

不同糖类化合物的太赫兹光谱特性

王文爱, 刘 维*

首都师范大学物理系, 北京 100048

摘 要 选取对人体有重要作用的三种糖类化合物, 采用高分辨率太赫兹时域光谱系统与傅里叶变换红外光谱系统, 在较宽的频谱范围内, 对样品进行测谱分析; 实验发现无水葡萄糖在 1.10, 1.30, 1.45, 1.79, 1.88, 1.97, 2.08, 2.40, 2.55, 2.70, 2.84, 2.96, 3.24, 3.64 和 4.23 THz 频率处存在特征吸收, 无水果糖在 1.09, 1.33, 1.65, 2.14, 2.62, 2.97, 3.24, 4.75, 6.97, 7.35, 7.98, 8.36, 9.16, 9.32, 9.53 和 9.73 THz 频率处存在特征吸收, 无水半乳糖在 2.21, 2.33, 2.70, 2.82, 3.17, 3.42, 3.93, 4.51, 5.07, 5.96, 6.60, 6.91, 8.03, 8.71 和 9.01 THz 频率处存在特征吸收。对掺杂不同比例葡萄糖、果糖、半乳糖与聚乙烯样品的实验结果做定量分析, 发现在测得的上述特征吸收频率处, 随化合物样品质量分数的增加, 样品的吸收系数或吸光度呈线性递增。实验进一步得到无水葡萄糖与无水果糖在 2.96 THz 存在共同的特征吸收, 无水葡萄糖与无水半乳糖在 2.33, 2.70 和 2.82 THz 三处存在共同的特征吸收, 无水果糖与无水半乳糖在 8.00 THz 处存在共同的特征吸收, 而无水葡萄糖、果糖、半乳糖三者存在共同的特征吸收。三种化合物具有相同的分子式, 所以三者都具有的 3.20 THz 特征吸收频率主要源于分子内相互作用, 反应同分异构体相同的化学键或者基团。三者特征吸收频率的差异主要源于分子结构以及分子间相互作用的不同, 代表同分异构体结构以及分子间振动模式的差异。通过分析三种糖类样品的实验测量结果, 预测了葡萄糖在 4.70, 5.30, 5.60, 5.98, 7.03, 7.85, 8.26, 8.71 和 9.01 THz 处存在特征吸收。基于密度泛函理论, 采用 CASTEP 量子化学计算软件对三种化合物进行理论模拟, 对样品在 THz 波段的特征吸收进行指认, 计算得到的结果与实验结果吻合, 这表明了 CASTEP 晶体模拟软件在化合物的 THz 光谱模拟方面应用的可行性。

关键词 太赫兹光谱系统; 糖类化合物; 透射光谱; 特征吸收频率; CASTEP 软件模拟

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)08-2391-06

引 言

太赫兹波是一种非电离的、低功率电磁波, 这使得它在生物化学领域的应用成为可能^[1-5]。太赫兹波可以激发大分子的振动模式和转动模式^[6-8], 同时得到样品的振幅和相位信息。利用 THz 技术进行光谱研究, 将有助于进一步了解样品的光学性质和结构特征, 获得目前光学研究中缺乏的相关知识, 为揭示结构和功能之间的关系提供新的证据。

2015 年, 方红霞等^[9]利用太赫兹时域光谱 (terahertz time domain spectroscopy, THz-TDS) 技术, 在室温下对腺嘌呤、富马酸及两者的共晶体进行了实验探测, 得到 0.92, 1.24 及 1.52 THz 三处特征频率值, 可以明显地将三种物质

鉴别开来。基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 对各种结构进行模拟, 计算结果表明其中一种可能的共晶体结构与实验结果吻合较好, 由此可以判断影响吸收峰的具体来源。2016 年, Choi 等^[10]用太赫兹时域光谱研究了不同浓度的 NaCl 和脂肪溶液, 得到了相关光学参数; 基于德拜模型, 对样品的介电常数进行了分析, 发现纳米结构的水分子对膜结构的相互作用有影响。

本文采用 THz-TDS 和傅里叶变换红外光谱 (Fourier transformation infrared spectroscopy, FTIR) 系统对三种糖类样品的 THz 透射光谱进行了测谱分析。样品包括不同浓度的无水葡萄糖、果糖、半乳糖及其混合物。采用 CASTEP 晶体软件对样品结构进行了优化, 计算它们的特征吸收, 并将模拟结果和实验结果进行了对比和分析。

