

基于太赫兹光谱的 DL-谷氨酸及其一水合物的定性及定量研究*

郑转平[†] 刘榆杭 曾方 赵帅宇 朱礼鹏

(西安邮电大学电子工程学院, 西安 710121)

(2022 年 12 月 5 日收到; 2023 年 2 月 15 日收到修改稿)

许多氨基酸分子的平动、转动及振动均落在太赫兹 (THz) 波段, 通过其在 THz 波段的特征指纹峰, 可以对氨基酸进行定性及定量研究. 本文利用太赫兹时域光谱技术测量了 DL-谷氨酸及其一水合物在 0.5—3.0 THz 的室温太赫兹吸收谱, 发现二者的太赫兹特征峰存在明显差异. 基于 DL-谷氨酸一水合物特征吸收峰 (1.24 THz) 在不同样品浓度下吸收幅度的变化, 对二者的混合样品进行了定量分析, 并对定量解析式进行了反推验证. 最后, 基于密度泛函理论对 DL-谷氨酸及其一水合物进行了量化模拟, 在理论数据与实验峰匹配情况下, 对实验所得 THz 吸收峰的来源进行了讨论归纳. 研究结果表明, DL-谷氨酸及其一水合物的 THz 特征峰 (<2.80 THz) 来源于分子间作用模式, 其余吸收峰来源于分子间与分子内的共同作用模式.

关键词: DL-谷氨酸, 水合物, 太赫兹波, 吸收谱

PACS: 32.30.Bv, 31.15.E-, 33.20.Tp

DOI: 10.7498/aps.72.20222314

1 引言

太赫兹 (THz) 波是指频率位于 0.1—10 THz 之间的电磁波, 它处于微波和红外之间, 属于远红外波段. 随着稳定可靠的太赫兹辐射源成为一种常规技术后, 基于太赫兹波的各种技术开始突飞猛进的发展^[1,2]. 现阶段, 在 THz 众多研究领域, THz 时域光谱 (terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) 技术的发展尤为突出^[3,4]. 这是因为许多生物大分子的低频振动模式, 即分子间的平动转动、分子间氢键的摆动及官能团集体振动均处于 THz 波段^[5], 且 THz 波对周围环境极其敏感, 具有良好的穿透性和特殊的光谱特性, 使得基于 THz 波的 THz-TDS 技术可以很好地运用在物质的定性及定量研究中^[6,7].

氨基酸是组成机体蛋白质的基本单位, 它对人

体有着重要的作用, 不但可以通过合成蛋白质参加机体内氧气的运输, 而且也能维持人体内的总氮平衡. 此外, 氨基酸还可以转变为脂肪和糖为机体供能, 也可以参与激素、酶和部分维生素的形成, 调节机体生理机能及新陈代谢过程. 谷氨酸 (glutamic acid, Glu) 是一种酸性氨基酸, 它有左旋体 (L-Glu)、右旋体 (D-Glu) 和外消旋体 (DL-Glu). 其中, DL-Glu 是可以用于食品鲜味料, 也可作为生化试剂和发酵用的原料, 此外它还是一种氨基酸类药物. DL-Glu 通常存在无水和一水两种稳定形态, 是否含有结晶水会影响分子的三维排列结构, 继而影响它们的物理化学性质. 因此, 对 DL-Glu 及其一水合物的定性定量研究对其生产、存储及使用有着重要的意义, 也对其生化功能的揭示具有重大价值.

据调研, 已有诸多课题组采用 THz-TDS 技术开展生物分子及其水合物的研究^[8–12]. Zheng 等^[8]

* 国家自然科学基金 (批准号: 12104368, 11604263) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: zhengzhuang@xupt.edu.cn

研究了葡萄糖和葡萄糖一水合物在 0.3—3.0 THz 的实验和理论谱; 杨静琦等^[9]对室温下的 L-天冬酰胺及其一水合物 THz 谱进行了分析; Pan 等^[10]研究了室温及其低温下 L-苯丙氨酸及其一水合物在 0.5—4.5 THz 范围内的吸收谱特性. 对于 DL-Glu 及其一水合物, Dunitz 等^[11]通过 X 衍射分析了 DL-Glu 的晶型结构; Ciunik 等^[12]通过 X 衍射实验分析了 DL-谷氨酸一水合物的晶型结构; Paiva 等^[13]研究了 DL-谷氨酸一水合物 (DL-Glu·H₂O) 的拉曼光谱 (2800—3600 cm⁻¹) 和 TG/DSC 热重; Huang 等^[14]研究了 DL-Glu 的 0.4—1.6 THz 的吸收谱. 截至目前, 并未发现 DL-Glu·H₂O 与 DL-Glu 基于 THz 谱的定性定量研究的报道.

