

## 丝素氨基酸寡肽链生长过程中的尺寸效应\*

羊梦诗<sup>1)</sup> 李鑫<sup>1)</sup> 叶志鹏<sup>1)</sup> 陈亮<sup>2)†</sup> 徐灿<sup>3)</sup> 储修祥<sup>2)</sup>

1) (浙江农林大学工程学院, 临安 311300)

2) (浙江农林大学理学院, 临安 311300)

3) (兰州大学磁学与磁性材料教育部重点实验室, 兰州 730000)

(2013年7月10日收到; 2013年8月28日收到修改稿)

运用密度泛函理论, 对甘氨酸丙氨酸依次交替组成的 13 条丝素寡肽链进行结构优化, 并计算了平均结合能、偶极矩, 绘出寡肽链的振动红外光谱. 计算结果发现, 随着寡肽链的生长, 平均结合能单调变化, 典型官能团的红外特征峰均发生频移. 但官能团的伸缩振动和弯曲振动表现出相反的红移和蓝移趋势. 揭示出丝素氨基酸肽链的物理化学性质在生长过程存在尺寸效应及各向异性. 该现象源于同类官能团之间的耦合效应, 以及分子内氢键作用对伸缩振动和弯曲振动具有不同的影响.

**关键词:** 寡肽, 红外光谱, 尺寸效应, 奇偶效应

**PACS:** 61.46.-w, 31.15.E-, 87.14.ef

**DOI:** 10.7498/aps.62.236101

## 1 引言

以氨基酸序列 (Gly-Ala) 为特征的丝素蛋白是从蚕丝中提取的生物制品, 由于其优异的生物相容性、可生物降解性和透气透氧性而被大量研究<sup>[1-3]</sup>, 并广泛应用于手术缝合线、伤口敷料、软接触透镜、酶固定化材料、组织工程以及药物缓释材料等方面<sup>[4-7]</sup>. 实验方面丝素蛋白已被加工成各种形状, 例如凝胶、纤维、粉末、多孔材料、膜等以满足不同的应用; 在理论研究方面, 对氨基酸、二肽、三肽的构象倾向性已有大量研究报道<sup>[8-12]</sup>. 最近的理论计算表明, 溶剂环境可以很大程度上改变寡肽的二级结构倾向性<sup>[13]</sup>. 而目前对丝素蛋白的自组装合成及可降解性的微观机理仍不明确. 同时, 近年纳米材料的研究结果<sup>[14-18]</sup>表明, 纳米体系包括碳纳米管、一维硅纳米管等都存在尺寸效应和各向异性现象, 部分纳米链中还存在奇偶振荡等现象. 在丝素蛋白的研究领域中, 对其制备和降解过程中物理化学属性的稳定性和是否存在过渡性变化的研究仍未见报道.

本文选择丝素蛋白的特征氨基酸序列, 甘氨酸丙氨酸依次交替而成的 (Gly-Ala) 寡肽链进行研究分析, 运用密度泛函方法优化计算, 试图找出丝素蛋白在自组装生长及降解过程中的过渡性信息, 并作出解释. 丝素蛋白的寡肽链经过修饰后有可能作为一种比氨基酸更稳定更高效的产品, 如在内毒素吸附剂<sup>[19]</sup>和改性二氧化硅杂化材料<sup>[20]</sup>等方面. 这项研究有助于对氨基酸生长过程物理化学性质过渡性变化的理解, 得到的相应结果可以为大分子的研究提供非常有用的支持, 对实验中丝素及寡肽的制备、活性分析、营养分析、药物设计、表面活性剂的生产等都有指导意义.

## 2 计算方法

由于侧重分析寡肽链生长的过渡性信息, 形成的链较短, 主要研究其一次结构和红外的表征, 构建的模型中残基侧链和主链、残基和残基之间的相互作用可以通过合适的构建加后续的优化而被间接的考虑在内. 本文构建了甘氨酸丙氨酸交替相连的直链寡肽  $GA_n$  模型 (G 指 Gly, 即甘氨酸; A

\* 国家杰出青年科学基金 (批准号: 50925103) 和浙江农林大学理学院大学生创新训练基地项目资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: Liang\_chen05@126.com

指 Ala, 即丙氨酸;  $n$  表示 Number, 即残基数),  $GA_2$ ,  $GA_3$ ,  $GA_4, \dots, GA_{14}$ , 共计 13 条. 用半经验 Parameterized Model number3 (PM3) 方法<sup>[21]</sup> 对这些不同残基数的寡肽进行初步优化, 得出结构变化的基本趋势, 继而用密度泛函方法在 6-31G(d) 水平下对寡肽链进行结构优化和频率计算. 并对其中 2 条寡肽链在 6-31++G(d, p) 水平进行计算, 分析不同

基组对计算结果的准确性的影响. 采用的密度泛函计算方法, 以 Becke 型 3 参数密度泛函模型模型<sup>[22]</sup> 表示, 相关能以 Lee-Yang-Parr (LYP) 形式<sup>[23]</sup> (RB3LYP) 表示. 对这些寡肽链的优化构型作振动分析, 其在振动频率中均未出现虚频, 说明优化所得的构型是稳定的, 优化后的结构如图 1 所示. 本文计算和结果分析均使用 Gaussian09<sup>[24]</sup> 软件包.

