

β -D-吡喃半乳糖的太赫兹光谱研究

张同军^{1,2}, 蔡晋辉², 周泽魁²

1. 山东科技大学信息与电气工程学院, 山东 青岛 266510

2. 浙江大学控制科学与工程系, 浙江 杭州 310027

摘要 为深入了解 β -D-吡喃半乳糖在太赫兹波段的光谱特性, 利用太赫兹时域光谱技术测量了室温下 β -D-吡喃半乳糖晶体在0.3~3.0 THz范围内的吸收谱及折射率谱, 同时利用傅里叶变换红外光谱技术获得了半乳糖在1.5~19.5 THz之间的吸收谱。实验研究的同时, 运用密度泛函理论和6-311+G**基组计算了气态孤立 β -D-吡喃半乳糖分子的结构及其在太赫兹波段的振动频率, 并据此对实验光谱吸收峰进行了指认。研究表明, 除了因为分子间效应而导致的少许偏移外, 理论计算结果与实验数据吻合得很好; 实验光谱在6 THz以上频段的共振吸收峰来源于明确的分子内振动模式, 而6 THz以下低频段的共振吸收峰则主要来源于分子间氢键或晶体的声子模式。实验和理论研究的对比表明物质的远红外吸收特征对于分子的结构和空间排列非常敏感。

关键词 β -D-吡喃半乳糖; 太赫兹时域光谱; 傅里叶变换红外光谱; 密度泛函理论

中图分类号: O434.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2008)04-0721-05

引言

糖类广泛分布于动植物和微生物的体内, 被认为是继蛋白质、核酸之后的第三大生物分子^[1], 具有比其他生物分子高几个数量级的潜在的信息含量, 在生命活动中起着重要的作用。糖的相关研究表明, 其生理作用已经远远超出“生物体的能源物质及组织组成物质”的传统认识^[2], 它们在细胞识别、细胞分化、免疫等方面起着极为重要的作用。半乳糖是最常见的生物单糖之一, 是乳糖的主要组成成分, 也是许多生物分子的重要组成部件。糖类物质的远红外光谱(0.2~20 THz)包含有丰富的光谱和结构信息^[3], 因为糖分子的许多分子内振动模式, 分子间弱相互作用(如氢键、范德瓦耳斯力、偶极的振动和转动跃迁等)以及晶体中晶格的低频振动等都落在这一频段^[4, 5]。因而利用远红外振动光谱研究半乳糖晶体的光谱特性具有重要意义。

太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术是基于飞秒超快激光技术的远红外波段光谱测量新技术^[6, 7], 它利用物质对THz辐射的特征吸收来分析物质成分、结构及其相互作用^[8]。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^[9]。与传统的傅里叶变换红外光谱(FTIR)相比, THz-TDS是同步相干探测, 对热背景噪声不敏感, 可以获得很高的信噪比且不需要热辐射仪探测器^[10]。更重要的是THz-TDS无需使用Kramers-Kronig色散关系就可以获得物质的折射率和吸收系数。因而使得THz-TDS技术被广泛应用于研究化学生物分子在THz波段的光学特性。就信噪比而言, THz-TDS在低于3 THz时远远高于FTIR, 而FTIR在5 THz以上时更好。

THz-TDS与FTIR相互补充, 是研究分子结构和分子振动光谱的重要工具。密度泛函理论(DFT)由于有效地考虑了电子相关, 且拥有计算精度高和计算效率高等优点, 近年来被成功应用于分子, 尤其是中等分子体系的振动光谱研究^[11]。虽然人们运用红外、拉曼光谱技术对 β -D-吡喃半乳糖分子做了一些研究, 但大都局限于中红外区, 至今未见结合这三种方法对 β -D-吡喃半乳糖分子的THz波段光谱特性进行研究的报道。本文分别使用THz-TDS和FTIR两种技术对 β -D-吡喃半乳糖晶体在THz波段的光谱特性进行了研究, 报道了 β -D-吡喃半乳糖在0.3~3.0 THz和1.5~19.5 THz频段的远红外光谱。同时运用密度泛函理论计算了孤立 β -D-吡喃半乳糖分子的结构及其在THz波段的振动频率, 并据此对半乳糖分子在THz波段的特征吸收峰进行了指认。

