盐酸莱克多巴胺的太赫兹光谱研究

陈锡爱^{1,2},黄平捷^{1*},侯迪波¹,康旭升¹,张光新¹,周泽魁¹

1. 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

2. 中国计量学院机电工程学院,浙江杭州 310018

摘 要应用太赫兹时域光谱技术获取了盐酸莱克多巴胺在 0.2~2.2 THz 波段的光谱特征,并计算获得了 盐酸莱克多巴胺在室温下的折射率谱和吸收谱。采用密度泛函理论对莱克多巴胺分子的结构和振动频率进 行了模拟。根据理论计算和实验光谱的对比,采用 Gaussian View3.09 软件对莱克多巴胺分子的 THz 特征 吸收峰进行了分析指认。分析结果表明盐酸莱克多巴胺在 THz 波段的吸收峰除了来自于分子内振动外,还 源自于氢键网络和分子间范德华力引起的分子间集体振动。研究证明了将太赫兹时域光谱技术用于盐酸莱 克多巴胺检测和识别的可行性,为其残留检测的应用提供了新的实验方法。

关键词 太赫兹光谱; 莱克多巴胺; 吸收系数; 密度泛函理论 中图分类号: O433.5 文献标识码: A DOI: 10.3964/i, issn.1000-0593(2011)03-0600-04

引 言

随着公众对食品安全的持续关注,国家不断加大了对克 伦特罗(俗称瘦肉精)的查处,而克伦特罗的替代品莱克多巴 胺正悄然被应用于养殖业中。盐酸莱克多化学名称 4-[3-[2-羟基-2-(4-羟基苯基)-乙基]氨基丁基]苯酚盐酸盐,分子量 337.85。

现有莱克多巴胺的主要检测方法为:(1)高效液相色谱法(HPLC);(2)气相色谱法-质谱法(GC-MS法);(3)酶联免疫分析法(主要采用 ELISA 试剂盒)。但这些方法分别存在着处理时间长、操作繁琐、设备要求高,仪器昂贵和容易出现假阳性的缺点^[1-4]。

太赫兹波(terahertz, THz)的波段范围为 0.1~10 THz, 太赫兹时域光谱(terahertz time domain spectroscopy, THz-TDS)技术是基于飞秒激光技术的光谱测量技术,它根据物 质对 THz 辐射的吸收特征来分析物质的结构和成分等相关 信息。THz-TDS测量样品的制作过程简单,采用粉末压片的 方法即可获得。测量样品的 THz 时域光谱在几十秒内就可 获得,因而有望成为一种有效的物质快速检测技术^[5-8]。

本文获取了盐酸莱克多巴胺在 0.2~2.2 THz 范围内的 THz 特征吸收峰,采用量子化学中的密度泛函理论(density functional theory, DFT)分析了莱克多巴胺的分子结构和振 动频率,根据实验结果和理论数据的对比,指认了盐酸莱克 多巴胺在 THz 波段的特征吸收峰来源。

1 材料和实验方法

1.1 装置

本文采用美国 Zomega 公司研制的 THz-TDS 系统,如 图 1 所示。飞秒激光器产生的激光脉冲(FS pulse)通过分束 镜(CBS)后,分为泵浦光路(光束 I)和探测光路(光束 II)。 经调制后的泵浦光(光束 I)射入光导天线(GaAs)从而激发 了 THz 脉冲,而后通过一组抛物面镜(PM1 和 PM2)对准后 射向所测量的样品对象。探测光(光束 II)经过时延装置后与 透穿样品的THz波共同射入碲化锌晶体(ZnTe)。最后,通



收稿日期: 2010-05-28 修订日期: 2010-08-29

基金项目:国家自然科学基金项目(60774054),质检公益性行业科研专项项目(200910181)和浙江省自然科学基金项目(J20081081)资助 作者简介:陈锡爱,1981年生,浙江大学控制系博士研究生 e-mail:xachenjlu@163.com

