

4 种乳糖的太赫兹光谱和红外光谱特性研究

黄瑞瑞 赵国忠 刘影寇宽顾畅

首都师范大学物理系,太赫兹光电子学教育部重点实验室,北京 100048

摘要 研究了 4 种乳糖的太赫兹光谱和红外光谱特性。利用太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 测量了室温下 α -乳糖, β -乳糖, α -乳糖一水合物, D(+)-乳糖一水合物 4 种乳糖在 0.2~2.6 THz 范围内的吸收谱和折射率色散谱。实验表明在该频率范围这些物质有明显的吸收峰,且同种乳糖有无结晶水吸收峰差别很大,这种差别有望用于物质的鉴别。此外,利用傅里叶变换红外光谱(FTIR)测量得到 1.8~10 THz 之间这 4 种乳糖的吸收谱。利用 Gauss 03 软件进行了单分子量子化学模拟计算,得到 0.2~10 THz 频段这些乳糖的光谱特性,与实验结果进行比对,两者在一些峰位上有一定的吻合。同时,结合密度泛函理论(DFT),对实验测量结果进行了一定的机理分析。

关键词 光谱学;太赫兹;时域光谱;红外光谱;乳糖;吸收谱

中图分类号 O433.1 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201535.s230001

Study of Terahertz and Infrared Spectra of Four Kinds of Lactose

Huang Ruirui Zhao Guozhong Liu Ying Kou Kuan Gu Chang

Department of physics, Capital Normal University, Key Laboratory of THz Optoelectronics,
Ministry of Education, Beijing 100048, China

Abstract Terahertz (THz) and infrared spectra of four kinds of lactose are studied. THz absorption spectra and the dispersion of refractive index of α -lactose, β -lactose, α -lactose monohydrate, D(+)-lactose monohydrate are obtained in the frequency range of 0.2~2.6 THz at room temperature by using of THz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The experimental results show that there are the significant absorption peaks for these substances in this frequency range. These absorption peaks show a large difference in the presence or absence of crystallization water for the same lactose. This difference is expected to be used to identify these substances. In addition, the absorption spectrum of four lactose is also measured by the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) within 1.8 and 10 THz. The spectral characteristics between 0.2 and 10 THz of four lactose are simulated based on the single molecular model by using of Gauss 03 software. Both of simulation and experimental results fit well at the position of absorption peaks. At the same time, the spectral characteristics of four lactose are analyzed based on the density functional theory (DFT). The mechanism of molecular motion shown from the experimental results is presented and analyzed.

Key words spectroscopy; terahertz; time-domain spectrum; infrared spectrum; lactose; absorption spectrum

OCIS codes 300.1030; 300.6495; 310.6188

1 引 言

乳糖分子式为 $C_{12}H_{22}O_{11}$,是由一分子半乳糖在 4 号碳原子上的羟基和一分子葡萄糖在 1 号碳原子上的羟基脱水缩合而成,常见乳糖是 α -乳糖,它在水溶液中时葡萄糖基上一号碳原子的羟基与五号碳原子的羟甲基的相对位置很容易发生变化成端基异构体 β -乳糖。乳糖还易结晶水分子形成水合物,常见水合物有 α -

收稿日期: 2015-03-03; **收到修改稿日期:** 2015-04-25

基金项目: 国家自然科学基金(50971094,61171051)和北京市自然科学基金与北京市教委科技发展计划重点项目(KZ201310028032)

作者简介: 黄瑞瑞(1989—),女,硕士研究生,主要从事甜味剂的太赫兹光谱检测方面的研究。

E-mail: huangruirui1989@126.com

导师简介: 赵国忠(1964—),男,博士,教授,首都师范大学教授,主要从事太赫兹光谱与成像、光电功能材料和光电子学方面的研究。E-mail: guozhong-zhao@mail.cnu.edu.cn(通信联系人)

乳糖一水合物和 D(+)-乳糖一水合物。作为生物体内的一种能源物质^[1],乳糖的远红外光谱包含着丰富的光谱信息和结构信息^[2],这是因为它是一种碳水化合物,分子内振动模式、分子间弱相互作用以及晶体中晶格的低频振动都在该频段^[3-4],所以利用远红外振动光谱研究乳糖的光谱特性具有重要意义^[5]。

