

D-丙氨酸单晶低温变温光学性质的研究

李宗升¹, 龚 2, 王文清², 杜为民^{1*}

1. 北京大学物理学院现代光学研究所, 北京 100871

2. 北京大学化学学院应用化学研究所, 北京 100871

摘 要 用 PEM-90 光弹调制器和透射偏振光的方法, 研究 D-丙氨酸单晶结构低温变温光学性质的变化。D-丙氨酸单晶是双轴晶体, 晶体各向异性, 先测定劳埃像, 结合 D-丙氨酸晶体特征, 确定晶面为 [010] 面。由于电弱力宇称不守恒, D 和 L-丙氨酸分子间存在宇称破缺能差, Salam 预言在某临界温度 (~ 250 K) 下, D-氨基酸分子会发生二级相变。在 218~290 K, 通过原位测量 D-丙氨酸晶体的旋光性质 ($I_{2\theta}/I_{\theta}$) 随温度的变化, 发现 D-丙氨酸晶体在 250 K 左右有明显的旋光相变, 与前期 D-缬氨酸晶体低温相变结果相类似, 从而为 Salam 预言的二级相变提供了佐证。

主题词 D-丙氨酸单晶; 光弹调制器; 双轴晶体; 旋光相变

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0244-04

引 言

L-丙氨酸是构成蛋白质的 20 种氨基酸中, 具有 D 和 L 对映体结构的最简单的一种, 对它的研究有助于人们了解和认识生物分子的内部基团结构和相互作用。L-丙氨酸晶体已有过很多研究, 如用 X 射线衍射测定丙氨酸的晶体结构、晶胞常数和分子中原子间的位置^[1-4], 中子散射进一步确定 X 射线衍射结果, 并精确测定氢原子键的键长^[5-7]。振动光谱研究晶体内部声子模式, 在温度和压强变化的条件下, 晶体分子构象和分子内部基团 (NH_3^+ , CO_2^- 和 CH_3) 扭角的变化^[8-11]; 还有低温变温超声及直流磁化率测定^[12, 13], 研究在某一临界温度下的二级相变现象。但至今未见利用光学双折射和旋光的实验方法来研究 D-丙氨酸单晶相变的报道。

在化学实验中, 人们通常利用测量溶液旋光的方法来测定氨基酸对映体的化学纯度^[14]。这是因为氨基酸的晶体结构复杂, 例如 D-丙氨酸晶体属于正交晶系, 是双轴晶体, 并且易碎, 不易切割, 造成直接测量氨基酸晶体旋光角困难。本实验利用光弹调制器^[15, 16]来测量 D-丙氨酸晶体在低温、变温下的光学活性和双折射的变化。

1 实验部分

1.1 样品制备和晶面确定

实验所用的 D-丙氨酸粉末是从 Sigma 化学公司购买, 晶体是在温度为 277 K 的饱和溶液中缓慢结晶制得, 用无水酒精抽吸晶体上的水, 并放置在干燥器里干燥。为了得到比较好的晶面, 我们用毛刷沾正戊醇和水轻刷晶面。

X 射线衍射测得 D-丙氨酸晶体属于正交晶系^[3], $P2_12_12_1$ 群, 晶胞常数为 $a=0.60344(5)\text{nm}$, $b=1.23668(8)\text{nm}$, $c=0.57879(3)\text{nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 这与 Simpson 和 Marsh^[1] 的实验数据相吻合, 我们利用劳埃成像方法确定晶面为 [010] 面。

1.2 测量和分析系统

D-丙氨酸晶体属正交晶系, 是双轴晶体, 三个晶轴也是晶体折射率椭球的三个主轴。实验中激光垂直于 a , c 面入射 (即沿 b 轴入射)。由于 b 轴不是晶体的光轴, 如果线偏振光直接入射到晶体上, 透射光受双折射影响非常大, 会掩盖自然旋光引起的偏振面的偏转。在实验中为了减小双折射效应对探测信号的影响, 我们转动样品使入射线偏振光的偏振方向和晶体的一个折射率主轴相平行, 这样可以减小晶体双折射效应对探测信号的影响, 相对地增大在探测信号中的晶体旋光效应的成分。

