICH 公司, 纯度 $\geq 99.5\%$, 常温下储存即可。样品的制备采用粉末压片的方法, 使用之前均未经过进一步纯化处理。将 D-(+)-葡萄糖样品压制直径为 13 mm 的薄片。D-(+)-葡萄糖溶液购于中国大冢制药有限公司, 浓度分别为 5%, 10% 和 50%。

1.3 实验装置

THz-TDS 装置见图 2, 激光器为光谱物理公司生产的中心波长为 800 nm 的 Mai Tai 钛宝石飞秒激光器。为了避免空气中水蒸汽的影响, 将图中虚线框中的设备密封并充入高纯氮气, 实验温度为 (294 ± 0.5) K。

FTFIR 利用德国 Bruker 公司生产的 VERTEX 80V 型傅里叶红外光谱仪测定, 扫描范围为 $0 \text{ cm}^{-1} \sim 680 \text{ cm}^{-1}$, 光谱分辨力为 4 cm^{-1} , 扫描次数为 128 次。采用 Bruker 公司 OPUS 6.5 操作软件进行数据采集和图谱预处理。

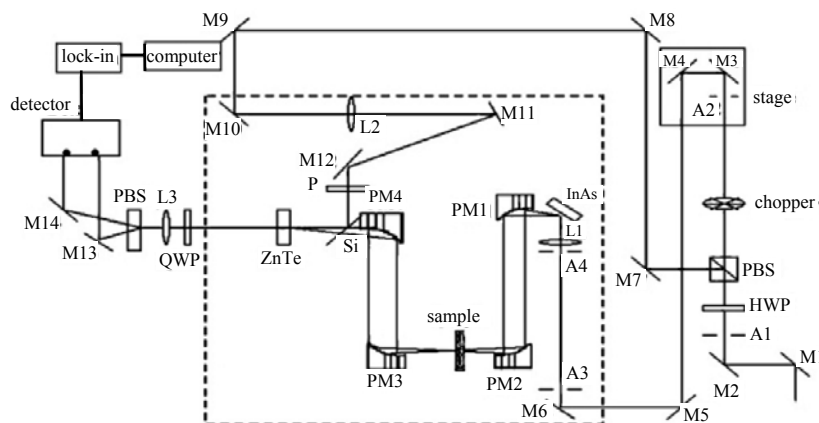


Fig.2 Schematic diagram of the THz-TDS

图 2 太赫兹时域光谱系统示意图

2 D-(+)-葡萄糖分子及其不同浓度溶液太赫兹光谱的测量、分析与讨论

2.1 D-(+)-葡萄糖分子傅里叶远红外(THz)光谱的测量、分析与讨论

利用 FTFIR 系统测量了常温真空环境下的 D-(+)-葡萄糖分子的傅里叶远红外(THz)光谱。图 3 是实验测量的 D-(+)-葡萄糖分子傅里叶远红外(THz)光谱图。在 $1.0 \text{ THz} \sim 5.5 \text{ THz}$ 范围内, 观察到 D-(+)-葡萄糖分子在 1.43 THz 处存在特征吸收峰。通常情况下 Bruker Vertex 80V 傅里叶红外光谱仪的有效测量范围能够测量到的最低频率大于 1.52 THz (50 cm^{-1})^[11], D-(+)-葡萄糖分子在 1.43 THz 处的红外吸收峰被认为是超出傅里叶红外光谱仪探测范围的, 但是该峰在使用太赫兹时域光谱方法探测时同样被观察到(见 2.2 节部分)。此外在 2.66 THz , 3.85 THz , 4.59 THz 和 5.38 THz 处可以观察到 4 个较强的吸收峰, 在 2.12 THz , 2.95 THz 和 3.38 THz 处可以观察到 3 个较弱的吸收峰, 这些吸收峰可能是源于 D-(+)-葡萄糖分子中羟基的伸缩振动和弯曲振动。由 1.43 THz , 2.66 THz , 3.85 THz , 4.59 THz 和 5.38 THz 处 5 个较强的吸收峰中可以观察到, 吸收峰的强度随频率升高而增强, 这可能是由于随频率升高, 葡萄糖分子内和分子间运动更加剧烈。

