

苏氨酸的太赫兹及拉曼光谱研究*

王卫宁†

(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,教育部太赫兹光电子重点实验室,北京 100048)

(2009年3月27日收到,2009年4月28日收到修改稿)

采用太赫兹时域光谱和拉曼光谱法对 L-苏氨酸多晶粉末进行测试研究,获得了样品在 0.2—2.8 THz (6.7—93.2 cm^{-1}) 波段的特征吸收和 10—4000 cm^{-1} 波段的拉曼散射谱,分别在 6.7—93.2 cm^{-1} 和 400—4000 cm^{-1} 两个波段进行了吸收光谱与拉曼散射光谱的对比.根据晶胞分子所属的空间群,对隶属于分子的极性和非极性振动模式 (A, B_1, B_2, B_3 对称类型)进行了指认.利用 Gaussian08 的 B3LYP 函数和 6-311 + G* 基组计算了苏氨酸晶体的简正频谱,对所观察到的苏氨酸的全部 THz 吸收和低频拉曼散射峰所对应的振转模式进行了归属.

关键词:太赫兹光谱,拉曼散射,氨基酸

PACC: 3310J, 3300, 3220F, 7847

1. 引言

太赫兹 (terahertz, THz) 波是指频率在 0.1—10 THz 或波长为 3 mm—30 μm 范围内的电磁波,辐射频谱位于微波与红外之间.二十多年来,超快激光技术的迅速发展,极大地促进了 THz 辐射的机理研究、检测技术和应用技术的发展,也因此建立了太赫兹时域光谱技术 (THz-TDS) 并在生物化学等领域得到重要应用. THz 辐射技术和应用不但使人类对物质的 THz 光谱所包含的丰富的物理和化学信息有更深入的认识,而且促进了超快激光技术、光电子学、光信息处理等新技术的融合、互相补充促进各自领域的深入发展.

光与各种凝聚态物质的互相作用,可以激发出这些物质在几个波数到几千个波数范围的分子的振动能级信息.低频的振动模式可以为分子的构象状态提供有用的信息,因而对物质中低频振动模式的探测和研究十分重要.

众所周知,红外吸收光谱和拉曼散射光谱能得到样品分子的振动能级信息,是研究分子结构的有利工具.由于它们的选择定则不同,红外光谱和拉曼散射光谱在分子结构研究方面具有很强的互补性.对生物大分子而言,分子间和分子内的低频伸缩和

弯曲振动,晶格的声子振动和氢键的伸缩和扭转振动所对应的吸收频率都分布在 THz 波段范围内.受到仪器设备的限制,远红外光谱仪很难检测到低于几个波数的光谱,而用 THz-TDS 技术能够获得远红外光谱仪不能得到的高质量的低频振动光谱和相应的分子结构信息.虽然 THz 吸收光谱的解析机理与傅里叶变换红外 (FTIR) 光谱是相似的,但到目前为止,对 THz 实验光谱的解析主要用量子化学中的密度泛函等理论对其结构和振动频率进行分析后,再对在 THz 波段的特征吸收进行指认^[1-26].近年来,研究者在对 DNA、牛血清蛋白和氨基酸等其他生物大分子的结构研究方面取得了很大进展,但实际分子结构远比某些理论计算所考虑到的因素要复杂得多. THz 光谱理论解析及模式指认还处于初步的探索阶段,这就给发展 THz 光谱的理论模拟及精确解析实验光谱带来新的课题.

拉曼光谱仪的发展突破了对测量材料中低频拉曼信号的限制,高抑制弹性散射光的三光栅拉曼光谱仪可以测量出分子晶体中只有几个波数的低频拉曼位移.尽管 THz 光谱和拉曼光谱的选择定则及其仪器设备有着显著的不同,但它们都可以用于对分子化学键的表征,因此,THz 光谱和低频拉曼光谱两者优势互补,使 THz 光谱有望在很多基础研究和应用领域中发挥更重要的作用.

* 国家重点基础研究发展计划 (973) 项目 (批准号: 2007CB310408) 和北京市纳米光电子重点实验室开放基金资助的课题.

