

组氨酸和精氨酸的太赫兹光谱研究^{*}

王卫宁[†] 李元波 岳伟伟

(首都师范大学物理系,北京 100037)

(2006 年 3 月 30 日收到,2006 年 7 月 19 日收到修改稿)

采用太赫兹时域光谱(THz-TDS)测试和理论模拟相结合的方法,研究了组氨酸和精氨酸在 THz 波段的光谱特性. THz-TDS 测试的有效光谱范围为 0.2—2.8 THz,在该波段得到样品的特征吸收峰分别位于 0.88,1.64,2.23 THz(组氨酸)和 0.99,1.47,2.60 THz(精氨酸).运用 Gaussian03 半经验理论 PM3 和 AM1 算法,计算了两种分子在 0.1—10.0 THz 波段的振动吸收谱.结果表明它们在该波段均具有多个特征吸收,其中在 0.2—2.8 THz 波段的吸收峰位与实验吸收峰位相互对应并且符合较好,给出了与光谱特征吸收对应的分子振转模型,为认识分子对 THz 波的响应机制提供了帮助,也为分子鉴别及更宽有效光谱区的实验测试研究提供了科学依据.

关键词:太赫兹(THz),半经验理论,THz 时域光谱,氨基酸

PACC:3310,3310J,7847

1. 引 言

太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术是 20 世纪 80 年代中期由 AT&T, Bell 实验室和 IBM 公司的 T. J. Watson 研究中心发展起来的新型远红外光谱探测技术.该技术基于超短相干脉冲的太赫兹(THz)产生与探测原理,通过测量 THz 辐射脉冲的电场振幅,可在其覆盖的频率范围同时获得强度和位相谱^[1,2].近十几年来超快激光技术的迅速发展,为 THz 脉冲的产生提供了稳定、可靠的激发光源,也极大促进了 THz-TDS 技术的应用发展.研究表明,许多有机分子间的弱相互作用(如氢键)和生物分子的骨架振动能级差位于 THz 波段^[3].利用 THz-TDS 技术可以获得它们在 THz 波段的光学常数,进而研究其结构和动力学特性.自 2000 年 Markelz 等人对 DNA、牛血清蛋白和胶原质进行了 THz 光谱测试以来^[4], THz-TDS 技术在生物分子的探测方面,取得了许多令人鼓舞的研究成果^[5-7].

氨基酸是一类重要的生物分子,构成蛋白质的 20 种氨基酸,同生命活动有着密切的关系. Taday 等人报道了谷氨酸在 0—3.0 THz 波段的吸收光谱及其随温度变化的特性^[8], Yu 等人报道了色氨酸在

0.2—2.0 THz 波段的吸收特性,通过密度泛函理论(DFT)计算,对吸收峰进行了指认^[9];近年来,相继又有酪氨酸、赖氨酸、甘氨酸、苯丙氨酸等蛋白质氨基酸被报道^[10-15],它们在实验的有效光谱范围内,具有各自的特征吸收,表明可以利用 THz-TDS 技术鉴别分子.但对于 THz 光谱的特征吸收归属,亦即 THz 光谱与分子集体振动模之间的对应关系,除色氨酸外,其他尚缺乏表征解释.

Gaussian03 软件是目前国际上使用最广泛的量子化学软件,该软件提供了 DFT,半经验和从头算等多种计算方法,可以研究分子能量和结构,化学键以及反应能量,振动频率,红外和拉曼光谱等.近年来,国际上对于生化分子的 THz 特征吸收的归属认证,大多采用 DFT 理论,选取适当的算法(如 B3LYP)和基组(如 6-31G^{*})计算分子在 THz 波段的简正振动谱,对分子构象和与 THz 吸收峰对应的振转模式提供基本认识 and 解释^[9,16,17].相关的理论研究处于探索性阶段.