传统的无水物与一水物的检测方法有差示扫描量热法 (DSC)^[15]、卡尔·费休滴定法^[16]和热重分析法 (TGA)^[17]等. 它们将水分数据转化为无水物与一水物的百分比, 但是这些方法需要复杂的程序或预先进行化学处理. 例如, 在卡尔·费休滴定法中, 要根据水与卡尔·费休试剂发生氧化还原反应, 通过消耗的滴定剂的量测算出水含量. 但是基于太赫兹时域光谱技术, 不但能快速无损地实现无水物与一水物的定性检测, 更能简单明了的实现定量检测. 基于此, 本文采用 THz-TDS 技术, 实验测试了 DL-Glu 及其一水合物在 0.5—3.0 THz 范围内的 THz 吸收谱; 基于 DL-Glu·H₂O 位于 1.24 THz 的特征吸收峰, 对二者的混合样品进行了定量分析; 最后, 基于密度泛函理论 (density functional theory, DFT), 对实验所得 THz 指纹吸收峰进行了模拟, 通过实验和理论的对比, 对吸收峰的来源进行了讨论和归纳.

2 实验

2.1 样品制备

实验所用 DL-Glu (纯度 ≥99%, CAS: 617-65-2) 和 DL-Glu·H₂O (纯度 ≥99%, CAS: 19285-83-7) 均购买于阿拉丁试剂有限公司, 使用前均未经过进一步纯化处理. 样品制备前经充分研磨, 在压片机 10 MPa 的压力下保持 3 min, 制成直径为 13 mm, 表面平滑且无裂痕的片剂. DL-Glu 和 DL-Glu·H₂O 的 THz 谱测试片总质量为 200 mg, 样品与聚乙烯 (PE) 混合比例为 15%:85%; 定量分析中, 总质量为 200 mg, DL-Glu 和 DL-Glu·H₂O

的质量比分别为: 100%, 75%, 50%, 25%, 0%.

2.2 实验装置

X 射线衍射谱 (XRD) 测试在陕西师范大学分析测试中心完成 (日本理学公司生产, 型号为 Smart Lab(9)), 其中仪器最大输出功率为 9 kW, 工作电压为 40 kV, 30 mA, 扫描角度 2θ 范围为 5° — 90° .

THz 吸收谱测试采用莱仪特太赫兹 (天津) 科技有限公司的光谱仪 (Advantest, TAS7500 SU). 其中, 飞秒激光器 (波长 800 nm 和 1550 nm) 产生超短激光脉冲, THz 脉冲产生和探测方式均为光电导天线, 系统测试范围为 0.5—6 THz, 光谱分辨率 7.8 GHz.

2.3 模拟方法

本文采取密度泛函理论对 DL-Glu 和 DL-Glu·H₂O 进行结构优化和频谱计算^[18–20]. 具体计算中, 运用局域密度泛函 PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) 方法和常规保守赝势, 平面波的截断能为 1000 eV, 能量偏差为 1.0×10^{-8} eV/atom, 最大力偏差为 1.0×10^{-5} eV/Å, 最大位移偏差为 1.0×10^{-5} Å. 图 1 所示为 DL-Glu 和 DL-Glu·H₂O 的分子结构及晶胞结构. DL-Glu 每个晶胞有 4 个分子, 空间群是 $P_{21/n}$, $a = 5.743$ Å, $b = 13.036$ Å, $c = 8.431$ Å, $\alpha, \gamma = 90^\circ$, $\beta = 103.66^\circ$, 晶胞体积 $V = 613.339$ Å³^[11]; DL-Glu·H₂O 每个晶胞有 16 个分子, 空间群 P_{bca} , $a = 9.080$ Å, $b = 15.401$ Å, $c = 10.612$ Å, $\alpha, \beta, \gamma = 90^\circ$, 晶胞体积 $V = 1483.99$ Å³^[12].

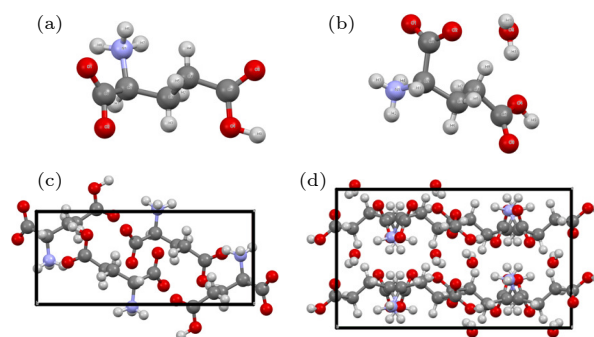


图 1 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的分子结构 (a), (b) 及晶胞结构 (c), (d)

Fig. 1. Molecular structures (a), (b) and unit cell structures (c), (d) of DL-Glu and DL-Glu·H₂O.

