

无水葡萄糖的太赫兹时域光谱特性

王文爱 刘维 杨茜 刘亦文

首都师范大学物理系太赫兹光电子学教育部重点实验室, 北京 100048

摘要 用光学参数定量诊断病变组织是当前生物医学光子学领域中研究的热点问题。利用太赫兹时域光谱系统, 在室温氮气环境中, 获得了不同质量分数无水葡萄糖在 0.15~3 THz 频段的高分辨率吸收谱和折射率谱; 基于密度泛函理论, 利用 Gaussian 09 软件对葡萄糖进行了 B3LYP/6-31G 水平上的单分子、双分子和多分子结构优化和红外吸收模拟; 基于 Materials Studio 7.0 量子化学计算软件, 采用 CASTEP 模块和广义梯度近似方法, 开展了对葡萄糖晶体结构的频率计算。实验结果表明, 葡萄糖在 0.94, 1.30, 1.44, 1.67, 1.88, 2.08, 2.31, 2.55, 2.70, 2.84, 2.96 THz 有吸收峰, 所有峰位的强度随样品中葡萄糖质量分数的增加线性降低; Gaussian 09 模拟结果与测试结果相吻合, CASTEP 的结果验证了这一结论; 对无水葡萄糖在太赫兹频段的吸收峰进行了全面指认和振动归属。研究结果为太赫兹时域光谱在生物医学方面的应用提供了实验及理论参考。

关键词 光谱学; 太赫兹时域光谱; 无水葡萄糖; 吸收系数; 折射率; 密度泛函理论; 广义梯度近似

中图分类号 0433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.1111001

Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Anhydrous Glucose

Wang Wenai Liu Wei Yang Xi Liu Yiwen

*Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics of the Ministry of Education, Department of Physics,
Capital Normal University, Beijing 100048, China*

Abstract In biomedical photonics, it's extraordinarily significant to diagnose lesion by quantificational optical parameters. The high resolution absorption and refractive index spectra of samples with different mass fractions of anhydrous glucose are acquired by terahertz time-domain spectroscopy system in nitrogen atmosphere at room temperature. The characteristic absorption is analyzed based on the density functional theory. Gaussian 09 is used to simulate the optimized structure and infrared spectroscopy of single, double, triple and quadruple glucose molecules. Meanwhile, the B3LYP method and 6-31G basis set are adopted. In addition, Materials Studio 7.0 is utilized to calculate the frequency generated by the glucose crystal structure, which is completed with the help of CASTEP module and the generalized gradient approximation method. The experimental results show that the absorption peaks of anhydrous glucose appear at 0.94, 1.30, 1.44, 1.67, 1.88, 2.08, 2.31, 2.55, 2.70, 2.84, 2.96 THz, and the intensities of all peaks decrease linearly with the increase of glucose mass fraction in samples. The results of Gaussian 09 are in agreement with the test results, which is verified by the results of CASTEP. The absorption peaks of anhydrous glucose are identified accurately in the range of terahertz waveband. The results provide experimental and theoretical reference for the application of terahertz time-domain spectroscopy in biomedicine.

Key words spectroscopy; terahertz time-domain spectroscopy; anhydrous glucose; absorption coefficient; refractive index; density functional theory; generalized gradient approximation

OCIS codes 300.6495; 040.2235; 160.4760; 320.7100

收稿日期: 2016-05-28; **收到修改稿日期:** 2016-06-26

基金项目: 国家自然科学基金(61371055)

作者简介: 王文爱(1992—), 女, 硕士研究生, 主要从事太赫兹在生物医学中的应用方面的研究。

E-mail: 2140602036@cnu.edu.cn

导师简介: 刘维(1965—), 女, 博士, 副教授, 主要从事应用光学等方面的研究。

E-mail: lwei263@263.net (通信联系人)

1 引 言

作为一种新型的相干探测技术,太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术因其独有的低能性、低散射性和特征谱特性在无损检测、医学成像和生物检测等领域得到广泛应用^[1-2]。大多数生物分子内的低频集体振动、分子间的弱相互作用和晶格的声子振动模式等在太赫兹波谱范围内具有丰富的光学信息^[3]。作为目前研究分子结构的有利工具,红外吸收光谱与拉曼光谱的测量范围一般为 $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 与 $100\sim 4000\text{ cm}^{-1}$,很难检测到高质量的低频振动光谱以及相应的分子信息,而 THz-TDS 系统可实现 $0\sim 100\text{ cm}^{-1}$ 范围内的较高分辨率测量,这为 THz-TDS 技术在生物医学及化学领域的应用奠定了基础^[4-6]。

