

# 烟酸和烟酰胺及烟碱的太赫兹光谱研究

于斌, 黄振, 王晓燕, 赵国忠

首都师范大学物理系, 北京市太赫兹波谱与成像重点实验室,  
太赫兹光电子学省部共建教育部重点实验室, 北京 100048

**摘要** 研究了室温条件下结构相似的烟酸和烟酰胺以及烟碱的太赫兹光谱。测量了它们的时间分辨光谱, 通过傅里叶变换获得了它们的频谱, 从而得到了频谱响应和折射率色散关系。实验结果表明, 烟碱在太赫兹波段无明显特征频谱响应, 而烟酸和烟酰胺在太赫兹波段存在明显的特征频谱响应。用密度泛函理论(DFT)计算了烟酸和烟酰胺的太赫兹频谱, 对它们的吸收峰产生的原因做了初步分析, 认为烟酸吸收峰的产生是由于分子内部的扭转和摇摆所造成的, 而烟酰胺的吸收峰(除 1.93 THz 以外)是由于分子间的相互作用和光声子模式而造成的。结果表明, 数值模拟和实验结果相结合, 可以用来分析烟酸和烟酰胺的分子结构和分子振动模式。

**关键词** 太赫兹; 光谱; 烟酸; 烟酰胺; 密度泛函理论

**中图分类号**: O433.5 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)09-2334-04

## 引言

分子的功能与其结构和所处的环境有着密切的联系<sup>[1]</sup>, 这就使得分子结构中较大尺度范围内的原子排列, 可以反映在低频集体振动模式中。大多数官能团的伸缩振动谱较为复杂, 且有些强度很弱, 但却能反映分子的整体结构特征, 这就使得对分子的低频集体振动研究成为一个重要的课题<sup>[2-8]</sup>。许多实验和理论分析表明, 各种分子对太赫兹辐射的响应主要来自于分子的低频集体振动模式, 其位置和强度不仅与分子结构有关, 而且还对分子的构象、所处的环境及分子间的相互作用等因素非常敏感。研究物质在 THz 波段的光谱响应, 探索其结构性质, 已经是一个非常热门的研究方向。

维生素是维持人类正常代谢机能所必需的一类物质, 其作用是维持调节机体的新陈代谢。人类对维生素的需求很小, 但是自身不能合成, 须靠食物供给。维生素具有高度的结构特异性, 其结构略有变化, 则其活性有较大的变化, 多数情况下其活性都将失去。烟酸也称作维生素 B<sub>3</sub>, 它是人体必需的 13 种维生素之一, 是一种水溶性维生素, 属于维生素 B 族。烟酸在人体内转化为烟酰胺, 烟酰胺是它在动物体内的重要存在形式。烟酰胺是辅酶 I 和辅酶 II 的组成部分, 参与体内脂质代谢, 组织呼吸的氧化过程和糖类无氧分解的过

程, 与烟酸具有相同的维生素活性, 是人类抗糙皮病因子。与它们结构相似的烟碱, 是烟草中所特有的一种物质, 容易使人上瘾, 是一种神经毒素, 可以引起心、肺、眼、肾等多种疾病。

本文利用太赫兹时域光谱技术<sup>[9]</sup>对烟酸, 烟酰胺和烟碱进行了 THz 光谱测量, 结合量子化学计算, 分析了烟酸和烟酰胺的集体振动谱, 与测量得到的太赫兹谱进行了对比分析, 为进一步研究其它维生素的太赫兹频谱特性奠定了基础。

## 1 实验

### 1.1 样品制备及实验装置

研究所使用的样品购于北京百灵威化学试剂公司, 其纯度均在 99% 以上。将烟酸和烟酰胺分别与聚乙烯均匀混合, 压制成直径为 13 mm, 厚度为 1.1 mm 的圆片, 两表面保持平行且无裂痕。将烟碱装入由聚乙烯做成的样品池中, 其池内两表面的厚度为 1 mm。实验中所采用的 THz TDS 测量系统装置如图 1 所示, Mai Tai 激光器的中心波长是 800 nm, 重复频率是 82 MHz, 脉宽为 100 fs。利用 InAs 做太赫兹发射源, ZnTe 做探测。系统的动态范围为 6 000 : 1, 信噪比为 1 000 : 1, 频谱的分辨率好于 40 GHz。为了避免空气中水蒸