太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术是基于飞秒激光技术的亚毫米波和远红外波段光谱测量技术^[6],它利用物质对 THz 辐射的特征吸收来分析物质成分、结构变化及其相互作用^[7]。THz 光谱测量技术的高信噪比和单个 THz 脉冲的宽频带特性,使得 THz 技术能够对材料组成及结构的细微变化做出分析和鉴定^[8]。糖类中存在大量的氢键,所以在 THz 波段有明显的特征吸收峰,可以用于研究糖类的光学性质。Fedor 等^[9]测得了 α -乳糖一水合物在 0.53 THz 处有吸收峰,并确定了该吸收峰的半峰全宽。Upadhy 等^[10]计算了单晶糖和多晶糖的吸收谱对于温度的依赖性。Markus 利用 THz-TDS 技术测量了葡萄糖、果糖和蔗糖在 0.5~4 THz 频率范围内的介电函数,发现有多多个窄的吸收峰,通过比较表明许多吸收峰是由于晶体间氢键网络结构协同分子之间振动模式的作用引起的。当温度低于某一值时,发现蔗糖的低频共振吸收峰位随温度升高出现反常蓝移^[11]。基于以上研究可知 THz-TDS 技术对于糖类检测与分析是可行的且是有价值的。

本文把 THz-TDS 技术、傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术和 Gauss 03 数值模拟三者结合起来,研究了 α -乳糖、 β -乳糖、 α -乳糖一水合物、D(+)-乳糖一水合物 4 种乳糖在 0.2~10 THz 范围内的吸收光谱。选用的这 4 种具有代表性的乳糖, α -乳糖和 β -乳糖互为端基异构体,两者作为对比,研究端基异构体的图谱;而 α -乳糖一水合物与 α -乳糖分子结构相同只是多了一分子的结晶水,两者作为对比,研究含结晶水与不含结晶水的区别。这是与以往测量单一种类糖的谱进行分析是不同的。同时还用 Gauss 03 软件分别对单个乳糖分子进行了模拟计算,对特征峰进行指认,在一些峰位处与实验对比表明结果吻合的较好。

2 样品制备与实验测量

2.1 样品制备

实验中所用的 4 种乳糖从阿拉丁试剂网购买,分析纯度都在 98% 以上。图 1 所示为本文中 4 种乳糖分子结构简式和样品编号,其中 A 是 α -乳糖,B 是 β -乳糖,C 是 α -乳糖一水合物,D 是 D(+)-乳糖一水合物。

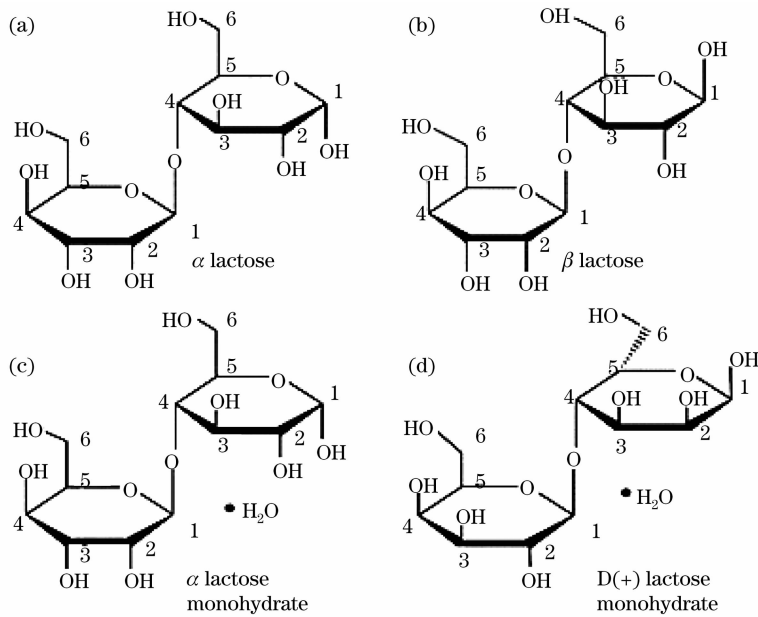


图 1 4 种乳糖的分子结构简式

Fig. 1 Molecular structures of four kinds of lactose

先对乳糖粉末进行压片处理,由于纯的乳糖粉末对太赫兹波的吸收太强,所以加入了聚乙烯粉末稀释,按乳糖与聚乙烯粉末质量比为 1:5 的比例进行配比。每种乳糖混合后分成两份,压成厚度不同的两个圆片。为了能够区分开由样品带来的回波,较厚的样片用在 THz-TDS 系统中测试;由于傅里叶变换红外光谱仪的