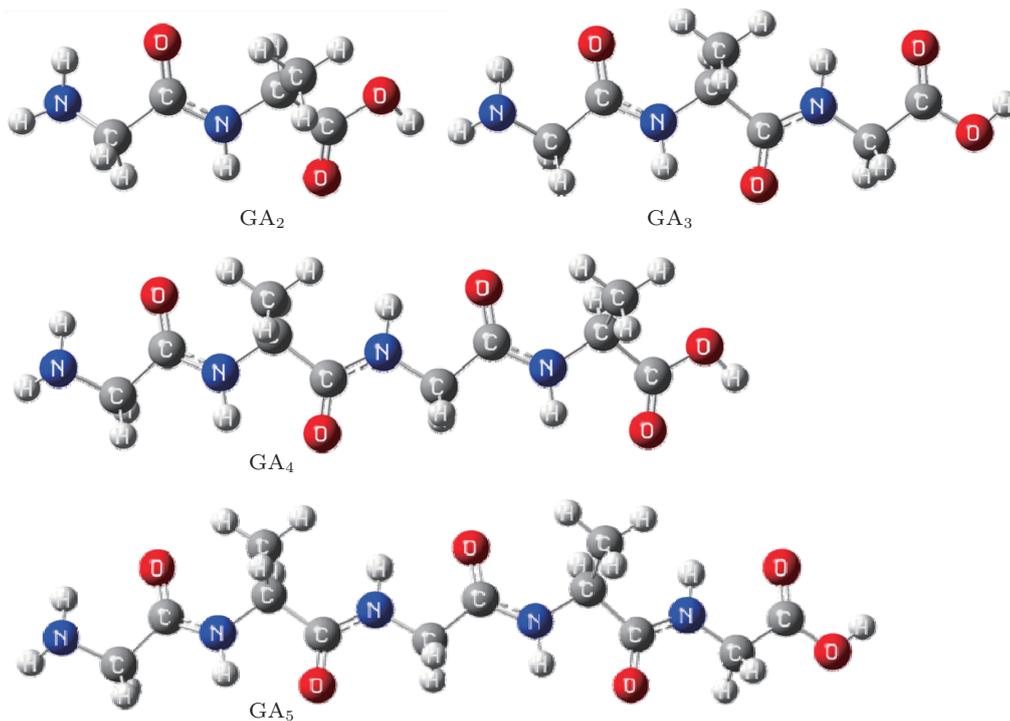


图 1 残基数分别为 2, 3, 4, 5 的四种  $GA_n$  寡肽优化后的结构图 (●代表 C 原子, ●代表 O 原子, ●代表 N 原子, ●代表 H 原子; G 表示甘氨酸, A 表示丙氨酸)

### 3 结果和分析

#### 3.1 几何结构

随着寡肽链的生长, 结构的键长、键角存在较小的变化. 在图 2 中列出了随残基数增加, 寡肽链的部分键长的变化趋势. 其中, 切向  $C=N$  肽键的平均键长单调递减, 趋向收敛; 而径向  $N-H$  键长单调增大, 趋向稳定; 端部羧基上的  $C=O$  键长则奇偶振荡. 该结果表明, 在较短的寡肽链的生长过程中, 键长存在尺寸效应, 以及切向、径向的各向异性;  $C=O$  键长的奇偶振荡, 是受端部不同残基类型的影响. 在键角的变化中, 主链上的  $C-C=N$  的键角的平均值呈振荡减小, 趋向收敛; 端部羧基的  $C-C-O$  键角受端部不同残基类型的影响, 表现为奇偶振荡变化, 如图 3 所示. 在寡肽链生长过程中, 结构的过渡性的微小变化, 将导致肽链的物理化学属

性的变化, 比如肽链的偶极矩、振动光谱的变化等. 本文重点分析了振动光谱的频移现象.

#### 3.2 平均结合能分析结果

平均结合能按化学反应过程进行计算, 定义寡肽链的平均结合能  $E_b$  为

$$E_b = \frac{E_{\text{total}} - \frac{1}{2}n_1E_{N_2} - \frac{1}{2}n_2E_{O_2} - \frac{1}{2}n_3E_{H_2} - n_4E_C}{n_1 + n_2 + n_3 + n_4},$$

其中  $E_{\text{total}}$  是寡肽链的总能量;  $E_{N_2}$ ,  $E_{H_2}$ ,  $E_{O_2}$ ,  $E_C$  分别为氮气、氢气、氧气和碳原子的能量.

平均结合能  $E_b$  的计算因不同的合成和分解过程, 数值上会有很大的不同. 在一些有关平均结合能的研究中<sup>[25,26]</sup>, 采用各元素的带电离子进行计算. 但在本文的结果中, 不同长度的寡肽链的原子电荷均有明显变化, 原子电荷值并不固定, 因此本

文选择了中性的分子进行计算平均结合能曲线,以避开原子电荷的变化问题,结果如图4所示.在寡肽链较短时,平均结合能迅速下降;随着肽链继续生长仍然呈单调递减,曲线趋于收敛.该结果表明从能量的角度而言,GA<sub>n</sub>寡肽链随残基数的增加越来越稳定,GA<sub>n</sub>寡肽有链状生长的趋势,长链的GA<sub>n</sub>可以更稳定的存在.该结果很好的符合了丝素蛋白以氨基酸序列(Gly-Ala)为特征的事实.值得注意的是,因丙氨酸Ala的交替引入,侧链甲基对平均结合能有较小的影响,表现为图4中的平均结合能曲线存在微小波动.