收稿日期: 2008-08-26, 修订日期: 2008-11-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(10474067), 北京市自然科学基金项目(1092007), 国家基础研究重大项目(973)计划(2007CB310408, 2006CB302901)和北京市教育委员会高等教育人才强教计划资助

作者简介: 于斌, 1982年生, 首都师范大学物理系硕士研究生 e-mail: paul3133515@126.com

汽的影响, 整个实验在氮气的环境下进行, 相对湿度低于 4%, 温度为 292 K(图 1)。

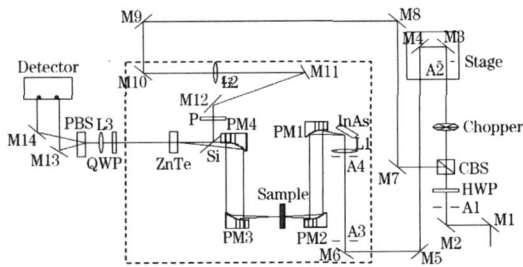


Fig 1 Schematic diagram of the THz TDS measurement

### 1.2 数据处理

由于样品的吸收和色散, THz 脉冲经过样品后携带了样品的振幅和位相信息, 利用参考和样品的时域波形, 经过傅里叶变换后就可以得到太赫兹电场的复振幅。

$$E_s / E_r = T(n) \exp(-d/2 + in d/c) \quad (1)$$

其中  $E_s$  和  $E_r$  分别是有样品和无样品时的太赫兹复振幅。 $\alpha$  和  $n$  为样品的吸收系数和折射率<sup>[10, 11]</sup>,  $\omega$  为辐射频率,  $\phi$  为样品与参考信号的位相差,  $d$  为样品厚度。

$$n = \frac{c}{2d\omega} + 1 \quad (2)$$

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

## 2 结果和讨论

### 2.1 实验结果

图 2 和图 3 分别为在室温下测得的烟酸、烟酰胺的频域 (1 为参考频域谱, 2 为样品频域谱) 和折射率图 (3), 为了研究问题方便, 各种物质的分子结构简图均插于图中, 其频域谱的纵坐标取对数坐标, 图 4 为烟碱的折射率 (2) 和吸收率 (3) 图。

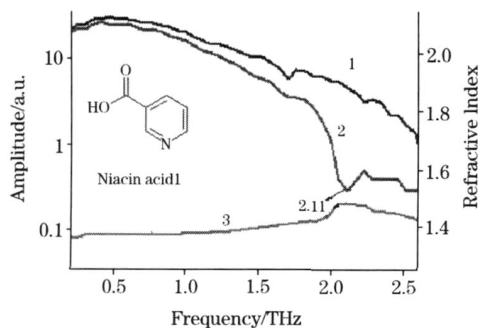


Fig 2 Frequency domain and refractivity of niacin acid

从图中可以看出, 在有效的频谱范围之内, 除了尼古丁外均有明显的特征吸收峰, 在每一个吸收峰附近, 样品的折射率随频率的增加而减少, 呈现反常的色散现象, 符合 Kramers-Kronig 关系。图中给出了吸收峰的峰位和相应的折射率的大小。这三种物质具有共同的主环, 烟酸和烟酰胺的结构差异很小, 但他们对 THz 波段的频谱响应却大不相同,