系统原因,需要把乳糖样品片的厚度控制在 0.5 mm 以下,所以较薄的用在 FTIR 测试中。为了排除聚乙烯对实验结果的影响,按相同质量比压了两个厚度不同的纯聚乙烯片。较厚的圆片样品质量都为 305 mg,厚度分别为:纯聚乙烯 3.003 mm, α -乳糖 2.653 mm, β -乳糖 2.668 mm, α -乳糖一水合物 2.692 mm,D(+)-乳糖一水合物 2.834 mm。较薄的圆片样品质量都为 40 mg,厚度分别为:纯聚乙烯 0.365 mm, α -乳糖 0.375 mm, β -乳糖 0.385 mm, α -乳糖一水合物 0.375 mm,D(+)-乳糖一水合物 0.367 mm。

2.2 实验装置与测量方法

实验系统光路图如图 2 所示,这是本实验室自行搭建的太赫兹时域光谱系统,它是一个标准的 THz-TDS 系统^[12]。

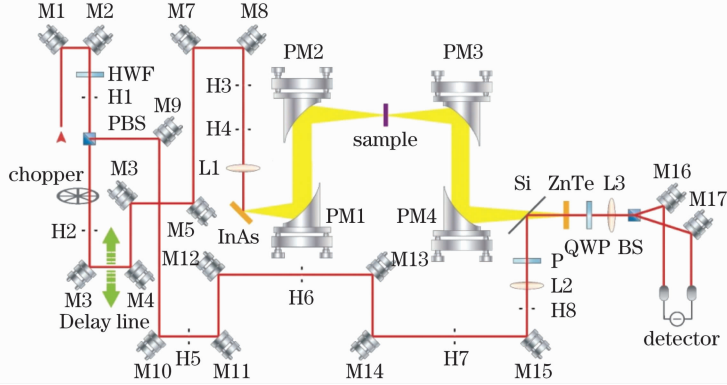


图 2 太赫兹时域光谱系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of terahertz time-domain spectroscopy systems

该系统由中心波长为 800 nm,脉宽 100 fs,重复频率 82 MHz 的飞秒激光抽运 InAs 晶体产生 THz 脉冲,由 ZnTe 晶体电光取样探测太赫兹电场信号。实验过程中系统信噪比大于 800,光谱有效频率范围为 0.2~2.6 THz,频谱分辨率约为 30 GHz。系统中还对 THz 波传播的光路,即图 2 中包含 4 个抛物面镜的太赫兹波束区域进行密封充氮气除湿处理,使得该处光路湿度保持在 2.6%RH 以下,实验时的温度约为 294 K。

实验中远红外宽谱测量使用的是布鲁克公司生产的型号为 VERTEX 80V 的傅里叶变换红外光谱仪,其有效光谱范围为 50~680 cm^{-1} ,其分辨率为 2 cm^{-1} ,扫描次数设为 64 次,最后图谱取 64 次扫描的平均。测量过程中,先不加样品时测量一个背景单通道光谱,加上样品时再测量一个样品单通道光谱,然后根据朗伯-比尔定律计算出样品的吸收谱。

2.3 实验结果与分析讨论

2.3.1 4 种乳糖的太赫兹光谱特性

在本实验所用太赫兹时域光谱系统中,穿过样品后的 THz 脉冲电场会由于样品的散射、吸收而发生变化^[13]。实验过程中先后测量不加与加上样品的太赫兹时域光谱,两者进行快速傅里叶变换(FFT)得到振幅和相位信息,结合样品厚度 d ,就可以算出折射率