† E-mail: wwn-phy@mail.cnu.edu.cn

构成蛋白质的 20 种氨基酸与生命活动密切相关, 是一类具有重要意义化合物, 蛋白质的生物功能与氨基酸的种类、数量、排列顺序及其形成的空间构象有密切关系. 近年来, 利用 THz 技术对氨基酸的 THz 光谱特性 (0.2—3.0 THz) 的研究工作相继报道^[15-32], 但迄今仅有少数氨基酸的部分特征吸收峰得到指认^[15-22].

在 20 种氨基酸中, 苏氨酸属于一种极性 R 基氨基酸, 是一种重要的营养强化剂, 广泛用于医药、食品强化剂、饲料添加剂等方面. 苏氨酸的 THz 光谱的指认及低频拉曼光谱目前尚未见报道. 本文对 L-苏氨酸多晶体进行了太赫兹时域光谱、拉曼光谱和中红外光谱测试, 根据晶胞分子所属的空间群, 通过对比红外吸收和拉曼散射谱, 以及 THz 吸收和低频拉曼光谱, 对隶属于分子的极性和非极性振动模式进行分析, 在此基础上, 利用 Gaussian08 的 B3LYP 函数和 6-311+G** 基组计算了苏氨酸晶体的简正频谱, 从而对多晶样品的 THz 吸收和低频拉曼散射峰所对应的振转模式进行了归属.

2. 实验条件

苏氨酸的结构分子式如图 1 所示. 实验所用样品购于北京麒麟宏伟有限公司, 为分析纯多晶粉末.

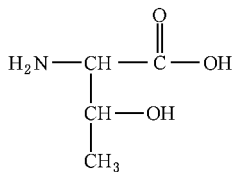


图 1 苏氨酸分子结构式

在 THz 光谱测试中, 将该样品粉末与在 THz 波段几乎透明的聚乙烯 (PE) 粉末按 1:1 混合, 经研磨均匀后, 在 4000 kg 的压力下, 将样品压成直径 13 mm, 厚度约为 1 mm 的圆片. 在中红外光谱测试中, 将苏氨酸粉末与溴化钾 (KBr) 按比例混合, 经研磨均匀后, 也将样品压成直径 10 mm, 厚度约为 1 mm 的圆片. 拉曼光谱的测量直接用该粉末样品.

THz-TDS 实验采用抽运-探测的方法. 锁模钛宝石激光器 (MaiTai Laser) 为抽运源, 重复频率 82 MHz, 中心波长 810 nm, 脉宽 100 fs, 脉冲功率 980 mW. THz 发射晶体为 p 型 <100> 砷化铟 (InAs), 产

生 THz 脉冲的频率范围约 0.2—3.0 THz, 光谱分辨率约 0.03 THz, 采用电光取样技术探测, 探测晶体为 <110> 碲化锌 (ZnTe). 信号由平衡二极管探测器探测, 经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, 将 THz 光路罩在充有氮气的箱体内, 以减少空气中水分对 THz 波的吸收并提高信噪比, 箱内相对湿度小于 4%.

采用如下公式计算样品的 THz 吸收系数 $\alpha(\omega)$ ^[33, 34]:

$$\begin{aligned} \alpha(\omega) &= \frac{4\pi\kappa(\omega)\omega}{c} \\ &= \frac{2}{d} \ln \left[\frac{4n_s(\omega)}{\alpha(\omega) \{ n_s(\omega) + 1 \}^2} \right], \end{aligned}$$

式中 $n_s(\omega)$ 为样品的折射率, $n_s(\omega) = \frac{c\varphi(\omega)}{2\pi d\omega} + 1$, ω 为角频率, d 为样品厚度, $\alpha(\omega)$ 为 THz 参考波 (仅经过氮气) 和信号波 (经过样品) 的振幅比, $\varphi(\omega)$ 为参考波和信号波之间的相位差, 均由实验得出.

苏氨酸样品在 10—4000 cm^{-1} 范围内的拉曼光谱, 是在 JY-T64000 型拉曼光谱仪上测量完成的. 激发波长分别是氩离子激光器的 488 和 514.5 nm 输出线, 用于拉曼散射和荧光信号的甄别. 照射在样品上的激光功率小于 0.5 mW, 实验采用 180° 背向散射实验配置. 红外吸收光谱测试是在德国布鲁克公司的傅里叶变换红外光谱仪上完成的, 光谱范围为 400—4000 cm^{-1} .