本文采用 THz-TDS 实验测试和理论模拟相结合的方法,研究组氨酸和精氨酸在 THz 波段的光谱特性. THz-TDS 测试的有效光谱范围为 0.2—2.8 THz;理论模拟采用 Gaussian03 软件半经验理论 PM3 和 AM1 算法,计算光谱的范围为 0.1—10.0 THz.将

^{*} 国家自然科学基金(批准号:10390160,10474067)和北京市教育委员会科技发展计划面上项目(批准号:KM200410028004)资助的课题.

[†] E-mail: wwn-phy@mail.cnu.edu.cn

0.2—2.8 THz 波段的计算结果与实验测试结果进行对比,并通过理论模拟的振转模型,帮助我们认识分子对 THz 波的光谱响应机理.

2. 实验及数据处理

THz-TDS 实验系统见文献 [12]. 采用锁模钛宝石激光器 (MaiTai laser) 作为抽运光源, 重复频率 82 MHz, 中心波长 810 nm, 脉宽 100 fs, 脉冲功率 980 mW. 抽运光经光学系统, 以一定角度入射到 p 型 100 砷化铟 (InAs) 晶体上, 产生频率范围约为 0.2—3.0 THz 的 THz 脉冲; 此脉冲被抛物面镜聚焦到测试样品上, 经样品透射后与探测光脉冲共线经过 110 碲化镱 (ZnTe) 探测晶体. 探测方法采用电光取样技术, 通过测量探测光偏振态的变化得到载有样品信息的 THz 脉冲电场信息. 探测光信号由平衡二极管探测器探测, 经过锁相放大器放大后输入计算机进行处理. 实验在室温 (约 20℃) 下进行; 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, 箱内保持相对湿度小于 2%.

组氨酸和精氨酸购置于北京鼎国生物技术有限公司, 为分析纯多晶粉末. 采用粉末研磨压片 (2000 kg 力) 的方法制备样品; 由于纯粉末样品难以成型, 故将其与聚乙烯粉末 (在 THz 波段几乎透明) 按一定质量比混合压片, 样品为圆盘试样, 厚度约为 1 mm, 直径 13 mm, 前后表面平行. 研究表明, 纯样品与聚乙烯粉末的配比不同, 它们的有效吸收光谱范围不同. 在本研究中, 分别采用 1:1, 1:3 等多种配比进行测试, 表明其中 1:1 的配比具有较高的有效光谱范围, 实验具有重复性.

根据 Timothy 和 Duvillaret 等人提出的提取材料 THz 光学参数的物理模型^[18, 19], 提取样品的吸收系数 $\alpha_s(\omega)$ 和折射率 $n_s(\omega)$.

设 $E_{\text{reference}}(\omega)$ 和 $E_{\text{sample}}(\omega)$ 分别为参考波 (不经过样品) 和信号波 (经过样品), 则样品和参考波的复透射函数为

$$T = \frac{E_{\text{sample}}(\omega)}{E_{\text{reference}}(\omega)} = \frac{4N}{(1+N)^2} e^{i2\pi(N-1)d/c} = Ae^{i\varphi}, \quad (1)$$

其中 ν , A , φ 和 d 分别为频率, 两波振幅比, 两波相位差和样品厚度; $N = n + i\kappa$ 为复折射率, 样品的折射率系数 n 和吸收系数 α 的算式为

$$n = \frac{c\varphi}{2\pi d\nu} + 1, \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{4\pi\kappa\nu}{c} = \frac{2}{d} \ln\left(\frac{4n}{A(n+1)^2}\right). \quad (3)$$

3. 理论计算

本文分别利用密度泛函理论、从头算理论和半经验理论对组氨酸和精氨酸在 THz 波段的特征吸收进行了模拟, 对比发现, 分别用半经验理论的 PM3 算法和 AM1 算法对组氨酸和精氨酸进行计算的结果与实验结果符合较好.

采用半经验理论计算的基本程序是, 选取算法并对分子建模和几何优化; 在此基础上, 以相同的理论和算法, 计算分子在远红外波段的简正振动谱. 分子模型为单分子, 计算结果没有虚频出现, 说明得到了其构象势能面上的最低点. 由于理论模型与实验存在误差, 高斯软件提供了相应的修正因子进行修正. 在半经验理论 AM1 和 PM3 算法中, 其参考修正因子分别为 0.9532 和 0.9761.