收稿日期: 2020-08-13, 修订日期: 2021-01-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(61371055)资助

作者简介: 王文爱, 1992 年生, 首都师范大学物理系硕士研究生 e-mail: 2140602036@cnu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: 4043@cnu.edu.cn; lwei263@263.net

1 实验部分

1.1 傅里叶变换红外光谱系统 (FTIR)

用德国 Bruker 公司的 VBREX80V 傅里叶红外光谱仪对样品进行了测试, 为了避免水蒸气对实验结果的影响, 对样品室进行了真空处理(其压力小于 2 Pa)。实验系统原理图如图 1 所示, 来自光源的红外光分为两条路, 样品信息通过干涉光进入光电探测器。

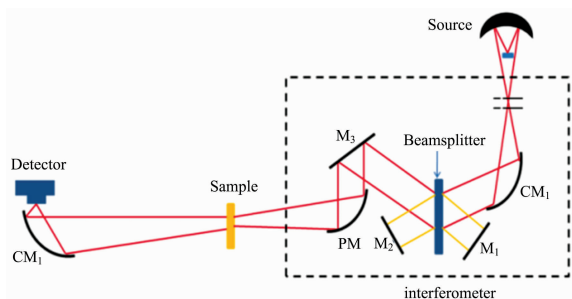


图 1 FTIR 系统图

Fig. 1 Diagram of FTIR system

1.2 太赫兹时域系统 (THz-TDS)

采用中国大恒股份有限公司时域光谱仪(CIP-TDS)对样品进行 THz 透射谱的测量。该系统具有较高的分辨率和光谱检测范围。为了避免水蒸气的影响, 实验在氮气和恒温环境中进行。实验系统如图 2 所示。激光的中心波长、功率、重复频率和脉冲宽度分别是 780 nm, 140 mW, 80 MHz 和 100 fs。入射光束在分束器(BS)后分为泵浦光和探测光两路, 经样品后两束光在 ZnTe 晶体处会聚, 基于差分探测技术, 可以得到样品的太赫兹时域光谱信号。

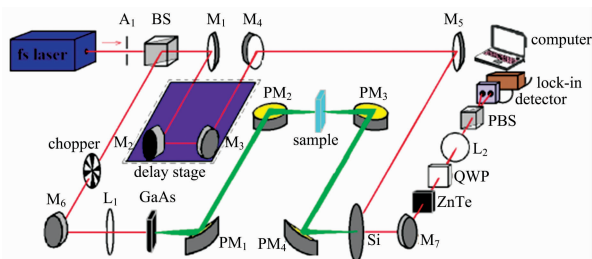


图 2 THz-TDS 系统结构图

Fig. 2 Schematic diagram of TDS setup

1.3 数据处理方法

由于图 1 中反射镜 M2 可以以恒定的速度 v 移动, 探测器上的信号有

$$I'(\delta) = B(\nu)[1 + \cos 2\pi\delta/\lambda] \quad (1)$$

式(1)中, $I'(\delta)$ 为光强, $B(\nu)$ 是由分束器效率、探测器和放大器响应调制后, 波数为 ν 的光强, δ 是光程差, 所以有 $\delta = 2\nu l$ 。探测器上得到的干涉图是每个波数干涉图的矢量和, 有

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\nu) \cos 2\pi\nu\delta d\nu \quad (2)$$

相应的光谱有

$$B(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos 2\pi\nu\delta d\delta \quad (3)$$

样品透射光谱有^[11]

$$T = \frac{B_s(\nu)}{B_0(\nu)} \quad (4)$$

式(4)中, $B_s(\nu)$ 是样品的透射光谱, $B_0(\nu)$ 为背景光谱。根据比尔·兰伯特定律, 有吸光度公式

$$A = \lg\left(\frac{1}{T}\right) \quad (5)$$

由此可以得到 FTIR 系统中样品的吸光度谱。

根据 Dorney 和 Duvillaret 等提出的物理模型^[11-12], 也可以方便快速地提取 THz-TDS 系统中材料的幅值和相位信息。

2 结果与讨论

2.1 样品制备

测量中使用了无水葡萄糖(D-(+)-葡萄糖; Sigma 公司, 纯度 > 99%), 无水果糖(D(-)-果糖, 百灵威公司, 纯度 > 99%) 和无水半乳糖(D-(+)-半乳糖, 百灵威公司, 纯度 > 99%)。将样品充分研磨后, 把不同比例的葡萄糖(G)、果糖(F)、半乳糖(Ga)分别和聚乙烯(PE)粉末混合, 放入压片机, 在 3 t 压力下压制 5 min, 形成直径约为 13.00 mm、厚度 0.50 mm 的固体压片。

