

doi: 10.3788/gzxb20134201.0064

中药冬虫夏草二维红外光谱理论研究

刘学义, 梁先庭

(宁波大学 理学院, 浙江 宁波 315211)

摘要:冬虫夏草是一种名贵的中药材,有非常广泛的用途.为了探索这种中药整体的药理特征,本文将这种中药作为一个整体,将其一维线性谱的吸收峰视为简正模.在假定各模式之间的相互作用与偶极矩的大小后,建立了激光与冬虫夏草相互作用微观模型.在此基础上,理论计算了冬虫夏草的二维非线性激光谱,并将所得光谱图与实验结果比较,从而确定冬虫夏草的能级结构与各简正模式间的耦合强度以及其偶极矩的大小等,为深入研究这种名贵中药提供了一个全新的思路与方法.

关键词:冬虫夏草;二维红外光谱;简正模式;激子模型

中图分类号:O433.4;O411.3

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2013)01-0064-5

Theoretical Studies of Two-dimensional IR Spectroscopy for Traditional Chinese Medicine *Cordyceps Sinensis*

LIU Xue-yi, LIANG Xian-ting

(Department of Physics, Ningbo University, Ningbo, Zhejiang 315211, China)

Abstract: *Cordyceps sinensis* is a kind of precious Chinese herbal medicine that is good for medical treatment and health care. The pharmacological characteristics of this kind of medicine is not based on a single or few kinds of chemical substances but on the whole constituted with all elements. In order to explore the pharmacological characteristics, this paper takes the Chinese herbal medicine, *cordyceps sinensis* as the whole, and the absorption peaks of the one-dimensional linear spectrum of the medicine as normal modes. The Hamiltonian of interaction between laser and *cordyceps sinensis* is modeled based on assuming the interaction intensity between modes and the size of the dipole moment resulting from laser irradiation. Then the two-dimensional third-order nonlinear laser spectra of the *cordyceps sinensis* are calculated. The theoretical spectra are adjusted with the experimental ones, thus the level structure, the coupling strength between each normal modes, and the dipole moment of each mode for the *cordyceps sinensis* can be obtained. This is a new method of the pharmacological researches for the valuable Chinese herbal medicine.

Key words: *Cordyceps sinensis*; Two-dimensional IR spectroscopy; Normal modes; Exciton model

0 引言

冬虫夏草是一种名贵的中药材.已知的现代药理研究表明,冬虫夏草主要含有冬虫夏草素、虫草酸、腺苷和多糖等成分^[1],冬虫夏草素能抑制链球菌、鼻疽杆菌、炭疽杆菌等病菌的生长,又是抗癌的活性物质,对人体的内分泌系统和神经系统有良好

的调节作用.虫草酸能改变人体微循环,具有明显的降血脂和镇咳祛痰作用.虫草多糖是免疫调节剂,可增强机体对病毒及寄生虫的抵抗力^[2-3].

目前,冬虫夏草在临床上已广泛应用于多种疾病的防治,如慢性肾功能衰竭、慢性肾炎、冠心病、心律失常、慢性病毒性肝炎和肝硬化、慢性支气管炎,同时冬虫夏草还可以用于治疗病后体衰、白血病、糖

基金项目:国家自然科学基金(No. 61078065)与宁波大学王宽城幸福基金资助

第一作者:刘学义(1987-),男,硕士研究生,主要研究方向为非线性光谱及光谱分析. Email: nlz666222333@163.com

责任作者/导师(通讯作者):梁先庭(1965-),男,教授,博士,主要研究方向为光生物物理和量子信息. Email: xtliaang@ustc.edu

收稿日期:2012-05-18;录用日期:2012-08-22

尿病等^[1-3]. 鉴于冬虫夏草在医学上的广泛应用和重要作用,对其药理进行研究就显得尤为重要. 以往人们主要是通过水、醇、醚等溶剂萃取冬虫夏草中的药用成分,并对其进行药理研究的. 到 21 世纪,像质谱测量和傅里叶红外(Fourier Transform Infrared, FTIR)光谱分析这样的现代分析技术已经大大地促进了药剂科学鉴定和区分药物有效成分的能力. 然而,这些技术的应用也只着眼于特定化学成分的研究^[4-7],而忽略了存在相互作用的多种成分混合在一起的整体性医疗效果研究. 一维红外光谱技术能够对混合物样本进行光谱分析. 但是,传统的一维红外光谱不容易观测到中药光谱的细微特征,所以有些内在的相互作用信息无法在一维红外光谱中读出.