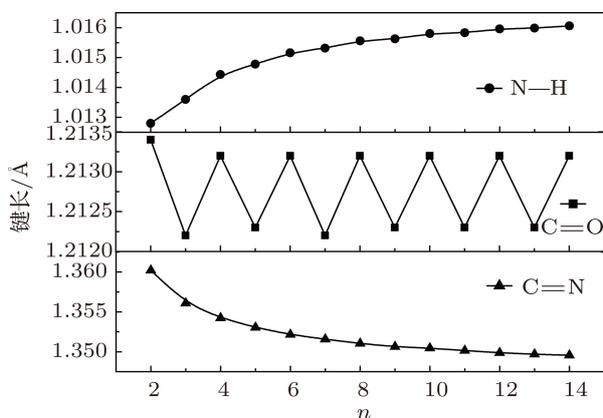


图2 不同残基数寡肽链的部分键长

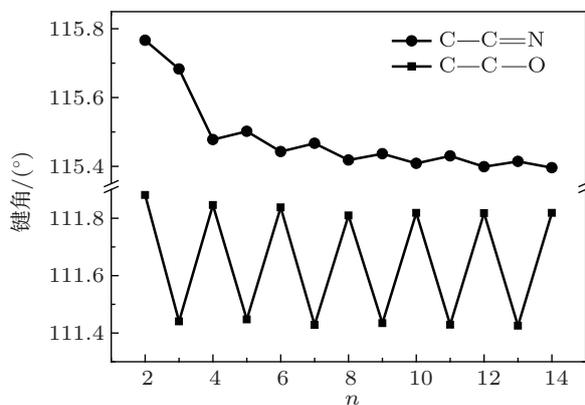


图3 不同残基数寡肽链的部分键角值

### 3.3 红外振动光谱结果和分析

表1列出了寡肽链中各官能团振动的特征频率,并将实验值、理论值与本文结果作了对比.由于理论值是以纯物质气态为依据,而频率值与具体的实验条件和实验方法有关,例如,不同的溶剂环境对肽键骨架的构象有明显的影响<sup>[13]</sup>,溶剂环境导致肽链结构的变化,将会对偶极矩和振动频率等有一定影响.故频率值产生微小的偏差是允许的.计算得到的红外振动,因为寡肽链的生长导致了基团振动的频率移动,所以在表1列出的频率结果为一区间范围.从表1数据结果对比可知,本文的计算结果基本与实验值和理论计算值基本相符,所以结果准确可信.

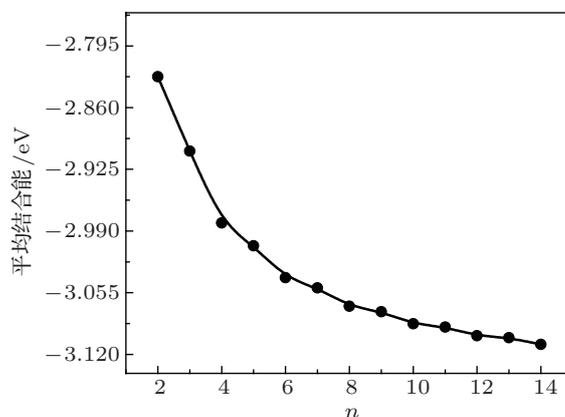


图4 平均结合能随残基数变化的关系图

图5给出了不同长度的寡肽链GA<sub>n</sub>的红外振动光谱.红外光谱的最强峰主要集中在1500至1800 cm<sup>-1</sup>频率范围内,对应为寡肽链中肽键C=O, C-N的振动.由于这些寡肽链都具有相同的结构和基团,图中各条光谱曲线的振动频率峰较为类似,但并不完全相同.各基团的振动频率会随着寡肽链的生长发生频移,频率存在红移、蓝移、振荡及基本不变现象.下文将对这些频率移动现象做出分析讨论.

表1 基团红外振动频率的实验值和理论值

类型	描述	实验值/cm <sup>-1</sup>	理论值/cm <sup>-1</sup>	本文结果/cm <sup>-1</sup>
-NH <sub>2</sub>	N-H 剪式振动	1610 <sup>[27]</sup>	1673 <sup>[27,28]</sup>	1672.69—1673.77
-CH <sub>3</sub>	C-H 对称弯曲振动	1378 <sup>[29,30]</sup>	1461 <sup>[31]</sup>	1404.33—1430.63
-CO-NH-	C-N 伸缩振动	1400—1465 <sup>[32]</sup>	470—1570 <sup>[31]</sup>	1529.47—1558.34
-C=O	C=O 伸缩振动	1703 <sup>[27]</sup>	1753 <sup>[27]</sup>	1750.32—1780.34
-COOH	C=O 伸缩 +O-H 面内摇摆	1780 <sup>[33]</sup>	1811 <sup>[33]</sup>	1836.56—1846.04

### 3.3.1 振动频率随寡肽链生长而发生耦合现象

肽键是寡肽链中最具有特征性的基团,其在光谱上的振动强度最大,发生频率移动现象也最明显.图6所示的振动主要为肽键中的C=O径向伸缩振动,伴有H, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>等的小幅度切向振动.振动峰随着肽链的生长分裂成多个振动形式相同的峰,强度较大的振动发生明显的红移;强度较小的振动发生不明显的蓝移.红移频率中C=O伸缩振动的幅度明显增大.