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

式中 ϕ 是样品信号与参考信号的相位差,还可以计算消光系数

$$K = \frac{c}{2\pi d\nu} \ln \frac{4n}{A(n+1)^2}, \quad (2)$$

和吸收系数

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa\nu}{c}. \quad (3)$$

实验中利用 THz-TDS 测量得到的折射率谱和吸收谱如图 3 所示。为了便于与量子化学模拟计算所得的吸收谱做比较,本文中把所有吸收谱做了归一化。

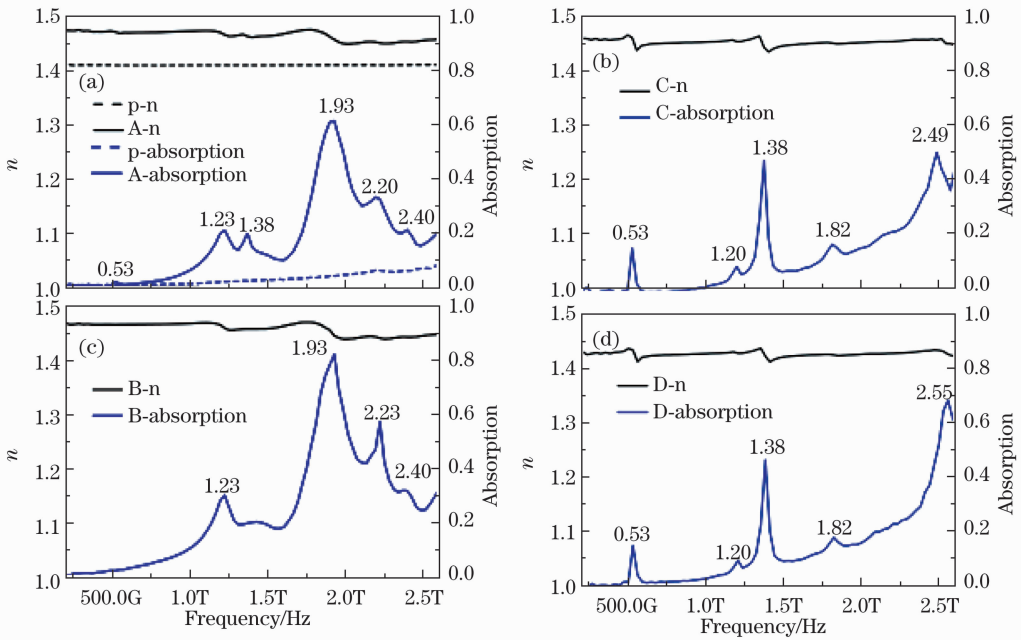


图 3 4 种乳糖的太赫兹吸收谱和折射率谱。(a) α -乳糖;(b) β -乳糖;(c) α -乳糖一水合物;(d)D(+)-乳糖一水合物

Fig. 3 THz absorption spectra and refractive index of four kinds of lactose.

(a) α -lactose; (b) β -lactose; (c) α -lactose monohydrate; (d) D (+) lactose monohydrate

图 3 中位于吸收谱正上方的是折射率谱,且折射率在 1.4~1.5 范围内。其中图 3(a)中蓝色虚线是聚乙烯的吸收曲线,无特征吸收峰,对应黑色虚线是其折射率,也无特征变化,说明其与乳糖混合后的吸收峰是来自于乳糖。蓝色实线是样品吸收曲线,黑色实线是折射率曲线。可见,样品的每一个吸收峰位处对应着一个折射率特征变化,可以说明在吸收峰位处样品呈现出反常色散。

由图 3 可以看出,吸收谱基线随频率增加呈上升趋势,这个一方面可能是由于样品中加入聚乙烯引起的,另一方面可能是样品色散引起的。图 3(a)表明 α -乳糖在 0.53,1.23,1.38,1.93,2.20,2.40 THz 处有明显的吸收峰,其中 0.53,1.23,1.38 THz 与文献报道的相符^[14]。图 3(b)表明 β -乳糖在 1.23,1.93,2.23,2.40 THz 处有明显的吸收峰,这里 1.23 THz 峰位与文献报道相符^[15]。图 3(c)表明 α -乳糖一水合物在 0.53,1.20,1.38,1.82,2.55 THz 处有明显的吸收峰,与之前文献报道的相符^[16]。图 3(a)~(c)中部分吸收峰与相关文献报道的峰位相对应,表明本文的实验测量是可信、可靠的,同时还给出了比文献报道的更宽频率范围内的吸收谱和折射率谱结果,本工作一方面证实了文献中所报道的这些结果,另一方面是对有关实验数据的一大扩展,具有更好的参考价值。最后,图 3(d)表明 D(+)-乳糖一水合物在 0.53,1.20,1.38,1.82,2.55 THz 处有明显的吸收峰,这是文献中所不曾报道的。由图 3 还可以看出,(a)和(b)两种没有结晶水的吸收谱是相似的,(c)和(d)两种带有结晶水的吸收谱相似。可见在本文中的乳糖结构中虽然羟基方位不同,但氢键结构变化不大,对吸收谱的影响不是很明显;但是否带有结晶水对吸收谱的影响是十分明显的。