收稿日期: 2006-11-10, 修订日期: 2007-02-20

基金项目: 国家自然科学基金项目(60374051)资助

作者简介: 张同军, 1976年生, 浙江大学控制科学与工程系博士研究生 e-mail: supoptimal@163.com

1 材料与实验方法

1.1 样品制备

实验所用 β -D-吡喃半乳糖样品购于 Sigma 公司, 为多晶体粉末, 纯度 >99%, 使用之前未经过进一步纯化处理。 β -D-吡喃半乳糖分子的结构式及其原子编号如图 1 所示。FT-IR 实验的样品制备采用传统的 KBr 压片法, 精确称取样品 20 mg, 溴化钾 200 mg, 在红外灯下混合研磨后放入模具内, 压成直径 13 mm、厚度 0.5 mm 左右的薄片待测。THz-TDS 实验的样品制备同样采取压片法, 将半乳糖样品粉末与光谱分辨级高密度聚乙烯按 1:10 的质量比混合均匀, 经研磨后, 压成直径 13 mm, 厚度 1.0 mm 的圆盘形薄片。试片结构均匀, 两平面保持平行, 以减少测量时的多重反射效应。

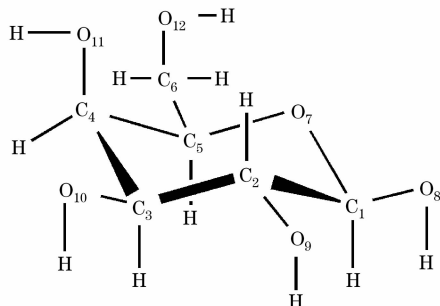


Fig. 1 Molecular structure and atom numbering of β -D-galactopyranose

1.2 实验装置

室温下 β -D-吡喃半乳糖晶体在 1.5~19.5 THz (50~650 cm^{-1}) 范围内的远红外光谱是在 Bruker 66V/S FTIR 光谱仪获得的, 光谱仪配备一个 FIR-DTGS 探测器用于该频段的光谱测量。为消除水蒸汽和 CO_2 气体的影响, 仪器工作于真空环境中。FTIR 光谱仪的分辨率为 60 GHz, 扫描次数 200 次。

β -D-吡喃半乳糖晶体在 0.3~3.0 THz 范围内的光谱特性通过一种标准的 THz-TDS 系统获得, 实验装置如图 2 所示^[12]。自锁模钛蓝宝石飞秒激光器产生的激光脉冲中心波长为 810 nm, 脉宽 100 fs, 重复频率 82 MHz, 输出功率 980 mW。飞秒激光脉冲经分束镜 (CBS) 后分为泵浦光 I 和探测光 II。泵浦光以 45° 角入射到 p -型碲化铟 (InAs) 晶体上, 通

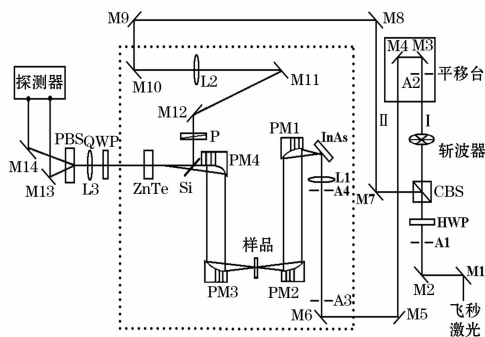


Fig. 2 Diagram of THz-TDS system

过光整流效应产生出 THz 脉冲, THz 脉冲被离轴抛物面镜 (PMs) 聚焦到待测样品上。探测光与经过样品的 THz 脉冲共线后聚焦到探测元件碲化锌 (ZnTe) 电光晶体上。THz 脉冲的电场可由探测光通过电光采样的方法获得。对 THz 脉冲电场强度的时间波形进行快速傅里叶变换可得到对应的频域谱。设备信噪比 >1 000, 光谱分辨率约为 50 GHz。