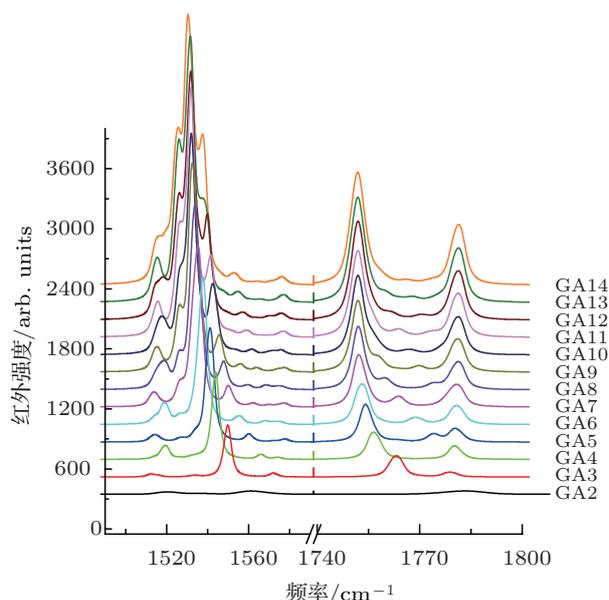


图5 典型振动的红外振动光谱图

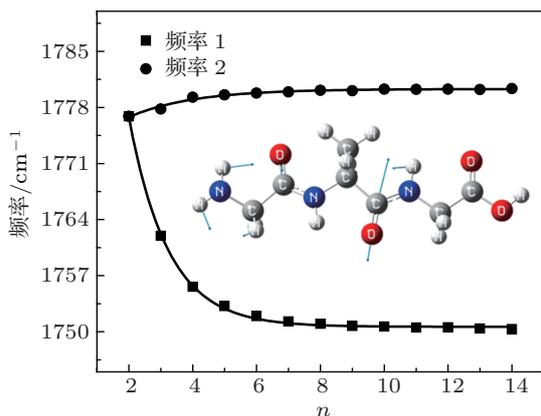


图6 C=O 振动中的耦合现象

拟合发现,两条曲线都各自趋于一个定值,蓝移频率趋向 $1780.29\text{ cm}^{-1}$ ,红移频率趋向 $1750.63\text{ cm}^{-1}$ ,频率在残基数 $n=10$ 时已很接近拟合值,之后蓝移红移现象基本消失,可见这种振动在10个残基时已经稳定.我们认为:这种振动频率的分裂现象是由于寡肽链的逐渐生长,链中相同

结构的数量增多,产生了振动耦合.肽键数量的增多使基团的共轭效应叠加,肽键的共轭效应导致频率移向低波数产生红移现象.此外,在图7中统计了寡肽链的偶极矩.其中, $x$ 轴曲线表示偶极矩沿肽链切向的分量, $y$ 和 $z$ 分别表示偶极矩在两个径向上的分量,polar曲线表示肽链的总偶极矩.结果发现,总偶极矩的变化只与切向变化有关,随着寡肽残基数增加,偶极矩也增大,使得在链向方向的诱导效应减弱,从而也使振动频率发生红移.所以,在耦合效应和诱导效应因素的共同影响下,以肽键上C=O伸缩振动为主的振动表现出以红移现象为主,同时存在较小强度的蓝移现象.

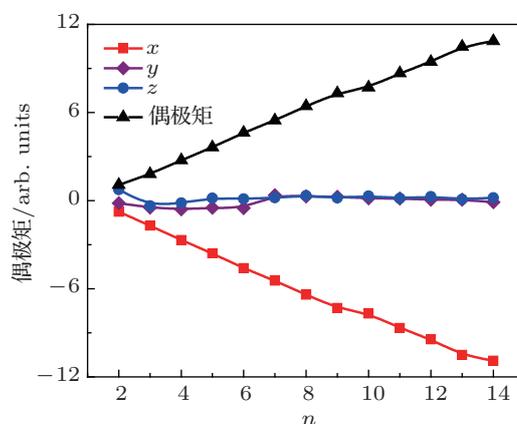


图7 偶极矩与残基数的关系图

### 3.3.2 伸缩振动的红移和弯曲振动的蓝移现象

同一基团存在多种复杂的振动形式,但主要可以分为两类:伸缩振动和弯曲振动.以典型的肽键振动为例,肽键上C=N的两种振动形式,如图8所示:随着残基数 $n$ 增大,频率发生蓝移的是引起整条寡肽链扭摆的C=N弯曲振动,频率趋向于 $185.59\text{ cm}^{-1}$ ;发生红移的为C=N的伸缩振动,频率趋向于 $1529.28\text{ cm}^{-1}$ ,这种振动形式是肽键上的特征峰,红移频率的拟合值与蛋白质二级结构中肽键官能团的吸收频率( $1550\text{ cm}^{-1}$ 左右)的实验值<sup>[27,34]</sup>相近,推测寡肽链继续生长不影响其物理化学属性.图9中则给出了主链上N-H的伸缩振动和弯曲振动的频移规律:随着残基数 $n$ 增大,频率发生蓝移的为N-H的弯曲振动,频率趋向于 $595.64\text{ cm}^{-1}$ ,频率发生红移的为N-H伸缩振动,频率趋向于 $3530.88\text{ cm}^{-1}$ .之前已讨论过的C=O基团的伸缩振动和弯曲振动也存在相同的现象.分析以上振动还可以发现,总体上振动频率变化幅度都是逐渐变小,最后趋于一个稳定数值,表明寡肽