近年来,研究者基于分子动力学理论以及密度泛函理论(DFT)进行了分子层面的理论模拟,在维生素^[7]、类固醇^[8]、糖类^[9-12]、氨基酸^[13]、DNA^[14]、硫氧还蛋白^[15]和肌红蛋白^[16]等生物大分子的结构研究方面取得了不少进展,用到的软件有 Amber、CHARMM、DMol3 和 Gaussian 等^[7-16],而涉及晶体模拟的研究并不是很多。

葡萄糖是生物组织重要的供能物质,属于生物大分子,其异常代谢会引起糖尿病,目前糖尿病虽然不可治愈,但可以通过诊断血糖含量控制体内糖代谢,不影响患者正常生活。2008 年张同军等^[9]利用 THz-TDS 技术对 D-葡萄糖进行了测量并基于密度泛函理论计算了葡萄糖单分子的结构及其在太赫兹波段的振动频率,得到 1.44,2.08,2.65,2.94 THz 处的共振吸收峰位,但模拟结果只解释了 2.08 THz 与 2.94 THz 两个峰位。2009 年马晓菁等^[10]利用 THz-TDS 系统,测量了多种糖混合物在 0.2~1.6 THz 范围的时域光谱,根据吸收峰识别了不同结构糖化合物,但测量范围与分辨率有待进一步提高。2011 年,葡萄糖与果糖被同时研究,并采用 Gaussian 软件进行了详细分析,但实验测量结果分布在 1.2 THz 以上,没有实现低频细致研究^[11]。2015 年 Zou 等^[12]采用时域有限差分方法(FDTD)对葡萄糖的介电性质进行分析,采用 Gaussian 03 软件模拟了葡萄糖单分子和多分子的振动模式,但只是对 FDTD 模拟结果进行了验证。

本文采用新型透射式 THz-TDS 系统,对无水葡萄糖进行光谱分析,利用 Matlab 程序获得了不同质量比葡萄糖压片的折射率和吸收系数,通过时域、频域和数值三种数据分析手段,对不同质量分数的葡萄糖进行了系统讨论;基于密度泛函理论,利用 Gaussian 09 以及 Materials Studio 7.0 量子化学计算软件分别对葡萄糖进行了分子层面以及晶体结构层面的频率模拟计算,对样品在太赫兹波段的特征吸收进行了全面精确的指认和分析。

2 实验和数据处理方法

2.1 实验系统

实验采用中国大恒有限公司的 CIP-TDS 时域光谱仪对样品进行光谱测量,为避免空气中水蒸气对实验结果的影响,实验在充氮干燥的室温环境下进行。图 1 为实验装置原理图,激光器中心波长、功率、重复频率和脉宽分别为 780 nm、140 mW、80 MHz 和 100 fs。激光经过分束镜(BS)后分为抽运光与探测光,经过样品后两束光在 ZnTe 晶体处会合,利用差分探测技术,探测器得到样品的太赫兹时域光谱信号。

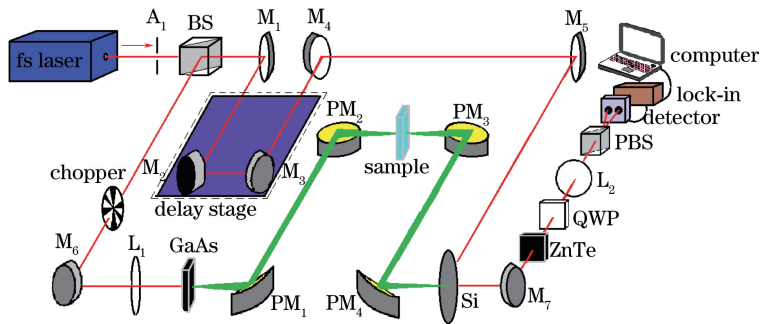


图 1 实验装置原理图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

2.2 样品制备

实验选取无水葡萄糖($D-(+)-\text{Glucose}$, Sigma 公司, 纯度大于 99%)。不同比例的葡萄糖与聚乙烯(PE)粉末, 在充分研磨并混合后, 放入压片机(Specac 公司, 英国)中, 在 3 t 压力下压制 5 min, 形成直径为 13.00 mm、厚度约 0.47 mm 的固体薄片。