3. 结果与讨论

苏氨酸晶体是每个单胞中含有四个分子单元的正交晶系, 具有 $D_2^d (P2_12_12_1)$ 空间群. 苏氨酸晶体有两性离子构型并且分子由氢键的三维网格组成, 这些氢键与羟基中的氧原子相连接; 其中一个分子羟基中的氢原子与另一个分子的一个羟基相连, 而这个分子羟基中的氢原子又分别与另两个分子的氨基相连. 苏氨酸单位晶胞中, 共有 68 个原子, 每个离子具有 C_1 局域对称性. D_2 因子群的不可约表示可以分解成 204 个振动模式:

$$\Gamma = 5(A + B_1 + B_2 + B_2),$$

在全部的振动模式中, $1B_1$, $1B_2$ 和 $1B_3$ 的振动模式是声学支振动模式, 其他均为光学振动模式, 其中 B_1 , B_2 和 B_3 是极性振动模式, 即它们同时具有拉曼和红外活性的振动模式, A 只有拉曼活性的振动模式.

图 2 给出了苏氨酸多晶粉末从 $10\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼散射光谱. 从图 2 可见, 其拉曼光谱主要分布在二个区域, 一个是在 $10\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$ 的范围内, 另一个是在 $1700\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$ 范围. 低于 300 cm^{-1} 的范围内的拉曼峰来自苏氨酸分子间 $k \approx 0$ 的声子振动模式, 而大于 300 cm^{-1} 的拉曼散射峰来自苏氨酸分子的内振动模式. 苏氨酸中 B_1 , B_2 和 B_3 的振动模式是同时具有拉曼和红外活性的振动模式, 它们相对应的内振动模式也可以在中红外吸收光谱中被观察得到. 在 $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内测量苏氨酸样品的红外吸收光谱也示于图 2 中. 在图 2 中, 大部分苏氨酸的拉曼振动峰和红外吸收峰的位置都能相符合, 两者峰位相符合的峰分别属于 B_1 , B_2 和 B_3 对称类型的振动模式, 而不能和红外吸收峰相对应的拉曼散射峰属于 A 对称性的振动模式. 在苏氨酸中的 A , B_1 , B_2 和 B_3 的振动模式来自于氨基 ($-\text{NH}_2$), 甲基 ($-\text{CH}_3$), 羟基 (HO), 亚(次)甲基 ($-\text{CH}_2-$), 羧基 ($-\text{COOH}$) 和构成分子骨架基团的 $\text{C}-\text{C}$, $\text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动模式, 所观察到的光谱与早期文献报道的结果是相一致的^[35]. 与文献报道的结果相比较, 由于使用了具有能有效压制瑞利散射的色散相减和高分辨的拉曼光谱仪, 我们不仅在大于 300 cm^{-1} 的内振动模式范围内, 获得了更多拉曼振动模式, 而且在 $10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ 范围内获得了高清晰的苏氨酸低频拉曼光谱.

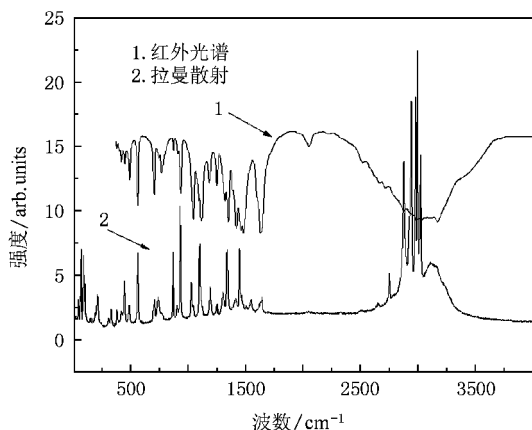


图 2 苏氨酸的拉曼散射 ($10\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 范围) 和红外光谱 ($400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ 范围)

低频拉曼光谱和 THz 吸收光谱的直接比较将有助于我们解释苏氨酸 THz 光谱中吸收峰的起因. 以下对低频拉曼光谱和 THz 吸收光谱进行指认讨论.