链较短时对尺寸有很强的依赖性,当寡肽肽链  $n$  大于 14 个残基时,肽键上的尺寸效应基本消失.在无机一维硅纳米管中<sup>[35]</sup>,发现了切向振动和径向振动的频移具有各向异性.而在本文研究的丝素氨基酸寡肽链的结构中,大多数基团的伸缩振动表现为频率红移;而基团的弯曲振动表现为频率蓝移,即发现了基团的伸缩振动和弯曲振动的频移的各向异性.

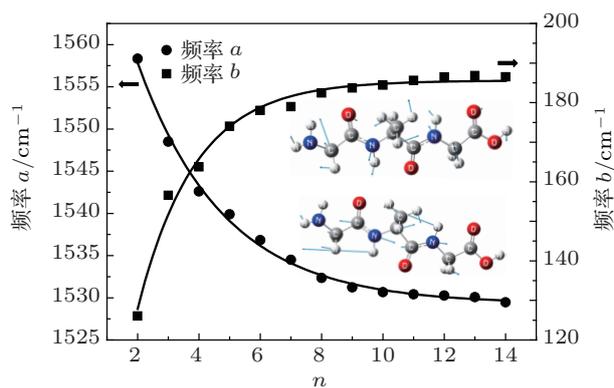


图8 肽键上 C=N 伸缩振动和弯曲振动

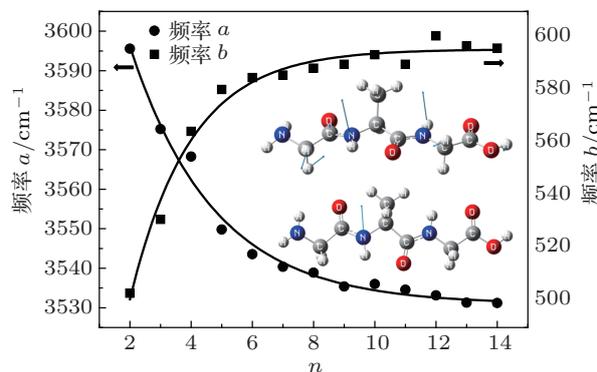


图9 主链上 N-H 的伸缩振动和弯曲振动

寡肽链上 Gly 残基和 Ala 残基部分都存在分子内氢键  $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$ <sup>[36,37]</sup>,且  $\text{N-H}\cdots\text{O}=\text{C}$  上的  $\text{H}\cdots\text{O}$  距离随肽链的生长而减小,氢键的强度增大导致受氢键影响的 C=N 键和 N-H 键的伸缩振动频率随残基数增加而发生红移.氢键同时影响键角,本文认为是氢键的作用力使 N-H 向氢键侧倾斜,使得弯曲振动的频率逐渐增大发生蓝移, C=N 弯曲振动蓝移的原理也是如此.说明在氢键影响下,寡肽链上键的伸缩振动会随寡肽链的生长而发生红移,弯曲振动则发生蓝移.关于氢键作用与频率移动的研究有很多,如杨颢等<sup>[38]</sup>研究了复合物分子间氢键,发现某些复合物之间 N-H 键收缩处于优势地位时出现  $\text{N-H}\cdots\text{O}$  蓝移氢键, N-H 键伸长出现红移氢键.于文博等<sup>[39]</sup>在缬氨酸分子内找到

多种氢键,并解释了氢键的蓝移红移产生机理.本文的结果则表明,氢键作用对同一基团的不同振动类型可以出现截然相反的影响.在 6-31++G (d, p) 水平下计算的数据与在 6-31G(d) 水平的对比,有相同的变化趋势,而且对应氢键的键长差值在 0.01—0.05 Å 内.在对本文较短的寡肽链的计算结果,基组的影响很小.

### 3.3.3 振动频率随寡肽链生长发生奇偶振荡变化

本文在寡肽链中还发现了一种有趣的现象,羧基端上部分基团的振动频率会随残基数  $n$  的奇偶变化发生奇偶振荡.图 10 是端部残基的两种类似的振动,  $-\text{CH}_3$  上 C-H 的弯曲振动 + O-H 的弯曲振动.其中以  $-\text{CH}_3$  上 C-H 弯曲振动为主的频率区间为 1404.33—1416.53  $\text{cm}^{-1}$ ;以  $-\text{COOH}$  振动为主的频率在 1434.02—1451.33  $\text{cm}^{-1}$  范围.两个峰各自发生奇偶振荡,且有蓝移趋势.图 11 所示的振动是羧基上的 C=O 的伸缩振动 + O-H 的弯曲振动,频率在 1836.56—1846.04  $\text{cm}^{-1}$  之间表现出奇偶振荡,即这两种振动的频率随着肽链生长端上 Gly, Ala 残基交替结尾呈现振荡变化, Ala 结尾时频率较小, Gly 结尾时频率较大.