4. 结果与讨论

4.1. 组氨酸和精氨酸的 THz 光谱

图 1 和图 2 分别为两种样品的 THz 实验吸收光谱, 其频谱范围为 0.2—2.8 THz. 显然, 两种分子在该波段各具有三个明显的吸收峰, 分别位于 0.88, 1.64, 2.23 THz (组氨酸) 和 0.99, 1.47, 2.60 THz (精氨酸). 图 3 和图 4 分别为采用半经验 PM3 和 AM1 算法得到的组氨酸和精氨酸的 THz 光谱, 频谱范围为 0.1—10.0 THz, 其中嵌入图为理论与实验在 0.2—2.8 THz 范围内的比较图. 结果表明, 在 0.1—10.0 THz 范围, 组氨酸分子有 7 个特征吸收峰, 前三个吸收峰分别位于 1.19, 1.90 和 2.57 THz; 精氨酸分子有 9 个特征吸收峰, 前三个吸收峰分别位于 1.20, 1.85 和 2.56 THz. 理论计算的前三个吸收峰位与实验吸收峰位分别相互对应并且符合较好. 组氨酸和精氨酸在 THz 波段吸收谱的理论模拟, 为 THz-TDS 的测试结果提供了佐证, 也为具有更宽有效光谱的进一步实验研究提供了预测. 理论计算与实验的特征吸收峰参数列于表 1.

表 2 列出了近年来文献报道的其他 8 种氨基酸在 THz 波段的特征吸收峰位. 其中酪氨酸有两组数

4.2. 组氨酸和精氨酸的振转模式

半经验理论计算结果表明,与 THz 光谱的特征吸收对应的振动模式,为以分子基团的骨架振动和扭转为主要特征,不同峰位的振动和扭转模式及幅度不同.借助 GaussView 3.09 的视频功能,通过动态观察,可以对特征吸收峰做大致归属.图 5 和图 6 分别是组氨酸和精氨酸的前三个特征吸收的振动输出文件中提取的分子构象图,其中(a)(b)(c)(d),(e)(f)两两对应,为分子振转中两个状态,箭头表示振转方向.

组氨酸在 1.19 THz 处的吸收:羧基(1,20,13,19)近似在 $x-z$ 平面内以 y 方向为轴扭转,其他基团整体近似绕 x 轴的扭摆(图 5(a)(b));1.90 THz 处的吸收是主要由环状结构和羧基近似在 $x-y$ 平面内

以 z 为转轴扭动造成(图 5(c)(d));而 2.57 THz 处的振动吸收主要包含虚线框部分基团与环状结构近似在 $y-z$ 平面内以 x 为轴的反方向的转动,这两种转动同样使整个分子呈现扭转模式(图 5(e)(f)).

精氨酸在 1.20 THz 处的吸收峰,主要是氨基(1,2,17和 3,4,16)近似以 x 轴为转轴在 $y-z$ 平面内的转动,及羧基(15,25,26,27)近似以 y 方向为转轴在 $x-z$ 平面的内转动共同作用形成的(图 6(a),(b));在 1.85 THz 处的吸收,主要是由链上的原子(18,5,6,7,8,9,21,22 等)近似以 x 方向为转轴的扭转造成,另外还包括了分子其他部分较小振幅的扭动(图 6(e)(f)).

