

L-抗坏血酸的太赫兹波时域光谱研究

曹丙花, 张光新, 侯迪波, 黄平捷, 周泽魁

浙江大学工业控制国家重点实验室, 浙江大学控制系, 浙江 杭州 310027

摘要 文章从理论分析和实验研究两方面探讨了 L-抗坏血酸分子在 0.2 ~ 2.4 THz 波段的光谱特性。应用密度泛函理论的 Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) 方法计算了 L-抗坏血酸分子在 THz 波段的振动吸收谱, 同时利用 THz 时域光谱系统 (THz-TDS) 测得了 L-抗坏血酸在此波段的吸收谱和折射率谱。根据理论计算结果, 借助于 Gaussian View 软件对 L-抗坏血酸的 THz 吸收谱进行了指认。最后将 L-抗坏血酸分子和市售维生素 C 药片的 THz 吸收谱进行了比较。研究表明, L-抗坏血酸分子在 THz 波段存在吸收峰, 理论计算结果与实验结果符合较好, 且这些吸收是由分子内和分子间振动共同引起的。与市售维生素 C 药片的吸收谱比较表明, L-抗坏血酸的吸收峰在维生素 C 药片的太赫兹吸收谱中均有反映。研究结果有助于进一步理解 L-抗坏血酸的生物作用, 为应用 THz-TDS 技术进行 L-抗坏血酸的定量分析提供了依据。

关键词 L-抗坏血酸; 太赫兹波; 密度泛函理论; 振动模式

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)07-1729-03

引言

抗坏血酸, 又称维生素 C, 是一种水溶性的维生素, 广泛存在于水果、蔬菜等食品中。维生素 C 在人体的代谢过程中起着重要作用, 人体缺少维生素 C 会引起多种疾病, 易引起牙龈出血、贫血、皮肤干燥、脱屑等症状; 严重缺乏维生素 C 会出现坏血病。维生素 C 是一种强有力的抗氧化剂, 可以保护其它抗氧化剂, 如维生素 A、维生素 E、不饱和脂肪酸, 防止自由基对人体的伤害^[1,2]。目前有很多技术用于研究抗坏血酸的振动模式, 如 FTIR, FT-Raman 和近红外光谱等技术^[3-5], 但这些技术只能给出抗坏血酸的高频段的振动模式, 而低频范围, 尤其是低于 100 cm^{-1} 的振动模式还未见有报道。

近年来, 太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术逐渐发展起来, 可以用来研究物质在远红外波段的低频振动模式。在 THz-TDS 系统中, 太赫兹波是利用超快激光产生和探测的, 信噪比在很宽范围内可以达到 10^6 。光学取样探测技术使得可以同时得到太赫兹波电场的幅度和相位, 无需借助于 Kramers-Kronig 关系即可得到物质的复折射系数。另外, 太赫兹波光子能量低, 不存在电离效应, 因此对生物分子是安全的, 非常适合于研究生物分子^[6,7]。据报道物质中大量原子参与的低频运动模式, 如振动、转动和扭动等均落在太赫兹

波段。目前应用太赫兹时域光谱技术已经研究了很多生物分子的低频振动模式^[6-12]。理解观察到的太赫兹吸收谱的关键是对相应的分子振动模式进行指认, 正确地指认振动模式对研究这些低频模式在生物反应中的作用非常重要。

1 实验技术和计算方法

实验所用的 THz-TDS 系统由美国 Coherent 公司制造的 Vitesse-800-5 型钛蓝宝石飞秒激光器和美国 Zomega 公司研制的 Model Z-1 型太赫兹系统组成, 如图 1 为系统装置图。