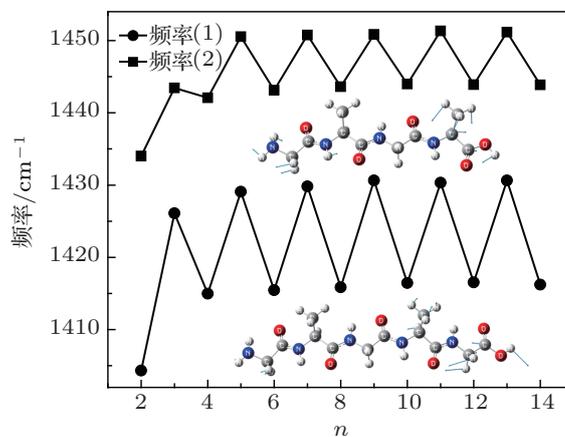


图10 羧基端氨基酸残基的振动

寡肽链基团振动的奇偶振荡现象源于 Gly 与 Ala 的  $\alpha$ -碳上所带基团的不同 (Gly 带两个 H, Ala 带一个 H 和一个  $-\text{CH}_3$ ).一方面,  $-\text{CH}_3$  的空间位阻大于 H, Ala 残基结尾振动频率应该比以 Gly 结尾大;同时,  $-\text{CH}_3$  相对与 H 是一个吸电子诱导效应基团<sup>[40]</sup>,若  $-\text{CH}_3$  取代 Gly 上的一个 H 会使残基的极化率增大,使 Ala 残基结尾振动频率比 Gly 大.另一方面,必须注意的是  $-\text{CH}_3$  的质量比 H 大得多,侧基的质量大小会对残基的振动产生影响.

导致 Ala 残基上的羧基振动频率比 Gly 的振动频率小. 在对 Ala 和 Gly 氨基酸的实验光谱数据<sup>[29,41]</sup>进行了对比之后发现, 实验数据中 Ala 中 C=O 伸缩振动以及 -COOH 上 O-H 的伸缩振动频率均小于 Gly 中对应的振动频率. 因此, 我们得出结论: 侧链甲基的质量对残基振动的影响较大, 而在寡肽的尾端, 氨基酸残基更自由, 振动更加显著, 频率的交替移动现象表现得很明显.

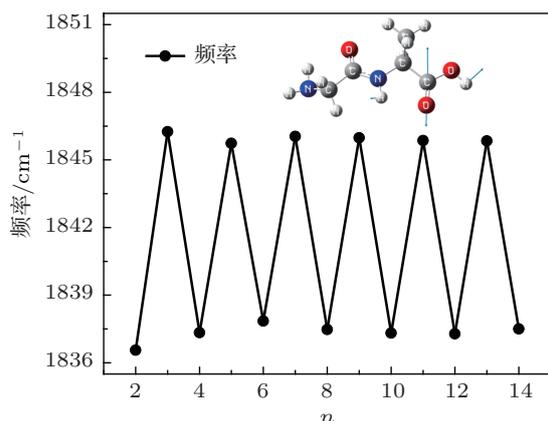


图 11 羧基上的 C=O 伸缩振动 +O-H 弯曲振动

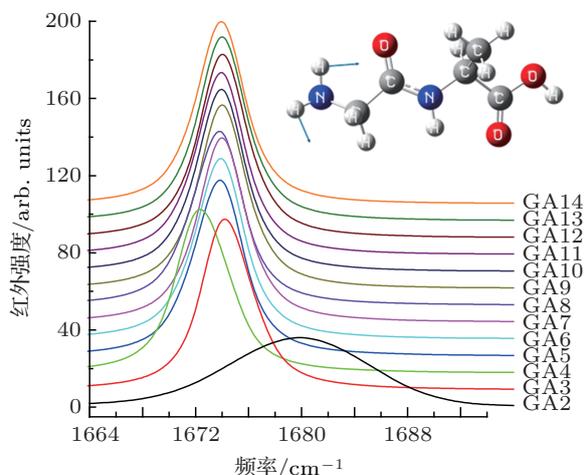


图 12 -NH<sub>2</sub> 上 H 的剪式弯曲振动

### 3.3.4 振动频率基本不随寡肽链生长而变化

除了寡肽链中因尺寸效应导致的红移和侧链甲基形成的频率振荡现象之外, 还存在基团的振动频率不随残基数变化的现象. 比较典型的是肽链端部 -NH<sub>2</sub> 上 H 的剪式弯曲振动: 在 1672.69—1673.77 cm<sup>-1</sup> 范围内有一个明显的峰, 如图 12 所

示, 该振动频率不随肽链的增长而发生移动. 在寡肽链另一端的羧基上的 C=O 伸缩振动 +O-H 弯曲振动, 在排除奇偶振荡的作用,  $n$  为奇数 (以 Gly 残基结尾) 的寡肽链振动频率几乎相同,  $n$  为偶数 (以 Ala 残基结尾) 的寡肽链振动频率也几乎相同. 可见, 肽链两端的基团振动峰都不随肽链的增长而发生明显的频移, 即寡肽链端部的基团受尺寸效应的影响不明显. 端部基团在整个肽链的增长中处于较孤立的位置, 所以在寡肽链生长过程中受其他基团影响的变化较小. 端部基团的结构不随寡肽链的增长而发生变化, 是振动红外峰值稳定的原因.