2.3.2 乳糖单分子的量子化学模拟计算与 TDS 测量的对比与分析

为了从理论上理解这些物质的光谱特性,运用 Gauss 03 软件对单个乳糖分子进行了数值模拟计算。计算采用的是密度泛函理论的 B3LYP 混合泛函,选取 6-31G(d) 基组对单个乳糖分子进行几何优化和振动频率的计算。整个计算过程中优化加频率计算都是有效的。图 4 示出了 0.2~2.6 THz 频率范围内 4 种乳糖太赫兹吸收谱的 THz-TDS 测量结果与量子化学计算结果比较,籍此可以分析这些吸收峰位所反映的分子运动特性,进而为太赫兹光谱技术在乳糖成分鉴别方面的应用奠定基础。

图 4(a)是 α 乳糖的吸收峰位图。可将实验预测的 0.53 THz 与计算的 0.52 THz 对应,由两六元环以连接两六圆环的中心氧原子为固定点垂直面方向上反对称扭动引起;1.06 THz 处是两个峰位的叠加,还有 1.28 THz 被淹没,这对应 1.23 和 1.38 THz,是由两六圆环以中心氧原子为中心面内反对称伸缩振动;1.93 THz 处实验与计算两个峰位对应较好,是由葡萄糖基上 6 号碳原子上的羟基以 5C—6C 为轴来回扭动

以及 2C—和 4C—上的羟基在垂直六元环所在平面方向上的摆动。2.20 和 2.40 THz 没有找到对应峰位,可能是分子间相互作用,Gauss 单个分子模拟不能算出。图 4(b)是 β 乳糖的吸收峰位图。可将实验预测的 1.23 THz 与计算的 1.05 THz 对应,由葡萄糖基 6C—上的羟基以及 3C—和 4C—上的羟基在垂直环所在平面方向上的摆动引起;1.93 THz 对应 1.75 THz,由半乳糖基上的羟甲基以及 1C—和 3C—上羟基在垂直环所在平面方向上的扭动引起,葡萄糖基上 6 号碳原子上的羟基以 5C—6C 为轴扭动引起的;2.23 和 2.40 THz 没有对应计算峰位,可能是分子间相互作用。而计算出的 0.82 THz 也没有实验峰位对应,可能是实验条件有限不能测出。图 4(c)与图 4(d)实验测试谱相差不大计算谱却差别很大,可能是因为带有的结晶水改变了整个分子之间的集体振动模式,使得实验测量与 Gauss 模拟计算差别很大。

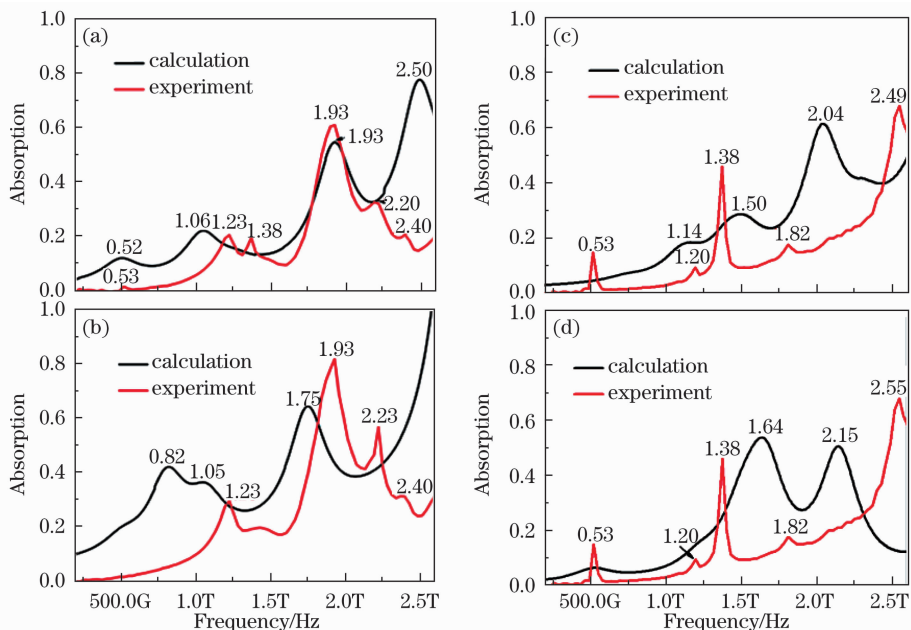


图 4 THz-TDS 测量结果与量子化学计算结果的比较。(a) α -乳糖;(b) β -乳糖;(c) α -乳糖一水合物;(d)D(+)-乳糖一水合物

Fig. 4 THz-TDS measurements compared with the quantum chemical calculations.