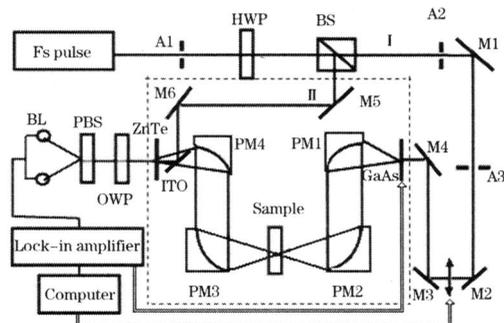


Fig 1 Schematic diagram of THz-TDS system

BS: Beam splitter; PM: Parabolic mirror;
HWP: Half-wave plate; QWP: Quarter-wave plate;
BL: Balanced photodiode; A: Aperture; M: Mirror

收稿日期: 2008-03-28, 修订日期: 2008-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60774054) 和国家教育部博士点基金项目 (20070335123) 资助

作者简介: 曹丙花, 女, 1981 年生, 浙江大学控制系博士研究生 e-mail: caobinghua2004@163.com

飞秒激光脉冲的中心波长为 800 nm, 脉宽 65 fs, 重复频率 80 MHz, 输出功率 960 mW, 关于系统的详细描述参见文献 [13]。实验在室温下 (约 294 K) 进行, 为减少空气中水分对 THz 波的吸收并提高信噪比, 将 THz 光路罩在充有氮气的箱体内 (图 1 中虚线框), 箱内相对湿度约为 3.0%。

L-抗坏血酸购于 Sigma-Aldrich 公司, 与聚乙烯粉末 (PET, 在太赫兹波段近似透明) 以 4:1 (PET:样品) 质量比混合。然后利用大约 20 MPa 的压力将样品压成直径 13 mm, 厚度为 1.2 mm 的圆片。混合前将 L-抗坏血酸晶体研磨成大小在亚微米量级的颗粒以减小散射对光谱的影响。将样品放在图 1 中 Sample 位置进行光谱测量。

为更好地理解实验光谱的机理, 本文利用密度泛函理论对 L-抗坏血酸分子在 THz 波段的特征吸收进行了模拟。应用 Gaussian03 程序包, 采用密度泛函理论 (DFT) 中的 Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) 方法, 选取 6-31G(d) 基组对孤立 L-抗坏血酸分子进行了几何优化, 在此基础上利用相同的方法和基组对 L-抗坏血酸分子进行振动频率分析。频率分析结果未出现虚频, 说明几何优化结果是分子的最小能量结构。

2 结果与讨论

THz-TDS 系统可以同时测得透过样品后的太赫兹波的幅度和相位, 样品的散射和吸收等效效应会改变透射的太赫兹电场。电场的透射系数 $T = E_{\text{sam}}/E_{\text{ref}}$ 与物质的复折射系数 $N = n + ik$ 的关系为^[14]

$$T = [4n/(1+n)^2] \exp[i2(N-1)d/c] = A \exp(i\phi) \quad (1)$$

其中 A 是电场的幅度, d 是样品厚度, ϕ 是电场频率, c 是真空中光速, ϕ 是样品信号和参考信号间的相位差。根据公式 (1) 可以求得物质的消光系数和折射率分别为

$$k = (c/2d) \ln\{4n/[A(1+n)^2]\} \quad (2)$$

$$n = (c/2d) + 1 \quad (3)$$

图 2 给出了 L-抗坏血酸的太赫兹吸收谱和折射率谱。可以观察到在 1.80, 2.05, 2.21 和 2.34 THz 均存在特征吸收峰, 伴随这着每个吸收峰都有一个折射率的特征变化, 这与 Kramers-Kronig 关系的结论一致。由图 2 可以看出, 随着频率增加, 样品的吸收谱基线呈缓慢上升趋势, 这可能是由于