2.3 数据处理方法

根据 Dorney 等^[17-18]提出的提取材料太赫兹光学参数的物理模型, 将样品信号的频谱 $\tilde{E}_{\text{sam}}(\omega)$ 与参考信号的频谱 $\tilde{E}_{\text{ref}}(\omega)$ 相比得到样品对太赫兹波的传递函数 $\tilde{H}(\omega)$, $\tilde{H}(\omega)$ 中包含样品的复折射率 $\tilde{n}(\omega)$, $\tilde{n}(\omega) = n(\omega) - jk(\omega)$, 其中 $n(\omega)$ 为实折射率, $k(\omega)$ 为消光系数。在弱吸收近似下($k \ll n$),

$$\tilde{H}(\omega) = \frac{\tilde{E}_{\text{sam}}(\omega)}{\tilde{E}_{\text{ref}}(\omega)} = T(\omega) \exp[-i\Delta\varphi(\omega)], \quad (1)$$

$$n(\omega) = \varphi(\omega)c/\omega d + 1, \quad (2)$$

$$k(\omega) = \frac{c}{\omega d} \ln\{4n(\omega)/T(\omega) [n(\omega) + 1]^2\}, \quad (3)$$

$$\alpha(\omega) = 2k(\omega)\omega/c = 2\ln[4n(\omega)/T(\omega)(n(\omega) + 1)^2]/d, \quad (4)$$

式中 ω 为角频率, c 为真空中的光速, $T(\omega)$ 表示样品与参考频域信号振幅的模比, $\varphi(\omega)$ 表示太赫兹波的相位, $\alpha(\omega)$ 表示样品吸收系数, 基于测试数据和 Matlab 软件编程可计算得到样品的 $\phi(\omega)$ 和 $T(\omega)$, 以及折射率 $n(\omega)$ 和吸收系数 $\alpha(\omega)$ 。

3 实验结果

测量不同时间的系统参考信号, 发现时域信号的相位几乎完全一致, 时域峰强度相对误差为 0.97%, 频域谱基本重合, 表明实验系统有较好的稳定性与可靠性。不同比例的葡萄糖和 PE 压片的太赫兹时域谱如图 2(a)所示。其中插图为局部峰值图, 可以看出, 随着葡萄糖与 PE 质量比的增加, 透射信号强度逐渐下降, 变化趋势如图 2(b)所示。有拟合公式 $I = 7.07 - 1.88M$, 其中 I 为透射信号强度, M 为葡萄糖与 PE 的质量比, 相关系数 $R = -0.99$, 标准差 $S = 0.1156$, 零假设成立概率 $P < 0.0001$ 。可以发现, 随着葡萄糖质量分数的增加, 太赫兹时域光谱信号强度呈线性减小趋势。

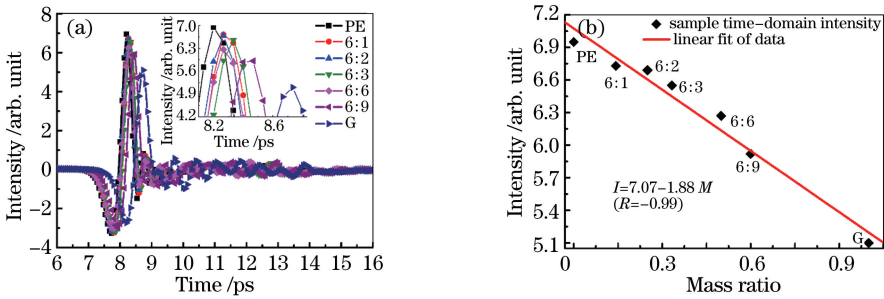


图 2 (a)不同比例样品时域谱图和峰值局部图; (b)不同比例样品时域峰值拟合

Fig. 2 (a) Time-domain spectra and local amplifications of samples with different mass ratios; (b) time-domain peak fitting of samples with different mass ratios

图 3(a)是不同葡萄糖与 PE 压片质量比的样品的太赫兹频域谱图, 可以看出频域谱强度随葡萄糖与 PE 质量比的增加逐渐下降。放大 1.44 THz 处曲线得到插图, 频谱强度降低情况如图 3(b)所示。得到拟合公式 $A = 2.09 - 2.09M$, 其中 A 为频谱信号强度, M 为葡萄糖与 PE 的质量比, 相关系数 $R = -0.98$, 标准差 $S = 0.1345$, 零假设成立概率 $P < 0.0004$ 。同样可以看到, 样品在 1.30, 1.88, 2.08, 2.55, 2.70, 2.84, 2.96 THz 处的太赫兹频域光谱强度也随葡萄糖与 PE 的质量比增加呈线性减弱的规律, 在 1.44 THz 与 2.08 THz 处尤为明显。

利用 Matlab 软件编程计算得到样品的折射率谱和吸收系数谱, 如图 4(a)、(c)所示。可以发现随着葡萄糖与 PE 质量比的增加, 样品折射率与吸收系数增大。图 4(b)、(d)分别为对 1.44 THz 处不同比例样品折