^{*}通讯联系人 e-mail:huangpingjie@zju.edu.cn

过检测探测脉冲的偏振状态以及探测脉冲和激光扫描的时延,从而得到了 THz 的时域电场波形。系统的实验温度为296K,为减少水蒸气的干扰,THz 光路(图 2 虚线框)中充满 了高纯度氮气,湿度为 4.6%。

1.2 样品制备

盐酸莱克多巴胺样品购于德国 Dr. Ehrenstorfer,纯度≥ 98%。样品的制备采用粉末压片的方法,为了克服粉末难以 成型的缺点,本实验选用在 THz 波段基本透明的聚乙烯粉 末作为混合材料。将聚乙烯和样品按质量以 3:1 均匀混合 后在玛瑙研钵中充分研磨。最后用 15 MPa 压成厚度为 0.89 mm,直径为 13 mm 的圆盘形薄片。制成的薄片两平面相互 平行,表面光滑无裂缝。

1.3 处理方法

实验数据的分析和处理采用 Duvillaret 等提出的光学参数物理模型^[9,10]。首先,在没放置样品的情况下,将 THz 光路通过高纯度氮气环境获得系统的参考信号 $E_{ref}(t)$ 。而后,将按上述方法(1.2节)制备的实验样品置于 THz 探测光路的 焦点处,获得样品的采样信号 $E_{sam}(t)$ 。最后,将采样信号和 参考信号从时域变换到频率域,两者的比值如式(1)所示。 其中, d 为样品的厚度, $A(\nu)$ 和 $\Phi(\nu)$ 为参考信号与采样信号 的幅度比值和相位差。

$$\frac{E_{\text{sam}}(\nu)}{E_{\text{ref}}(\nu)} = \frac{4n}{(n+1)^2} \exp\left[-\alpha d/2 + i2\pi\nu(n-1)d/c\right] =$$

$$A(\nu)\exp[i\Phi(\nu)] \tag{1}$$

由式(1)可获得样品的折射系数 n(ν)和吸收系数 α(ν)。

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

$$\alpha(\nu) = -\frac{2}{d} \ln \left\{ A(\nu) \frac{\left[n(\nu) + 1 \right]^2}{4n(\nu)} \right\}$$
(3)

2 结果和讨论

2.1 实验结果

THz 波穿透盐酸莱克多巴胺样品而获得的采样信号时 域光谱(sample)和 THz 波直接通过高浓度氮气而获得的参 考信号时域光谱如图 2 所示。样品的采样信号相对于参考信 号在时间轴上有延迟,其主要原因是 THz 波在氮气中的折 射率小于在样品中折射率。



盐酸莱克多巴胺的 THz 折射率谱和 THz 吸收光谱可通 过公式(2)和(3)计算求得。由图 3 可知,盐酸莱克多巴胺的 太赫兹平均折射率为 1.41,并且吻合 Kromers-Kronig 关系 的结论,即折射率的变化和 THz 光谱的特征吸收峰相对应。 由图 4 可知,盐酸莱克多巴胺在 0.35,0.53,0.72,1.55, 1.75,1.96 和 2.12 THz 处存在吸收峰,其中 1.55,1.96 和 2.12 THz 处的吸收峰较为明显。



Fig. 3 Refractive index spectra of Ractopamine hydrochloride





2.2 DFT 模拟计算和分析

为分析莱克多巴胺分子在 THz 波段的特征吸收峰来源, 本文采用密度泛函理论对其结构和振动频率进行了模拟。首 先,使用 Gaussian 03W 程序,采用 Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP)方法,并选取 6-31G(d)基组对孤立莱克多巴胺分 子的几何结构进行优化。而后同样采用 B3LYP 和 6-31G(d) 基组计算了莱克多巴胺分子的振动频率,频率计算的结果无 虚频现象。经密度泛函理论(DFT)计算得到的理论光谱和 THz-TDS 获取的实验光谱的对比如图 5 所示。