3 实验结果与讨论

3.1 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的 XRD 图谱

图 2 是 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的 XRD 谱. 由图 2 可以看出, 两者存在明显的差异, 且测量结果与文献 [11, 12] 中结构参数相符, DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的群对称性分别为 $P_{21/n}$ 和 P_{6ca} . 此结果很好地验证了 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的晶型结构, 也为后续 THz 吸收谱的理论解析奠定了基础.

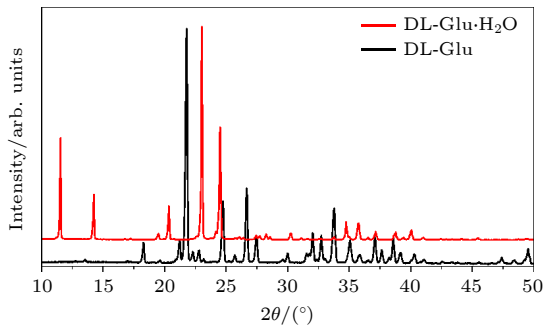


图 2 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的 XRD 谱
Fig. 2. XRD spectra of DL-Glu and DL-Glu·H₂O.

3.2 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的 THz 实验谱

图 3 是 DL-谷氨酸和 DL-谷氨酸一水合物在室温环境下 0.5—3.0 THz 的吸收谱. 由图 3 可以看出, 在 THz 测试范围内, DL-Glu(黑线) 共获得了 4 个清晰的特征吸收峰, 分别位于 1.63, 2.38, 2.61 和 2.96 THz. 据调研, 文献 [14] 中 DL-Glu(混合样品, DL-Glu 含量 30%) 在 1.25 THz 处获得吸收峰, 而本文实验中 DL-Glu 的最低频吸收峰位于 1.63 THz 处. 基于此, 本工作首先通过 DL-Glu 的 X 衍射谱与数据库 [11] 进行数据匹配, 验证了 DL-Glu 样品的准确性; 其次, 在本文 THz 实验测试中, 分别对谷氨酸进行了纯样品和混合样品测试, 均未出现 1.25 THz; 基于固态密度泛函模拟, 获得第一个光学模式也位于 1.66 THz; 最后, 基于氨基酸手性分子 THz 谱的研究 [21–23], 左旋和右旋的 THz 峰位与外消旋的吸收峰位理应有所差别, 而文献 [14] 中左旋、右旋以及外消旋的 THz 谱在 1.25 THz 处都存在吸收峰, 故 1.25 THz 处的吸收峰本文不讨论. 从图 3 可以看出, DL-谷氨酸水合物(红线) 在 1.24, 1.69, 1.92, 2.22, 2.38 THz 和 2.81 THz 处获得了 6 个明显的特征吸收峰. 通过实验吸收峰比较, 发现 DL-Glu 与其一水合物的

THz 特征吸收峰存在明显差异, 说明基于 THz-TDS 技术完全可以辨别这两种物质.

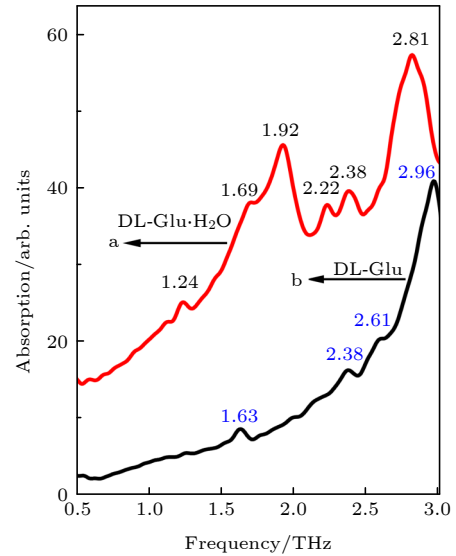


图 3 DL-Glu·H₂O (a) 和 DL-Glu (b) 的 THz 实验谱
Fig. 3. THz experimental spectra of DL-Glu·H₂O (a) and DL-Glu (b).