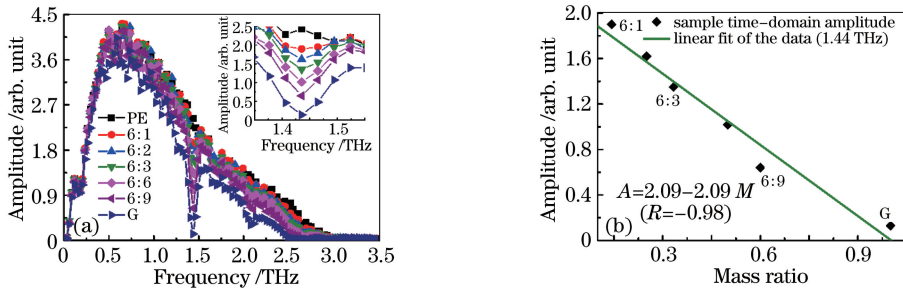


图 3 (a)不同比例样品频域谱和 1.44 THz 峰值局部图;(b)不同比例样品在 1.44 THz 处的频谱强度拟合

Fig. 3 (a) Frequency spectra of samples with different mass ratios and local amplifications at 1.44 THz; (b) frequency spectral amplitude fitting of samples with different mass ratios at 1.44 THz

射率与吸收系数的拟合情况,折射率拟合公式为 $n = 1.34 + 0.45M$, 相关系数 $R = 0.97$, 标准差 $S = 0.0386$, 零假设成立概率 $P < 0.0013$; 吸收系数拟合公式为 $\alpha = -1.68 + 13.41M$, 相关系数 $R = 0.99$, 标准差 $S = 0.75398$, 零假设成立概率 $P < 0.0003$. 为了更全面地获取实验中葡萄糖对太赫兹波的吸收信息,对比图 4(a)的折射率谱和图 4(c)的吸收系数谱,对应折射率下降,标记吸收系数谱的吸收峰位,排除 PE 的峰位值,经统计可指认无水葡萄糖在 0.94, 1.30, 1.44, 1.67, 1.88, 2.08, 2.31, 2.55, 2.70, 2.84, 2.96 THz 处对太赫兹波有特征吸收。

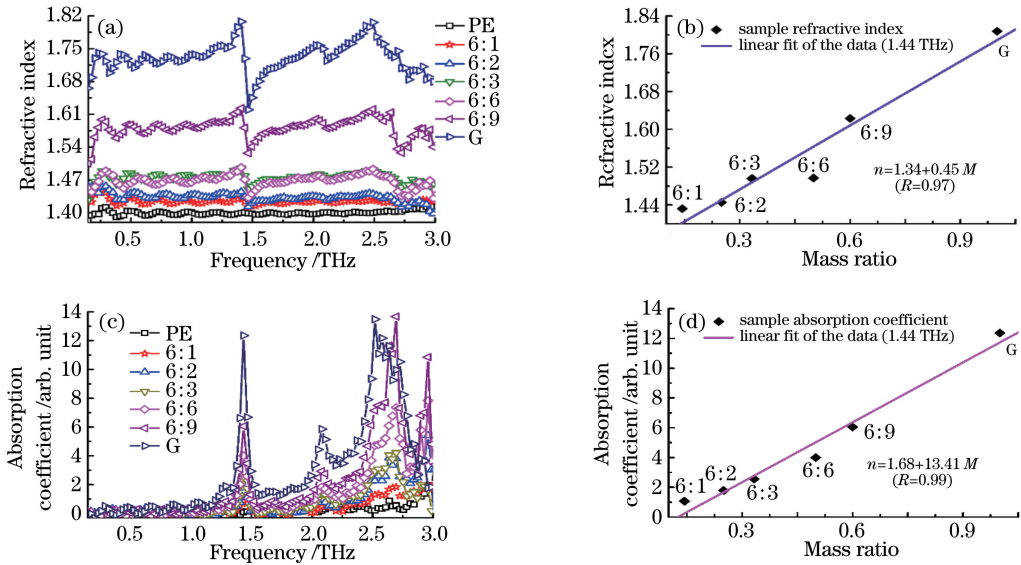


图 4 (a)不同比例样品的折射率谱图;(b)不同比例样品在 1.44 THz 处的折射率拟合;(c)不同比例样品的吸收系数谱图;(d)不同比例样品在 1.44 THz 处的吸收系数拟合

Fig. 4 (a) Refractive index profiles of samples with different mass ratios; (b) refractive index fitting of samples with different mass ratios at 1.44 THz; (c) absorption coefficient profiles of samples with different mass ratios; (d) absorption coefficient fitting of samples with different mass ratios at 1.44 THz