在信号测量和分析中, 如图 1 所示, 我们利用光弹调制器 (PEM-90) 对偏振光进行调制, 利用偏振片选择测量信号, 通过光电倍增管, 把光信号转变成电信号, 最后利用锁相放大器来测量经过调制的交流信号, 用直流电压表来测量直流信号。

收稿日期: 2005-05-12, 修订日期: 2005-08-03

基金项目: 国家科技部重大基础研究前期研究专项基金 (2004-36) 和自然科学基金 (20452002) 资助项目

作者简介: 李宗升, 1979 年生, 北京大学物理学院在读硕士研究生 * 通讯联系人

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

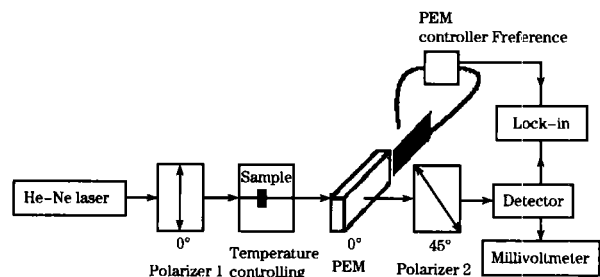


Fig 1 Polarization analyse and measuring system

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \frac{A}{2} \begin{pmatrix} (\cos\theta \cos\varepsilon - j \sin\theta \sin\varepsilon) e^{i\delta/2} + (\sin\theta \cos\varepsilon + j \cos\theta \sin\varepsilon) e^{-i\delta/2} \\ (\cos\theta \cos\varepsilon - j \sin\theta \sin\varepsilon) e^{i\delta/2} + (\sin\theta \cos\varepsilon + j \cos\theta \sin\varepsilon) e^{-i\delta/2} \end{pmatrix}$$

(3)

因为光电倍增管测量的是光强信号, 所以有

$$I = \frac{|A|^2}{8} (1 + \sin 2\theta \cos 2\varepsilon \cos \delta + \sin 2\varepsilon \sin \delta)$$

(4)

利用贝塞尔(Bessel)公式, 把 $\sin \delta$ 和 $\cos \delta$ 展开,

$$\begin{aligned} \sin \delta &= \sin(\delta_0 \sin \omega t) = 2J_1(\delta_0) \sin \omega t \\ &\quad + 2J_3(\delta_0) \sin 3\omega t + \text{高次项} \end{aligned}$$

(5)

$$\begin{aligned} \cos \delta &= J_0(\delta_0) + 2J_2(\delta_0) \cos 2\omega t + \\ &\quad J_4(\delta_0) \cos 4\omega t + \text{高次项} \end{aligned}$$

(6)

把公式(5), (6)代入(4)后, 光强信号可以分为直流信号(I_{dc}), 一倍频(I_t), 二倍频(I_{2t})和更高频率的交流信号, 在这里我们只对直流信号和一倍频、二倍频信号进行信号分析。直流信号和交流信号分别为

$$I_{dc} = \frac{|A|^2}{8} (1 + J_0(\delta_0) \sin 2\theta \cos 2\varepsilon)$$

(7)

$$I_t = \frac{|A|^2}{4} J_1(\delta_0) \sin 2\varepsilon \approx \frac{|A|^2}{2} J_1(\delta_0) \varepsilon$$

(8)

$$I_{2t} = \frac{|A|^2}{4} J_2(\delta_0) \sin 2\theta \cos 2\varepsilon \approx \frac{|A|^2}{2} J_2(\delta_0) \theta$$

(9)

由于 ε 和 θ 都非常小, 我们可以取这样的近似。为了消除激光强度的不稳定引起的实验误差, 在测量过程中我们取 $\delta_0 = 2407$, $J_0(\delta_0) = 0$, 作一倍频(I_t)和二倍频(I_{2t})与直流信号(I_{dc})的比值, 所以比率仅与透射过样品的椭圆偏振光的椭圆率和方位角相关。

$$I_t/I_{dc} = 4J_1(\delta_0)\varepsilon$$

(10)

$$I_{2t}/I_{dc} = 4J_2(\delta_0)\theta$$

(11)