3.3 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 混合物的定量分析

图 4(a) 是 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 不同样品混合比例下的 THz 吸收谱. 由于样品为二者的混合物, 而 DL-Glu·H₂O 在 1.69 THz 和 DL-Glu 在 1.63 THz 的实验峰相距太近导致峰位重叠, 故本文只对 DL-Glu·H₂O 位于 1.24 THz 处的实验峰进行定量分析, 通过 DL-Glu·H₂O 的含量来反推 DL-Glu 含量 $(1-x)$. 由图 4(a) 可见, 随着 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 混合比例变化, 1.24 THz 处的吸收峰的吸收幅度也在变化, 这表明通过记录峰值的幅度变化可以对混合物中的成分进行定量分析. 图 4(b) 为 1.24 THz 处的吸收幅度与样品浓度的线性关系图, 在 1.24 THz 处获得了 97.5% 的拟合度 [6]. 相应的线性拟合函数表达式为

$$y_{1.24 \text{ THz}} = 15.5x + 14.0576, R^2 = 0.975,$$

其中, y 代表吸收幅度, x 表示二元组分的百分比浓度, R^2 是线性拟合的相关系数. 为了验证定量分析的准确性, 本文测量了 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 以 40%:60% 混和的样品 (测试谱在图 4(a) 中), 通过样品在 1.24 THz 处吸收峰幅度 (22.90 arb. units), 得出对应的浓度 x 为 57%, 与实际数据 (60%) 相比相差为 3%, 误差率为 5%. 此定量分析方法可以

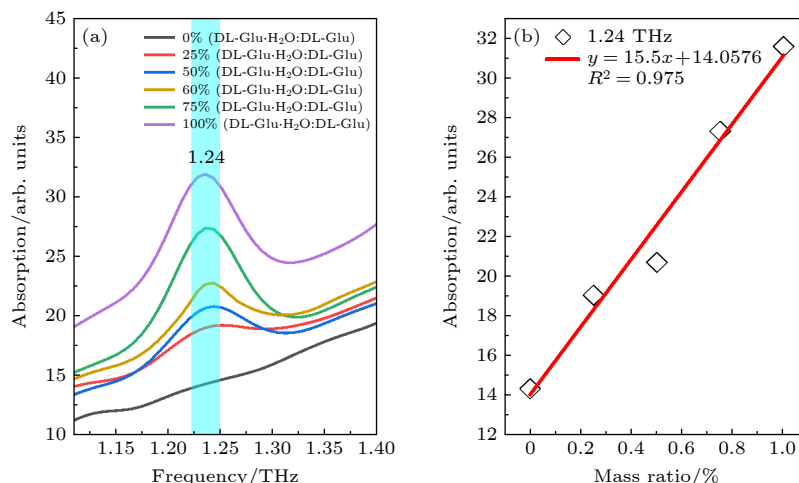


图 4 1.24 THz 处 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 不同混合比例下的实验谱 (a), 1.24 THz 处吸收幅度与样品浓度的线性关系 (b)

Fig. 4. THz spectra of DL-Glu and DL-Glu·H₂O in different proportions at 1.24 THz (a), the linear relationship between absorption amplitude and sample concentration at 1.24 THz (b).

通过测量多个混合样品, 或某一混合样品多次测量取平均吸收幅度来减小误差^[6,7]. 此研究为后续 DL-Glu 和 DL-Glu·H₂O 混合样品的定量检测奠定基础.

4 理论模拟及结果分析

DL-Glu 每个晶胞有 4 个分子, 其空间群为 $P_{21/n}$, 对称性为 C_{2h} , 由于每个分子含有 19 个原子, 则 DL-Glu 共有 228 个光学模式, 其中包含 21 个分子间振动模式: $5A_u+4B_u+6A_g+6B_g$, 但由于 DL-Glu 的对称性为 C_{2h} , 对称性为 A_g 和 B_g 的模式并不显红外活性, 所以实际只有 9 个分子间光学模式. DL-Glu·H₂O 的晶胞共含有 16 个分子, 其空间群为 P_{bcu} , 对称性为 D_{2h} , 由于每个分子含有 21 个原子, 则 DL-Glu·H₂O 共有 528 个光学模式, 其中包含 93 个分子间振动模式: $11B_{3u}+11B_{1u}+11B_{2u}+12B_{3g}+12A_g+12B_{2g}+12A_u+12B_{1g}$, 但由于 DL-Glu·H₂O 的对称性为 D_{2h} , 对称性为 B_{3g} , A_g , B_{2g} , A_u 和 B_{1g} 的模式并不显红外活性, 所以实际只有 33 个分子间光学模式.

为解析吸收峰的来源, 本文首先采用气态理论的密度泛函对 DL-Glu 单个分子的光学模式进行了模拟. 在 0.5—3.0 THz 范围内共获得了 4 个光学模式分别位于 0.33, 1.37, 1.56 和 2.88 THz. 其中, 0.33 THz 及 1.37 THz 没有对应实验吸收峰, 且 1.56 THz 光学模式强度微弱, 故此推断只有位于 2.88 THz 处的光学模式对实验峰有贡献. 根据

分子振动模式, 2.88 THz 来源于 CH₂-CH₂ 官能团的扭动. 通过实验和理论对比, 2.96 THz (DL-Glu) 及 2.81 THz (DL-Glu·H₂O) 的实验吸收峰有可能存在分子内作用模式. 但是由于气态方法只考虑分子内作用力, 无法对实验吸收峰进行全面的解析, 所以在进一步的实验谱解析中, 将晶胞结构为输入文件的固态密度泛函作为主要解析手段.