(a) α -lactose; (b) β -lactose; (c) α -lactose monohydrate; (d) D(+)-lactose monohydrate

2.3.3 乳糖单分子的量子化学模拟计算与 FTIR 测量对比与分析

图 5 示出了 4 种乳糖在 1.8~10 THz 频率范围内吸收谱的实验测量结果与量子化学计算结果的比较,其中红线代表实验结果,黑线代表计算结果。

图 5(a)和(b)中约大于 4 THz 的高频区域在波形和峰位上计算与实验测量都很相似,利用 Gauss 03 软件可视功能发现,大于 4 THz 频段分子振动方式是各个羟基上氢原子不同方向上的扭动,这种扭动说明该频率范围内的吸收特征主要来自于分子内振动模式。但是实验与计算存在一定偏移,这种偏移可能是因为实验与模拟条件并不完全一致,实验是常温条件下进行的,而数值模拟并没有考虑温度。而且,这种偏移也会来源于分子间的弱相互作用。4 THz 以下,主要是分子内甲羟基整体不同方向上的振动,这种振动说明分子之间存在着较强的氢键,单个分子模拟不能正确模拟此频段吸收峰。图 5(c)和(d)除有个别峰位吻合较好外,高频低频都不能很好符合,如前所述,这可能是因为有了结晶水改变了整个分子之间的集体振动模式,而单个分子模拟计算不能对此有合理的解释。

3 结 论

通过实验测量和量子化学数值计算,具体给出了利用 THz-TDS 得到的 4 种乳糖在 0.2~2.6 THz 频率范围内的吸收谱和利用 FTIR 得到的 1.8~10 THz 频率范围内的吸收谱,进而利用量子化学单分子模拟计算,分析了 4 种乳糖在太赫兹波段和远红外波段的光谱特性。结果表明,4 种乳糖在太赫兹频段有明显的吸收峰,羟基位置不同但对氢键结构的变化影响不大,这种结构对吸收峰位的影响也不大,然而结晶水对吸收

峰位的影响比较大。通过数值计算得到的光谱与实验结果比较,发现吸收峰主要来源于分子内的振动和分子之间氢键的振动,但是含有结晶水的分子并不符合这种振动模式,计算与实验差别较大,这表明乳糖的吸收峰受分子间氢键和附着的结晶水的影响是比较大的。

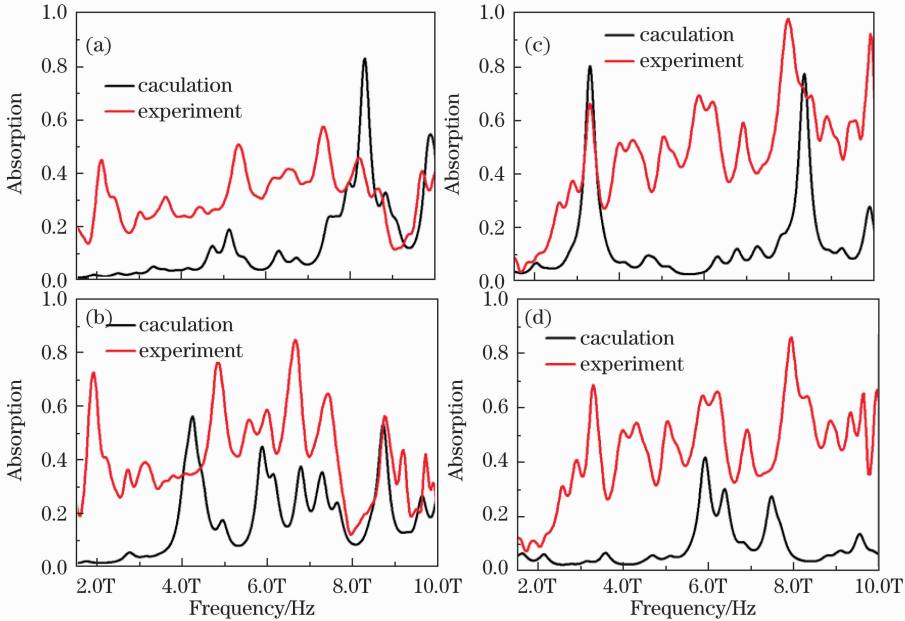


图 5 FTIR 测量结果与 Gauss 计算结果的比较。(a) α -乳糖;(b) β -乳糖;(c) α -乳糖一水合物;(d)D(+)-乳糖一水合物

Fig. 5 FTIR measurements compared with the results of Gauss calculations.

