

酒石酸异构体的太赫兹时域光谱研究

陈涛, 张超杰, 许川佩*

桂林电子科技大学电子工程与自动化学院, 广西 桂林 541004

摘要 利用太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术对手性异构体 D-酒石酸和外消旋体 DL-酒石酸进行测量,得到两种异构体在 THz 波段的特征吸收峰,发现它们吸收光谱之间的差异十分明显。利用量子化学软件中密度泛函理论对酒石酸两种异构体的单分子和晶胞进行理论模拟计算,得到酒石酸两种异构体模拟结果的吸收峰,并对吸收峰进行指认。实验所测的结果与理论计算的结果对应的吸收峰位置基本吻合,通过对吸收峰的指认,深入分析出该类物质的异构体在 THz 波段吸收峰形成的机理。结果表明,THz-TDS 技术可以鉴别酒石酸手性异构体及其外消旋体之间的微小差异。

关键词 测量; 太赫兹时域光谱; 酒石酸; 异构体; 密度泛函理论

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.081202

Study on Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Tartaric Acid Isomers

Chen Tao, Zhang Chaojie, Xu Chuanpei

*School of Electronic Engineering and Automation, Guilin University of Electronic Technology,
Guilin, Guangxi 541004, China*

Abstract The chiral isomers D- and DL-tartaric acid are measured by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS), and characteristic absorption peaks of two isomers in the range of THz are obtained. The differences between them are obvious. The single molecular and unit cell of two isomers of tartaric acid are calculated by density functional theory in quantum chemistry software. The absorption peaks of two isomers of tartaric acid are obtained and identified. The results of the experiment are basically consistent with the calculated results at absorption peak. Through the identification of the absorption peak, the formation mechanism of the absorption peaks of such isomers in the range of THz is deeply analyzed. The results show that THz-TDS technology can identify small differences between tartaric acid chiral isomer and its racemate.

Key words measurement; terahertz time-domain spectroscopy; tartaric acid; isomer; density functional theory

OCIS codes 120.4290; 070.4790; 160.1585; 300.6495

1 引言

太赫兹(THz)波指波长在微波和红外线之间的一段电磁波,在很长一段时期内因为缺少有效的产生和探测技术导致其发展缓慢,随着超快激光技术的突破,THz 波的激发光源变得稳定、可靠,这使得与 THz 相关的领域迅猛发展^[1-3]。THz 时域光谱(THz-TDS)技术就是利用超快激光技术对物质 THz 波段光谱信息进行检测的手段,它信噪比较高,且单个脉冲所包含的频带较宽,可对物质构成以及其结构的细微变化进行有效的检测和识别^[4-7]。德国科学家 Walther 等^[8]率先使用 THz-TDS 技术开展了对视黄醛分子异构体(9-顺式视黄醛、13-顺式视黄醛和全反-视黄醛)的 THz 吸收谱的研究,发现三种视黄醛异构体 THz 吸收光谱的差异是显而易见的,由于视网膜视觉感知的过程与这三种异构体之间的结构转变密不可分,因此可以使用

收稿日期: 2017-03-17; **收到修改稿日期:** 2017-03-27

基金项目: 国家自然科学基金(11574059)、广西自然科学基金(2015GXNSFB139252)、广西自动检测技术与仪器重点实验室基金(YQ17102)

作者简介: 陈涛(1984—),男,博士,副教授,主要从事太赫兹检测技术方面的研究。E-mail: tchen@guet.edu.cn

* **通信联系人.** E-mail: xcp@guet.edu.cn

THz-TDS 技术分析视网膜的分子结构及其振动模式的机理。

目前,随着密度泛函理论(DFT)的日趋成熟,DFT 已经可以对物质在 THz 波段的光谱信息进行较好的计算,成功地应用在分子体系,特别是对中等分子体系光谱信息的分析^[9]。王果等^[10]利用 DFT 方法对丙氨酸结构进行了理论研究并得出光谱,通过对比实验结果,得到相对应的吸收峰,详细分析了吸收峰的振动模式,发现 DFT 有效地考虑了电子相关的问题,具有很高的精度和计算效率,可以很好地协助 THz-TDS 技术对物质分子结构进行检测和分析。