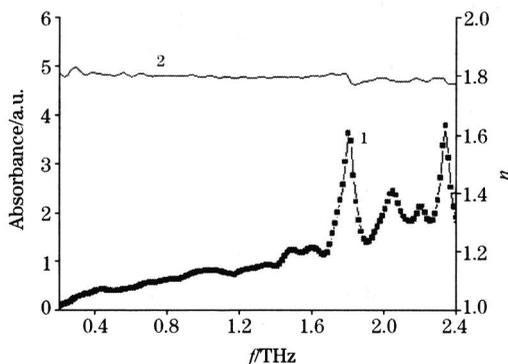


Fig 2 Terahertz absorption coefficient and refractive index of L-ascorbic acid

1: Abs; 2: n

散射或样品宽而无结构的吸收所引起。

图 3 是 L-抗坏血酸分子的 THz 实验光谱和理论计算吸收光谱的对照图。由图可以看出理论计算的结果与实验结果符合较好, 在 0.2~2.4 THz 范围内理论计算的两个吸收峰 1.74 和 2.19 THz 与实验测得 1.80 和 2.21 THz 相吻合。基于 B3LYP/6-31G(d) 的计算结果, 借助于可视化软件 GaussianView3.07 对实验所测 L-抗坏血酸分子在远红外区域的部分振动模式进行了指认, 结果见表 1。可以看出 2.05 和 2.34 THz 处的吸收峰没有理论计算值与其对应。这是因为实验样品是晶体, 而理论计算模型是孤立的气态单分子, 未考虑分子之间的相互作用, 所以认为不能与理论计算结果对应的振动模式是由分子间振动模式引起^[15]。

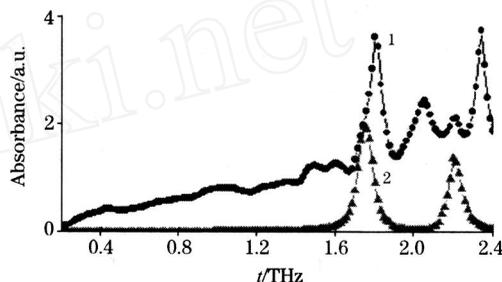


Fig 3 Predicted vibrational frequencies by B3LYP/6-31G together with experimental data for ascorbic acid

1: Experiment; 2: Theoretical

Table 1 List of the low frequency vibrational modes of L-ascorbic acid

| 编号 | 实验值 / THz | 理论值 / THz | 振动模式 |
|----|-----------|-----------|--------------------------|
| 1 | 1.80 | 1.74 | 9C-11C 扭动 + 10OH 的面外摇摆运动 |
| 2 | 2.05 | | 声子或分子间振动模式 |
| 3 | 2.21 | 2.19 | 11CH2-12OH 和 5OH 的面外摇摆运动 |
| 4 | 2.34 | | 声子或分子间振动模式 |

本文还利用 THz-TDS 系统测得了市售的维生素 C 片的太赫兹光谱并将其与 L-抗坏血酸的太赫兹光谱进行比较。从图 4 中可以明显看到, L-抗坏血酸的吸收峰在维生素 C 药片

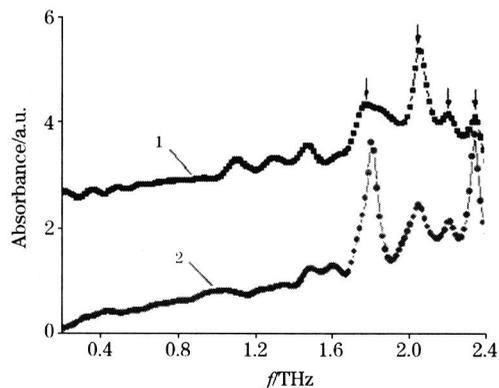


Fig 4 Terahertz absorption spectra of tablets of vitamin C and L-ascorbic acid

1: Tablets of vitamin C; 2: L-ascorbic acid

的太赫兹吸收谱中均有反映, 这为进一步利用 THz-TDS 系统进行维生素 C 的定量分析提供了依据。

3 结 论

本文给出了 L-抗坏血酸的太赫兹时域光谱, 并基于化学

计算的结果对其在太赫兹波段的振动模式进行了指认。研究表明 L-抗坏血酸在太赫兹波段的吸收峰是由分子内和分子间振动共同引起。对市售维生素 C 片的太赫兹光谱研究说明 THz-TDS 系统有望对维生素 C 进行定量分析。本文的研究结果对于理解 L-抗坏血酸的生物作用具有重要意义。