因此可以利用 THz 来对这些物质进行鉴别和活性检测。

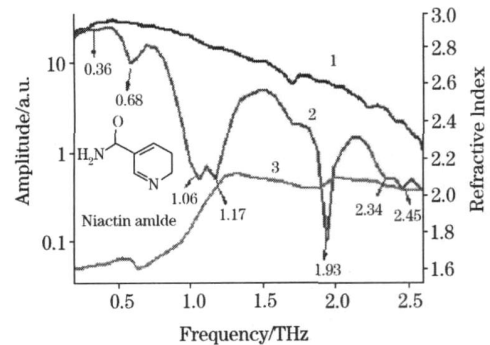


Fig 3 Frequency domain and refractivity of nicotinamide

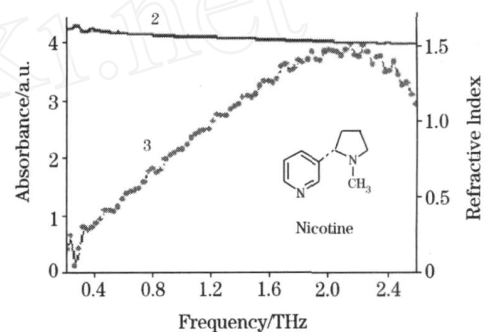


Fig 4 Absorption and refractivity of nicotine

### 2.2 频谱分析

为了进一步确定吸收峰产生的原因, 本文采用 Gaussian 03 软件包<sup>[12]</sup>, 选用 DFT 方法中准确度非常高的 B3LYP 型的杂化泛函理论<sup>[13]</sup>, 计算了烟酸的分子单体和烟酰胺的单体和二聚体的吸收谱。对烟酸的分子单体和烟酰胺的单体和二聚体进行了结构优化, 计算结果中均没有虚频的出现, 说明获得了稳定的分子构象。采用九种不同的基组对烟酸单分子进行模拟, 结果如图 5 所示。

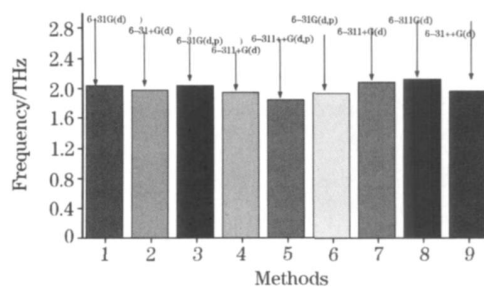


Fig 5 The simulation result of niacin acid

为了获得更加准确的模拟结果, 对烟酸进行了红外光谱的测量, 测量范围是  $350 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ 。结果如图 6 所示。

选取其中两种常用的基组, 6-31(d) 和 6-311 + G(d) 在中红外波段进行模拟, 利用  $641 \sim 1596 \text{ cm}^{-1}$  波段的实验结果和模拟结果进行线性拟合并进行频谱的修正<sup>[16]</sup>, 其结果如表 1 所示。

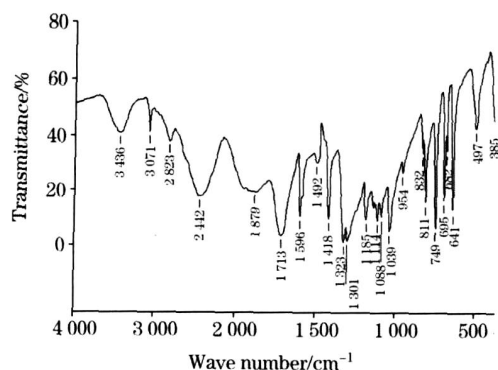


Fig. 6 The infrared spectrum of niacin acid

Table 1 The revision of infrared spectrum of niacin acid

6-31 G(d)		6-311 + G(d, p)	
实验/cm <sup>-1</sup>	模拟(修正)/cm <sup>-1</sup>	实验/cm <sup>-1</sup>	模拟(修正)/cm <sup>-1</sup>
641	659 (635)	641	629 (605)
695	721 (697)	695	721 (697)
749	754 (731)	749	761 (738)
811	794 (771)	811	792 (769)
832	848 (825)	832	854 (831)
954	961 (938)	954	966 (943)
1 039	1 041 (1 019)	1 039	1 042 (1 020)
1 088	1 065 (1 043)	1 088	1 058 (1 036)
1 114	1 132 (1 110)	1 114	1 120 (1 098)
1 185	1 141 (1 119)	1 185	1 132 (1 110)
1 301	1 316 (1 295)	1 301	1 292 (1 270)
1 323	1 373 (1 352)	1 323	1 358 (1 337)
1 418	1 401 (1 380)	1 418	1 382 (1 361)
1 492	1 465 (1 444)	1 492	1 510 (1 459)
1 596	1 627 (1 606)	1 596	1 612 (1 591)