实验就是通过测量其比率(I_t/I_{dc} 和 I_{2t}/I_{dc})的变化, 来分析D-丙氨酸晶体对入射线偏振光的作用。

1.3 实验结果与分析

在实验过程中, 我们首先调节晶体, 让入射偏振光的偏振方向与晶体的一个折射率主轴(a 轴)平行, 使二倍频信号为零。然后降低温度, 我们发现随着温度的降低, 大约在 250 K 左右 θ 值不再为零, 有明显的上升(见图 2), 说明入射线偏振光的偏振面发生了旋转。

我们认为有两种原因可以引起这种变化。一种原因是在绝对温度 250 K 左右, D-丙氨酸晶轴产生了微小的扭曲, 与入射线偏振光的偏振面不再严格平行, 由于双折射效应使 I_{2t}/I_{dc} 信号不再为零。那么为什么会产生这种晶扭曲现象

假设透射光偏振态的椭圆率为 ε , 旋转角为 θ , 那么透射光可以用下面的琼斯(Jones)矩阵来表示

$$\begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = A \begin{pmatrix} \cos\theta \cos\varepsilon - j \sin\theta \sin\varepsilon \\ \sin\theta \cos\varepsilon + j \cos\theta \sin\varepsilon \end{pmatrix}$$

(1)

其中 A 为振幅, 同样, PEM 和偏振片 2 的琼斯矩阵分别为

$$M_{PEM} = \begin{pmatrix} e^{i\delta/2} & 0 \\ 0 & e^{-i\delta/2} \end{pmatrix} \quad M_{p2} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 1 \end{pmatrix}$$

(2)

其中 $\delta = \delta_0 \sin(\omega t)$, 那么经过偏振片的偏振光的琼斯矩阵为

呢? 这是由于分子间的三个 N—H...O 键间的长度不同, 在晶体内不同方向的分子间作用力也不相同, 因此在变温的过程中键长的变化也不会相同。低温、变温中子衍射实验结果^[17](见表 1)表明, 在 250 K 左右, 三个 N—H 键键长的变化有明显异常行为(突然变长或缩短), 这种变化会引起临近分子间的距离的变化。同时从表 2^[17]看出 D-丙氨酸晶体的三个晶格常数有不同的变化行为, 在 300 K 到 240 K 降温过程中 c 轴的长度几乎不变, a 轴和 b 轴都有变化。在含有氢键的化合物中, 普遍的存在晶格缺陷^[18, 19], 并且晶体在三个晶轴方向冷缩效应不同, 就有可能引起晶格的微小扭曲。

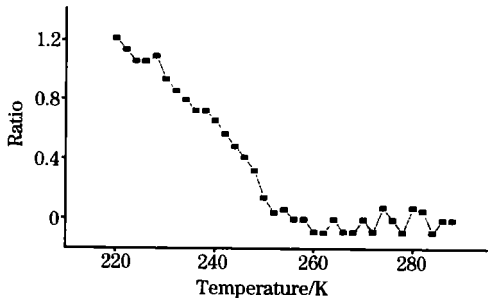


Fig 2 The change of ratio (I_{2t}/I_{dc}) vs temperature

Table 1 Temperature dependence neutron diffraction data of bond length of D alanine^[17]

	Bond length/ Å			
	240 K	250 K	260 K	300 K
N(1)—H(1)	1.031(4)	1.035(4)	1.027(5)	1.028(6)
N(1)—H(4)	1.052(5)	1.052(4)	1.043(5)	1.054(6)
N(1)—H(6)	1.040(5)	1.042(4)	1.032(5)	1.028(6)
C _a (2)—H _a ((2)	1.092(4)	1.097(4)	1.094(4)	1.091(5)
C(1)—O(1)	1.247(3)	1.245(2)	1.246(3)	1.244(4)
C(1)—O(2)	1.257(3)	1.259(3)	1.259(3)	1.255(4)
C(3)—H(3)	1.080(6)	1.080(6)	1.081(7)	1.074(8)
C(3)—H(5)	1.092(6)	1.095(6)	1.080(7)	1.085(8)
C(3)—H(7)	1.091(7)	1.111(7)	1.102(7)	1.082(9)