2 结果与讨论

2.1 β -D-吡喃半乳糖的 THz 时域光谱

穿过样品 THz 脉冲电场会被样品的散射 $n(\nu)$ 和吸收 $\alpha(\nu)$ 所改变^[13]。穿过样品的 THz 电场强度与参考电场强度在频域内的比值 $T = E_s(\nu)/E_r(\nu)$ 与复折射率 $N = n + ik$ 存在如下关系

$$T = \frac{4N}{(N+1)^2} e^{i2\pi(N-1)d/c} = Ae^{i\varphi} \quad (1)$$

其中 A 为振幅, φ 为样品电场和参考电场之间的相位差, d 为样品厚度, ν 为辐射的频率, c 为真空中的光速。由此, 我们便可根据 (2)~(4) 式得到样品的折射率 $n(\nu)$ 、消光系数 $k(\nu)$ 和 $\alpha(\nu)$ 吸收系数

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

$$k = \frac{c}{2\pi d\nu} \ln \frac{4n}{A(1+n)^2} \quad (3)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k\nu}{c} \quad (4)$$

图 3 给出了室温下半乳糖在 0.3~3.0 THz 范围内的吸收谱和折射率谱。样品的折射率谱位于吸收谱的上方, 伴随每个吸收峰都有一个折射率的特征变化, 说明在吸收峰附近, 样品呈反常色散现象。由图 3 还可看出, 随着频率的增加, 样品的吸收谱基线出现了缓慢的上升, 这可能是由于光散射或样品宽而无结构的吸收所引起。 β -D-吡喃半乳糖晶体在 2.15, 2.33, 2.84 和 2.96 THz 处有明显的吸收峰。

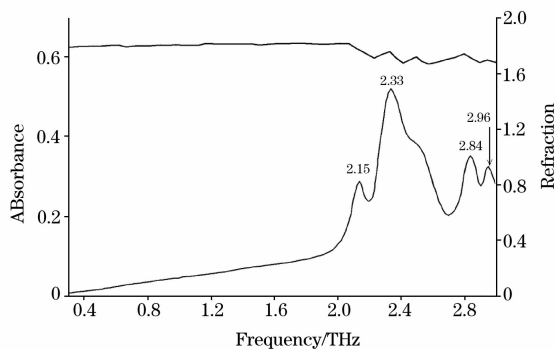


Fig. 3 Absorption coefficient and index of refraction of β -D-galactopyranose in the frequency range 0.3~3.0 THz

2.2 β -D-吡喃半乳糖在 1.5~19.5 THz 范围内的远红外光谱

图 4 所示为用 FTIR 光谱仪在室温下测得的 1.5~19.5 THz 范围内 β -D-吡喃半乳糖晶体的吸收谱。插图所示为 FT-IR 与 THz-TDS 重叠测量范围内的光谱, 由图可见, 用两种

方法获得的半乳糖在该波段的波形形状和吸收峰位置都非常接近,说明 THz-TDS 和 FTIR 都是测量糖类分子在远红外波段光谱特性的有效方法。

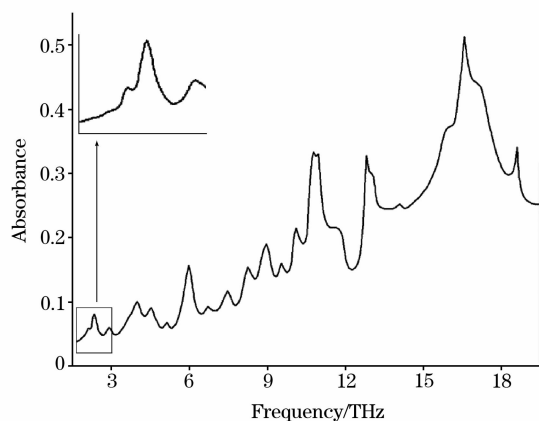


Fig. 4 THz absorption spectrum of β -D-galactopyranose in the frequency range 1.5~19.5 THz