4 理论模拟

采用 Gaussian 09 分子模拟软件分别对葡萄糖单分子、三种双分子、三分子以及四分子结构进行模拟计算,利用 Gaussian VIEW 说明葡萄糖在太赫兹频段的吸收特性以及振动模式;同时采用 CASTEP 晶体模拟软件进行计算,对无水葡萄糖在 1.4~3 THz 的特征吸收进行验证。

4.1 Gaussian 模拟

使用 Gaussian 09 软件包,基于密度泛函理论,采用准确度高的 B3LYP 方法和 6-31G 基组,分别对葡萄糖单分子、双分子、三分子和四分子进行分子水平的结构优化和频率模拟。图 5 是根据 Materials Studio 7.0

软件数据库中的葡萄糖晶胞结构,建立的葡萄糖单分子、三种双分子、三分子以及四分子结构模型,这些模型包含了一个葡萄糖晶胞中所有分子之间的相对位置关系,由此模拟出无水葡萄糖的太赫兹吸收情况,并采用可视化软件 Gaussian VIEW 对葡萄糖特征吸收进行振动频率的归属分析。Gaussian 09 对葡萄糖单分子、双分子及多分子进行的分子水平模拟结果如图 6(a)、(b)所示,图 6(a)给出了每种分子模型的吸收峰情况,图 6(b)更好地反映吸收峰位的分布。经振动归属分析,得到无水葡萄糖在 0.24, 0.45, 0.68, 0.96, 1.23, 1.34, 1.58, 1.85, 2.10, 2.15, 2.31, 2.50, 2.65, 2.80, 2.92 THz 处有吸收峰存在;计算所得特征吸收峰个数随优化分子数增加而增多,而且分子数越多,低频处的模拟分辨率也越高。这些分子结构的模拟结果可以准确解释葡萄糖在太赫兹频段的全部特征吸收^[13,19-20]。

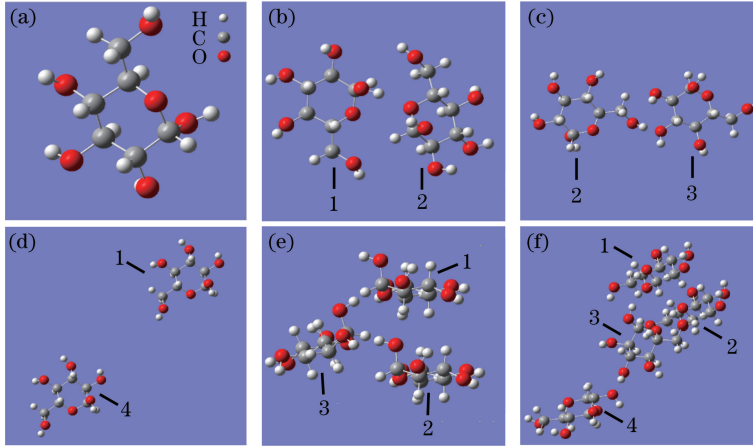


图 5 (a)葡萄糖单分子结构;(b)葡萄糖双分子结构 1;(c)葡萄糖双分子结构 2;(d)葡萄糖双分子结构 3;
(e)葡萄糖三分子结构;(f)葡萄糖四分子结构

Fig. 5 (a) Structure of single glucose molecule; (b) structure 1 of double glucose molecules; (c) structure 2 of double glucose molecules; (d) structure 3 of double glucose molecules; (e) structure of triple glucose molecules; (f) structure of quadruple glucose molecules

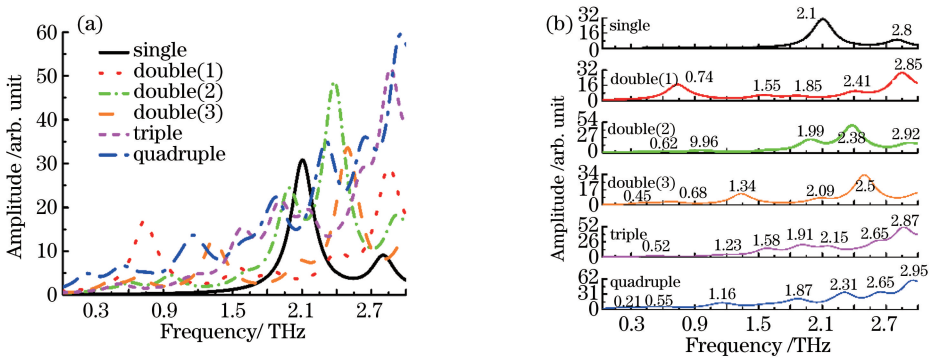


图 6 (a)Gaussian 09 模拟结果 1; (b) Gaussian 09 模拟结果 2

Fig. 6 (a) Results of Gaussian 09 simulation 1; (b) results of Gaussian 09 simulation 2