由于二维三阶非线性光谱对系统的能级结构以及各子系统之间耦合的变化以及系统与环境的相互作用变化非常敏感,因此,二维三阶非线性光谱图用于鉴定冬虫夏草这种名贵中草药的品质、属地等特性是一个非常理想的工具. 清华大学孙素琴等人实验研究了这种中药的二维特征光谱图^[8],为深入研究这种中药的能谱等信息打下了良好基础,为鉴别这种中药的品质、属地等信息提供了理论根据. 对这类光谱图进行微观解释并用微观物理模型重构二维光谱特征图是深入了解这种药物微观能级结构,各子系统之间相互作用以及系统与环境的相互作用的基本方法之一.

本文在一维光谱图的基础上,构建了冬虫夏草微观基本结构的物理模型,理论上重构了这种中药的二维三阶非线性光谱图,并将它与实验二维图谱做对比,得到冬虫夏草的能谱以及子系统之间的相互作用信息,为进一步研究这种名贵中药的药理打下基础.

1 冬虫夏草的微观物理模型

由于冬虫夏草的成分极其复杂,因此,要从其结构出发建立其物理模型是不现实的. 为此,本文以冬虫夏草的一维光谱图为基础(实验上通常一维光谱图较易得到)建立相应的微观模型. 假设一维光谱中的每一个波峰为一个简正模式,每一个模式间存在相互作用,同时,又假设每一个简正模式与环境中的声子库有耦合. 若将每个简正模式由一个三能级系统即 S_0, S_1, S_2 描述. 对于第 m 个模式,假设其相应的能量为 $0, \Omega_m, \Omega'_m$. 对应 $S_0 \rightarrow S_1, S_1 \rightarrow S_2$ 跃迁的偶极算符为 μ_m, μ'_m . 由于激子振动的能量与红外光子能量相当,因此,在分析二维红外光谱时,可以假设激子的产生算符^[9-14]为

$$\hat{B}_n^+ \equiv |1\rangle_{nn}\langle 0| + \kappa_n |2\rangle_{nn}\langle 1| \quad (1)$$

与湮没算符 \hat{B}_m 的对易关系为

$$[\hat{B}_m, \hat{B}_n^+] = \delta_{mn} [1 - (2 - \kappa_m^2) \hat{B}_m^+ \hat{B}_m] \quad (2)$$

式中, $\kappa_m \equiv \mu'_m / \mu_m$. 在激光场作用下,每个简正模式的极化算符为

$$\hat{P} = \sum_n \mu_n (\hat{B}_n + \hat{B}_n^+) \quad (3)$$

这样,描述光学响应的冬虫夏草的哈密顿量就可以写为

$$H = \sum_{mm} h_{mm} \hat{B}_m^+ \hat{B}_m + \sum_n \frac{g_n}{2} (\hat{B}_n^+)^2 (\hat{B}_n)^2 + H_{ph} - E(t)P \quad (4)$$

式中 $h_{mm} = \delta_{mm} \hbar \Omega_m + J_{mm}$, 其中 J_{mm} 为简正模式之间的耦合, $g_n \equiv 2\hbar(\Omega_n \kappa_n^{-2} - \Omega_n)$, $E(t)$ 为光激发的电场强度. 由文献[9]知道,若采用四波混合中的逆向瞬态光栅(Reverse transient grating)模式,获得的光学响应信号可以表示为

$$S(t_2, t_1) = S^{(TL)}(t_2, t_1) + \Delta S(t_2, t_1) + S^{(CP)}(t_2, t_1) \quad (5)$$

式中

$$S^{(TL)}(t_2, t_1) = \sum_n (\mu_n)^4 \exp[-i\epsilon_n(t_1 + t_2) - \Gamma_n(t_1 + t_2)] \quad (6)$$

$$\Delta S(t_2, t_1) = \sum_{mn}^{m \neq n} J_{mn} \mu_m (\mu_n)^3 \{ \exp[-i(\epsilon_n - i\Gamma_n) \cdot (t_1 + t_2)] \} / [\epsilon_n - \epsilon_m + i(\Gamma_m + \Gamma_n)] \quad (7)$$

$$S^{(CP)}(t_2, t_1) = \sum_{mn}^{m \neq n} J_{mn} \mu_m (\mu_n)^3 \{ \exp[-i(\epsilon_m - i\Gamma_m)t_1 - i(\epsilon_n - i\Gamma_n)t_2] \} / [\epsilon_n - \epsilon_m + i(\Gamma_m + \Gamma_n)] \quad (8)$$