2.3 DFT 计算与分析

为更好地理解实验光谱产生的理论机理,我们运用 Gaussian03 程序包对半乳糖分子进行了量子化学计算。采用密度泛函理论的 Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP)混合泛函,选取 6-311+G^{*} 基组对孤立 β -D-吡喃半乳糖分子进行了几何全优化和振动频率计算。计算结果没有虚频出现,说明几何优化计算找到了分子的最小能量结构。

表 1 列出了利用 DFT 理论在 B3LYP/6-311+G^{*} 水平上计算所得的 β -D-吡喃半乳糖分子的结构参数。可以看出计算所得的键长、键角、二面角等数值和文献^[14]报道的通过 X 射线衍射(XRD)所得半乳糖晶体结构的结果基本一致。但分子中各羟基以及 CH₂OH 基的二面角的计算值与实验值差别非常明显,从 26.5°到 97.7°不等。这是因为理论计算体现的是气态状况下孤立分子的行为,而实验测量的是晶体结构。由此我们也可以推断, β -D-吡喃半乳糖晶体中相邻的羟基之间存在着较强的分子间氢键, α -D-葡萄糖的中子散射数据^[15]也证实了糖类晶体的分子之间存在着较强的氢键网络,这是糖类晶体的一大特点。实际上,正是这种分子间的氢键稳定着 β -D-吡喃半乳糖的晶体结构。由于氢键的键能较弱且运动质量较大,其共振频率恰好落在人们相对未知的 THz 波段。

图 5 给出了 1.5~19.5 THz 频率范围内 β -D-吡喃半乳糖晶体的 FTIR 实验光谱和孤立 β -D-半乳糖分子的 DFT 理论计算光谱。由图 5 可以看出,在大于 6 THz 的高频段,理论计算光谱和实验光谱无论在波形形状和吸收峰的位置、强度上都非常接近,这种相似性说明该频率范围内的吸收特征主要是来源于分子内振动模式。但理论光谱相对于实验光谱也存在一定的偏移,这种偏移可能是因为在常温下进行的,而理论计算没有将这种热效应考虑在内,同时半乳糖晶体内部的空间效应和分子间的弱相互作用也会导致偏移。

在 6 THz 以下的低频区,实验光谱中存在几个较强的吸收峰,而理论光谱的吸收峰则非常微弱,显然无法与之对应。如前所述, β -D-吡喃半乳糖晶体的分子之间存在着较强

Table 1 Predicted structural parameters of β -D-galactopyranose(bond distances r in(\AA), bond angles(\angle) and dihedral angles τ in(\AA), dipole moment in(Debye) and total energy in (Hartree)) at B3LYP/6-311 + G^{*} level and experimental values reported in Ref. [14]