4.2 CASTEP 模拟

由于 CASTEP 晶体模拟更为全面地考虑电子相关作用,因此进一步采用 Materials Studio 7.0 软件包中的 CASTEP 模块,基于密度泛函理论,采用周期性边界条件(PBC)下的平面波赝势方法,使用交换-相关泛函中目前较为准确的广义梯度近似(GGA)表示形式以及 Perdew-Burke-Ernzerhoff (PBE)泛函,对葡萄糖晶胞进行结构优化和红外光谱模拟计算,以便对 Gaussian 结果进行验证。

模拟所用葡萄糖晶胞来自 Materials Studio 7.0 软件包自带数据库,图 7(a)是葡萄糖的晶胞结构,每个晶胞中含有 4 个葡萄糖分子,晶格参数分别为 $a=1.0360$ nm, $b=1.4840$ nm, $c=0.4970$ nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, 其中 a, b, c 为晶胞的边长, α, β, γ 为晶胞三边的夹角。为了得到可靠的高精度收敛结果,采用模守恒赝势(NCPP)线性响应方法,以及 830 eV 截断能,总能量为 5.0×10^{-6} eV/atom,最大力 0.1 eV/nm,最大应力

0.02 GPa,最大位移 5×10^{-5} nm,自洽允许误差 5×10^{-7} eV/atom。图 7(b)是 CASTEP 对葡萄糖晶胞的模拟结果,葡萄糖吸收峰位相对集中在 1.3~2.9 THz。基于 Materials Studio 7.0 可视化界面,根据振动强度分析得到无水葡萄糖在 1.47,1.68,1.80,2.12,2.18,2.34,2.53,2.68,2.82,3.25 THz 处有特征吸收。因此利用 CASTEP,由葡萄糖晶胞结构模拟的频率值与 Gaussian 模拟结果吻合,对葡萄糖在太赫兹频段的特征吸收进行了验证^[6,21]。

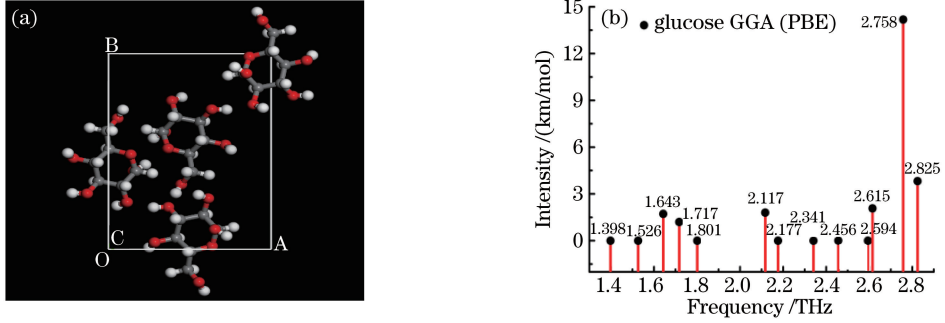


图 7 (a)葡萄糖晶胞结构;(b)CASTEP 结果模拟

Fig. 7 (a) Glucose cell unit; (b) results of CASTEP simulation

4.3 理论模拟与实验结果的对比

对比实验与理论模拟结果,得到葡萄糖在太赫兹波段的特征吸收如表 1 所示,表中描述的分子编号来自图 5。Gaussian 09 模拟结果可以解释实验中测得的所有吸收峰位,CASTEP 晶体量子计算对 Gaussian 09 分子模拟结果进行了验证。理论结果中 0.24,0.45,0.68,2.15 THz 处的吸收由于强度太弱在实验中并没有测得,CASTEP 晶体计算软件补充分子模拟软件忽略电子相关作用的不足,对葡萄糖晶体在 1.44~3 THz 有更精确的模拟,但由于软件计算方法限制,局部分子间弱相互作用引起的低频振动吸收被晶格声子模式掩盖无法显示,导致 0.24,0.45,0.68,0.94,1.3 THz 没有模拟出来,其他理论与实验间的差异由温度以及分子之间相互作用力的预测误差等因素引起^[6,22]。

表 1 理论与实验结果对比

Table 1 Contrast of experiment and calculation results

Experiment frequency /THz	Gaussian frequency /THz	CASTEP frequency /THz	Vibration assignment
	0.24		Relative swing of # 1, # 2, # 3 and # 4
	0.45		Relative swing of # 1 and # 4
	0.68		# 1 swing, # 4 torsion
0.94	0.96		# 2 torsion, # 3 swing
1.30	1.23		Relative swing of # 1, # 2 and # 3
1.44	1.34	1.47	# 1 swing, # 4 shear
1.67	1.58	1.68	# 1 torsion, # 2 translation, # 3 swing
1.88	1.85	1.80	# 1 torsion, # 2 shear
2.08	2.10	2.12	# 1 shear
	2.15	2.18	# 1 swing, # 2 swing, # 3 torsion
2.31	2.31	2.34	# 1 torsion, # 2 swing, # 3 translation, # 4 shear
2.55	2.50	2.53	# 1 shear, # 4 shear
2.70	2.65	2.68	# 1 torsion, # 2 shear, # 3 shear
2.84	2.8	2.82	# 1 torsion
2.96	2.92	3.25	# 2 shear, # 3 shear