## 4 结论

理论计算了甘氨酸丙氨酸依次交替组成的 13 条 GA<sub>*n*</sub> 寡肽链, 结果发现, 随着寡肽链的生长, 结构的键长、键角存在尺寸效应、各向异性 and 奇偶振荡现象. 平均结合能随着残基数的增加而降低, 寡肽链在能量上有自组装趋势, 并能像小分子氨基酸和大分子蛋白质一样稳定存在; 当寡肽残基数  $n$  大于 14 个时, 肽键上的尺寸效应基本消失, 其物理化学属性接近蛋白质. 红外光谱的研究中, 肽链上典型的振动均随寡肽残基数的增加单调变化, 在链较短时存在明显的尺寸效应. 此外, 受氢键影响, 肽链上各基团的伸缩振动频率会随寡肽残基数的增加发生红移现象, 弯曲振动频率则会发生蓝移现象, 说明基团的伸缩振动和弯曲振动存在各向异性. 而肽链两端的基团基本不会随肽链的增长发生频移现象. 此外, 由于 Gly 和 Ala 侧基的不同, GA<sub>*n*</sub> 寡肽链的端部残基产生奇偶振荡现象.

作为丝素蛋白重要组成部分的 Gly-Ala 寡肽链具有易降解无毒害, 具有高强度力学性能, 因此在医药、化工、食品包装等领域有潜在价值. 本文对丝素的平均结合能以及红外光谱的研究结果, 预示着随着肽链的长度变化, 丝素的物理化学属性具有过渡性变化及各向异性的特点. 结论将对实验合成的丝素寡肽的表征、应用红外光谱对丝素寡肽链的测定等工作具有指导意义.

- [1] Liu H T, Xu W L, Zhao S P, Yang H J, Huang J J, Wang Y L, Ouyang C X 2010 *J. Appl. Polym. Sci.* **117** 235
- [2] Zhou W, Chen X, Shao Z Z 2006 *Prog. Chem.* **18** 1514 (in Chinese) [周文, 陈新, 邵正中 2006 化学进展 **18** 1514]
- [3] Chen G L, Zheng X, L'u G H, Zhang Z X, Massey S, Smith W, Tatoulian M, Yang S Z 2012 *Chin. Phys. B* **21** 105201
- [4] Liu H T, Xu W L, Huang J J, Zuo D Y, Ke G Z 2009 *Polym. Bull.* **6** 48 (in Chinese) [刘洪涛, 徐卫林, 黄菁菁, 左丹英, 柯贵珍 2009 高分子通报 **6** 48]
- [5] Smeenk J M, Ayres L, Stunnenberg H G, Hest J C M 2005 *Macromol. Symp.* **225** 1
- [6] Jin H J, Park J, Valluzzi R, Cebe P, Kaplan D L 2004 *Biomacromolecules* **5** 711
- [7] Hu A, Zuo B, Zhang F, Zhang H, Lan Q 2013 *Oto Neurotol.* **34** 311
- [8] Yu W B, Liang L, Lin Z J, Ling S L, Haranczyk M, Gutowski M 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 589
- [9] Yu W B, Wu Z Q, Chen H B, Liu X, MacKerell A D, Jr, Lin Z J 2012 *J. Phys. Chem. B* **116** 2269
- [10] Yu W B, Xu X, Li H B, Pang R, Fang K, Lin Z J 2009 *J. Comput. Chem.* **30** 2105
- [11] Chen Y, Wang J, Wang W 2007 *Chin. Phys.* **16** 868
- [12] Zhu P, Xu Z Y, Tang X Q 2009 *Chin. Phys. B* **18** 363
- [13] Li W F, Qin M, Tie Z X, Wang W 2011 *Phys. Rev. E* **84** 041933
- [14] Xu C, Cao J, Zhu L F, Gao C Y 2006 *Acta Phys. Chim. Sin.* **22** 445 (in Chinese) [徐灿, 曹娟, 朱莉芳, 高晨阳 2006 物理化学学报 **22** 445]
- [15] Xu C, Zhang X F, Chen L, Zhu L F, Zhang R J 2007 *Acta Phys. Chim. Sin.* **23** 1733 (in Chinese) [徐灿, 张小芳, 陈亮, 张荣君 2007 物理化学学报 **23** 1733]
- [16] Zhou G R, Teng X Y, Wang Y, Geng H R, Hur B Y 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 066101 (in Chinese) [周国荣, 滕新营, 王艳, 耿浩然, 徐甫宁 2012 物理学报 **61** 066101]
- [17] Wei J, Chen Y J, Xu Z 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 057502 (in Chinese) [魏杰, 陈彦均, 徐卓 2012 物理学报 **61** 057502]
- [18] Li C, Hou Q Y, Zhang Z D, Zhang B 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 077102 (in Chinese) [李聪, 侯清玉, 张振铎, 张冰 2012 物理学报 **61** 077102]
- [19] Hou G H, Wang H Y, Liu T, Yuan Z, Fang J, Li D H, Qiu Q, Guo S D 2005 *Chem. J. Chinese U* **26** 1277 (in Chinese) [侯光辉, 王慧彦, 刘涛, 袁直, 房杰, 李冬华, 邱奇, 郭世铎 2005 高等学校化学学报 **26** 1277]
- [20] Li Y, Zhang H J, Liao M X, Liu T 2011 *Chem. J. Chinese U* **32** 1100 (in Chinese) [李晔, 张恒建, 廖明霞, 刘涛 2011 高等学校化学学报 **32** 1100]
- [21] Stewart J J P 1989 *J. Comput. Chem.* **10** 209
- [22] Becke A D 1988 *Phys. Rev. A* **38** 3098
- [23] Lee C, Yang W, Parr R G 1988 *Phys. Rev. B* **37** 785
- [24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B 2010 *Gaussian 09*, Revision C. 01, Wallingford CT: Gaussian, Inc.
- [25] Puente E de la, Aguado A, Ayucla A, Lopez J M 1997 *Phys Rev B* **56** 7607
- [26] Roberts C, Johnston R L 2001 *Phys. Chem. Phys.* **3** 5024
- [27] Santosh K, Amareshwar K R, Singh V B, Rai S B 2005 *Spectrochim. Acta A* **61** 2741
- [28] Malgorzata B, Julien B, Ivan C, Pawel P, Vincenzo B 2012 *J. Mol. Struct.* **1009** 74
- [29] Wolpert M, Hellwig P 2006 *Spectrochim. Acta A* **64** 987
- [30] Barth A 2000 *Prog. Biophys. Mol. Bio.* **74** 141
- [31] Balaj O P, Kapota C, Lemaire J, Ohanessian G 2008 *Int. J. Mass. Spectrom.* **269** 196
- [32] Barth A 2007 *Biochim. Biophys. Acta* **1767** 1073
- [33] Rosado M T, Duarte M L T S, Fausto R 1998 *Vib. Spectrosc.* **16** 35
- [34] Zhou R M, Shen Y J 1997 *J. East China Univ. Sci. Technol.* **23** 422 (in Chinese) [周瑞明, 沈永嘉 1997 华东理工大学学报 **23** 422]
- [35] Cao J, Xu C, Zhu L F, Wang X M 2007 *Spectrosc. Spect. Anal.* **27** 1715 (in Chinese) [曹娟, 徐灿, 朱莉芳, 王喜民 2007 光谱学与光谱分析 **27** 1715]
- [36] Wang C S, Qi X J, Ma Y G, Yang Z Z 2004 *Chem. J. Chinese U* **25** 1111 (in Chinese) [王长生, 齐学洁, 马英格, 杨忠志 2004 高等学校化学学报 **25** 1111]
- [37] Zhang Y, Wang C S 2007 *J. At. Mol. Phys.* **24** 1166 (in Chinese) [张艳, 王长生 2007 原子与分子物理学报 **24** 1166]
- [38] Yang Y, Zhang W J, Pei S X, Shao J, Huang W, Gao X M 2006 *Sci. China Ser. B.* **36** 218 (in Chinese) [杨颀, 张为俊, 裴世鑫, 邵杰, 黄伟, 高晓明 2006 中国科学 B 辑-化学 **36** 218]
- [39] Yu W B, Lin Z J, Huang Z J 2006 *Chem. Phys. Chem.* **7** 828
- [40] Clark S A C, Bawagan A O, Brion C E 1989 *Chem. Phys.* **137** 407
- [41] Linder R, Seefeld K, Vavra A, Kleinermanns K 2008 *Chem Phys. Lett.* **453**