2 数值模拟及分析

图 1 是从文献[8]中截取的冬虫夏草的一维红外光谱实验图的一部分. 从实验图谱中可以读出冬虫夏草简模式的能级结构,但是无法从一维光谱图中直接读出其模与模之间的耦合强度. 而且模与

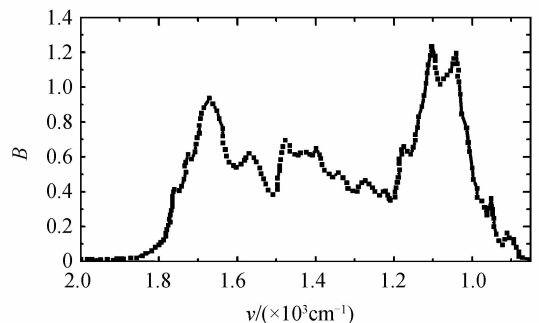


图 1 冬虫夏草的一维红外光谱实验图(本图是从文献[8]中截取的一部分)

Fig. 1 One-dimensional IR experimental spectrum of cordyceps sinensis (taken from Ref. [8])

模之间的耦合强度也无法从二维的实验谱中直接读出. 若将冬虫夏草视为一个有效药理的整体, 其各模式之间的耦合是辨别其品质与属地的主要依据, 也是深入研究其药理的基础. 本文将通过假定模与模之间的耦合强度理论获得二维图谱. 由于得到的理论图谱与实验数据吻合得很好, 这样就可以间接地确定冬虫夏草模与模之间的耦合强度以及激光作用后的偶极分布.

鉴于中药冬虫夏草结构的复杂性, 在模拟过程中, 对于哈密顿量的确定, 参考了上述冬虫夏草一维红外光谱中的信息, 进行了分段模拟. 在模拟参量的选择上, 挑选了其中较为明显的几个波峰进行了模拟, 波数范围 900 cm^{-1} 到 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 为一波段, $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 到 $1\ 300\text{ cm}^{-1}$ 为另一波段, $1\ 300\text{ cm}^{-1}$ 到 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ 为第三波段. 选择 932 cm^{-1} , $1\ 025\text{ cm}^{-1}$, $1\ 089\text{ cm}^{-1}$, $1\ 141\text{ cm}^{-1}$, $1\ 188\text{ cm}^{-1}$, $1\ 219\text{ cm}^{-1}$, $1\ 466\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\ 560\text{ cm}^{-1}$ 处的波峰作为模拟的简正模式. 可以得到五幅二维三阶激光光谱模拟如图 2.

图 2(a) 是横坐标与纵坐标波数范围 950 cm^{-1} 到 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 的激光二维三阶光谱图. 在这个波数

范围内, 对二维红外光谱进行数值模拟过程中, 考虑到它们都是非对角峰, 所以只需考虑表示分子间相互耦合作用的 $S^{(CP)}(t_2, t_1)$. 在 $(980\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$ 、 $(980\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 、 $(980\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 009\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 009\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 009\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 068\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 068\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1\ 068\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 处, 可以清晰地看到有九个交叉峰, 这与孙素琴教授的二维相关红外光谱实验图相吻合, 而且交叉峰中心点位置也是吻合的^[8]. 其中, 在 $(1\ 068\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 068\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1\ 068\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 处的交叉峰的强度明显最强, $(1\ 009\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 009\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1\ 009\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 处的强度次之, 而在 $(980\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$ 、 $(980\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 和 $(980\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 处的交叉峰的强度最弱. 在此数值模拟过程中, 计算获得对角化后的六个简正模式的能量分别为 $\epsilon_1 = 980\text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_2 = 1\ 009\text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_3 = 1\ 068\text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_4 = 1\ 141\text{ cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_5 = 1\ 188\text{ cm}^{-1}$ 和 $\epsilon_6 = 1\ 219\text{ cm}^{-1}$. 耦合强度取