对比发现,Gaussian 09 软件可以模拟出无水葡萄糖实验所得的所有吸收峰位,这表明采用 Gaussian 09 进行的分子水平模拟计算,虽然忽略了晶格振动模式,但仍能够准确地解释葡萄糖在太赫兹波段的振动吸收。另一方面也表明,CASTEP 在 1.4~3 THz 范围可以更精确地实现对无水葡萄糖的模拟,证明了 CASTEP 晶体计算软件用于样品太赫兹光谱特性研究的可行性。

5 结 论

利用透射式 THz-TDS 系统对无水葡萄糖进行了光谱检测,通过时域、频域以及量化数值处理发现,对于不同质量比的葡萄糖压片,时域信号波峰强度和频域谱特征频率处信号强度都随葡萄糖质量分数的增加呈线性衰减;在特征频率处,随着葡萄糖质量分数的增加,折射率与吸收系数线性增大。样品时域峰强度呈线性减弱的趋势为 $I = 7.07399 - 1.87825M$, 相关系数为 -0.99 ; 1.44 THz 处信号强度下降规律为 $A = 2.09287 - 2.08677M$, 相关系数为 -0.98 ; 1.44 THz 处折射率与吸收系数随葡萄糖质量分数变化的趋势分别为 $n = 1.34 + 0.45M$ 与 $\alpha = -1.68 + 13.41M$, 相关系数分别为 0.97 与 0.99 , 即可以通过时域信号、频域信号、折射率以及吸收系数等对葡萄糖进行量化研究。对比谱图,得到无水葡萄糖样品在 $0.15 \sim 3$ THz 测量范围内出现 $0.94, 1.30, 1.44, 1.67, 1.88, 2.08, 2.31, 2.55, 2.70, 2.84, 2.96$ THz 11 个特征吸收峰。

基于密度泛函理论,利用 Gaussian 09 与 CASTEP 量子化学计算软件对葡萄糖分别进行分子水平与晶体结构上的模拟计算,Gaussian 模拟得到葡萄糖在 $0.24, 0.45, 0.68, 0.96, 1.23, 1.34, 1.58, 1.85, 2.10, 2.15, 2.31, 2.50, 2.65, 2.80, 2.92$ THz 处有特征吸收,采用 Gaussian VIEW 可视化软件完成了对所有实验吸收峰的分子振动归属,实验与理论吻合。CASTEP 晶体计算得到葡萄糖在 $1.47, 1.68, 1.80, 2.12, 2.18, 2.34, 2.53, 2.68, 2.82, 3.25$ THz 处有特征吸收,对 Gaussian 09 模拟结果进行了验证,为其他大生物分子的精确模拟提供了有效的方法。