图 5 所示为 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的固态理论计算结果和实验谱. 为直观比较, 图中的理论数据采用洛伦兹函数 (半高宽为 5 cm⁻¹) 进行了展宽. 由图 5 可见, 模拟结果能较好的对实验谱进行重构. 数据显示, 在 0.5—3.0 THz 范围内 DL-Glu 有 5 个具有红外活性的光学模式, 分别为 1.66, 2.58, 2.59, 2.84, 2.90 THz, 其中 2.58 和 2.59 THz 对应 2.61 THz 的实验峰, 2.84 和 2.90 THz 对应 2.96 THz, 1.66 THz 将对 1.63 THz 的实验峰进行解析. 2.38 THz 处未获得对应光学模式, 将借助 L-Glu 和 DL-Glu 的 THz 吸收峰有无重叠得出 2.38 THz 的来源. 表 1 罗列了 DL-Glu 计算所得光学模式的来源. 其中, 2.84 THz 主要源于分子内官能团 O—C—O 扭动, CH₂-CH₂, —COOH 和 —NH₃ 的摆动也有部分贡献. 需要说明的是, 各模式的归属是根据可见的原子位移及模式中最大贡献量而定. 通过实验与理论匹配, 结合 L-Glu^[24] 和 DL-Glu 的 THz 特征吸收峰, DL-Glu 的吸收峰来源归纳如下: 1.63, 2.38 和 2.61 THz 处吸收峰来源于谷氨酸分子间的相互作用力, 2.96 THz 处的吸收峰来源于分子间及分子内的作用模式.

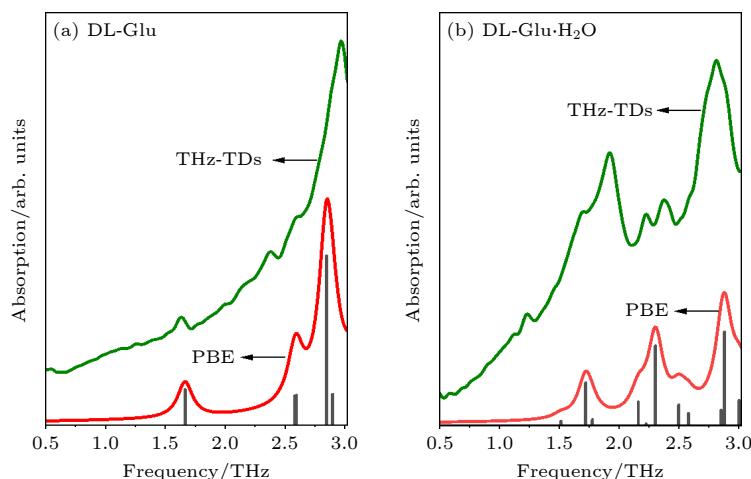

 图 5 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的 THz 实验和固态模拟谱

 Fig. 5. THz experimental and solid-state calculated spectra of DL-Glu and DL-Glu·H₂O.

 表 1 DL-Glu 及 DL-Glu·H₂O 的实验 (Exp.) 和 PBE 理论计算谱结果 (单位: THz)

 Table 1. Experimental (Exp.) and PBE theoretical results of DL-Glu and DL-Glu·H₂O (in THz).

| DL-Glu | | | DL-Glu·H ₂ O | | |
|--------|-------------------------|------------------|-------------------------|-------------|------------------|
| Exp. | PBE | 描述 | Exp | PBE | 描述 |
| 1.63 | 1.66(4.74) ¹ | 绕晶胞 <i>a</i> 轴转动 | 1.24 | 1.51(1.23) | 沿晶胞 <i>a</i> 轴平动 |
| 2.38 | | | 1.69 | 1.72(12.43) | 绕晶胞 <i>a</i> 轴转动 |
| 2.61 | 2.58(3.89) | 绕晶胞 <i>c</i> 轴转动 | 1.92 | 1.78(1.69) | 绕晶胞 <i>a</i> 轴转动 |
| | 2.59(3.96) | 绕晶胞 <i>a</i> 轴转动 | 2.22 | 2.16(6.76) | 绕晶胞 <i>b</i> 轴转动 |
| 2.96 | 2.84(22.54) | 官能团的振动 | | 2.30(23.11) | 绕晶胞 <i>a</i> 轴转动 |
| | 2.90(4.10) | 绕晶胞 <i>a</i> 轴转动 | 2.38 | 2.49(5.98) | 绕晶胞 <i>a</i> 轴转动 |
| | | | | 2.58(3.47) | 绕晶胞 <i>b</i> 轴转动 |
| | | | 2.81 | 2.85(4.41) | 绕晶胞 <i>c</i> 轴转动 |
| | | | | 2.87(27.11) | 绕晶胞 <i>c</i> 轴转动 |
| | | | | 3.0(7.23) | 官能团的振动 |

注: ¹括号里的是红外强度(kM/mol).