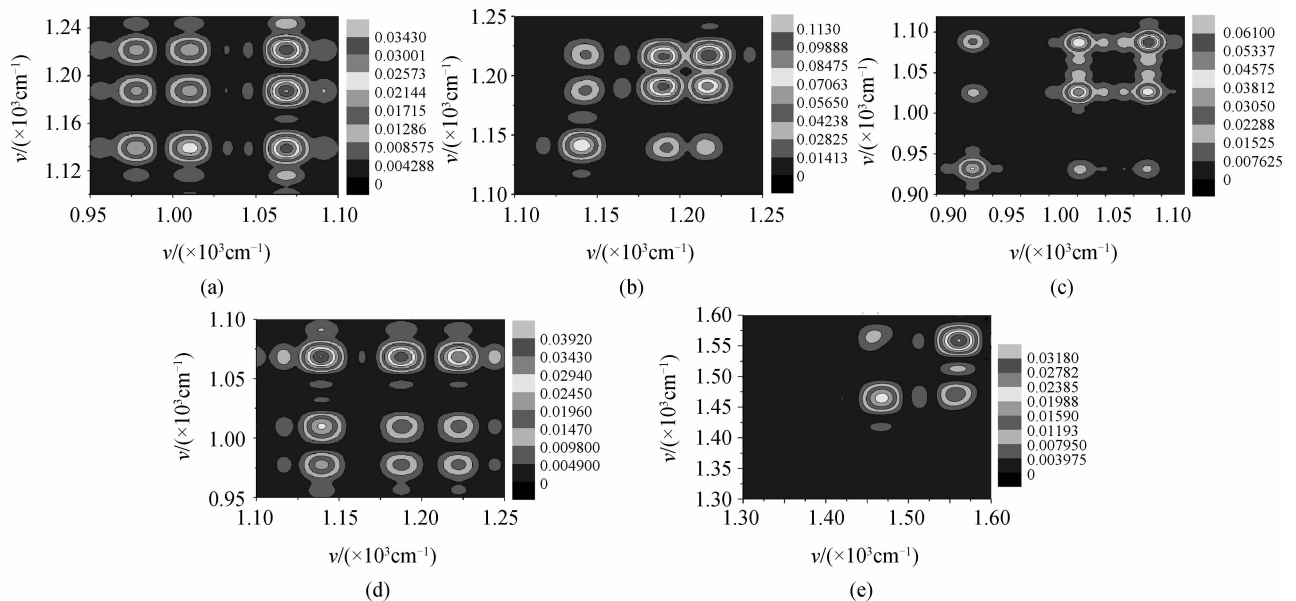


图 2 冬虫夏草二维红外光谱模拟图

Fig. 2 Two-dimensional IR simulation spectroscopy of cordyceps sinensis

$J_{34} = 30.3\text{ cm}^{-1}$, $J_{14} = J_{15} = J_{16} = J_{24} = J_{25} = J_{26} = J_{35} = J_{36} = 47.3\text{ cm}^{-1}$. 偶极矩取 $\mu_1 = \mu_2 = \mu_4 = 1.0$, $\mu_3 = \mu_6 = 1.1$, $\mu_5 = 1.05$.

图 2(b) 中横坐标与纵坐标的波数范围均取 $1\ 100\text{ cm}^{-1}$ 到 $1\ 250\text{ cm}^{-1}$. 在一维线性光谱中, 这个波段范围内有三个比较明显的简正模式. 因为这个范围内即包含了对角自动峰, 又包含了非对角交叉峰, 所以在数值模拟过程中, $S^{(TL)}(t_2, t_1)$, $\Delta S(t_2, t_1)$ 和 $S^{(CP)}(t_2, t_1)$ 都予以考虑. 模拟结果显示了九个明

显的波峰, 它们的中心点位置坐标分别为 $(1\ 141\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 188\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 219\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 141\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 188\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 188\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 219\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 141\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 、 $(1\ 219\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$. 从模拟结果中, 可以清晰地发现, $(1\ 188\text{ cm}^{-1}, 1\ 188\text{ cm}^{-1})$ 和 $(1\ 219\text{ cm}^{-1}, 1\ 219\text{ cm}^{-1})$ 处的波峰强度明显强于在 $(1\ 141\text{ cm}^{-1}, 1\ 141\text{ cm}^{-1})$ 处的峰值, 而其他交叉峰的波峰强度相