在多晶分子材料中, 因分子由氢键的三维网格组成, 有可能在低频区域内观察到分子的内振动和外振动模式. 固态效应能使晶体中单个分子的简振模式碎裂成具有不同对称性的几个模式. 本实验中所用的 THz-TD 测量系统的有效光谱范围为 $0.2\text{--}2.8\text{ THz}$ 相应于 $6.7\text{--}93.2\text{ cm}^{-1}$. 图 3 所示为苏氨酸在该有效光谱范围内的 THz 吸收光谱. 从图 3 中可以看出, 苏氨酸样品在 THz 实验测量的有效范围内共有三个较强的吸收峰, 分别位于 1.41 , 2.12 和 2.58 THz . 这三个吸收峰频率与 Nishizawa 等^[36] 采用远红外技术测得的结果 (峰位于 1.39 , 2.10 , 2.61 THz) 十分接近. 从图 3 的 THz 吸收光谱中还可以看出位于 2.12 和 2.58 THz 吸收峰有较大的线宽和明显的反对称线形, 这是由于 2.12 THz 吸收峰在 1.95 THz 处有一个肩膀峰 (弱) 和在 2.58 THz 吸收峰的低频端和高端分别出现了位于 2.48 和 2.68 THz 肩膀峰所造成的. 为了与苏氨酸的 THz 吸收光谱相比较, 苏氨酸在 $10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$ 范围的低频拉曼光谱也示于在图 3 中. 可以看出, 苏氨酸的低频拉曼光谱和 THz 的吸收光谱有相似性, 在 $0.2\text{--}2.8\text{ THz}$ 低频率范围内, 拉曼散射峰的数目与 THz 吸收峰的数目基本相同.

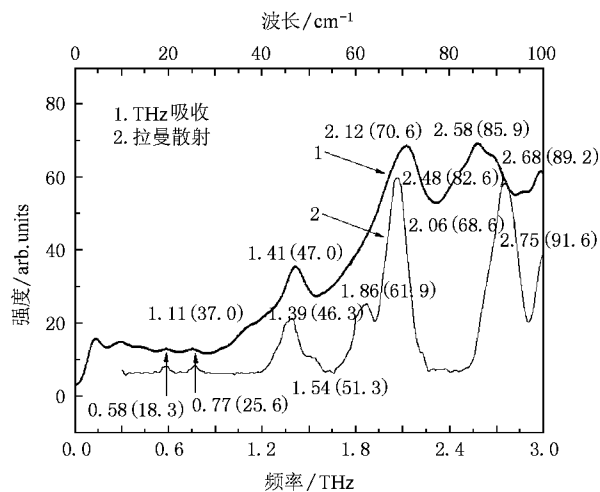


图 3 苏氨酸的 THz 吸收谱 (有效光谱范围 $0.2\text{--}2.8\text{ THz}$) 和拉曼散射谱 (有效光谱范围 $10\text{--}100\text{ cm}^{-1}$) 峰位数字单位 括弧外为 THz, 括弧内为 cm^{-1}

苏氨酸在这一波段内的拉曼光谱主要由两对分别处在 $1.2\text{--}1.6\text{ THz}$ ($40\text{--}55\text{ cm}^{-1}$) 和 $1.6\text{--}2.2\text{ THz}$ ($55\text{--}75\text{ cm}^{-1}$) 的双峰和各自在 0.58 , 0.77 和 2.75 THz (18.3 , 25.6 和 91.8 cm^{-1}) 的单峰组成. 众所周知, 由于大多数氨基酸分子中 $\text{H}-\text{C}$ 键合分子的作用力通

常是很弱的, 它们基本不会出现在低频拉曼光谱中. 大多数氨基酸分子的低频拉曼散射来源于近邻分子中与 NH_3 基团和 COO^- 基团相连的分子间的氢键, 因此 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的弯曲振动和伸缩振动的频率就分别出现在大约 $40-55$ 和 $55-75 \text{ cm}^{-1}$.

本文参考 Pawlukojc 等^[35] 已发表的有关 L-苏氨酸晶体的力常数等方面的分子结构参数, 利用 Gaussian08 的 B3LYP 函数和 6-311+G** 基组计算了苏氨酸中的简正模式. 计算得出苏氨酸分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的扭转振动大约位于 $20.37, 27.62, 29.19 \text{ cm}^{-1}$, 苏氨酸分子间 COO^- 基团的扭转振动分别位于 $41.34, 50.47 \text{ cm}^{-1}$, 位于 58.64 和 73.86 cm^{-1} 的是苏氨酸分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 的伸缩振动. 苏氨酸分子间 $\text{C}-\text{C}$ 扭转振动位于 $80-95 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 它们分别具有 B_1, B_2 和 B_3 以及 A 对称性. 样品复杂的晶体结构不允许我们对实验观察到的振动峰与理论计算的简正振动模式做一一指认, 在此仅对实验所观察到的光谱结果进行归属. 在低频拉曼光谱中出现在 $0.55, 0.77$ 和 1.39 THz ($18.3, 25.6$ 和 46.3 cm^{-1})