2.2 葡萄糖样品的 THz-TDS 和 FTIR 光谱的结果分析

利用 THz-TDS 系统, 可以得到不同比例聚乙烯和葡萄糖压片的时域信号, 其中聚乙烯与葡萄糖的质量比分别为 6:1, 6:2, 6:3, 6:6, 6:9 和 0:6。利用 Origin 软件, 对不同比例葡萄糖样品的时域信号进行傅里叶变换, 相应的频域信号如图 3 所示, 其中内插图是 1.44 THz 附近的放大结果。通过折射率谱与吸收系数谱的对比, 可以知道葡萄糖样品在 1.30, 1.44, 1.88, 2.05, 2.08, 2.70, 2.84 和 2.96 THz 处有特征吸收。此外, 从图 3 插图中可以看到, 随着葡萄糖质量分数的增加, THz 波的吸收强度减少。

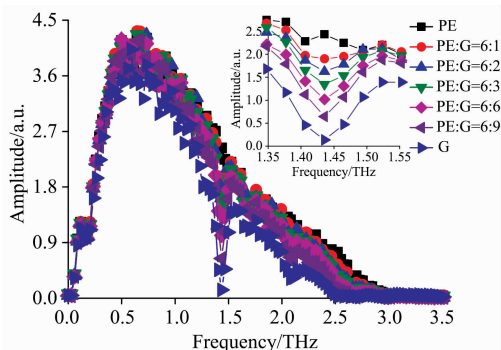


图 3 葡萄糖样品的频域光谱图

Fig. 3 Frequency domain spectra of glucose samples

对葡萄糖样品频域信号的强度进行定量分析, 可以发现所有上述特征吸收频率处, THz 频域的光谱强度均随葡萄糖与聚乙烯质量比的增加而线性减小^[13]。

基于 FTIR 系统, 图 4 给出了不同比例的聚乙烯和葡萄糖

糖片的吸光度谱,其中每条曲线对应不同质量比的吸收情况。与前面的分析方法相同,考虑所有比例样品的共同吸收峰是葡萄糖在 THz 波段的特征吸收,可以得到其特征吸收频率有 1.10, 1.27, 1.45, 1.79, 1.97, 2.40, 2.69, 2.95, 3.24, 3.64 和 4.23 THz。通过与图 5 的 THz-TDS 系统吸收系数谱比较,可以发现 FTIR 系统的部分测试结果与 TDS 的结果相同。

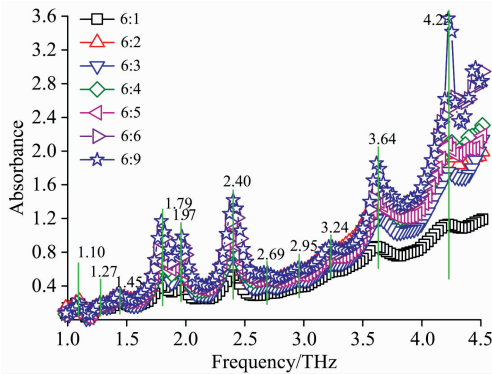


图 4 不同比例葡萄糖样品的 FTIR 吸光度谱
Fig. 4 FTIR absorption spectra of glucose samples with different ratios

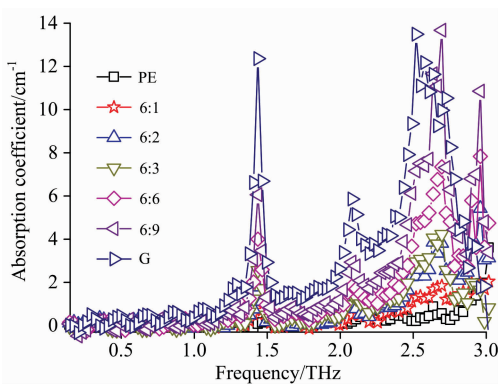


图 5 不同比例葡萄糖样品的 THz-TDS 吸收系数谱
Fig. 5 THz-TDS absorption spectra of glucose samples with different ratios