对较弱.这也与孙素琴等人的实验吻合较好.模拟数据显示三个简正模式的能量分别为: $\epsilon_1=1\ 141\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_2=1\ 188\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\epsilon_3=1\ 219\ \text{cm}^{-1}$ 与计算结果基本一致.而各个简正模式之间的耦合强度分别取为: $J_{12}=J_{21}=-27.3\ \text{cm}^{-1}$ 、 $J_{13}=J_{31}=27.3\ \text{cm}^{-1}$ 和 $J_{23}=J_{32}=-22.3\ \text{cm}^{-1}$.偶极矩分别取为: $\mu_1=\mu_2=1.0$ 和 $\mu_3=1.2$.

图 2(c)中模拟了波数范围从 $900\ \text{cm}^{-1}$ 到 $1\ 120\ \text{cm}^{-1}$ 波段的二维谱.考虑了三个作用比较明显的简正模式,从模拟的二维红外光谱中,我们发现九个明显的波峰,它们的中心点位置分别对应于坐标 $(932\ \text{cm}^{-1}, 932\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 025\ \text{cm}^{-1}, 1\ 025\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 089\ \text{cm}^{-1}, 1\ 089\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(932\ \text{cm}^{-1}, 1\ 025\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(932\ \text{cm}^{-1}, 1\ 089\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 025\ \text{cm}^{-1}, 1\ 089\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 025\ \text{cm}^{-1}, 932\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 089\ \text{cm}^{-1}, 932\ \text{cm}^{-1})$ 和 $(1\ 089\ \text{cm}^{-1}, 1\ 025\ \text{cm}^{-1})$.其中,在三个对角峰中, $(1\ 089\ \text{cm}^{-1}, 1\ 089\ \text{cm}^{-1})$ 处最强, $(1\ 025\ \text{cm}^{-1}, 1\ 025\ \text{cm}^{-1})$ 处强度次之,而在 $(932\ \text{cm}^{-1}, 932\ \text{cm}^{-1})$ 处强度最弱.虽然此处波的强度相对最弱,但是相比于非对角峰来说,强度仍然较强,除了 $(1\ 025\ \text{cm}^{-1}, 1\ 089\ \text{cm}^{-1})$ 和 $(1\ 089\ \text{cm}^{-1}, 1\ 025\ \text{cm}^{-1})$ 两处的波峰较高外,其他非对角峰的强度都相对于对角峰较弱,这些都很好地与相关实验吻合.这里,耦合强度取为 $J_{12}=J_{21}=-42.4\ \text{cm}^{-1}$ 、 $J_{13}=J_{31}=57.4\ \text{cm}^{-1}$ 和 $J_{23}=J_{32}=-42.4\ \text{cm}^{-1}$.偶极矩取 $\mu_1=\mu_2=1.0$ 、 $\mu_3=1.2$.其中的三个简正模式的能量分别为 $\epsilon_1=932\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_2=1\ 025\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\epsilon_3=1\ 089\ \text{cm}^{-1}$.

图 2(d)中横坐标波数范围 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 到 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$,纵坐标范围 $950\ \text{cm}^{-1}$ 到 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$.同样,在对这个非对角部分的光谱做数值模拟时,只需考虑表示分子间相互耦合作用的 $S^{(CP)}(t_2, t_1)$ 项.我们从图中看到了九个明显的交叉峰.它们的中心点位置分别为 $(1\ 141\ \text{cm}^{-1}, 980\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 188\ \text{cm}^{-1}, 980\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 219\ \text{cm}^{-1}, 980\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 141\ \text{cm}^{-1}, 1\ 009\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 188\ \text{cm}^{-1}, 1\ 009\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 219\ \text{cm}^{-1}, 1\ 009\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 141\ \text{cm}^{-1}, 1\ 068\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 188\ \text{cm}^{-1}, 1\ 068\ \text{cm}^{-1})$ 和 $(1\ 219\ \text{cm}^{-1}, 1\ 068\ \text{cm}^{-1})$.其中 $(1\ 141\ \text{cm}^{-1}, 980\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 188\ \text{cm}^{-1}, 980\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 219\ \text{cm}^{-1}, 980\ \text{cm}^{-1})$ 三处的波峰强度最小, $(1\ 141\ \text{cm}^{-1}, 1\ 009\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 188\ \text{cm}^{-1}, 1\ 009\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 219\ \text{cm}^{-1}, 1\ 009\ \text{cm}^{-1})$ 处的强度相对较强, $(1\ 141\ \text{cm}^{-1}, 1\ 068\ \text{cm}^{-1})$ 、 $(1\ 188\ \text{cm}^{-1}, 1\ 068\ \text{cm}^{-1})$ 和 $(1\ 219\ \text{cm}^{-1}, 1\ 068\ \text{cm}^{-1})$ 处的波峰强度最强.这些都与实验吻合.六个简正模式的能量的计算结果为 $\epsilon_1=1\ 141\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_2=1\ 188\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_3=1\ 219\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_4=980\ \text{cm}^{-1}$ 、 $\epsilon_5=1\ 009\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\epsilon_6=1\ 068\ \text{cm}^{-1}$.耦