由表 1 可知, 利用 6-31 G(d) 基组进行修正后的模拟结果更加接近实验值, 因此利用这一基组模拟烟酸在 THz 波段的吸收谱, 经过修正后可以模拟到烟酸在 2.06 THz 处出现吸收峰, 与实验值 2.11 THz 相差 50 GHz。利用高斯视频功能可以确定其产生的原因是由于分子的主环和羧基间反方向的扭摆运动而造成的。

对于烟酰胺, 利用单分子模拟得到在 1.93 THz 处的吸收峰, 但实验得到 7 个吸收峰, 说明此时利用单分子模拟已不再合适。为了进一步确定理论和实验之间的偏差来源, 本文利用 DFT 在 B3LYP/6-31 G(d) 基组的水平上模拟了烟酰胺的二聚体吸收谱。烟酰胺二聚体是由于分子间的氢键而形成, 使得分子呈现两性离子状态, 其分子结构如图 7 所示。

从图 7 中可以看出, 2 个烟酰胺分子通过一个烟酰胺分子中的氧原子(12O)和另一个烟酰胺分子的氮原子(27N)和氢原子(30H)形成了分子间氢键。分别通过对其单分子和二聚体的低频谱计算, 如图 8 所示, 与实验所获得的太赫兹频谱比较发现, 大部分的吸收峰是由于包括分子间氢键在内的分子间相互作用所致。根据计算结果分析发现, 实验所测得的 1.95 THz 处的吸收峰是由于分子内的扭摆造成的。模拟

二聚体得到的 1.88 THz 处出现吸收峰, 两个分子具有相同的振动模式, 和单分子模拟得到的 1.93 THz 处的振动模式一致, 且两个分子的振动模式具有较高的一致性, 都是主环和侧链的相互扭摆造成的。但是由于二聚体分子间有一定的相互作用, 与单分子的计算结果相比较, 二聚体的计算结果产生了 70 GHz 的红移。分子间的氢键和其它分子之间的相互作用, 导致了整个分子的协同运动, 表现出分子间协同性非常高的集体振动模式特征。

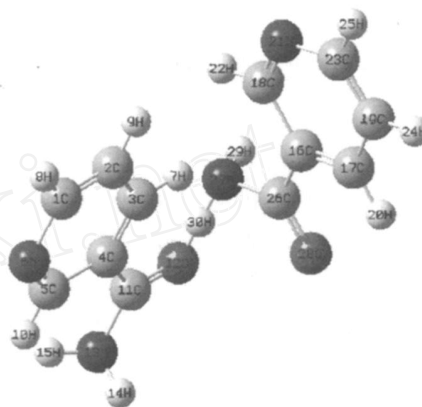


Fig. 7 The structure of nicotinamide dimer

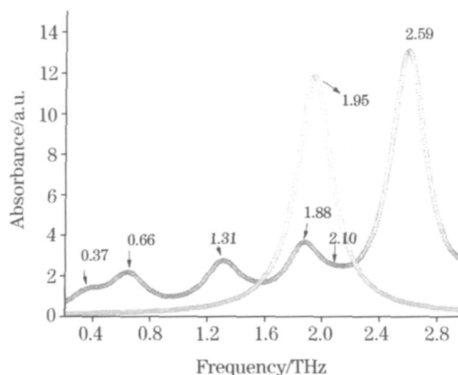


Fig. 8 The simulation of nicotinamide monomer and dimer

1; Monomer; 2; Dimer

在分子结构上, 烟碱, 烟酸和烟酰胺具有共同的主环, 环上的侧链不同。烟碱的侧链又是一个五原子的环。但烟碱在 0.2 ~ 2.6 THz 范围内没有出现明显的吸收峰, 可以推测烟碱的主环和侧链上的环相互作用比较弱, 分子间的相互作用也很弱。又由于测量是在室温条件下进行的, 再加上系统分辨率的限制, 可能使一些较弱的吸收峰显现不出来。随着分辨率的提高, 尝试在低温条件下进行测量, 可能会取得更好的结果, 这方面的工作有待于进一步的理论和实验研究。