# Size effect of silk fibroin peptide chains in the growth process\*

Yang Meng-Shi<sup>1)</sup> Li Xin<sup>1)</sup> Ye Zhi-Peng<sup>1)</sup> Chen Liang<sup>2)</sup>†  
Xu Can<sup>3)</sup> Chu Xiu-Xiang<sup>2)</sup>

1) (School of Engineering, Zhejiang A&F University, Zhejiang Province, Linan 311300, China)

2) (School of Science, Zhejiang A&F University, Zhejiang Province, Linan 311300, China)

3) (Key Lab for Magnetism and Magnetic Materials of Ministry of Education Lanzhou University, Lanzhou 730000, China)

(Received 10 July 2013; revised manuscript received 28 August 2013)

## Abstract

A theoretical study on 13 oligopeptides of glycine and alanine by density function theory (DFT) is given in this paper. Geometric structures, vibration frequency, average binding energies, dipole moment are studied, and IR spectra of the oligopeptides are examined. Results show that with increasing number of residues the average binding energies tend to a regular pattern, IR frequencies of typical functional groups start to shift, but stretching and bending vibrations of the groups show the opposite trend of red shift and blue shift. It is revealed that the physical and chemical properties of the silk fibroin peptide chain show size effect and anisotropic in the growth process. This phenomenon may come from the coupling effect of the similar groups, and the different effects of intramolecular hydrogen bond on the stretching and bending vibration.

**Keywords:** oligopeptides, infrared spectrum, size effect, even-odd effect

**PACS:** 61.46.-w, 31.15.E-, 87.14.ef

**DOI:** 10.7498/aps.62.236101

---

\* Supported by the National Science Fund for Distinguished Young Scholars (Grant No. 50925103), and the Students Innovation Training Base of Science College, Zhejiang A&F University.

† Corresponding author. E-mail: Liang\_chen05@126.com