2.3 果糖和半乳糖样品的 FTIR 光谱结果

采用 THz-FTIR 系统,对不同比例聚乙烯和果糖压片进行测试,得到了如图 6 所示的吸光度谱。图中每条曲线对应聚乙烯与果糖的质量比分别是 6 : 1, 8 : 1, 9 : 1, 10 : 1, 11 : 1 和 12 : 1 的吸收状况。所有比例样品的共同吸收峰是果糖的特征吸收,可以发现这些峰值分别在: 1.09, 1.33, 2.14, 2.62, 2.97, 3.24, 4.75, 6.97, 7.35, 7.80, 8.36, 9.16, 9.32, 9.53 和 9.73 THz, 并且该样品的 THz 吸光度,随着果糖质量比的增加而增加。

图 7 是不同掺比的聚乙烯和半乳糖的 THz 吸收情况。图中的每条曲线对应聚乙烯与半乳糖的质量比分别为 7 : 1, 8 : 1, 9 : 1, 10 : 1, 11 : 1 和 12 : 1 的吸光度谱。它们的共同吸收峰有 2.21, 2.33, 2.70, 2.82, 3.17, 3.42, 3.93,

5.01, 5.07, 5.96, 6.60, 6.91, 8.03, 8.71 和 9.01 THz。在特征吸收频率下,对不同质量比的半乳糖样品进行吸光度的线性拟合,部分结果如图 8 所示。可以看到,样品的 THz 吸光度,随着半乳糖含量的增加呈线性增加。

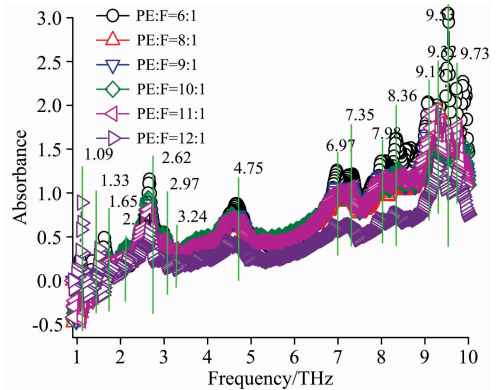


图 6 不同比例果糖样品的 FTIR 吸光度谱
Fig. 6 Absorption spectra of fructose samples with different ratios

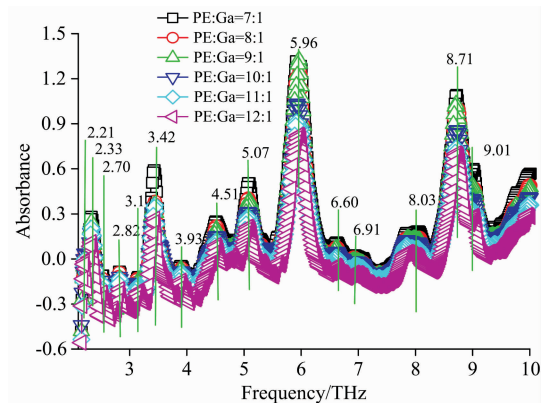


图 7 半乳糖样品的 FTIR 吸光度谱
Fig. 7 Absorption spectra of galactose samples

2.4 混合样品的 FTIR 光谱结果与分析

将葡萄糖、果糖、半乳糖和聚乙烯混合,混合比例分别为果糖 : 半乳糖 : 聚乙烯 = 1 : 1 : 10, 果糖 : 葡萄糖 : 聚乙烯 = 1 : 1 : 10, 半乳糖 : 葡萄糖 : 聚乙烯 = 1 : 1 : 10, 果糖 : 半乳糖 : 葡萄糖 : 聚乙烯 = 1 : 1 : 1 : 15。四种混合样品用 FTIR 系统测试,得到吸光度谱如图 9 所示。通过比较葡萄糖、果糖、半乳糖和聚乙烯混合物质的吸光度谱可以发现,葡萄糖和果糖在 2.96 THz 有共同的特征吸收,葡萄糖和半乳糖在 2.33, 2.70 和 2.82 THz 有共同的特征吸收频率,果糖和半乳糖在 8.00 THz 具有相同的特征吸收频率,葡萄糖、果糖和半乳糖在 3.20 THz 具有共同的特征吸收。比较三种同分异构体的特征吸收频率,可以根据其指纹特征频率进行分析指认。

