

B 族维生素的太赫兹光谱研究

于 斌 黄 振 王 晓 燕 赵 国 忠

(首都师范大学物理系, 北京 100048)

摘要 应用太赫兹时域光谱技术,研究了四种对人体有重要作用的维生素,即维生素 B1, B2, B6 和 B12 在 0.2~2.6 THz 波段的吸收谱和折射率谱。实验上,通过比较发现它们有明显不同的指纹谱。理论上,利用密度泛函理论(DFT),对样品的分子结构进行了优化,进而进行了频率计算。得到了其中三种维生素优化后的分子结构和振动频率,与实验结果吻合的较好。模拟结果表明,大多数吸收峰是由于分子内的扭转和摇摆引起的,其余的是由于分子间相互作用或光声子吸收等造成的。这项研究不仅为研究维生素分子在太赫兹(THz)波段的光谱特性提供了很好的理论和实验方法,而且对维生素的光谱检测应用具有参考价值。

关键词 太赫兹; 时域光谱; B 族维生素; 吸收谱; 密度泛函理论

中图分类号 O436 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS200929s1.0253

Study on THz Spectra of VitaminB⁺

Yu Bin Huang Zhen Wang Xiaoyan Zhao Guozhong

(Capital Normal University, Beijing 100038, China)

Abstract Terahertz time-domain spectroscopy has been used to measure the absorption spectra and the indexes of refraction of vitamin B1, B2, B6 and B12, which are vital to human beings. Experimentally, from comparison, it is found that they have different fingerprint spectra. Theoretically, the molecule structure of the samples are optimized using density functional theory (DFT) and then these frequencies are calculated. The optimized molecular structure and vibration frequencies of three kinds of the samples are obtained; the results are in agreement with simulation. The simulation results show that most of the vibration frequencies are caused by the torsion and wagging of the molecular, others are caused by intermolecular or phonon mode. This study not only provides better theoretical and experimental methods, but also be helpful to the detection of vitamins with spectra.

Key words terahertz; time-domain spectra; vitamin b; absorption spectra; density functional theory

1 引 言

太赫兹(THz)辐射是指频率范围在 0.1~10 THz 之间的电磁辐射,位于远红外和微波之间。许多大分子的振动和转动模式,分子间的弱相互作用(比如分子间振动,晶格振动,氢键作用等)和分子骨架振动能级差就位于 THz 波段,对分子的结构,构象和环境变化等非常敏感。目前利用太赫兹时域光谱(THz-TDS)已经对气体^[1],液体^[2,3],固体^[4]等物质进行了大量的光谱测量,发现许多大分子的声子频率和振动光谱的特征吸收均在 THz 波段。这种

集体振动模式主要反映了分子的整体结构信息,其分布和强度为判别物质的组成和状态提供了依据。因此,维生素分子的太赫兹频谱对于医学中维生素的鉴别和分析检测是一种十分有效的工具,有着广泛的发展前景。

维生素在人体内发挥着重要的作用。人体自身并不能合成维生素,是从各种食物中摄取的,一旦缺乏了维生素,人体的各项生理功能将紊乱。本文所研究的四种维生素,即维生素 B1, 维生素 B2, 维生素 B6 和维生素 B12 对人体有着重要的作用。缺乏

基金项目: 国家 973 计划(2007CB310408, 2006CB302901)、国家自然科学基金(10474067)、北京市自然科学基金(4073030)和北京市教育委员会高等教育人才强教计划资助课题。

作者简介: 于 斌(1982-),男,硕士研究生,主要从事太赫兹光谱方面研究。E-mail: paul3133515@126.com

导师简介: 赵国忠(1963-),男,博士,教授,主要从事太赫兹方面的研究。E-mail: guozhong-zhao@mail.cnu.edu.cn (通信联系人)

维生素 B1 会引起脚气病,还会影响大脑的功能,缺乏维生素 B2 会引起口角溃烂,还会影响肾和肝的功能。维生素 B6 在 60 多种酶和辅酶的合成中起着至关重要的作用。维生素 B12 是苯并咪唑核苷酸与可哞环系的内络盐,以辅酶的形式参与体内代谢,可参与多种代谢过程中,临床上用于治疗恶性贫血等症。