参 考 文 献

- [1] Gershoff S N. Nutrition Review, 1994, 52(5): 313.
- [2] Lewin S. Vitamin C: Its Molecular Biology and Medical Potential. New York: Academic Press, 1976. 40.
- [3] Yang H, Irudayaraj J. Journal of Pharmacy and Pharmacology, 2002, 54(9): 1247.
- [4] Panicker C Y, Varghese H T, Philip D. Spectrochimica Acta Part A, 2005, 65: 802.
- [5] Liu H, Xiang B G, Qu L B. Journal of Molecular Structure, 2006, 794: 12.
- [6] Yu B, Zeng F, Yang Y, et al. Biophysical Journal, 2004, 86: 1649.
- [7] Markelz A G, Roitberg A, Heilweil E J. Chemical Physics Letters, 2000, 320: 42.
- [8] Walther M, Fischer B, Schall M, et al. Chemical Physics Letters, 2000, 332: 389.
- [9] Takahashi M, Ishikawa Y, Nishizawa J, et al. Chemical Physics Letters, 2005, 401: 475.
- [10] Walther M, Plochocha P, Fischer B, et al. Biopolymers, 2002, 67: 310.
- [11] Mickan S P, Menikh A, Liu H B, et al. Physics in Medicine and Biology, 2002, 47: 3789.
- [12] MA Shi-hua, SHI Yu-lei, YAN Wei, et al (马士华, 施宇蕾, 严伟, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2007, 27(9): 1665.
- [13] CAO Bing-hua, ZHANG Guang-xin, ZHOU Ze-kui (曹丙花, 张光新, 周泽魁). Chinese Journal of Analytical Chemistry (分析化学), 2008, 36(5): 623.
- [14] Liu H B. Terahertz Spectroscopy for Chemical and Biological Sensing Applications [Thesis Paper]. New York: Rensselaer Polytechnic Institute, 2006.
- [15] Chen Y Q, Liu H B, Deng Y Q, et al. Chemical Physics Letters, 2004, 400: 357.

Terahertz Time-Domain Spectroscopy of L-Ascorbic Acid

CAO Bing-hua, ZHANG Guang-xin, HOU Di-bo, HUANG Ping-jie, ZHOU Ze-kui

State Key Lab of Industrial Control Technology, Department of Control Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract The present paper reports the theoretical and experimental vibrational frequencies of L-ascorbic acid in the frequency range from 0.2 to 2.4 THz respectively. The vibrational frequencies of L-ascorbic acid in the THz range were simulated by Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) algorithm of density functional theory. Simultaneously, the absorption and refractive index spectra of L-ascorbic acid were obtained using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). Based on the results from density functional calculations, the observed vibrational peaks were assigned with the aid of Gaussian View 3.07. Finally, the terahertz absorption spectra of tablets of vitamin C were compared with those of L-ascorbic acid. It was found that L-ascorbic acid had some distinct fingerprint spectra in the THz region and the theoretical results were in good agreement with the experimental results. The observed vibrational peaks were induced jointly by the intramolecular and intermolecular vibrations. The absorption peaks of L-ascorbic acid could be observed in the absorption spectra of the tablets of vitamin C. Our research is helpful to understanding the role of L-ascorbic acid in biological reactions. Still, the research results show the potential of the application of THz-TDS in the quantification of L-ascorbic acid.

Keywords L-ascorbic acid; Terahertz wave; Density functional theory; Vibrational modes

(Received Mar. 28, 2008; accepted Jun. 29, 2008)