

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА НА РЕШЕТОЧНЫХ МОДАХ α -ГЛИЦИНА

В. С. Горелик, Л. И. Злобина, Е. А. Козулин

На основе измерений спектров комбинационного рассеяния при комнатной и азотной температурах установлены особенности спектра либрационных и трансляционных мод в кристаллическом α -глицине.

Глицин ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$) является простейшей по структуре аминокислотой, входящей в состав белковых соединений. Для получения данных о динамике белковых структур представляет интерес исследование спектров комбинационного рассеяния (КР) на решеточных модах в кристаллических аминокислотах. В работах /1, 2/ приведены данные о спектрах КР в кристаллическом α -глицине при комнатной температуре. В работе /3/ исследовано изменение характеристик линий КР α -глицина с температурой. Однако до сих пор не было необходимых данных для точного отнесения

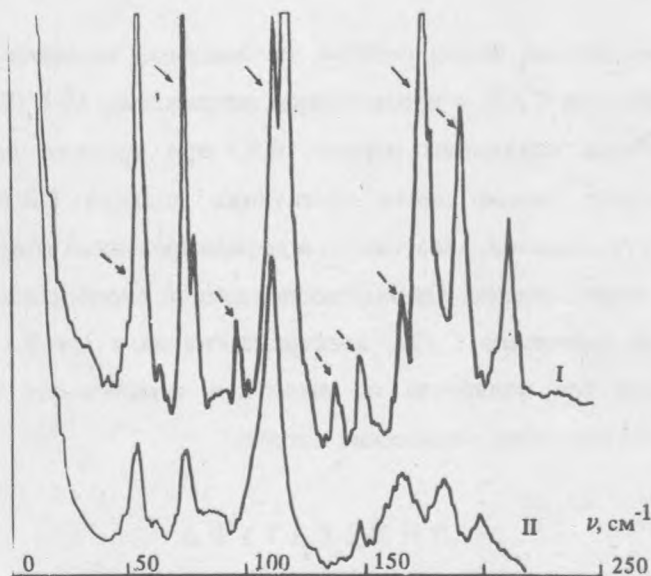


Рис. 1. Спектры КР α -глицина в области решеточных колебаний при температуре 80 К (I) и 300 К (II): \downarrow — либрационные дублеты; \rightarrow — линии, соответствующие трансляционным модам.

кристаллического глицина с учетом наблюдаемых распределений интенсивностей линий, частот и их изменений в зависимости от температуры.

Спектры КР были получены от мелкодисперсного порошка α -глицина, помещенного в кварцевую кювету азотного криостата при геометрии рассеяния "на просвет". В качестве возбуждающего излучения использована линия генерации $\lambda = 510,6$ нм малогабаритного лазера на парах меди с воздушным охлаждением. Мощность в импульсе генерации лазера составляла 10 кВт, длительность импульса около 12 нс, частота повторения импульсов 10 кГц. В качестве монохроматора использовался спектрометр ДФС-24. Ширина входной щели монохроматора во всех измерениях составляла 30 мкм, что соответствует $0,6 \text{ см}^{-1}$.

Т а б л и ц а 1.

Соотнесение линий спектра КР α -глицина в области низких частот

	$\nu, \text{ см}^{-1}$		Тип колебания	Тип симметрии
	T = 80 К	T = 300 К		
1	54	52,7	Трансляция	A_g
2	73,3		Либрация	B_g
		75		
3	77,8		Либрация	A_g
4	96,2		Трансляция	B_g
5	110,4		Либрация	A_g
		109		
6	116		Либрация	B_g
7	137		Трансляция	B_g
8	147,3		Трансляция	A_g
9	165,4		Трансляция	A_g
10	172		Либрация	B_g
		165		
11	175		Либрация	A_g
12	190	181	Трансляция	B_g
13	210	198	Внутреннее	A_g

Были получены спектры КР в области решеточных мод кристаллического α -глицина для температур 300 и 80 К. На рис. 1 верхний спектр (I) соответствует температуре кюветы 80 К,

нижний (II) — 300 К. Из рисунка видно, что для спектра КР α -глицина в области решеточных мод линии КР можно условно разделить на два типа. К первому относятся интенсивные узкие линии, наблюдаемые в виде дублетов. Ко второму — менее интенсивные синглеты, которые становятся еще менее интенсивными при переходе к более высокой температуре (рис. 1). При изменении температуры от 300 до 80 К наблюдается сдвиг частоты от 1 см^{-1} для линии 54 см^{-1} до 9 см^{-1} для линии 190 см^{-1} (табл. 1). Линии КР, зафиксированные при 300 К, достаточно хорошо согласуются с данными работ /1, 2/.