DFT 计算得到的五个理论峰值分别为: 0.42, 0.74, 1.11, 1.72 和 2.14 THz, 其中 0.74, 1.72 和 2.14 THz 能找 到对应的实验峰值, 而实验光谱中较强的两个吸收峰 1.55 和 1.96 与较弱的两个吸收峰 0.35 和 0.53 THz 没有对应的 理论计算结果。

单个分子在 THz 波段的低频振动主要来源于扭转振动 (torsion)、弯曲振动(bending)和变形振动(deformation)^[11,12]。根据密度泛函理论(DFT)的计算结果,本文采用 Gaussian View3.09软件对莱克多巴胺分子的 THz 特征吸收 峰进行了分析指认。0.74 THz 处的吸收为 C16—C17— C18—C19—C20—C21 苯环近似以 X 轴为中心扭转振动,并 带动整个分子的摇摆振动,如图 6 所示。1.72 THz 处的吸收 为 C13—C15—C16—C21 分子骨架近似以 X 轴为中心扭转 振动,并带动整个分子的摇摆振动,如图 7 所示。2.14 THz 处的吸收为 C16—C17—C18—C19—C20—C21 苯环和 C15— C13—C12—N11 分子骨架以及与 C12 相连的 C14 甲基基团 近似以 Y 轴为中心扭转振动,并带动整个分子的摇摆振动, 如图 8 所示。上述三个 THz 波段的吸收峰均源自于分子基 团的集体振动模式。



Fig 5 Comparison between the calculated and experimental absorption spectra of Ractopamine hydrochloride



1. 72 THz predicted by DFT

对于不含重原子的固体物质,其THz光谱的吸收除了 分子内振动外,还源于分子间的振动,如范德华力、氢键、 偶极的振动跃迁和旋转以及晶格的低频振动^[13,14]。而采用



2. 14 THz predicted by DFT

密度泛函理论(DFT)对单个分子的建模不能模拟和预测分子间的相互作用,从而无法全面提供 6 THz 以下的预测光谱。

由于盐酸莱克多巴胺分子中有多个羟基(-OH)的存 在,能够形成分子间氢健,同时莱克多巴胺分子还和 HCl分 子1:1结合形成了盐酸盐,对莱克多巴胺分子的整体振动 模式也会有影响。实验观测到的盐酸莱克多巴胺吸收谱中, 吸收峰0.35,0.53,1.55和1.96 THz没有对应的理论计算 频率,可能是源自于分子间氢健的作用和分子间的范德华 力。

由于盐酸莱克多巴胺光谱中的分子内振动模式比较微弱,在光谱分析中常被忽略,但作为分析光谱的重要来源, 对其振动模式的研究和分析仍具有重要价值。同时,从图 5 还可以看出,相比于样品的实验光谱,其 DFT 理论光谱有一 定不规则的偏移,其主要原因是由于本文的实验在 296 K 室 温下进行,而 DFT 理论计算并没有考虑这种热效应。

3 结 论

本文利用 THz-TDS 技术研究了盐酸莱克多巴胺在 0.2 ~2.2 THz 波段的时域谱、折射率谱和吸收谱。实验结果显示,盐酸莱克多巴胺在 THz 波段存在着吸收峰,分别位于 0.35,0.53,0.72,1.55,1.75,1.96 和 2.12 THz,其中 1.55,1.96 和 2.12 THz 处的吸收峰较为明显。使用 Gaussian 03W 程序,采用密度泛函理论对其莱克多巴胺分子的结 构和振动频率进行了模拟。理论计算光谱和实验光谱的对比 分析说明,盐酸莱克多巴胺的 THz 吸收峰除了分子内振动 外,还源自于氢键网络和分子间范德华力引起的分子间集体 振动。该研究结果为利用 THz 技术检测盐酸莱克多巴胺提 供了参数,为畜牧业瘦肉精识别和残留检测的应用提供了新 的实验方法。