DL-Glu·H₂O 理论计算共得到了 10 个红外活性的光学模式. 其中, 2.16 和 2.30 THz 对应 2.22 THz 的实验峰, 2.49 和 2.58 THz 对应 2.38 THz, 2.85, 2.87 和 3.0 THz 将对 2.81 THz 的实验峰进行解析. 表 1 罗列了 DL-Glu·H₂O 计算所得光学模式的来源. 其中, 3.0 THz 主要源于分子内官能团 O—C—O 扭动和 CH₂—CH₂ 的摆动, 其中—COOH 和—NH₃ 的摆动也有些许贡献, 图 6(b) 所示为 3.0 THz 时 DL-Glu·H₂O 的分子振动模式. 在理论与实验数据匹配基础上, 结合 L-Glu^[24], DL-Glu 和 DL-Glu·H₂O 的 THz 特征吸收峰, DL-Glu·H₂O 特征吸收峰的来源归纳如下: 1.24, 1.69, 1.92, 2.22 和 2.38 THz 处吸收峰来源于分子间的相互作用, 2.81 THz 处的吸收峰来源于分子间以及分子内的振动模式. 总的来说, DL-Glu 与 DL-Glu·H₂O 的 THz 谱差异的根源在于水分子嵌入使得分子的三

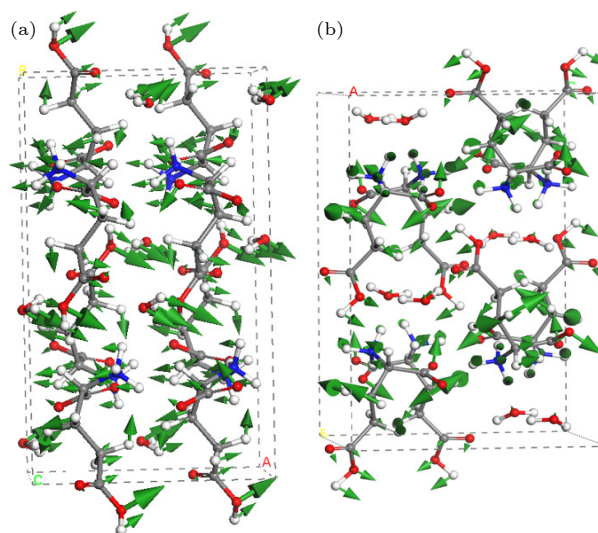

 图 6 DL-Glu·H₂O 在 2.87 THz (a) 和 3.0 THz (b) 的分子作用模式

 Fig. 6. Molecular interactional modes of DL-Glu·H₂O at 2.87 THz (a) and 3.0 THz (b).

维排列顺序不同, 引入了不同的弱相互作用力, 如氢键和范德瓦耳斯力。

相较于 DL-Glu 只存在谷氨酸-谷氨酸分子间作用模式, DL-Glu·H₂O 可能存在谷氨酸-谷氨酸、谷氨酸-结晶水、结晶水-结晶水之间的 3 种分子间相互作用模式。根据 DL-Glu·H₂O 分子的三维结构^[12], 谷氨酸-谷氨酸分子之间有 7 个氢键 (O—H...O 与 N—H...O), 结晶水-谷氨酸分子间有 3 个氢键。谷氨酸分子以氢键与 7 个谷氨酸分子和两个结晶水分子相互作用, 结晶水分子通过氢键与 3 个谷氨酸分子相互作用。由进一步的理论分析发现, 2.22 THz 处的特征峰主要源于谷氨酸-结晶水之间的氢键弱相互作用力; 1.92 和 2.38 THz 主要源于谷氨酸-谷氨酸、谷氨酸-结晶水之间的相互作用力; 1.24 和 1.69 THz 主要源于谷氨酸-结晶水之间的相互作用力, 且有部分谷氨酸-谷氨酸之间作用模式的贡献; 2.81 THz 实验峰的分子间作用模式主要源于谷氨酸-结晶水之间的弱相互作用模式 (图 6(a) 中, 结晶水与谷氨酸分子集体振动), 分子内振动模式主要来源于谷氨酸分子官能团 O—C—O 扭动和 CH₂—CH₂ 的摆动。此结论可通过 DL-Glu·H₂O 去结晶水后的 THz 实验谱验证。现阶段本文已经通过 TG/DSC 热重实验确认 DL-Glu·H₂O 的失水温度在 95—140 °C 之间, 失水后重量损失约 11%, THz 实验样品片正在制备中。此外, 实验频谱和模拟结果也出现了一些偏差, 如: 2.38 THz(DL-Glu) 实验峰并未在理论中重现, 1.24 THz(DL-Glu·H₂O) 的实验峰与理论结果差距较大, 且实验数值与理论数据存在或多或少的偏差。这可能的原因一是实验以固态片状测试, 而理论是以单个晶胞作为模型, 单个晶胞并不能很好地重现固体氨基酸分子间弱相互作用状态; 二是实验测试是在室温下完成, 而模拟计算在 0 K 下优化体系能量, 这会直接影响体系的能量计算结果, 继而影响频率的计算数值^[9]。