При нормальных условиях кристаллы глицина существуют в виде α -формы, характеризующейся пространственной группой симметрии $C_{2h}^5 = P2_1/p$ и моноклинной элементарной ячейкой, в которой находятся 4 молекулы /4/. Теоретико-групповой анализ кристаллической структуры α -формы глицина приводит к следующему виду колебательного представления решеточных мод:

$$\begin{aligned} \Gamma_{\text{тр}} &= 3A_g + 3B_g + 2A_u + E_u, \\ \Gamma_{\text{л}} &= 3A_g + 3B_g + 3A_u + 3B_u, \\ \Gamma_{\text{а}} &= A_u + 2B_u. \end{aligned}$$

Здесь $\Gamma_{\text{тр}}$ соответствуют оптическим трансляционным колебаниям, $\Gamma_{\text{л}}$ — оптические либрационные колебания, $\Gamma_{\text{а}}$ — акустические колебания. Колебания, относящиеся к типам симметрии A_u и B_u , активны в ИК спектрах, колебания типов A_g и B_g — в спектрах КР. Следовательно, в спектрах КР должны присутствовать 12 линий, соответствующих 6-ти трансляционным колебаниям ($3A_g$ и $3B_g$) и 6-ти либрационным колебаниям ($3A_u$ и $3B_u$).

В спектрах КР (рис. 1) при 80 К проявляются все 12 линий, предсказанные теоретико-групповым анализом. Линия в области 210 см^{-1} , по-видимому, относится к внутреннему колебанию кристаллического α -глицина.

Обычно в спектрах КР интенсивность либрационных колебаний существенно превышает интенсивность трансляционных колебаний, что связано с существенно большим изменением поляризуемости при либрациях. С другой стороны, частоты симметричных и антисимметричных либраций могут оказаться достаточно близкими. Исходя из этого и данных работы /3/, выполнено соотношение линий спектра КР, результаты которого представлены в табл. 1.

Из полученных данных видно, что 3 дублета в спектре КР α -глицина в области решеточных колебаний относятся к либрациям, для которых характерно достаточно близкое расположение компонент A_g и B_g в дублете. Наиболее интенсивная компонента в каждом дублете относится к типу симметрии B_g . Линии, соответствующие либрациям, являются интенсивными и узкими, а трансляционные моды соответствуют слабым линиям КР. Интенсивность либрационных линий, как

видно из спектров, отличается от интенсивности трансляционных линий в несколько раз. При переходе от 80 к 300 К либрационные дублеты сливаются и проявляются в спектре КР как три наиболее интенсивные линии.

Таким образом, в данной работе получены спектры КР кристаллического α -глицина в области решеточных колебаний при различных температурах. В спектре, соответствующем температуре 80 К, выявлены все 12 линий КР, предсказанные теоретико-групповым анализом кристаллической решетки глицина. Для этого спектра проведено полное отнесение линий по типу симметрии колебаний. Установлено, что интенсивные дублеты в спектре КР внешних колебаний принадлежат либрационным модам; наиболее интенсивные компоненты в дублете относятся к типу симметрии B_g . Полученные данные могут быть использованы для интерпретации спектров КР более сложных кристаллических аминокислот и понимания особенностей динамики биологических структур.

ЛИТЕРАТУРА

1. Castellucci E. Proc. 5th Int. Conf. on Raman Spectroscopy, 1976, p. 550.
2. Machida K. et al. Spectrochimica Acta, 33A, 569 (1977).
3. Medina J. A., Sherman W. F., Wilkinson G. R. Proc. 7th Int. Conf. on Raman Spectroscopy, 1980, p. 112.
4. Jonsson P. Q., Kvick A. Acta Cryst., B(28), 1827 (1972).

Поступила в редакцию 26 декабря 1991 г.