合强度取为 $J_{61}=30.3\ \text{cm}^{-1}$ 、 $J_{41}=J_{42}=J_{43}=J_{51}=J_{52}=J_{53}=J_{62}=J_{63}=47.3\ \text{cm}^{-1}$.偶极矩取 $\mu_1=\mu_4=\mu_5=1.0$ 、 $\mu_3=\mu_6=1.1$ 、 $\mu_2=1.05$.

图 2(e)中截取的波段为 $1\ 300\ \text{cm}^{-1}$ 到 $1\ 600\ \text{cm}^{-1}$.两个较明显的简正模式的能量分别为 $\epsilon_1=1\ 466\ \text{cm}^{-1}$ 和 $\epsilon_2=1\ 560\ \text{cm}^{-1}$.从模拟的图谱中可以发现四个明显的波峰,其中有两个明显的对角自动峰,两个相对较弱的非对角交叉峰.同时,经过观察可以明显看到,在 $(1\ 560\ \text{cm}^{-1}, 1\ 560\ \text{cm}^{-1})$ 处的波强最强, $(1\ 466\ \text{cm}^{-1}, 1\ 466\ \text{cm}^{-1})$ 处的波峰强度较弱,两个非对角交叉峰 $(1\ 466\ \text{cm}^{-1}, 1\ 560\ \text{cm}^{-1})$ 和 $(1\ 560\ \text{cm}^{-1}, 1\ 466\ \text{cm}^{-1})$ 的波强比对角自动峰弱很多.这里,耦合强度取为 $J_{12}=J_{21}=37.4\ \text{cm}^{-1}$,偶极矩为 $\mu_1=1.0$ 和 $\mu_2=0.9$.

图 2(a)、(b)和图 2(d)中选择 $\Gamma=2\ \text{cm}^{-1}$,而图 2(c)和图 2(e)中取 $\Gamma=4\ \text{cm}^{-1}$.这样选择 Γ 值所得理论光谱图能很好地与实验图像吻合.这说明不同的模式弛豫时间也是不尽相同的.退相位率 Γ 的大小对于波峰中心点位置没有任何影响,只是会对波形的大小有影响^[15].

值得特别指出的是,仅凭实验图谱我们是无法得到上述这些数据,而对这些参量的取值的了解可望将有助于探索冬虫夏草的药理特征.

3 结论

本文从分析一维线性光谱图出发,建立了激光与冬虫夏草相互作用微观物理模型,进而理论上重构了冬虫夏草的二维三阶激光光谱图,从而获得了这种中药能谱结构,并获得了各简正模式之间的耦合强度以及激光作用后偶极矩的大小与分布.这些参量是无法从单一的实验图谱获得的.由于中药的药效普遍认为是各物质相互作用的一个整体效应,因此,本文不以物质结构为基础,而是以中药一维线性光谱图为基础,进而通过实验与理论光谱图的比较获得中药冬虫夏草能谱与简正模式之间相互作用哈密顿量.这种研究可望对了解中药的药理提供一种新的研究思路.

参考文献

- [1] ZHOU Jian-shu, CHI Jing-liang, LI Xin. The study progress of chemical composition and pharmacological function for cordyceps sinensis[J]. *Ginseng Research*, 2005, **17**(1): 18-20.
周建树, 池景良, 李鑫. 冬虫夏草的化学成分及药理功能研究进展[J]. 人参研究, 2005, **17**(1): 18-20.
- [2] ZHANG Li, ZHANG Shi-shan. The pharmacological study progress of cordyceps sinensis [J]. *Chinese Pharmaceutical Bulletin*, 1988, **23**(9): 521-525.
张力, 张士善. 冬虫夏草的药理学研究进展[J]. 药学通报, 1988, **23**(9): 521-525.