三种单糖具有相同的分子式,所以可以看到三者间共同的特征吸收频率主要源于分子内的相互作用,反应了同分异构体有相同的化学键或者基团;特征吸收频率的差异主要源

于分子结构以及分子间的相互作用,代表同分异构体结构以及分子间振动模式的不同。将单一样品与混合样品的实验结果进行比较,发现葡萄糖、果糖和半乳糖三种化合物各自的特征吸收在四种混合样品的吸收谱中都有出现。因为测量技

术限制,目前尚未取得葡萄糖在 4.5~10 THz 范围内的结果。通过分析混合样品的实验结果,可以预测葡萄糖应在 4.70, 5.30, 5.60, 5.98, 7.03, 7.85, 8.26, 8.71 和 9.01 THz 处有特征吸收。

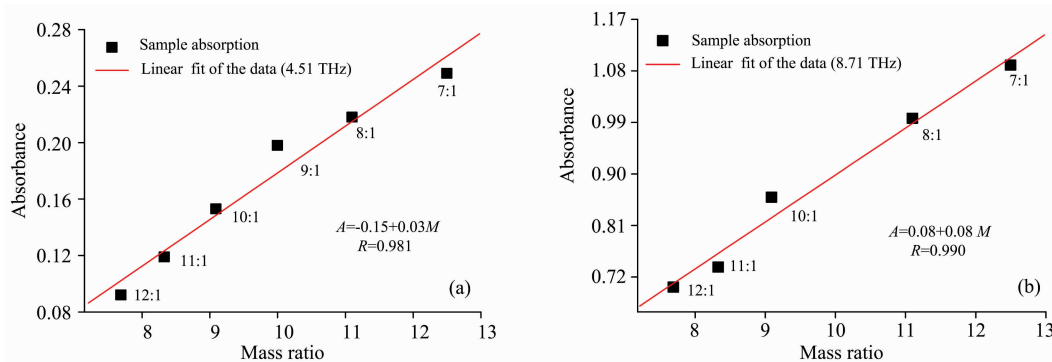


图 8 在(a)4.51 THz 和(b)8.71 THz 频率处,不同比例半乳糖样品的吸光度拟合结果

Fig. 8 Absorption fitting results of galactose samples with different proportions at (a) 4.51 THz and (b) 8.71 THz

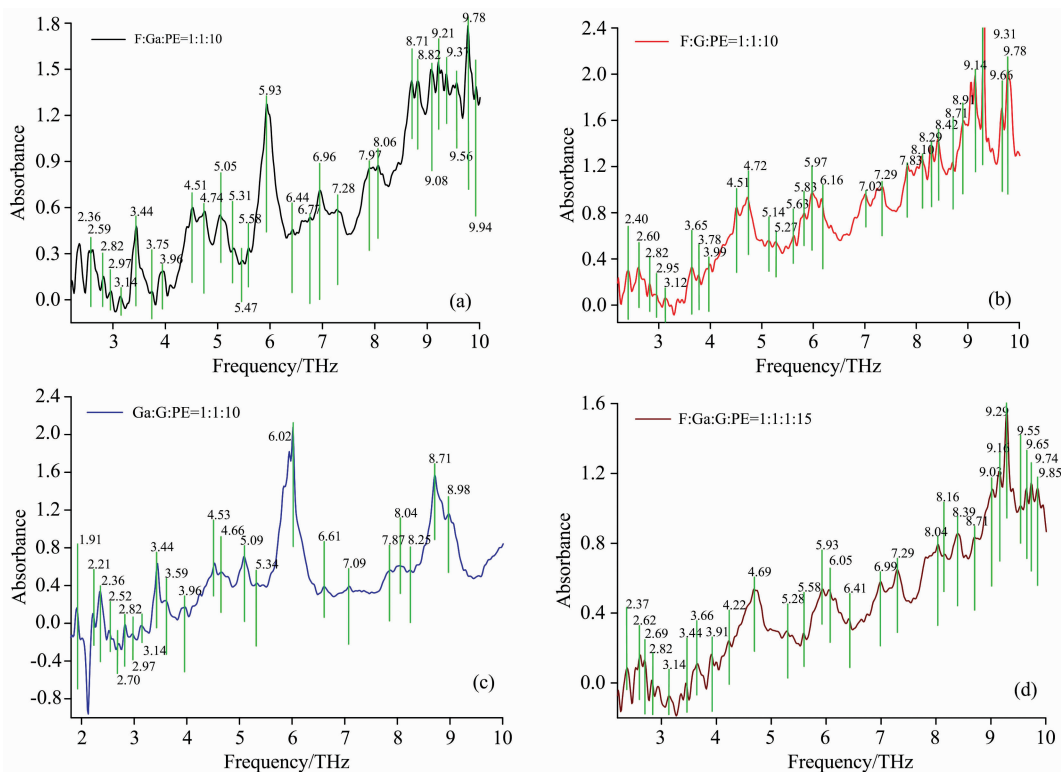


图 9 (a) F : Ga : PE=1 : 1 : 10 样品的吸光度谱; (b) F : G : PE=1 : 1 : 10 样品的吸光度谱;