参数	实验值	计算值
r (C1-C2)	1.520	1.529
r (C2-C3)	1.527	1.539
r (C3-C4)	1.527	1.534
r (C4-C5)	1.532	1.531
r (C5-C6)	1.512	1.523
r (C1-O7)	1.413	1.438
r (C1-O8)	1.395	1.386
r (C2-O9)	1.427	1.416
r (C3-O10)	1.419	1.423
r (C4-O11)	1.428	1.431
r (C5-O7)	1.438	1.436
r (C6-O12)	1.430	1.420
\angle (C1-C2-C3)	109.4	111.3
\angle (C2-C3-C4)	110.8	112.2
\angle (C3-C4-C5)	108.2	108.7
\angle (C4-C5-C6)	113.4	114.9
\angle (C5-O7-C1)	111.8	113.4
\angle (C6-C5-O7)	106.5	106.9
\angle (O7-C1-O8)	113.4	107.9
\angle (C5-C6-O12)	110.1	111.5
\angle (C2-C1-O7)	111.2	109.6
\angle (C2-C1-O8)	109.8	108.8
\angle (C1-C2-O9)	109.9	108.6
\angle (C2-C3-O10)	112.1	109.8
\angle (C3-C2-O9)	108.0	110.3
\angle (C3-C4-O11)	109.8	110.3
\angle (C4-C3-O10)	110.7	111.9
\angle (C4-C5-O7)	108.4	108.4
\angle (C5-C4-O11)	110.4	112.4
τ (O8-C1-C2-O9)	-68.3	-69.3
τ (O8-C1-C2-C3)	173.3	169.1
τ (O9-C2-C3-O10)	63.8	65.4
τ (O9-C2-C3-C4)	188.1	-169.5
τ (O10-C3-C4-O11)	60.0	-52.5
τ (O10-C3-C4-C5)	180.6	176.2
τ (O11-C4-C5-C6)	-58.1	-56.2
τ (O11-C4-C5-O7)	59.9	63.3
τ (C5-O7-C1-O8)	-182.8	179.6
τ (C6-C5-O7-C1)	187.7	169.0
τ (O7-C5-C6-O12)	57.2	61.6
τ (C4-C5-C6-O12)	176.3	-178.1
τ (H-C1-O8-H)	20.8	47.3
τ (H-C2-O9-H)	-9.7	-70.5
τ (H-C3-O10-H)	98.4	158.7
τ (H-C4-O11-H)	-129.6	-161.1
τ (H-C5-C6-O12)	154.3	-56.0
τ (C5-C6-O12-H)	108.2	-58.9
$ \mu $		0.699 0
$-E$		687.397 874

的氢键网络,而它们的振动模式主要出现在 6 THz 以下的低频区域。故而该频段的实验吸收峰主要来源于分子间氢键以及晶体的声子模式等分子间相互作用。由于孤立分子的 DFT 计算不能反映分子间相互作用的影响,所以该频段 DFT 计

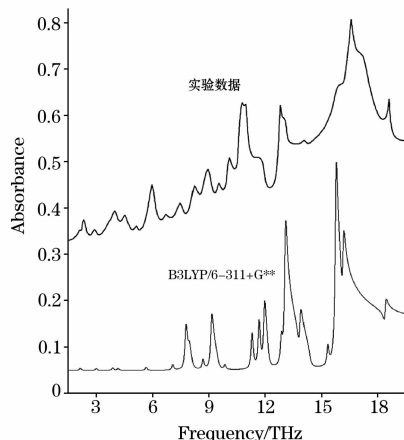


Fig. 5 Predicted vibrational frequencies by B3LYP/6-311 + G** together with experimental data for β -D-galactopyranose. The spectra have been vertically shifted for clarity