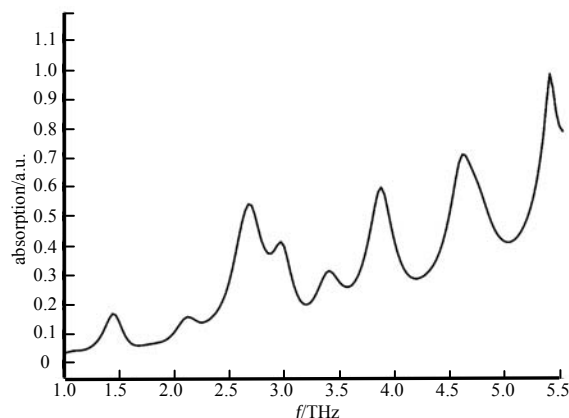


Fig.3 FTFIR spectroscopy of D-(+)-glucose in 0.2 THz to 1.6 THz range

图 3 在 $0.2 \text{ THz} \sim 1.6 \text{ THz}$ 范围内 D-(+)-葡萄糖的傅里叶远红外(THz)光谱

2.2 D-(+)-葡萄糖分子太赫兹时域光谱的测量、分析与讨论

利用 THz-TDS 测量了常温氮气环境下的 D-(+)-葡萄糖分子的太赫兹时域吸收光谱。图 4 是实验测量的 D-(+)-葡萄糖分子的太赫兹吸收谱图。在 $0.2 \text{ THz} \sim 1.6 \text{ THz}$ 范围内, 观察到 D-(+)-葡萄糖分子在 1.43 THz 处存在特征吸收峰, 该吸收峰可作为鉴别 D-(+)-葡萄糖分子的主要特征吸收峰。在 $0.2 \text{ THz} \sim 1.6 \text{ THz}$ 范围内, D-(+)-葡萄糖分子出现的特征吸收峰和一些弱的吸收峰, 可能是源于氢键关联的分子集体运动, 分子间和分子内振动模式, 如低频晶格振动和转动等贡献。在低频范围内, D-(+)-葡萄糖分子的太赫兹吸收谱图可以作为太赫兹指纹谱对其进行快速无损鉴定。

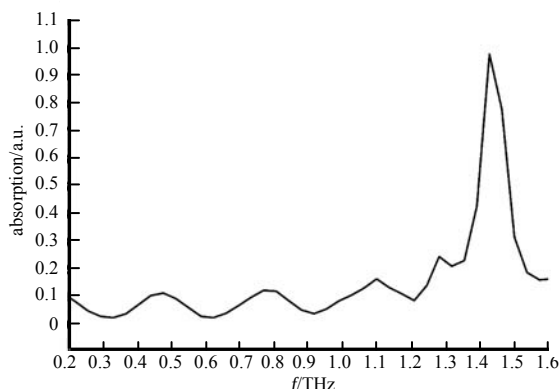


Fig.4 Terahertz time-domain spectroscopy of D-(+)-glucose in 0.2 THz to 1.6 THz range

图 4 在 0.2 THz~1.6 THz 范围内 D-(+)-葡萄糖的太赫兹时域光谱

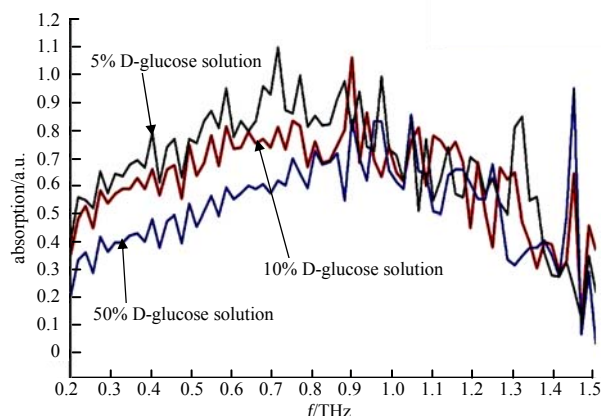


Fig.5 Terahertz time-domain spectroscopy of D-(+)-glucose solution in 0.2 THz to 1.5 THz range

图 5 在 0.2 THz~1.5 THz 范围内不同浓度的 D-(+)-葡萄糖溶液的太赫兹时域光谱

2.3 不同浓度 D-(+)-葡萄糖溶液太赫兹时域光谱的测量、分析与讨论

利用 THz-TDS 测量了常温氮气环境下 3 种不同浓度 D-(+)-葡萄糖溶液的太赫兹时域吸收光谱。图 5 是实验测量的浓度分别为 5%、10% 和 50% 的 D-(+)-葡萄糖溶液的太赫兹吸收谱图。在 0.2 THz~1.5 THz 范围内观察到：浓度为 5% 的 D-(+)-葡萄糖溶液在 1.43 THz 处存在特征吸收峰，浓度为 10% 的 D-(+)-葡萄糖溶液在 1.44 THz 处存在特征吸收峰，而浓度为 50% 的 D-(+)-葡萄糖溶液在 1.44 THz 处也存在特征吸收峰，由该特征吸收峰即可对不同浓度 D-(+)-葡萄糖溶液进行鉴别。在低频范围内，从不同种溶液中由该吸收峰即可鉴别出 D-(+)-葡萄糖溶液。该组不同浓度溶液对太赫兹的特征吸收峰测量结果与实验测得 D-(+)-葡萄糖分子对太赫兹的特征吸收峰结果吻合，这也说明在 1.43 THz 处的吸收峰即为 D-(+)-葡萄糖太赫兹指纹谱的重要特征吸收峰，使用太赫兹指纹谱鉴别 D-(+)-葡萄糖分子乃至糖类分子有效而可靠。图 5 中，在 0.2 THz~1.5 THz 范围内，D-(+)-葡萄糖溶液对太赫兹的吸收强度随着浓度的增加而降低，这说明物质浓度越低，含水量越高，混合物溶液对太赫兹的吸收也就越强，由此使用太赫兹光谱的方法可对不同浓度的生物样品混合物溶液进行区分。与 D-(+)-葡萄糖分子对太赫兹的吸收（见图 4）相比，在 0.2 THz~1.4 THz 范围内，D-(+)-葡萄糖溶液对太赫兹有更多更弱的吸收，且这些弱峰的半高宽 (Full Width Half Maximum, FWHM) 更窄，这是由于混合物溶液中水对太赫兹的强烈吸收造成的。综上所述，在低频范围内，太赫兹吸收光谱可以作为太赫兹指纹谱对 D-(+)-葡萄糖溶液进行快速无损鉴定，并且可以对不同浓度的 D-(+)-葡萄糖溶液进行区分。