(c) Ga : G : PE=1 : 1 : 10 样品的吸光度谱; (d) F : Ga : G : PE=1 : 1 : 1 : 15 样品的吸光度谱

Fig. 9 (a) The absorption spectrum of F : Ga : PE=1 : 1 : 10 sample; (b) The absorption spectrum of F : G : PE=1 : 1 : 10 sample; (c) The absorption spectrum of Ga : G : PE=1 : 1 : 10 sample; (d) The absorption spectrum of F : Ga : G : PE=1 : 1 : 1 : 15 sample

3 理论模拟与分析

比较高斯 09 和 CASTEP 软件对葡萄糖的模拟结果与测试结果,发现用模拟结果可以很好地解释实验数据。实验结

果和高斯计算结果验证了 CASTEP 软件用于分子模拟的可行性^[13-16]。

基于密度泛函理论,用 MS7.0 软件包中的 CASTEP 模块对果糖和半乳糖进行计算,其细胞结构来自剑桥晶体结构数据库,如图 10 和图 11 所示。每个细胞包含四个分子,它

们的晶格参数分别是 $a_F = 8.088 \text{ \AA}$, $b_F = 9.204 \text{ \AA}$, $c_F = 10.034 \text{ \AA}$, $\alpha_F = \beta_F = \gamma_F = 90^\circ$ 和 $a_{Ga} = 5.939 \text{ \AA}$, $b_{Ga} = 7.871 \text{ \AA}$, $c_{Ga} = 15.800 \text{ \AA}$, $\alpha_{Ga} = \beta_{Ga} = \gamma_{Ga} = 90^\circ$ 。

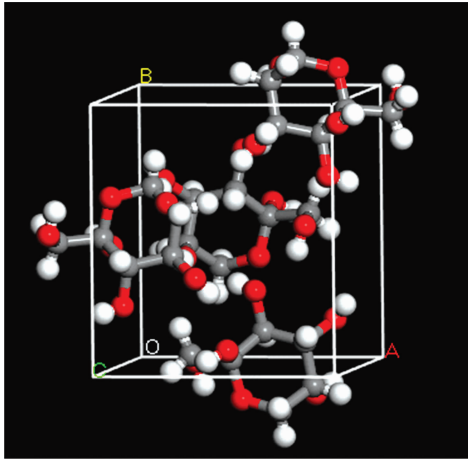


图 10 果糖样品的细胞结构
Fig. 10 Fructose cell structure

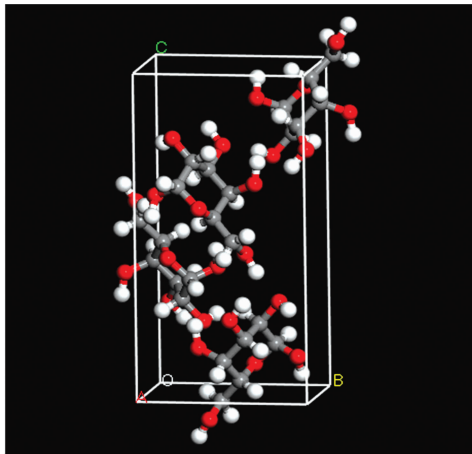


图 11 半乳糖样品的细胞结构
Fig. 11 Galactose cell structure

首先测试了果糖和半乳糖的收敛性, 得到计算它们的 K 点分别为 0.07 和 0.06 \AA , 两个截断能均为 $1\ 000 \text{ eV}$ (当 K 点小于 0.07 和 0.06 \AA , 截断能大于 $1\ 000 \text{ eV}$ 时, 能量趋于稳定)。