的拉曼峰来自于苏氨酸分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的弯曲振动, 它们都具有 B_2 或 B_3 对称性, 可以在 THz 吸收光谱和拉曼光谱中同时被观察得到 ($0.55, 0.77$ 和 1.41 THz). 而出现在 $1.86, 2.06 \text{ THz}$ (61.9 和 68.6 cm^{-1}) 处的拉曼峰应该是苏氨酸分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的伸缩振动模式, 分别具有 A 或 B_3 对称性, 因此在 THz 吸收光谱中只能观察到 2.12 THz (70.6 cm^{-1}) (B_3 对称性) 的 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的伸缩振动模式. 在 1.54 THz (51.3 cm^{-1}) 的拉曼峰对应的是苏氨酸分子间 COO^- 基团的扭转振动, 它具有 A 对称性, 是红外不活性的振动模式, 故它不能出现在 THz 吸收光谱中. 值得注意的是, 在苏氨酸的拉曼和 THz 光谱中, 中心位于 2.75 THz (91.6 cm^{-1}) 处的线宽较宽的拉曼峰在 THz 吸收光谱中变成大约位于 $2.48, 2.58$ 和 2.68 THz ($82.6, 85.9$ 和 89.2 cm^{-1}) 的三个吸收峰, 它们属于苏氨酸分子间 $\text{C}-\text{C}$ 扭转振动模式. 在受因子群群裂的影响, 红外和拉曼的频率也可以相差几个波数. 谱峰归属见表 1.

表 1 苏氨酸多晶材料的 THz 吸收和低频拉曼光谱归属

THz 吸收峰位/ THz (cm^{-1})	拉曼散射峰位/ THz (cm^{-1})	归属
0.55 (18.3)	0.55 (18.3)	分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的弯曲振动, B_2 或 B_3 对称振动模
0.77 (25.6)	0.77 (25.6)	
1.11 (37.0)		分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的弯曲振动, B_2 对称振动模
1.41 (47.0)	1.39 (46.3)	分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的弯曲振动, B_2 或 B_3 对称振动模
	1.54 (51.3)	分子间 COO^- 基团的扭转振动, A 对称振动模
	1.86 (61.9)	分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键伸缩振动模式, A 对称振动模
2.12 (70.6)	2.06 (68.6)	分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键伸缩振动模式, B_3 对称振动模
2.48 (82.6)		分子间 $\text{C}-\text{C}$ 扭转振动模式, B_1, B_2 或 B_3 对称振动模
2.58 (85.9)	2.75 (91.6)	
2.68 (89.2)		

4. 结 论

苏氨酸在 $10-4000 \text{ cm}^{-1}$ 范围内的拉曼散射光谱主要分布在 $10-1700 \text{ cm}^{-1}$ 和 $1700-3300 \text{ cm}^{-1}$ 范围二个区域. 低于 300 cm^{-1} 的拉曼散射峰来自苏氨酸分子间声子振动模式, 而大于 300 cm^{-1} 的拉曼散射峰来自该分子的内振动模式. 苏氨酸 B_1, B_2 和 B_3 的振动模式同时具有拉曼和红外活性, 它们相对应的内振动模式也可以在中红外吸收光谱中被观察到, 不能和红外吸收峰相对应的拉曼散射峰属于

A 对称性的振动模式. 在苏氨酸中的 A, B_1, B_2 和 B_3 的振动模式来自于氨基, 甲基, 羟基, 亚甲基, 羧基和构成分子骨架基团的 $\text{C}-\text{C}, \text{C}-\text{N}$ 和 $\text{C}-\text{O}$ 键的伸缩振动模式.