另一种解释是, 由于手性晶体的旋光效应随温度变化, 使透射光偏振方向改变, 从而引起透射光的异常现象。根据 Freedman 提出的振动产生的电子环电流模型^[20], 手性物质

旋光的大小与 $\text{Im}(\mu \cdot m)$ 相关(见图 3), 其中 μ 为跃迁电偶极矩, m 为跃迁磁偶极矩。由于 $\text{C}_\alpha\text{—H}$ 的伸缩振动, 在分子环内产生 1 个振荡的电流, 这个振荡电流会增大或减小跃迁磁偶极矩 m , 因而改变旋光的大小。我们的一些拉曼光谱实验^[3, 10] 结果表明, $\text{C}_\alpha\text{—H}$ 的伸缩振动峰 $2\,964\text{ cm}^{-1}$ 的峰位置和强度在这个温度区间有明显的跃变行为, 而且近年来随着 Salam 相变的研究^[21-23], 低温超声和比热测量等的实验发现, 在 250 K 左右 D 丙氨酸确实有个二级相变, 所以我们可以推测在 250 K 左右, D 丙氨酸晶体有一个二级相变发生, 从而造成晶体旋光效应的变化。通过我们的一倍频与直流信号的比率(I_f/I_{dc}) 可以看出, 随着温度的变化, ε 有下

降的趋势, 并且是在 270 K 左右突然开始下降, 在 250 K 左右达到一种相对稳定的结构(见图 4)。

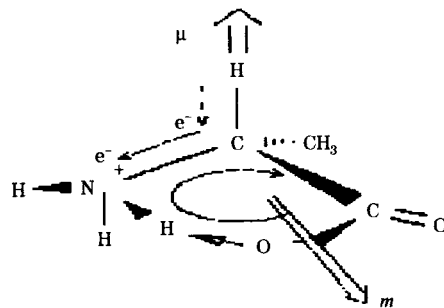


Fig 3 Vibrationally generated ring currents in D alanine

Table 2 Temperature dependent unit cell dimensions data of D alanine^[17]

Temperature/ K	a/ nm	b/ nm	c/ nm	$\alpha/ (^{\circ})$	$\beta/ (^{\circ})$	$\gamma/ (^{\circ})$	Volume/ (nm) ³
240	0 600 8	1 231 5	0 579 2	90	90	90	0 428 5(10)
250	0 600 9	1 231 5	0 579 1	90	90	90	0 428 5(9)
260	0 601 5	1 232 4	0 579 3	90	90	90	0 429 4(9)
300	0 600 7	1 232 1	0 579 3	90	90	90	0 428 8(10)

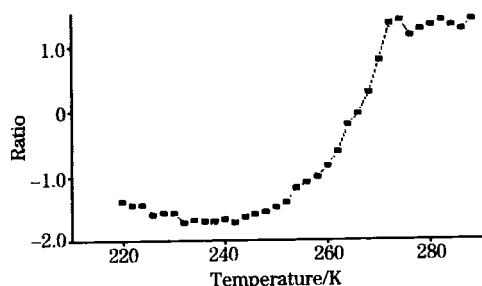


Fig 4 The change of ratio (I_f/I_{dc}) vs temperature

2 结 论

由于电弱力宇称不守恒, D- 和 L- 丙氨酸分子间存在宇称破缺能差, Salam^[21] 预言在某临界温度($\sim 250\text{ K}$) 下, D- 氨基酸分子会发生二级相变。本文在 218~ 290 K, 通过原位测量 D 丙氨酸晶体的旋光性质(I_f/I_{dc}) 随温度的变化, 实验发现 D 丙氨酸晶体在 250 K 左右有明显的旋光相变, 与我们以前的 D 缬氨酸晶体实验相类似, 从而为 Salam 预言的二级相变提供了佐证。