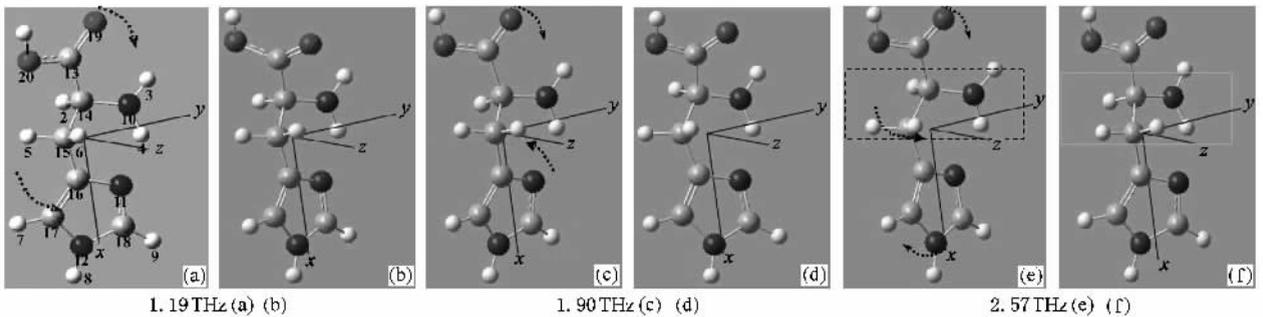


图 5 组氨酸的输出构象 (a)中序号:1—9 为氢原子,10—12 为氮原子,13—18 为碳原子,19 和 20 为氧原子

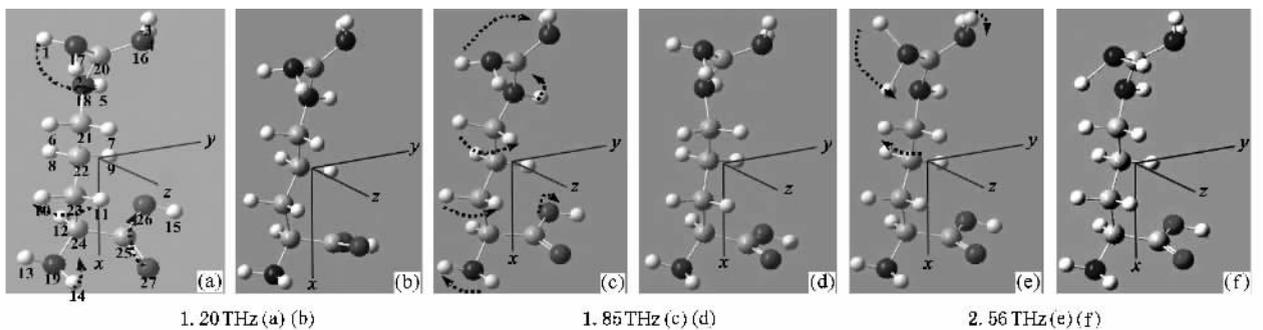


图 6 精氨酸的输出构象 (a)中序号:1—15 为氢原子,16—19 为氮原子,20—25 为碳原子,26 和 27 为氧原子

5. 结 论

采用 THz-TDS 测试和半经验理论计算相结合的方法,研究了组氨酸和精氨酸在 THz 波段的光谱特性.结果表明,在 0.2—2.8 THz 波段,组氨酸和精氨酸的实验特征吸收峰分别位于 0.88,1.64,2.23 THz

和 0.99,1.47,2.60 THz;理论计算表明,两种分子在 0.1—10 THz 波段具有多个特征吸收峰,其在 0.2—2.8 THz 波段与实验结果相互对应且符合较好;与 THz 光谱的特征吸收对应的振转模式,为以分子基团的骨架振动和扭转为主要特征,不同峰位的振动和扭转模式及幅度不同.本文的研究为氨基酸分子的鉴别及认识分子对 THz 波的吸收动力学特征提

供了依据,也为具有更宽有效光谱的进一步实验研究提供了预测.

作者对北京市纳米光电子重点实验室对本文的理论计算提供的支持与合作表示感谢.