算的振动频率不能很好的解释实验共振吸收峰的来源。

基于 B3LYP/6-311+G** 的计算结果,我们借助于可视化软件 GaussianView 3.7 对实验所测半乳糖在远红外区域的振动模式进行了指认(详见表 2)。除了 ~ 0 THz 附近的 3 个平动模式和 3 个转动模式, β -D-吡喃半乳糖分子($C_6H_{12}O_6$)具有 $3 \times 24 - 6 = 66$ 个分子内振动模式。我们对 THz 波段的 18 个振动模式进行了归属。由表 2 可以看出,6.0 ~ 19.5 THz 频段的振动光谱主要来源于重原子弯曲、扭曲模式引发的复杂振动,其振动模式主要包括 CC 和 CO 键的变形振动(如键的扭曲、弯曲、转动模式等),以及 CCC, CCO, COC, OCO 等键角的变形振动。其中 10 ~ 19.5 THz 之间的共振吸收峰还可归属于吡喃环的面外变形振动模式^[16]。1.5 ~ 6.0 THz 频段的振动模式分配比较困难,该频段的吸收峰相对于高频段吸收峰的振动强度要小的多,其来源主要是分子间的相互作用如分子间氢键以及晶体的声子模式,该区域的实验吸收峰还耦合了相应的分子内振动模式,但从理论计算的势能分布来看,其作用较弱,因而在 0 ~ 6.0 THz 范围内的半乳糖的振动模式非常复杂,有待于进行更为细致的归属。理论计算与实验光谱的对比显示,分子间氢键网络及晶体的声子模式等分子间振动模式对于 β -D-吡喃半乳糖晶体在 THz 波段的吸收光谱影响很大。

Table 2 Assignments of observed vibrational frequencies for β -D-galactopyranose (s=strong; m=middle; w=weak.)

实验结果		B3LYP/6-311+G**		振动模式分配
频率/THz	强度	频率/THz	强度	
2.10	w	2.09	w	分子间氢键, 声子模式
2.34	s			分子间氢键, 声子模式
2.88	m	2.96	w	分子间氢键, 声子模式+C5C6
3.98	s	3.83	w	分子间氢键, 声子模式+C2C3
4.52	m	4.12	w	分子间氢键, 声子模式+C5C6, C6O12
5.12	w			分子间氢键, 声子模式
5.94	s	5.64	w	分子间氢键, 声子模式+C3C4, C5C6
6.69	w	7.06	w	C5C6
7.46	s	7.76	s	C6C5O7, O7C1O8
8.24	m	8.67	m	C4C5C6, C6C5O7, C5C6
8.94	s	9.12	s	C3C4O11, C4C3O10
9.52	w	9.84	w	C2C1O8
10.09	s	11.30	s	C5C4O11, C4C5O7
10.76	s	11.67	s	C1C2O9, O7C1O8
11.65	m	11.97	s	C3C2O9, C2C3O10, C5C6O12
12.81	s	13.09	s	C4O11, C1O8, C5C6
14.09	w	13.90	m	C1O8
15.86	m	15.36	m	O7C1O8, C5O7C1
16.57	s	15.79	s	C2O9
17.04	m	16.18	m	C5C6, C3C4O11, C2O9
18.60	m	18.46	m	C2C3O10, C2C1O8, C2C1O7

3 结论

本文利用 THz-TDS 技术测量了 β -D-吡喃半乳糖晶体在 0.3 ~ 3.0 THz 波段的吸收谱和折射率谱,同时利用 FTIR 技

术测量了 β -D-吡喃半乳糖晶体在 1.5 ~ 19.5 THz 波段的远红外吸收谱。两种技术所测重叠波段的吸收光谱非常接近,说明它们都是研究糖类分子在远红外波段光谱特性的有效方法。DFT 被用于研究 β -D-吡喃半乳糖分子的几何结构及其在 THz 波段的振动频率,在 B3LYP/6-311+G** 水平上计算

所得的振动频率与实验光谱吻合得很好。基于 DFT 的计算结果对实验光谱的振动频率进行了指认, 6THz 以上频段的共振吸收峰来源于明确的分子内振动模式, 而 6 THz 以下低频段的共振吸收峰则主要来源于分子间氢键或晶体的声子模