5 结 论

本文针对 DL-Glu 和 DL-Glu·H₂O 鉴别监测难的问题, 利用 THz-TDS 技术实验测试了其在室温下 0.5—3.0 THz 范围的 THz 光谱, DL-Glu 在测试范围内共有 4 个特征吸收峰, 分别位于 1.63, 2.38, 2.61 和 2.96 THz; DL-Glu·H₂O 有 6 个特征

吸收峰, 分别位于 1.24, 1.69, 1.92, 2.22, 2.38 和 2.81 THz; 二者的 THz 吸收峰存在明显差异, 说明基于 THz-TDS 技术可以完全辨别这两种物质。通过 DL-Glu 和 DL-Glu·H₂O 混合样品的定量分析, 在 1.24 THz 特征吸收峰处获得线性拟合系数 (R^2) 大于 97%。结合密度泛函理论模拟结果, 发现二者获得的 THz 特征吸收峰 (> 2.80 THz) 来源于分子间及分子内作用模式; 此外, DL-Glu·H₂O 位于 2.22 THz 的吸收峰来源于谷氨酸-结晶水之间相互作用力, 此吸收峰可用于监测 DL-Glu·H₂O 结晶水的有无。此研究将为 DL-Glu 和 DL-Glu·H₂O 在生产及存储中的定性和定量监测提供基础数据。

参考文献

- [1] Hui Z Q, Xu W Z, Li X H, Guo P G, Zhang Y, Liu J S 2019 *Nanoscale* **11** 6045
- [2] Hou L, Wang J N, Wang L, Shi W 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 243202 (in Chinese) [侯磊, 王俊喃, 王磊, 施卫 2021 物理学报 **70** 243202]
- [3] Zhang B, Li S P, Wang C Y, Zou T, Pan T T, Zhang J B, Zou X, Ren G H, Zhao H W 2018 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **190** 40
- [4] Neu J, Nikonow H, Schmuttenmaer C A 2018 *J. Phys. Chem. A* **122** 5978
- [5] Liu Y, Guo X T, Zhang X, Cao S Y, Ding X Q 2018 *Crit. Rev. Anal. Chem.* **37** 341
- [6] Kleist E M, Korter T M 2020 *Anal. Chem.* **92** 1211
- [7] Hui Y, Fan W H, Chen X, Liu L T, Wang H Q, Jiang X Q 2021 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **258** 119825
- [8] Zheng Z P, Fan W H, Li H, Tang J 2014 *J. Mol. Spectrosc.* **296** 4
- [9] Yang J Q, Li S X, Zhao H W, Zhang J B, Yang N, Jing D D, Wang C Y, Han J G 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 133203 (in Chinese) [杨静琦, 李绍限, 赵红卫, 张建兵, 杨娜, 荆丹丹, 王晨阳, 韩家广 2014 物理学报 **63** 133203]
- [10] Pan T T, Li S P, Zou T, Zheng Y, Zhang B, Wang C Y, Zhang J B, He M J, Zhao H 2017 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **178** 19
- [11] Dunitz D J, Schweizer W B 1995 *Acta Crystallogr. C* **51** 1377
- [12] Ciunik Z, Glowiak T 1983 *Acta Crystallogr. C* **39** 1271
- [13] Paive M F 2017 . *Ph. D. Dissertation* (Fortaleza: Federal University of Ceara)
- [14] Huang P J, Ma Y H, Li X, Hou D B, Cai J H, Zhang G X 2015 *SPIE*. **9795** 979531
- [15] Leos S, A. Terán T Q, García P, Archila A, Cabrera R 2012 *J. Food. Sci.* **77** 118
- [16] Wang A P, Gong X, Liu X 2016 *Phys. Chem. Testing* **52** 369
- [17] Lee J W, Thomas L C, Schmidt S J, Agric J 2011 *Food. Chem.* **59** 684
- [18] Zhang R, Mcewen J S, Gao F, Wang Y, Szanyi J, Peden C H F 2014 *Acc. Catalysis.* **4** 4093
- [19] Fug F, Rohe K, Vargas J, Nies C, Possart W 2016 *Polymer* **99** 671
- [20] Cortez V M, Fierro C, Farias M, Vargas O, Flores A, Mani G