目前国内外对维生素的检测方法,大多采用反相高效液相色谱法,具有二极管阵列检测器的高压液相色谱仪,荧光分光光度计、紫外-可见分光光度计及高效液相色谱仪。但这些方法对维生素均有一定的破坏,可能导致其功能的丧失。因此,建立一种实用,快捷,准确可靠的无损检测方法至关重要。

本文对四种维生素在 0.2~2.6 THz 范围内进行了测量,得到了它们的吸收光谱和折射率谱。理论上采用国际上使用广泛的量子化学软件 Gaussian03^[5] 软件包,运用密度泛函理论^[6] (DFT) 对吸收光谱进行了理论模拟,得到了维生素 B1, 维生素 B2, 维生素 B6 的稳定构象和振动频谱,对频谱进行了标定,与实验结果进行了比较分析。

2 实 验

2.1 样品的制备

实验所用的四种维生素均购于北京百灵威化学试剂公司,其纯度均在 99% 以上。由于聚乙烯在 THz 波段几乎是透明的,所以用它作太赫兹光谱测量实验中的基底。将样品与聚乙烯粉末均匀混合,用压片机在 3 T 的压力下压制直径为 13 mm,厚度约为 1 mm 的薄片,两表面无裂痕且相互平行。将样品置于 THz 焦点处进行测量。

2.2 实验简介

实验装置如图 1 所示,Maitai 激光器的重复频

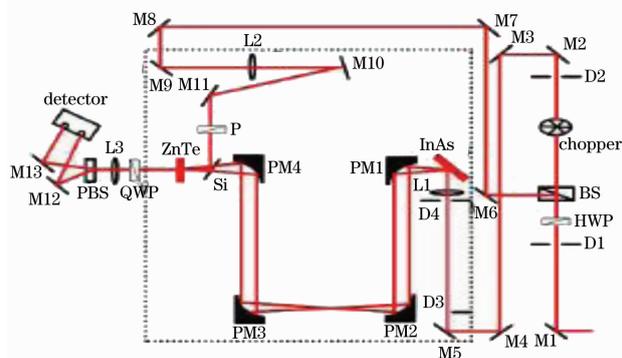


图 1 实验光路示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the THz-TDS measurement

率是 82 MHz,中心波长是 800 nm,脉宽是 100 fs,平均功率是 1.08 W。光束经过分束镜分成两束,分束比约为 10:1。其中较强的一束光打在发射源 InAs 晶体或光电导天线上产生 THz,另一束经过适当的光程打在 ZnTe 晶体上与 THz 脉冲共线通过,利用行波电光取样的方法来探测 THz 脉冲的时域波形。系统的动态范围为 6000:1,信噪比为 1000:1,频谱的分辨率好于 40 GHz。实验中为了避免空气中水蒸汽的影响,整个实验在密封的氮气环境下进行,相对湿度低于 4%,温度为 292 K。

2.3 数据处理

由于样品的吸收和色散,THz 脉冲经过样品后携带了样品的振幅和相位信息,利用参考和样品的时域波形,经过傅里叶变换后就可以得到太赫兹电场的复振幅。

$$E_s/E_r = T(n)\exp(-\alpha d/2 + in\omega d/c), \quad (1)$$

式中 E_s 为样品的太赫兹场振幅谱, E_r 为参与的太赫兹复振幅谱。 ω 为辐射角频率, $\omega = 2\pi\gamma$, φ 为样品与参考信号的相位差, d 为样品厚度。 $\alpha(\omega)$ 和 $n(\omega)$ 为样品的吸收系数和折射率,可以由下式计算

$$n = \frac{c\varphi}{2\pi d\nu} + 1, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{4\pi\nu}{c}\kappa = \frac{2}{d}\ln\left[\frac{4n}{T(n+1)^2}\right]. \quad (3)$$

式中 ν 为频率, c 为光束, κ 为消光系数。

3 实验结果及分析

图 2 为四种维生素的时域谱(插图)和相应的傅里叶变换频域谱图。通过氮气的参考信号,除了在 1.68 THz 处有微小的水吸收外,其余没有明显的吸收。由于聚乙烯在 THz 波段没有吸收,所以样品的傅里叶变换频域谱图中的凹陷处均由样品吸收所致。