式。研究表明, 分子间氢键网络及晶体的声子模式等分子间相互作用对于 β -D-吡喃半乳糖晶体在 THz 波段的吸收光谱影响很大。

参 考 文 献

- [1] Yang L M, Weng S F, Ferraro J R, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2001, 25: 57.
- [2] GE Min, ZHAO Hong-wei, JI Te, et al(葛 敏, 赵红卫, 吉 特, 等). *Science in China, Ser. B(中国科学 B 辑)*, 2005, 35(6): 441.
- [3] Zhibankov R G, Firsov S P, Grinshpan D D, et al. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 645: 9.
- [4] WANG Xiao-hong, ZHANG Liang-liang, HU Ying, et al(王晓红, 张亮亮, 胡 颖, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(3): 385.
- [5] ZHANG Tong-jun, CAI Jin-hui, ZHOU Ze-kui. *Proceedings of Joint 31st International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 14th International Conference on Terahertz Electronics*, 2006. 504.
- [6] ZHANG Tong-jun, ZHANG Guang-xin, ZHOU Ze-kui. *Proceedings of the 6th World Congress on Intelligent Control and Automation*, 2006. 5200.
- [7] ZHOU Ze-kui, ZHANG Tong-jun, ZHANG Guang-xin(周泽魁, 张同军, 张光新). *Process automation Instrumentation(自动化仪表)*, 2006, 27(3): 4.
- [8] SUN Jin-hai, SHEN Jing-ling, ZHANG Cun-lin, et al. *Chinese Physics Letters*, 2005, 22(12): 3176.
- [9] GE Min, ZHAO Hong-wei, ZHANG Zeng-yan, et al(葛 敏, 赵红卫, 张增艳, 等). *Acta Phys. Chim. Sin. (物理化学学报)*, 2005, 21(9): 1063.
- [10] HU Ying, WANG Xiao-hong, GUO Lan-tao, et al(胡 颖, 王晓红, 郭澜涛, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(6): 1008.
- [11] CHENG Jian-bo, XU Wei-qing, ZHAO Bing, et al(程建波, 徐蔚青, 赵 冰, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(5): 854.
- [12] WANG Wei-ning, YUE Wei-wei, YAN Hai-tao, et al. *Chinese Science Bulletin*, 2005, 50(21): 1561.
- [13] Shi Y L, Wang L. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2005, 38: 3741.
- [14] Longchambon F, Ohanessian J, Avenel D, et al. *Acta crystallographica: Section B*, 1975, 31: 2623.
- [15] Brown G M, Levy H A. *Acta Crystallographica: Section B*, 1979, 35: 656.
- [16] Wells H A, Atalla R H. *Journal of Molecular Structure*, 1990, 224: 385.

Terahertz Spectroscopic Investigation of Crystalline β -D-Galactopyranose

ZHANG Tong-jun^{1,2}, CAI Jin-hui², ZHOU Ze-kui²

1. College of Information and Electrical Engineering, Shandong University of Science and Technology, Qingdao 266510, China
2. Department of Control Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract In order to deeply understand the spectral characteristics of β -D-galactopyranose in the terahertz region, terahertz time-domain spectroscopy was used to measure the absorption coefficient and refractive index in the frequency range 0.3-3.0 THz at room temperature, and Fourier transform infrared spectroscopy was also used to obtain the absorption spectrum between 1.5 and 19.5 THz. In parallel with the experimental study, the 6-311+G** basis set and density functional theory(DFT) were applied to obtain the structure and vibrational frequencies of the isolated β -D-galactopyranose molecule at in phase. The observed vibrational spectra were assigned according to the DFT calculations. Results show that the theoretical calculations are in good agreement with the experimental data except somewhat blue shifts due to the intermolecular interactions. The observed resonances at the high frequency above 6 THz originate from distinct intra-molecular vibrational modes, while at the low frequency below 6 THz the observed resonances are dominated by vibrations of hydrogen bonds between the molecules or phonon modes. The comparison of experimental and theoretical studies shows that far-infrared absorption features are highly sensitive to the structure and spatial arrangement of molecules.

Keywords β -D-galactopyranose; Terahertz time-domain spectroscopy; Fourier transform infrared spectroscopy; Density functional theory

(Received Nov. 10, 2006; accepted Feb. 20, 2007)