### 3 结论

本文利用太赫兹时域光谱技术测量了烟酸和烟酰胺以及烟碱的太赫兹频谱响应。利用 Gaussian 03 软件分别计算了烟酸单体和烟酰胺单体与二聚体的太赫兹频谱, 说明烟酸的

单分子振动模式是起主要作用的,而烟酰胺分子间的相互作用起主要作用,从这些频谱响应模式可以反映出分子间的振动和官能团影响的信息。分子的整体结构和它们在太赫兹波

段光谱特性的密切相关性,使得今后利用太赫兹时域光谱技术对维生素的光谱检测提供了一定的理论依据和方法。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] WANG Li, XU Xin-long, WANG Xiu-min, et al (汪力,徐新龙,王秀敏,等). Life Science (生命科学), 2003, 15(2): 108.
- [ 2 ] Kutteruf M R, Brown C M, Iwaki L K, et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 375: 337.
- [ 3 ] Markelza A G, Roitberg A, Heilweil E J. Chem. Phys. Lett., 2000, 320: 42.
- [ 4 ] Walther M, Fischer B, Schall M, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 332: 389.
- [ 5 ] Johnston M B, Herz L M, Khan A L T, et al. Chem. Phys. Lett., 2003, 377: 256.
- [ 6 ] Walther M, Plochocka P, Fischer B, et al. Biopolymers, 2002, 67: 310.
- [ 7 ] Miyamaru F, Yamaguchi M, Tani M, et al. Conference on Lasers and Electro-Optics (CLEO 03), 2003. 2.
- [ 8 ] YUE Wei-wei, WANG Wei-ning, ZHAO Guo-zhong, et al (岳伟伟,王卫宁,赵国忠,等). Acta Physica Sinica (物理学报), 2005, 54(7): 3094.
- [ 9 ] Ferguson B, Zhang X C. Nature Materials, 2002, 1(1): 26.
- [ 10 ] Timothy D D, Richard G B, et al. J. Opt. Soc. Am. A, 2001, 18(7): 1562.
- [ 11 ] Lionel Duvillaret, Frederic Garet, Jean-Louis Coutaz. IEEE J. Selected Topict in Quantum Electronics, 1996, 2: 793.
- [ 12 ] Åben Frisch, Michael J Frisch, Gary W Trucks. Gaussian03 user's reference, 2004.
- [ 13 ] Lee Chengteh, Yang Weitao, Parr Robert G. Phys. Rev. B., 1988, 37: 785.
- [ 14 ] McLean A D, Chandler G S. J. Chem. Phys., 1980, 72: 5640.
- [ 15 ] Krishnan R, Binkley J S, Seeger R, et al. J. Chem. Phys., 1980, 72: 650.
- [ 16 ] Masae Takahashi, Yoichi Ishikawa, Junichi Nishizawa, et al. Chem. Phys. Lett., 2005, 401: 475.

## Study on THz Spectra of Nicotinic Acid, Nicotinamide and Nicotine

YU Bin, HUANG Zhen, WANG Xiao-yan, ZHAO Guo-zhong

Department of Physics, Capital Normal University, Beijing Key Lab for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Beijing 100048, China

**Abstract** The terahertz (THz) spectra of nicotinic acid, nicotinamide and nicotine were studied at room temperature. The time-domain THz spectra were measured. The frequency-domain spectra were obtained by fast Fourier transform (FFT). The spectral response and the dispersive relationship of refractive index in THz spectral range were obtained. The results show that the samples have obvious spectral response in THz spectral range except nicotine. The corresponding stimulated spectra were given by using density functional theory (DFT) method for both nicotinamide and nicotinic acid. The origin of the absorption peaks of nicotinic acid and nicotinamide was explored. It is thought that the absorption peak of nicotinic acid is caused by the torsion and wagging of the molecule, but the absorption peaks of nicotinamide (except 1.93 THz) are caused by intermolecular or phonon mode. It was shown that the molecule structure and vibrational modes of nicotinic acid and nicotinamide can be analyzed by the combination of simulation and experimental results.

**Keywords** THz; spectra; Nicotinic acid; Nicotinamide; DFT

(Received Aug. 26, 2008; accepted Nov. 28, 2008)