在苏氨酸 $0.2-2.8 \text{ THz}$ ($6.7-93.2 \text{ cm}^{-1}$) 波段的特征吸收和拉曼散射谱中同时观察得到位于 $0.55, 0.77$ 和 1.40 THz ($19.3, 25.6$ 和 46.6 cm^{-1}) 的 THz 吸收和拉曼散射峰, 这些峰源于苏氨酸分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的弯曲振动, 为 B_2 或 B_3 对称振动模, THz 吸收光谱中位于 1.11 THz (37.0 cm^{-1}) 也是苏氨酸分子间 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键的弯曲振动, 为 B_2

对称振动模;出现在 1.54, 1.86 THz (51.3 和 61.9 cm^{-1}) 处的拉曼峰分别为苏氨酸分子间 COO—基团的扭转振动和苏氨酸分子间 N—H...O 氢键的伸缩振动,具有 A 对称,是红外不活性的振动模式;位于 2.12 THz (70.9 cm^{-1}) 的 THz 吸收峰和 2.06 THz (68.6 cm^{-1}) 的拉曼散射峰为苏氨酸分子间 N—H...O 氢键伸缩振动模式,为 B_3 对称振动模;位于 2.75 THz (91.8 cm^{-1}) 处的拉曼散射峰和中心位于 2.58 THz (86.0 cm^{-1}) 的三个 THz 吸收峰,属于苏氨酸分子间 C—C 扭转振动模式,为 B_1 , B_2 或 B_3 对称振

动模.

建立在 THz 吸收与拉曼光谱对比,并结合量子化学理论计算的综合研究方法,不但为苏氨酸的低频振转模式的解析提供了可靠的依据,也为其他类别的生物分子在远红外波段的谱学研究提供了新方法和借鉴.

本文的 Raman 光谱实验和理论分析得到中国科学院物理研究所刘玉龙研究员的大力支持和帮助,作者对此深表感谢.同时感谢王雪美在研究生期间对样品的 THz 光谱的测试.