比较果糖的 CASTEP 软件模拟结果与 FTIR 测试结果, 如图 12 所示。图中理论计算结果在图底部用带箭头的竖直线表示。可以得到果糖在 $0.10, 1.45, 1.78, 2.28, 2.69, 3.03, 3.38, 4.90, 7.13, 7.36, 7.90, 8.41, 9.19, 9.44, 9.60$ 和 9.94 THz 处有特征吸收, 理论模拟与实验结果具有良好的一致性。

图 13 给出了半乳糖模拟结果与实验结果的比较, 其中理论模拟结果仍在图底部用带箭头的竖直线表示。可以知道半乳糖在 $2.04, 2.55, 2.78, 2.87, 3.20, 3.46, 3.94, 4.56, 5.10, 6.21, 6.80, 6.92, 8.14, 8.80$ 和 9.10 THz 处存在特性吸收。计算结果与实验结果吻合较好。

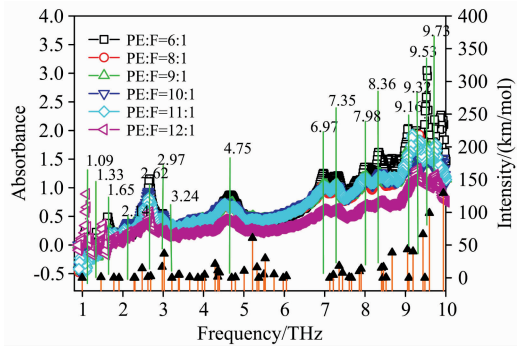


图 12 果糖 CASTEP 模拟结果与 FTIR 实验结果的比较
Fig. 12 Comparison of fructose CASTEP simulation results with FTIR experimental results

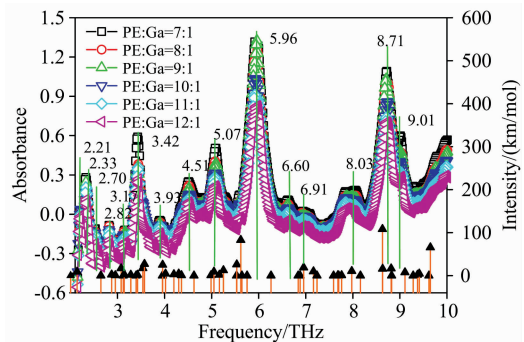


图 13 半乳糖 CASTEP 模拟结果与 FTIR 实验结果的比较
Fig. 13 Comparison of CASTEP simulation results with FTIR test results for galactose

4 结论

采用 THz-TDS 系统和 FTIR 系统, 在较宽的频谱范围内, 对无水葡萄糖、果糖与半乳糖进行 THz 光谱研究, 其中葡萄糖、果糖和半乳糖的有效测量范围分别为 $1 \sim 4.5 \text{ THz}$, $1 \sim 10$ 和 $2 \sim 10 \text{ THz}$ 。根据高斯 09 分子软件和 CASTEP 晶体软件模拟葡萄糖 THz 吸收光谱的结果, 拓展使用 CASTEP 量子化学软件对果糖和半乳糖两种化合物大分子的晶胞结构进行理论模拟。通过分析发现:

(1) 基于三种单一样品及其混合物在 THz 波段的指纹特征, 可以很好地区分葡萄糖、果糖和半乳糖三种同分异构体。在测量范围内, 指认了更多的特征吸收频率。根据所得结果, 预测了葡萄糖在 $4.5 \sim 10 \text{ THz}$ 范围内的特征吸收。在特征吸收频率处, 随着质量分数的增加, 样品对 THz 波的吸光度线性增强。果糖和半乳糖样品的质量分数较小, 这会导致定量分析的规律性低于葡萄糖的结果。这项工作拓展了样品的研究范围到 $0 \sim 10 \text{ THz}$, 为糖尿病和半乳糖血症的诊断提供了依据, 同时也对其他化合物的量化鉴别提供了实验参考。

(2) 样品的远红外吸光度谱的模拟计算结果与实验结果一致, 说明了实验测试的可靠性。这项工作为分析同分异构体的结构特征, 研究化合物在生物体内的功能和作用提供了新的方法, 为 CASTEP 晶体模拟软件在化合物的 THz 光谱模拟方面提供了理论参考。