由于本文仅采用盐酸莱克多巴胺纯品与聚乙烯粉末(在 THz 波段透明)相混合后进行测试,而如何检测混合物中微 量痕迹的盐酸莱克多巴胺还有大量工作要做。其次,基于密 度泛函理论(DFT)对单个分子的建模不能模拟和预测分子间 的相互作用,从而无法全面提供6THz以下的预测光谱,因 此采用基于固体建模的方法预测盐酸莱克多巴胺分子间的作 用力和振动模式是下一步的研究重点。

References

- [1] Lucie N, Hana V. Analytica Chimica Acta, 2009, 656: 8.
- [2] Liu Nan, Su Pu, Gao Zhixian, et al. Analytica Chimica Acta, 2009, 632: 128.
- [3] He Limin, Su Yijuan, Zeng Zhenling, et al. Animal Feed Science and Technology, 2007, 132(3): 316.
- [4] He Pingli, Wang Zongyi, Zhang Liying, et al. Food Chemistry, 2009, 112(3): 707.
- [5] Saroj R Tripathi, Makoto Aoki, Kento Mochizuki, et al. Optics Communications, 2010, 283: 2488.
- [6] Zhou Binquan, Fang Jiancheng, Wu Fengping, et al. Journal of Molecular Structure, 2009, 919: 325.
- [7] Jang Jin Seok, Jeon Tae-In, Lee Yun-Je, et al. Chemical Physics Letters, 2019, 468(1): 37.
- [8] Yonezu T, Matsushima F, Moriwaki Y, et al. Journal of Molecular Spectroscopy, 2009, 256(2): 238.
- [9] Lionel Duvillaret, Frederic Garet, Jean-Louis Coutaz. Appl. Opt., 1999, 38: 409.
- [10] Nemec H, Kadlec F, Kuzel P, et al. Optics Communications, 2006, 260(1): 175.
- [11] Laman N, Sree S Harsha, Grischkowsky D, et al. Biophysical Journal, 2008, 94(3): 1010.
- [12] Allis D G, Fedor A M, Korter T M, et al. Chemical Physics Letters, 2007, 440(4): 203.
- [13] Shigeki Saito, Talgat M Inerbaev, Hiroshi Mizuseki, et al. Chemical Physics Letters, 2006, 423(4): 439.
- [14] Valerio Lattanzi, Adam Walters, John C Pearson, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2008, 109(4): 580.

Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Ractopamine Hydrochloride

CHEN Xi-ai^{1,2}, HUANG Ping-jie^{1*}, HOU Di-bo¹, KANG Xu-sheng¹, ZHANG Guang-xin¹, ZHOU Ze-kui¹

- 1. State Key Lab of Industrial Control Technology, Department of Control Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China
- 2. School of Mechanical and Electrical Engineering, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China

Abstract The terahertz spectra of Ractopamine hydrochloride in the range of 0. 2 to 2. 2 THz was obtained by THz time-domain spectroscopy, and the absorption and refraction spectra of Ractopamine hydrochloride was got meanwhile. The structure and vibrational frequencies of Ractopamine molecule in the THz range were simulated by density functional theory. The difference between experimental and theoretical results was analyzed. And assisted by Gaussian View3, 09, the origin of the vibrational frequencies was recognized. The results show that besides the intramolecular vibrations, THz absorption of Ractopamine hydrochloride originated from the intermolecular hydrogen bond network and Van der Waals force between molecules. This study demonstrated the feasibility of time-domain terahertz spectroscopy for the identification of Ractopamine hydrochloride and provided a new way for the detection of Ractopamine hydrochloride.

Keywords Terahertz spectroscopy; Ractopamine; Absorption coefficient; Density functional theory

(Received May 28, 2010; accepted Aug. 29, 2010)

* Corresponding author