(a) α -lactose; (b) β -lactose; (c) α -lactose monohydrate; (d) D(+)-lactose monohydrate

参 考 文 献

- Ge Min, Zhao Hongwei, Ji Te, *et al.*. The terahertz time-domain spectroscopy of common sugar of five carbon[J]. Science in China Ser. B (Chemistry), 2005, 35(6): 441-445.
葛 敏, 赵红卫, 吉 特, 等. 常见五元糖的太赫兹时域光谱[J]. 中国科学 B 辑(化学), 2005, 35(6): 441-445.
- Zhbankov R G, Firsov S P, Grinshpan D D, *et al.*. Vibrational spectra and noncovalent interactions of carbohydrates molecules[J]. Journal of Molecular Structure, 2003, 645(1): 9-16.
- Wang Xiaohong, Zhang Liangliang, Hu Ying, *et al.*. The applications of THz radiation in the study of DNA spectral[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(3): 385-391.
王晓红, 张亮亮, 胡 颖, 等. THz 辐射在 DNA 光谱研究中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(3): 385-391.
- Shi Y, Liu W, Zhou Q, *et al.*. Collective vibrational spectra of α -and γ -glycine studied by terahertz and Raman spectroscopy[C]. International Society for Optics and Photonics, 2011: 819505.
- Yang Limin, Zhao Kui, Sun Hongqi, *et al.*. THz absorption spectra of several carbohydrate derivatives[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(5): 961-965.
杨丽敏, 赵 夔, 孙红起, 等. 几种糖衍生物分子的 THz 光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(5): 961-965.
- Xu Jingzhou, Zhang Xicheng. The Applications of THz Science and Technology[M]. Beijing: Peking University Press, 1997: 8-20.
许景周, 张希成. 太赫兹科学技术和应用[M] 北京: 北京大学出版社, 1997: 8-20.
- Sun J H, Shen J L, Zhang C L, *et al.*. Experimental investigation on Terahertz spectra of amphetamine type stimulants[J]. Chinese Physics Letters, 2005, 22(12): 3176-3178.
- Allis D G, Fedor A M, Korter T M, *et al.*. Assignment of the lowest-lying THz absorption signatures in biotin and lactose monohydrate by solid-state density functional theory[J]. Chemical Physics Letters, 2007, 440(4): 203-209.
- Brown E R, Bjarnason J E. On the strong and narrow absorption signature in lactose at 0.53 THz[J]. Appl Phys Lett, 2007, 90(6): 1908.
- Upadhy P C, Shen Y C, Davies A G, *et al.*. Far-infrared vibrational modes of polycrystalline saccharides[J]. Vibrational Spectroscopy, 2004, 35(1): 139-143.
- Markus W, 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.
- Wang He, Zhao Guozhong. Terahertz spectroscopic inspection of several kinds of plastic[J]. Acta photonica Sinica, 2010, 39(7): 1185-1188.
王 鹤, 赵国忠. 几种塑料的太赫兹光谱检测[J]. 光子学报, 2010, 39(7): 1185-1188.

- 13 Zhang T J, Cai J H, Zhou Z K. Terahertz spectroscopy of β -D-galactopyranose[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 128(14): 721–725.
- 14 Wang Yingxin, Kang Kejun, Chen Zhiqiang, *et al.*. Quantitative analysis of solid mixture by using of terahertz spectroscopy[J]. J Tsinghua University (Sci & Tech), 2009, 49(2): 161–164.
王迎新, 康克军, 陈志强, 等. 利用太赫兹光谱定量分析固体混合物[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2009, 49(2): 161–164.
- 15 Ma X Q, Zhao H W, Liu G F. Qualitative and quantitative analysis of terahertz time-domain spectroscopy of several sugar mixture[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(11): 2885–2888.
- 16 Alexander I M, Yang B, Stephen M G, *et al.*. Crystallization of amorphous lactose at high humidity studied by terahertz time domain spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 2013, 558: 104–108.

栏目编辑: 张浩佳