References

- [1] LIU Jian-wei, SHEN Jing-ling, ZHANG Bo(刘建伟, 沈京玲, 张 波). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(11): 3041.
- [2] Schmollngruber M, Braun D, Steinhauser O. Journal of Chemical Physics, 2016, 145(21): 214702.
- [3] Megha Agrawal, Vipin Deval, Archana Gupta, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2016, 167: 142.
- [4] Smolyanskaya O A, Kravtseyuk O V, Panchenko V A, et al. Quantum Electronics, 2017, 47(11): 1031.
- [5] Han X H, Yan S H, Zang Z Y, et al. Biomedical Optics EXPRESS, 2019, 9(3): 994.
- [6] Du Yong, Cai Qiang, Xue Jiadan, et al. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2017, 178: 251.
- [7] Druzbicki K, Mielcarek J, Kiwilsza A, et al. Crystal Growth Design, 2015, 15(6): 2817.
- [8] Bui T S, Dao T D, Dang L H, et al. Sci. Rep. , 2016, 24(6): 32123.
- [9] FANG Hong-xia, ZHANG Qi, ZHANG Hui-li, et al(方虹霞, 张 琪, 张慧丽, 等). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2015, 31(2): 221.
- [10] Choi Da-Hye, Son Heyjin, Jeong Jin-Young, et al. Chem. Phy. Lett. , 2016, 659: 164.
- [11] Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Journal of the Opt. Soc. of America A, 2001, 18(7): 1562.
- [12] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, 1996, 2(3): 739.
- [13] WANG Wen-ai, LIU Wei, YANG Qian, et al(王文爱, 刘 维, 杨 茜, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2016, 43(11): 111001-1.
- [14] Mott A J, Rez P. European Biophysics Journal, 2015, 44(3): 103.
- [15] Rajesh Kumar, Amit Kumar, Vipin Deval, et al. Journal of Molecular Structure, 2017, 1129: 292.
- [16] Maldonado P, Paolasini L, Oppeneer P M, et al. Physical Review B, 2016, 93(14): 144301.

Terahertz Spectroscopy Characteristics of Sugar Compounds

WANG Wen-ai, LIU Wei*

Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China

Abstract Three sugar compounds were selected as the research objects because of their importance to the human body. Their absorption spectra were measured in a wide frequency range by high resolution terahertz time domain spectroscopy and Fourier transformation infrared spectroscopy systems. It has been found that glucose has the characteristic absorption frequencies of 1.10, 1.30, 1.45, 1.79, 1.88, 1.97, 2.08, 2.40, 2.55, 2.70, 2.84, 2.96, 3.24, 3.64 and 4.23 THz, fructose has the characteristic absorption frequencies of 1.09, 1.33, 1.65, 2.14, 2.62, 2.97, 3.24, 4.75, 6.97, 7.35, 7.98, 8.36, 9.16, 9.32, 9.53 and 9.73 THz, as well as galactose has the characteristic absorption frequencies of 2.21, 2.33, 2.70, 2.82, 3.17, 3.42, 3.93, 4.51, 5.07, 5.96, 6.60, 6.91, 8.03, 8.71 and 9.01 THz. By analyzing the experimental results of samples mixed from glucose, fructose, galactose and polyethylene quantitatively, it has been known that at the measured characteristic absorption frequencies, absorption increases linearly along with increasing the mass fraction of glucose, fructose and galactose. Furthermore, both the glucose and fructose have a common fingerprint frequency in 2.96 THz, glucose and galactose have a common fingerprint frequencies in 2.33, 2.70 and 2.82 THz, fructose and galactose have common fingerprint frequency in 8.00 THz, and all three kinds of compounds have common fingerprint frequency in 3.20 THz. Because the three samples have the same molecular formula, the 3.20 THz characteristic absorption mainly comes from intramolecular interaction, which represents the same chemical bonds or groups of isomers. The difference in characteristic absorption frequency is due to the molecular structure and inter-molecular interaction, which represents the difference between isomer structure and inter-molecular vibration mode. It can be predicted that glucose fingerprint frequencies would be tested in 4.70, 5.30, 5.60, 5.98, 7.03, 7.85, 8.26, 8.71 and 9.01 THz in development. Based on Density Functional Theory, CASTEP software was adopted to optimize the structures and calculate the characteristic absorption frequencies of samples. The theoretical simulation results are in agreement with the experimental ones. This result shows that CASTEP is feasible to compound molecules research in the THz range.

Keywords Terahertz spectral system; Sugar compounds; Transmission spectra; Characteristic absorption frequency; CASTEP simulation

* Corresponding author

(Received Aug. 13, 2020; accepted Jan. 5, 2021)