根据(2)式和(3)式计算所得到的吸收谱和折射率谱如图 3 所示。从图中我们可以得到每种样品的特征吸收峰,从折射率谱中可以看出,在每个吸收峰附近均出现负色散现象,但维生素 B12 在 THz 波段没有明显的吸收峰。

为了解释这些样品吸收峰产生的原因,采用 DFT 方法中准确度非常高的 B3LYP 型的杂化泛函理论^[7],选用 6-31G(d)和 3-21G^[8,9] 基组对维生素 B1, 维生素 B2, 维生素 B6 的单分子在 0.2~2.6 THz 波段进行了几何优化和频率计算,计算结果中没有虚频出现,说明这些分子的几何优化得到了最

小的能量结构,其结构如图 4 所示。

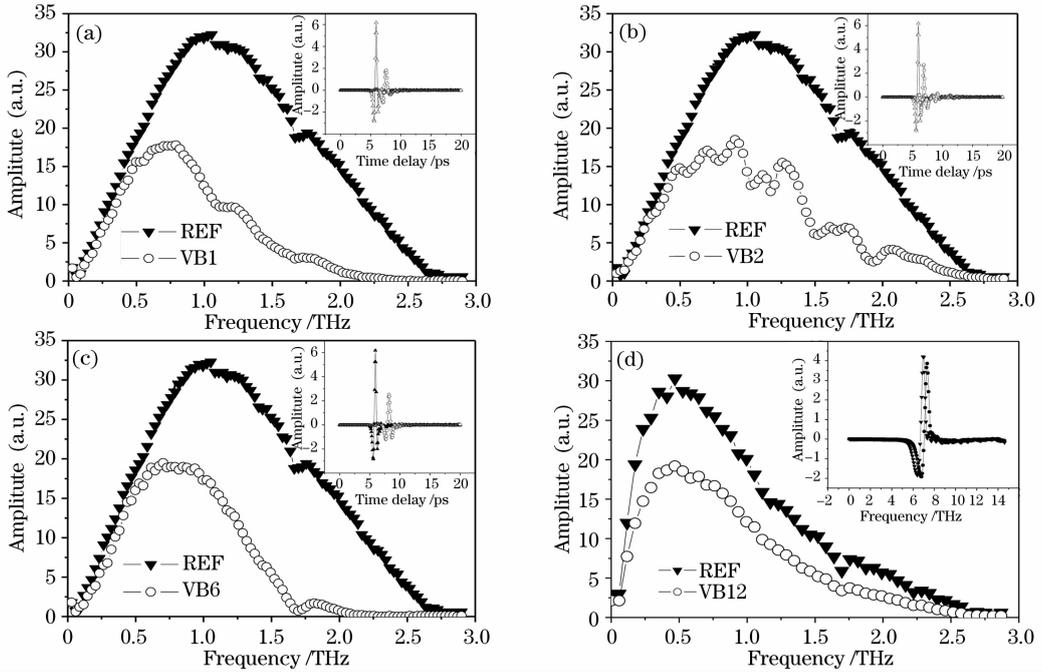


图 2 四种维生素的 THz 时域光谱(插图)及其傅里叶变换频域谱
Fig. 2 The frequency-domain (Insert: time-omain) spectra of vitamins