- [1] Auston D H , Cheung K P , Valdmanis J A , Kleinman D A 1984 *Phys. Rev. Lett.* **53** 1555
- [2] Fattinger C , Grischkowsky D 1988 *Appl. Phys. Lett.* **53** 1480
- [3] Zhang X C 2002 *Phys. Med. Biol.* **47** 3667
- [4] Markelz A G , Roitberg A , Heilweil E J 2000 *Chem. Phys. Lett.* **320** 42
- [5] Upadhyya P C , Shen Y C , Davies A G , Linfield E H 2003 *Journal of Biological Physics* **29** 117
- [6] Nagai N , Kumazawa R , Fukasawa R 2005 *Chem. Phys. Lett.* **413** 495
- [7] Hu Y , Wang X H , Guo L T , Zhang C L , Liu H B , Zhang X C 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4124 (in Chinese) [胡 颖、王晓红、郭澜涛、张存林、刘海波、张希成 2005 物理学报 **54** 4124]
- [8] Taday P F , Bradley I V , Arnone D D 2003 *Journal of Biological Physics* **29** 109
- [9] Yu B , Zeng F , Yang Y , Xing Q , Chechin A , Xin X , Zeylikovich I , Alfano R R 2004 *Biophysical Journal* **86** 1649
- [10] Miyamaru F , Yamaguchi M , Tani M , Hangyo M , Yamamoto K , Tominaga K 2003 *CLEO '03* 3
- [11] Yue W W , Wang W N , Zhao G Z , Zhang C L , Yan H T 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 3094 (in Chinese) [岳伟伟、王卫宁、赵国忠、张存林、闫海涛 2005 物理学报 **54** 3094]
- [12] Wang W N , Yue W W , Yan H T , Zhang C L , Zhao G Z 2005 *Chinese Science Bulletin* **50** 1561
- [13] Yue W W , Zheng Y Y , Yan H T , Wang W N 2005 *Proceeding of the International Conference on Photonics and Imaging in Biology and Medicin* PIBM '2005
- [14] Xu H , Yu X H , Zhang Z Y , Han J G , Li Q N , Zhu Z Y , Li W X 2005 *Journal of the Graduate School of the Chinese Academy of Sciences* **22** 90 (in Chinese) [徐 慧、余笑寒、张增燕、韩家广、李晴暖、朱志远、李文新 2005 中国科学院研究生院学报 **22** 90]
- [15] Korter T M , Balu R , Campbell M B , Beard M C , Gregurick S K , Heilweil E J 2006 *Chem. Phys. Lett.* **418** 65
- [16] Wang W N , Yan H T , Yue W W , Zhao G Z , Zhang C L , Liu H B , Zhang X C 2005 *Science in China Ser. G Physics , Mechanics & Astronomy* **48** 585
- [17] Fischer B M , Walther M , Jepsen P U 2002 *Physics in Medicine and Biology* **47** 3807
- [18] Timothy D D , Richard G B , Daniel M M 2001 *Journal of the Optical Society of America A* **18** 1562
- [19] Duvillaret L , Garet F , Coutaz J L 1999 *Appl. Opt.* **38** 409

Vibrational spectrum of histidine and arginine in THz range^{*}

Wang Wei-Ning[†] Li Yuan-Bo Yue Wei-Wei

(Department of Physics , Capital Normal University , Beijing 100037 , China)

(Received 30 March 2006 ; revised manuscript received 19 July 2006)

Abstract

This paper reports the spectral characteristics of histidine and arginine in THz range by calculation and terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). Absorption peaks are found at 0.88 , 1.64 , 2.23 THz (for histidine) and 0.99 , 1.47 , 2.60 THz (for arginine) by THz-TDS , respectively . The vibrational absorption spectra of the two molecules are calculated based on semi-empirical theory in the range of 0.1—10 THz . The calculated spectrum exhibits many absorption peaks and the first three of them are well comparable with the experiment results in the range of 0.2—2.8 THz . The vibration rotation modes corresponding to the absorption peaks of the molecules are presented . These results mutually validated both approaches , and can further be used in identification of molecules and experimental research in wider effective spectral range .

Keywords : terahertz (THz) , semi-empirical theory , terahertz time-domain spectroscopy , amino acid

PACC : 3310 , 3310J , 7847

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10390160 , 10474067) and the Science and Technology Development Foundation from the Education Commission of Beijing , China (Grant No. KM200410028004).

[†] E-mail : wwn-phy@mail.cnu.edu.cn