3 结论

本文测定了 D-(+)-葡萄糖分子及其不同浓度溶液的太赫兹吸收光谱，结果表明，D-(+)-葡萄糖分子和其不同浓度溶液在太赫兹波段存在相同的特征吸收峰，说明 D-(+)-葡萄糖分子在太赫兹波段存在太赫兹指纹谱，太赫兹光谱方法能够对 D-(+)-葡萄糖分子及其溶液进行鉴别。不同浓度的 D-(+)-葡萄糖溶液对太赫兹的吸收不同，表明太赫兹光谱的方法能够对不同浓度的 D-(+)-葡萄糖溶液进行鉴别。这为太赫兹光谱技术作为糖类样品乃至生物样品检测和识别提供了基础和依据，可以作为现有的生物样品检测手段的有力补充，也验证了太赫兹光谱技术在生物领域应用的可行性。

参考文献：

- [1] ZHANG X C. Terahertz wave imaging: Horizons and hurdles[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2002, 47(21): 3667–3677.
- [2] Ciesla C M, Arnone D D, Corchia A, et al. Biomedical applications of Terahertz pulse imaging[J]. *Proc. SPIE 3934, Commercial and Biomedical Applications of Ultrafast Lasers II*. [S.l.]: SPIE, 2000: 73–81.
- [3] XU J Z, ZHANG X C. *Terahertz Science Technology and Applications*[M]. Beijing: Peking University Press, 2007.
- [4] 岳伟伟, 王卫宁, 赵国忠, 等. 芳香族氨基酸的太赫兹光谱研究[J]. *物理学报*, 2005, 54(7): 3094–3099. (YUE Weiwei, WANG Weining, ZHAO Guozhong, et al. THz spectrum of aromatic amino acid[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(7): 3094–3099.)

- [5] Smye S W, Chamberlain J M, Fitzgerald A J, et al. The interaction between terahertz radiation and biological tissue[J]. *Physics in Medicine and Biology*, 2001, 46(9):101–112.
- [6] Hayward S, Go N. Collective variable description of native protein dynamics[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 1995, 46(1):223–250.
- [7] 王凤霞, 张卓勇, 张存林. 太赫兹时域光谱技术在化学领域中的应用的新进展[J]. *分析化学*, 2006, 34(4):576–581. (WANG Fengxia, ZHANG Zhuoyong, ZHANG Cunlin. The new advance on application of terahertz time domain spectroscopy in chemistry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2006, 34(4):576–581.)
- [8] Walther M, Fischer B M, Jepsen P U. Noncovalent intermolecular forces in polycrystalline and amorphous saccharides in the far infrared[J]. *Chemical Physics*, 2003, 288(2):261–268.
- [9] 罗纪盛. 生物化学[M]. 上海:华东师范大学出版社, 1997. (LUO Jisheng. *Biochemistry*[M]. Shanghai:East China Normal University Press, 1997.)
- [10] Nandi N, Bhattacharyya K, Bagechi B. Dielectric relaxation and solvation dynamics of water in complex chemical and biological systems[J]. *Chemical Reviews*, 2000, 100(6):2013–2046.
- [11] Walther C, Scalari G, Amanti M I, et al. Microcavity laser oscillating in a circuit-based resonator[J]. *Science*, 2010, 327(5972):1495–1497.

作者简介:



张磊巍(1989–), 女, 北京市人, 硕士, 主要从事太赫兹光谱研究 .email:leiweiz@126.com.

左 剑(1980–), 男, 安徽省铜陵市人, 讲师, 主要从事太赫兹光谱与成像技术的研究.

张存林(1961–), 男, 北京市人, 教授, 主要从事太赫兹光谱与成像技术、太赫兹频谱仪的研究.

(上接第 695 页)

作者简介:



何 月(1988–), 男, 湖南省衡阳市人, 硕士, 研究实习员, 主要研究方向为微波电路与系统、太赫兹倍频混频器设计 .email:heyue1109@163.com.

沈 川(1983–), 男, 四川省大竹县人, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为太赫兹关键组件和毫米波组件与电路等.

陈 鹏(1983–), 男, 湖北省孝感市人, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为微波电路与系统、雷达引信设计.

王 成(1989–), 男, 四川省射洪县人, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为太赫兹通信技术、太赫兹关键组件和毫米波组件与电路等.

陆 彬(1985–), 男, 重庆市人, 硕士, 助理研究员, 主要研究方向为太赫兹通信技术、太赫兹关键组件等.