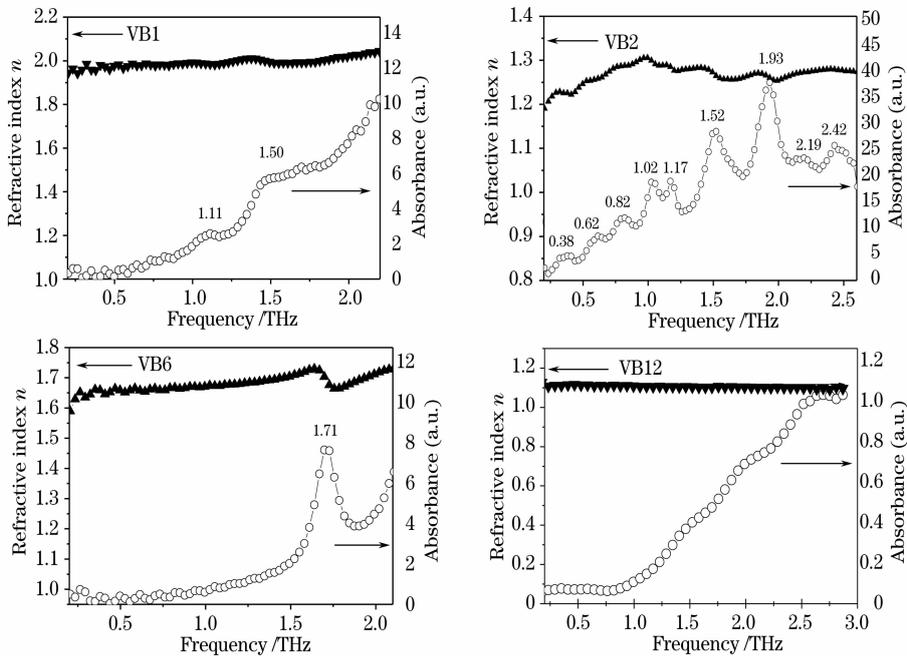


图 3 吸收图谱和折射率图谱
Fig. 3 The refractive index and absorbance of vitamins

计算结果表明,这些吸收峰主要是由于分子基团的整体扭摆和骨架振动产生的,不同峰位的振动模式和强度是不一样的。由于 Gaussian03 是对单分子气相在 0 K 条件下的模拟,而实际是多晶型,且在室温下的测量,一些由于分子间的相互作用以及

光声子作用引起的吸收是无法计算得到的,计算到的峰位也会有一定幅度的频率偏移。

为了便于理论和实验的对比,将实验结果和理论模拟结果绘制于表 1 中,并对吸收峰产生的原因作了解释。

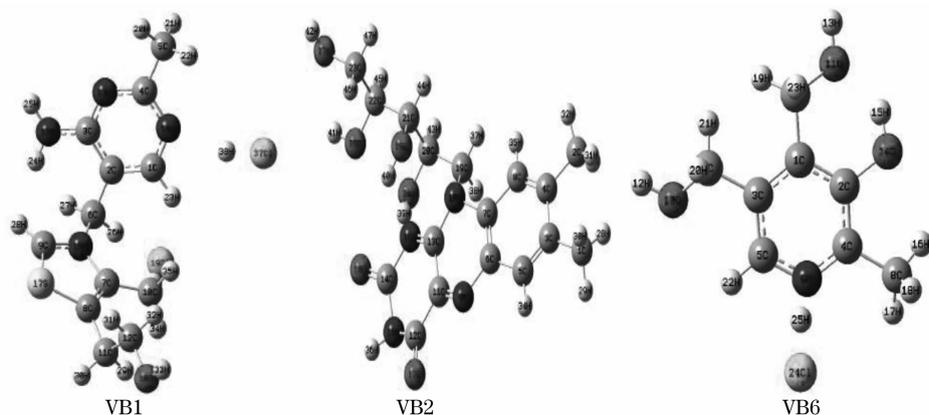


图 4 优化后稳定的三种分子结构

Fig. 4 The molecular structure of three vitamins after the optimization of geometry structures

表 1 维生素的振动频率分布

Table 1 Assignments of observed vibration frequencies (THz) for these vitamins

Vitamin	Frequency Range (THz)	Experiment	Simulation	Assignment
		Vitamin B1		
Vitamin B1	0.2~2.2 THz	1.11	0.95	11C,12C-O wagging
		1.50	1.53	Scissoring of the two rings
Vitamin B2	0.2~2.6 THz	0.38	0.54	21,22,23C-O wagging, ring in plane bend
		0.62	0.75	Ring out of plane bend, rocking of CH ₂ OH groups
		0.82	0.90	Ring torsion
		1.02		Phonon or intermolecular mode
		1.17		Phonon or intermolecular mode
		1.52	1.34	Ring out of plane bend, wagging of CH ₂ OH groups
		1.93	1.83	Torsion of CH ₂ OH groups
		2.19		Phonon or intermolecular mode
Vitamin B6	0.2~2.1 THz	2.42	2.41	21,22,23C-O wagging
		1.71	1.72	6,7C-O out of plane wagging