- [3] ZHAO Yu-qing, YU Ming, CHEN Li-jun. Chemical research situation of cordyceps sinensis[J]. *Chinese Herbs*, 1999, **30**(12): 950-953.
赵余庆, 于明, 陈立君. 冬虫夏草属真菌化学研究概况[J]. 中草药, 1999, **30**(12): 950-953.
- [4] JIANG Jing-ying, GONG Qi-liang, XU Ke-xin. Influence of hemoglobin on non-invasive optical bilirubin sensing[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(6): 684-688.
蒋景英, 龚启亮, 徐可欣. 血红蛋白对胆红素光学检测的影响分析[J]. 光子学报, 2012, **41**(6): 684-688.
- [5] LU Li-ping, HAN Cai-qin, WEI Liang-shu, et al. Spectral properties of thylakoid solutions of spinach and suzhou green [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(6): 689-694.
卢礼萍, 韩彩芹, 魏良淑, 等. 菠菜和苏州青类囊体溶液的光谱特性[J]. 光子学报, 2012, **41**(6): 689-694.
- [6] YANG Chen, TIAN Lu, ZHAO Kun. Spectroscopic studies on the edible flavoring in terahertz range[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(5): 627-630.
杨晨, 田璐, 赵昆. 食用香料的太赫兹时域光谱[J]. 光子学报, 2012, **41**(5): 627-630.
- [7] LIN Man-man, NIU Li-yuan, QIN Zhao-jun, et al. Semi-quantitative analysis of blood glucose using raman spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, **41**(1): 112-115.
林漫漫, 牛丽媛, 覃赵军, 等. 喇曼光谱对血糖的半定量分析[J]. 光子学报, 2012, **41**(1): 112-115.
- [8] 孙素琴, 周群, 秦竹. 中药二维相关红外光谱鉴定集[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 172.
- [9] ZHANG W M, CHERNYAK V, MUKAMEL S. Multidimensional femtosecond correlation spectroscopies of electronic and vibrational excitons[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, **110**(11): 5011-5028.
- [10] CHERNYAK V, ZHANG W M, MUKAMEL S. Multidimensional femtosecond spectroscopies of molecular aggregates and semiconductor nanostructures; The nonlinear exciton equations[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1998, **109**(21): 9587-9601.
- [11] KÜHM O, CHERNYAK V, MUKAMEL S. Two-exciton spectroscopy of photosynthetic antenna complexes; Collective oscillator analysis[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, **105**(19): 8586-8601.
- [12] MEIER T, CHERNYAK V, MUKAMEL S. Femtosecond photon echoes in molecular aggregates [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, **107**(21): 8760-8780.
- [13] CHERNYAK V, MUKAMEL S. Third-order optical response of intermediate excitons with fractional nonlinear statistics[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 1996, **13**(6): 1302-1307.
- [14] MUKAMEL S, ABRAMAVICIUS D. Many-body approaches for simulating coherent nonlinear spectroscopies of electronic and vibrational excitons[J]. *Chemical Review*, 2004, **104**(4): 2073-2098.
- [15] JONAS D M, ANNU. Two-dimensional femtosecond spectroscopy[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2003, **54**: 425-463.

• 下期预告 •

金纳米空心半球壳膜的可调谐光学性质研究

张兴坊, 闫昕

(枣庄学院 光电工程学院, 山东 枣庄 277160)

摘要:以单层聚苯乙烯微球阵列为模板,通过控制其表面金膜蒸镀时间,制备了具有不同厚度的空心半球壳结构的金纳米膜.利用扫描电子显微镜和自制光谱仪分别测量了金膜表面形貌和其透射光谱,并分析了金膜形貌与其光学性质间的关系,同时以4-巯基苯胺为探针分子测定了金膜的表面增强喇曼散射效应.结果表明,该金纳米膜的表面等离子体共振波长随膜厚度增大而发生红移,在可见与近红外波段较宽范围内可调谐,并且,当金膜共振波长与入射激发光波长较近时,探针分子可产生出较强的表面增强喇曼信号.同时,对该现象的产生机制也进行了理论解释.

关键词:纳米结构;薄膜;半球壳;波长调谐