研究结果为糖尿病诊断提供了重要参考,可用于对葡萄糖分子的识别与量化精确检测,同时为鉴别葡萄糖分子提供理论依据,为生物大分子的量子化学模拟提供了理论参考。

参 考 文 献

- Lu Chengzhen. The investigation of some spectroscopic characteristic of bio-tissue on terahertz time domain[D]. Beijing: Capital Normal University, 2015: 3-4.
卢承振. 若干生物组织的太赫兹时域光谱特性研究[D]. 北京: 首都师范大学, 2015: 3-4.
- Jia Qiongzhen. Research of dielectric properties of materials in terahertz region based on Kramers-Kronig relations[D]. Beijing: Beijing Normal University, 2015: 1-2.
贾琼珍. 基于 Kramers-Kronig 关系太赫兹频段物质介电性质研究[D]. 北京: 北京师范大学, 2015: 1-2.
- Chen Tao, Li Zhi, Mo Wei, *et al.* Simultaneous quantitative determination of multicomponents in tablets based on terahertz time-domain spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(5): 1220-1225.
陈 涛, 李 智, 莫 玮, 等. 太赫兹时域光谱的药物多组分同时定量测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(5): 1220-1225.
- 张存林, 张 岩, 赵国忠, 等. 太赫兹感测与成像[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- Wang Weining. Terahertz and Raman spectra of L-threonine[J]. Acta Physica Sinica, 2009, 58(11): 7640-7644.
王卫宁. 苏氨酸的太赫兹及拉曼光谱研究[J]. 物理学报, 2009, 58(11): 7640-7644.
- Druzbecki K, Mielcarek J, Kiwilsza A, *et al.* Computationally assisted (solid-state density functional theory) structural (X-ray) and vibrational spectroscopy (FT-IR, FT-RS, TDs-THz) characterization of the cardiovascular drug lacidipine [J]. Crystal Growth Design, 2015, 15(6): 2817-2830.
- Jiang L, Li M, Li C, *et al.* Terahertz spectra of L-ascorbic acid and thiamine hydrochloride studied by terahertz spectroscopy and density functional theory[J]. Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves, 2014, 35(10): 871-880.
- Smirnova I N, Sapozhnikov D A, Kargovsky A V, *et al.* Lowest-lying vibrational signatures in corticosteroids studied by terahertz time-domain and Raman spectroscopies[J]. Vibrational Spectroscopy, 2012, 62: 238-247.
- Zhang Tongjun, Hou Dibo, Cao Binghua, *et al.* Terahertz time-domain spectroscopy of two crystalline aldohexoses[J]. Journal of Zhejiang University (Engineering Science), 2008, 42(4): 579-582.
张同军, 侯迪波, 曹丙花, 等. 两种晶体己醛糖的太赫兹时域光谱研究[J]. 浙江大学学报(工学版), 2008, 42(4): 579-582.
- Ma Xiaojing, Zhao Hongwei, Liu Guifeng, *et al.* Qualitative and quantitative analyses of some saccharides by THz-TDS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(11): 2885-2888.
马晓菁, 赵红卫, 刘桂锋, 等. 多种糖混合物的太赫兹时域光谱定性及定量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(11): 2885-2888.

- 11 Zheng Z P, Fan W H, Liang Y Q, *et al.* Application of terahertz spectroscopy and molecular modeling in isomers investigation: glucose and fructose[J]. *Optics Communications*, 2012, 285(7): 1868-1871.
- 12 Sun P, Zou Y. Complex dielectric properties of anhydrous polycrystalline glucose in the terahertz region[J]. *Optical and Quantum Electronics*, 2016, 48: 27.
- 13 Itoh K, Ikeda A, Iwamoto T, *et al.* DFT calculation analysis of terahertz time-domain spectra of polyanilines[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 1006(1-3): 52-58.
- 14 Fang Hongxia, Zhang Qi, Zhang Huili, *et al.* Terahertz spectroscopic analysis of adenine and fumaric acid cocrystals[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2015, 31(2): 221-226.
方虹霞, 张 琪, 张慧丽, 等. 腺嘌呤与富马酸共晶体的太赫兹光谱分析[J]. *物理化学学报*, 2015, 31(2): 221-226.
- 15 Alijabbari N, Chen Y, Sizov I, *et al.* Molecular dynamics modeling of the sub-THz vibrational absorption of thioredoxin from *E. coli* [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18(5): 2209-2218.
- 16 Mott A J, Rez P. Calculation of the infrared spectra of proteins[J]. *European Biophysics Journal*, 2015, 44(3): 103-112.
- 17 Dorney T D, Baraniuk R G, Mittleman D M. Material parameter estimation with terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2001, 18(7): 1562-1571.
- 18 Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. A reliable method for extraction of material parameters in terahertz time-domain spectroscopy[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 1996, 2(3): 739-746.
- 19 Bykhovski A, Woolard D. Terahertz spectra of biotin based on first principle, molecular mechanical, and hybrid simulations[J]. *IEEE Journal of Biomedical and Health Informatics*, 2013, 17(4): 768-773.
- 20 Liu Jianwei, Shen Jingling, Zhang Bo. Identification of six isomers of dimethylbenzoic acid by using terahertz time-domain spectroscopy technique[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(11): 3041-3045.
刘建伟, 沈京玲, 张 波. 太赫兹技术对二甲基苯甲酸六种同分异构体的识别[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(11): 3041-3045.
- 21 Fu Rong, Li Zhe, Jin Biaobing, *et al.* A study of vibrational spectra of L-, D-, DL-alanine in terahertz domain[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(8): 2023-2026.
傅 荣, 李 哲, 金彪兵, 等. 太赫兹波段的 L-, D-, DL-丙氨酸振动光谱研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(8): 2023-2026.
- 22 Zhang Man, Cai He, Shen Jingling. Terahertz spectroscopic testing of food additive tert-butylhydroquinone [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(7): 1809-1813.
张 曼, 蔡 禾, 沈京玲. 食品添加剂特丁基对苯二酚的太赫兹光谱及其检测分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(7): 1809-1813.