- [1] Fischer B M ,Walther M ,Jepsen P U 2002 *Phys. Med. Biol.* **47** 3807
- [2] Markelz A , Whitmire S ,Hillebrecht J ,Birge R 2002 *Phys. Med. Biol.* **47** 3797
- [3] Shen Y C ,Upadhyaya P C ,Linfield E H 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2350
- [4] Kutteruf M R ,Brown C M ,Iwaki L K ,Campbell M B ,Kortner T M ,Heilweil E J 2003 *Chem. Phys. Lett.* **375** 337
- [5] Chen Y Q ,Liu H B , Deng Y Q ,Schauki D ,Fitch M J ,Oslander R ,Dodson C ,Spicer J B ,Shur M ,Zhang X C 2004 *Chem. Phys. Lett.* **400** 357
- [6] Huang F ,Schulkin B ,Altan H ,Federici J F ,Gary D ,Barat R ,Zimdars D 2004 *Appl. Phys. Lett.* **85** 5535
- [7] Rutz F ,Wilk R ,Kleine-Ostmann T 2005 *Proc. SPIE* **5727** 12
- [8] Wang W N ,Yan H T ,Yue W W 2005 *Sci. Chin. Ser. G* **48** 585
- [9] Yan H T ,Wang W N 2005 *Chin. Phys. Lett.* **22** 3179
- [10] Li N ,Shen J L ,Sun J H 2005 *Opt. Express* **13** 6750
- [11] Jeffrey B ,Daniel E H ,David J F 2005 *J. Phys. Chem. A* **109** 3501
- [12] Ge M ,Zhang H W ,Zhang Z Y 2005 *Acta Phys. Chim. Sin.* **21** 1063 (in Chinese)[葛敏、赵红卫、张增艳 2005 物理化学学报 **21** 1063]
- [13] Xu H ,Liu Q W ,Li W X 2006 *J. Chemistry* **6** 450 (in Chinese) [徐慧、柳全文、李文新 2006 化学通报 **6** 450]
- [14] Guo L T ,Hu Y ,Zhang Y 2006 *Opt. Express* **14** 3654
- [15] Taday P F ,Bradley I V ,Arnone D D 2003 *J. Biol. Phys.* **29** 109
- [16] Yu B ,Zeng F ,Yang Y ,Xing Q ,Chechin A ,Xin X ,Zeylikovich I ,Alfano R R 2004 *Biophys. J.* **86** 1649
- [17] Shi Y L ,Wang L 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 3741
- [18] Ma S H ,Shi Y L ,Xu X L ,Yan W ,Yang Y P ,Wang L 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 4091 (in Chinese)[马士华、施宇蕾、徐新龙、严伟、杨玉平、汪力 2006 物理学报 **55** 4091]
- [19] Kortner T M ,Balu R ,Campbell M B 2006 *Chin. Phys. Lett.* **418** 65
- [20] Li Y B ,Zheng Y Y ,Wang W N 2006 *Conference Digest of the 2006 joint 31st International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 14th International Conference on Terahertz Electronics* Shanghai , China , p422
- [21] Wang W N ,Li Y B ,Yue W W 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 0781 (in Chinese)[王卫宁、李元波、岳伟伟 2007 物理学报 **56** 0781]
- [22] Yan Z G ,Hou D B ,Huang P J ,Cao B H ,Zhang G X ,Zhou Z K 2008 *Meas. Sci. Technol.* **19** 015602
- [23] Wang W N ,Yue W W ,Yan H T ,Zhang C L ,Zhao G Z 2005 *Chin. Sci. Bull.* **50** 1561
- [24] Ueno Y ,Rungsawang R ,Tomita I ,Ajito K 2006 *Anal. Chem.* **78** 5424
- [25] Yamaguchi M ,Miyamaru F ,Yamamoto K ,Tani M ,Hangyo M 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 053903
- [26] Miyamaru F ,Yamaguchi M ,Tani M ,Hangyo M ,Yamamoto K ,Tominaga K 2003 *CLEO CMG-3*
- [27] 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]
- [28] Nagai N ,Katsurazawa Y 2006 *Biopolymers* **85** 207
- [29] Chen Y ,Liu H ,Liu K ,Zhang X C 2005 *Conference Digest of the 2006 joint 30st International Conference on Infrared and Millimeter Waves and 13th International Conference on Terahertz Electronics* Williamsburg , Virginia , USA , **1** 54
- [30] Nagai N ,Kumazawa R ,Fukasawa R 2005 *Chem. Phys. Lett.* **413** 495
- [31] Laman N ,Harsha S S ,Grishkowsky D ,Melinger J S 2008 *Biophys. J.* **94** 1010
- [32] Shen S C ,Santo L ,Genzel L 2007 *Int. J. Infrared Milli. Waves* **28** 595
- [33] Timothy D D ,Richard G B ,Daniel M M 2001 *Journal of the Optical Society of America A* **18** 1562
- [34] Duvillaret L ,Garet F ,Coutaz J L 1999 *Appl. Opt.* **38** 409
- [35] Pawlukoje A ,Leciejewicz J ,Tomkinson J ,Parker S F 2001 *Spectrochimica Acta Part A* **57** 2513
- [36] Nishizawa J ,Sasaki T ,Suto K ,Tanabe T ,Yoshida T ,Kimura T ,Saito K 2006 *Int. J. Infrared Milli.* **2** 779

Terahertz and Raman spectra of L-threonine^{*}

Wang Wei-Ning[†]

(*Department of Physics , Capital Normal University , Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging ;*

Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics of Ministry of Education , Beijing 100048 , China)

(Received 27 March 2009 ; revised manuscript received 28 April 2009)

Abstract

The THz absorption within the range of 0.2—2.8 THz (6.7—93.2 cm^{-1}) and Raman scattering spectra within the range of 10—4000 cm^{-1} of polycrystalline L-threonine have been examined with terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) and Raman spectroscopy. Infrared spectrum between 400 and 4000 cm^{-1} were also recorded. We assigned the polar and the non-polar vibrational modes of the polycrystalline molecule in the range of both 6.7—93.2 cm^{-1} and 400—4000 cm^{-1} based on the theory of space group and the comparison of Raman and absorption spectra. Normal frequency vibrational modes were calculated for the single crystal form using the B3LYP method of density functional theory (DFT) and 6-311 + G^{**} basis set. All the experimental THz absorption peaks and low frequency Raman scattering peaks of polycrystalline L-threonine were assigned.

Keywords : THz spectrum , Raman scattering , amino acid

PACC : 3310J , 3300 , 3220F , 7847

^{*} Project supported by the National Key Basic Research Program (973) of China (Grant No. 2007CB310408) and the Laboratory Open Foundation from Beijing Key Laboratory for Nano-photonics and Nano-structure.

[†] E-mail : wwn-phy@mail.cnu.edu.cn