参 考 文 献

- [1] Simpson H J, Marsh R E. Acta Crystallogr., 1966, 20: 550.
- [2] Destro R, Marsh R E. J. Phys. Chem., 1988, 92: 966.
- [3] Wang W Q, Yi F, Ni Y M et al. Journal of Biological Physics, 2000, 26: 51.
- [4] Barthes M, Bordallo H N, Denoyer F, et al. Eur. Phys. J. B, 2004, 37: 375.
- [5] Lehmann M S, Koetzle T F, Hamilton W C. J. Am. Chem. Soc., 1972, 94: 2657.
- [6] Jonson P G, Kvik A. Acta Crystallogr., 1972, B28: 1827.
- [7] Wang W Q, Liu Y N, Gong Y. Acta Phys. Chim. Sin., 2004, 20(11): 1345.
- [8] Wang C H, Storms R D. J. Chem. Phys., 1971, 55(7): 3291.
- [9] Teixeira A M R, Freire P T C, Moreno A J D. Solid State Comm., 2000, 116: 405.
- [10] Wang W Q, Min W, Bai F, et al. Tetrahedron: Asymmetry, 2002, 13: 2427.
- [11] QIN Zu, SUN Si qin, ZHOU Qun, TAO Jia xun(秦 竹, 孙素琴, 周 群, 陶家洵). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(4): 685.
- [12] Wang W Q, Min W, Zhu C F, et al. Phys. Chem. Chem. Phys., 2003, 5: 4000.
- [13] Wang W Q, Sheng X R, Jin H F, et al. J. Biol. Phys., 1996, 22: 65.
- [14] LI Dong xia, ZHANG Shuang quan, LIU Ping(李东霞, 张双全, 刘 平). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(1): 59.
- [15] Jaspersen S N, Schnatterly S E. The Review of Scientific Instruments, 1969, 40: 761.
- [16] ZHAO Qiu ling, WU Fu quan(赵秋玲, 吴福全). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(1): 28.
- [17] Wang W Q, Gong Y, Yao N. Acta Phys. Chim. Sin., 2005, 21: 774.
- [18] Barthes M, Vik A F, Spire A, et al. J. Phys. Chem. A, 2002, 106: 5230.
- [19] Dalal N S. Adv. Magn. Reson., 1982, 10: 119.
- [20] Teresa B Freedman, Gregory A Balukjian. J. Am. Chem. Soc., 1985, 107: 6213.
- [21] Salam A. J. Mol. Evol., 1991, 33: 105.
- [22] Salam A. Phys. Lett. B, 1992, 288: 153.
- [23] Salam A. Chemical Evolution: Origin of Life. Hampton Virginia of USA: Deepak Publishing, 1993: 101.

Temperature Dependent Optical Activity and Birefringence Study of D-Alanine Single Crystal

LI Zong sheng¹, GONG Yan², WANG Wei qing², DU Wei min^{1*}

1. Institute of Modern Optics, School of Physics, Peking University, Beijing 100871, China

2. Institute of Applied Chemistry, College of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China

Abstract The measurement of the anisotropy of optical activity and birefringence is one of the most important clues to studying physical properties of a biaxial crystal of D-alanine. In order to investigate a second order phase transition predicted by A. Salam between two states of D-alanine, the behavior of birefringence and optical activity is useful for the phenomenological approach to the transition mechanism. The optical activity as a peculiar quantity can respond to the modulation of the crystal lattice and to the change in the bonding nature of constituent atoms. In the present paper, the authors use the PEM-90 photoelastic modulator to study the conformation change of D-alanine at the temperature ranging from 220 to 290 K. The temperature dependence of I_{2f}/I_{dc} showed that the conformation of D-alanine molecule in single crystal changed around 250 K. The obtained results provide an obvious evidence of optical rotation phase transition predicted by Salam.

Keywords D-alanine single crystal; PEM(photoelastic modulator); Biaxial crystal; Phase transition of optical rotation

(Received May 12, 2005; accepted Aug. 3, 2005)

* Corresponding author