- 2016 *J. Chem. Phys.* **472** 81
- [21] Mariko Y, Fumiaki M, Koh J Y, Masahiko T, Masanori H 2005 *Appl. Phys.* **86** 53903
- [22] Michael R, Williams C, Alan B, True A, Izmaylov F, Timothy A, French Z, Konstanze S, Charles A S 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 11719
- [23] Hu M D, Tang M G, Wang H B, Zhang M K, Zhu H P, Yang Z B, Zhou H L, Zhang H, Hu J, Guo Y S, Xiao W, Liao Y S 2021 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **254** 119611
- [24] Zhu Z Q, Bian Y G, Zhang X, Zeng R N, Yang B 2022 *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.* **275** 121150

Qualitative and quantitative study on DL-glutamic acid and its monohydrate using terahertz spectra^{*}

Zheng Zhuan-Ping[†] Liu Yu-Hang Zeng Fang Zhao Shuai-Yu Zhu Li-Peng

(School of Electronic Engineering, Xi'an University of Posts and Telecommunications, Xi'an 710121, China)

(Received 5 December 2022; revised manuscript received 15 February 2023)

Abstract

The rotation, translation, and vibration of many amino acid molecules fall in the terahertz (THz) range, thus qualitative and quantitative researches of amino acids can be carried out through their THz absorption characteristic fingerprint peaks. In this work, the room-temperature THz absorption spectra of DL-glutamic acid and its monohydrate at 0.5–3.0 THz are measured by utilizing terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). It is found that the THz characteristic peaks of these two amino acids are obviously different from each other. Moreover, according to the changes of the absorption amplitude of the characteristic absorption peak (1.24 THz) of DL-glutamate monohydrate at different sample concentrations, the mixed samples of DL-glutamate and its monohydrate are quantitatively analyzed, and the quantitative analysis formula is verified. In addition, the optical mode of DL-glutamic acid and its monohydrate in THz region are predicted by using density functional theory (DFT). On condition that the theoretical data are matched with the experimental peaks, the origins of THz absorption peaks obtained in the experiment are discussed and summarized. The results show that the THz characteristic peaks (<2.80 THz) of DL-glutamic acid and its monohydrate come from the intermolecular interactions, and the other absorption peaks result from the combination of intermolecular and intramolecular interactions.

Keywords: DL-glutamic acid, hydrates, terahertz waves, absorption spectrum

PACS: 32.30.Bv, 31.15.E-, 33.20.Tp

DOI: 10.7498/aps.72.20222314

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 12104368, 11604263).

[†] Corresponding author. E-mail: zhengzhuanp@xupt.edu.cn

基于太赫兹光谱的DL-谷氨酸及其一水合物的定性及定量研究

郑转平 刘榆杭 曾方 赵帅宇 朱礼鹏

Qualitative and quantitative study on DL-glutamic acid and its monohydrate using terahertz spectra

Zheng Zhuan-Ping Liu Yu-Hang Zeng Fang Zhao Shuai-Yu Zhu Li-Peng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 083201 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20222314

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20222314>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

α -乳糖水溶液太赫兹吸收光谱实验研究及模拟分析

Experimental study and simulation analysis of terahertz absorption spectra of α -lactose aqueous solution

物理学报. 2021, 70(24): 243202 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211716>

太赫兹波生物效应

Biological effects of terahertz waves

物理学报. 2021, 70(24): 240701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211996>

基于柔性超构材料宽带调控太赫兹波的偏振态

Broadband modulation of terahertz wave polarization states with flexible metamaterial

物理学报. 2022, 71(18): 187802 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220801>

太赫兹电磁波调控甲烷水合物分解

THz electromagnetic wave regulated dissolution of methane hydrate

物理学报. 2021, 70(24): 248705 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20211779>

水合物研制、结构与性能及其在能源环境中的应用

Structure and properties of nature clathrate and its application in energy and environmental science

物理学报. 2019, 68(1): 018203 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20181639>

太赫兹时域光谱中脉冲太赫兹波全息探测

Holographic detection of pulsed terahertz waves in terahertz time-domain spectroscopy

物理学报. 2022, 71(18): 188704 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220983>