对于维生素 B1 和 B6, 测量得到的吸收峰都与模拟所得的结果具有较好的一致性, 这说明它们的吸收全部来自于分子内部的整体振动和扭转。而对于维生素 B2 的 1.02 THz, 1.17 THz 和 2.19 THz 的吸收峰在理论计算中并没有出现。

理论模拟和实验的差异主要可以归结为以下两点: 首先, 实验测得的光谱包括分子的扭转弯曲和分子间的相互作用以及光声子共同作用的信息, 理论模拟是在单分子气相条件下的模拟, 所以无法模拟到分子间的相互作用信息。其次, 实验是在室温下进行的, 而模拟的条件是 0 K^[10,11], 这样一来, 由于分子间的相互作用, 晶格振动以及光声子共同作用而引起的吸收峰无法模拟到, 所以维生素 B2 在 1.02 THz, 1.17 THz 和 2.19 THz 处的吸收峰可以归结为是由于分子间的振动, 其中包括: (1) 分子间的相互作用, 如氢键振动; (2) 晶格振动, 即把晶体内部的分子, 离子(包括复合离子)当作一个整体, 它们在晶格内的相对运动(平动, 扭动或摆动)所引起的

晶格振动吸收以及光声子共同作用而引起的, 其余的是由于分子内部的整体振动和扭转引起的。氢键的作用使得吸收峰产生红移和蓝移现象, 加上温度的影响, 这些因素综合作用导致实验和理论的差异。为此, 下一步我们将在低温的环境下对这些维生素进行进一步的测量, 并采用别的软件和 Gaussia03 软件相结合进行模拟。

4 结 论

本文利用太赫兹时域光谱技术, 对四种维生素在 0.2~2.6 THz 波段进行了光谱特性的研究, 给出了它们在远红外区域的光谱数据, 丰富了维生素分子的信息表征数据。本文所测量的是纯品, 要真正实现 THz-TDS 对维生素的检测还有大量的工作要开展, 如混合物中微量维生素的检测。

这一研究结果对进一步开展有关维生素的结构与功能的研究, 在医学等领域中的检测具有重要的意义。

参 考 文 献

- 1 C. Fattinger, D. Grischkowsky. Point source terahertz optics [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1998, **53**: 1480~1482
- 2 M. Walther, B. Fischer, M. Schall *et al.*. Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **332**(3~4): 389~395
- 3 M. Yamaguchi, F. Miyamaru, K. Yamamoto *et al.*. Terahertz absorption spectra of L-, D-, and DL-alanine and their application to determination of enantiometric composition[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2005, **86**(5): 53903
- 4 Y. L. Shi, L. Wang. Collective vibrational spectra of α - and γ -glycine studied by terahertz and Raman spectroscopy [J]. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 2005, **38**: 3741~3745
- 5 Æleen Frisch, Michael J. Frisch, Gary W. Trucks. Gaussian 03 user's reference, 2004
- 6 A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Chem. Phys.*, 1993, **98**: 5648~5652
- 7 Chengteh Lee, Weitao Yang, Robert G. Parr. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys. Rev. B*, 1988, **37**: 785~789
- 8 A. D. McLean, G. S. Chandler. Contracted Gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms, $Z=11\sim 18$ [J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**: 5640~5648
- 9 R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger *et al.*. Self-consistent molecular orbital methods. XX. basis set for correlated wave functions[J]. *J. Chem. Phys.*, 1980, **72**: 650~654
- 10 Ying Hu, Ping Huang, Lantao Guo *et al.*. Terahertz spectroscopic investigations of explosives [J]. *Phys. Lett. A*, 2006, **359**: 728~732
- 11 Y. C. Shen, P. C. Upadhyaya, E. H. Linfield *et al.*. Temperature-dependent low-frequency vibrational spectra of purine and adenine [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **82**: 2350~2352