手性物质由于其结构的特殊性,已广泛地应用于食品添加剂、香料、药物、医学和生命科学等方方面面,对人们的日常生活的影响也越来越大,但手性物质各个异构体之间的药物活性、代谢情况及毒副作用等效果往往差异明显,因此对手性异构体进行鉴别,发挥有效异构体的作用,去除无效或有副作用的异构体的影响,具有十分重要的意义。酒石酸($C_4H_6O_6$)是常见的食品添加剂,具有两个互相对称的手性碳,是一类非常重要的四碳有机手性源,D-酒石酸和其外消旋体 DL-酒石酸由于异构体结构的差异,在 THz 波段会显示出特别的“指纹”特征。应用 THz 光谱技术结合 DFT 方法对酒石酸手性异构体进行光谱分析,首先应用 THz-TDS 技术测得室温环境下酒石酸两种异构体在 0.2~1.90 THz 波段的光谱特性,然后采用 DFT 方法对酒石酸两种光学异构体的单分子进行理论模拟计算,通过实验所测结果以及量子化学理论模拟计算结果,研究酒石酸异构体的吸收光谱,并对其振动模式进行分析,实现对酒石酸两种光学异构体的鉴别。

2 实验部分

2.1 实验装置

图 1 是 THz-TDS 系统装置^[11],该系统包括飞秒激光器、THz 辐射产生装置、相应的探测装置及时间延迟控制系统等,其中 $M_1 \sim M_{14}$ 为反射镜、 $A_1 \sim A_4$ 为光阑、 $L_1 \sim L_3$ 为透镜、WP 为波片。飞秒激光器发出激光脉冲,通过半波片(HWP)后由偏光分束镜(CBS)分为两束正交脉冲。其中强光束作为抽运脉冲,穿过 CBS 照射在低温生长的砷化镓(GaAs)晶体上产生 THz 脉冲,经离轴抛物面镜 PM_1 和 PM_2 准直、聚焦到所测样本上,THz 脉冲透过样本后载有样品的散射和吸收信息,而后经离轴抛物面镜 PM_3 和 PM_4 准直、聚焦到探测晶体(ZnTe)上。而弱光束作为探测光,在多次反射后经偏振片 P 照射在高阻硅(Si)上,经反射后与载有样品信息的 THz 波共线通过探测晶体,利用电光采样的方法测量 THz 脉冲。利用时间延迟装置来调整两个脉冲的时间延迟,以获得载有样本信息的 THz 时域信号,然后利用傅里叶变换获得样本的吸收系数及折射率等物理参数。在室温下进行实验,为了减少空气中的水蒸气的影响,THz-TDS 系统中电磁辐射通过的

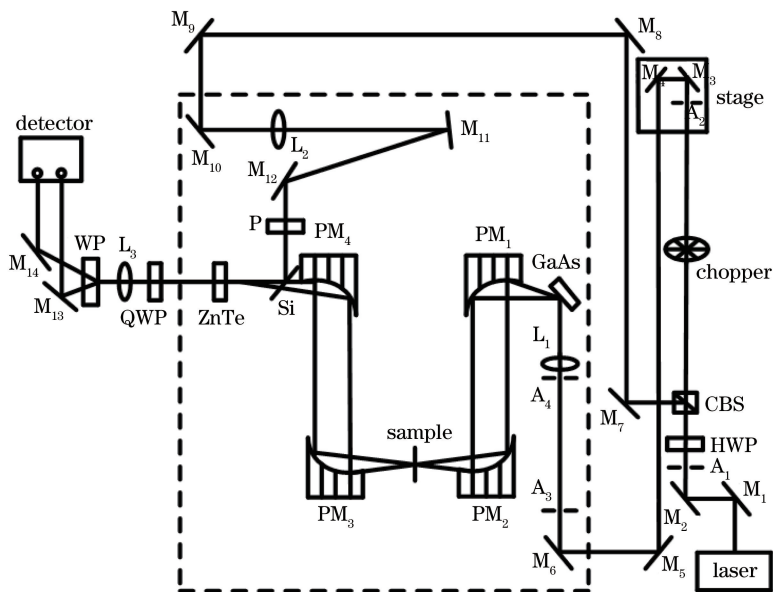


图 1 THz-TDS 系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of THz-TDS system

光路密闭(图 1 虚线框内),并充以干燥空气,使测量环境的相对湿度控制在 2% 以内。

2.2 样品制备

实验样品 D-和 DL-酒石酸的样品纯度均达到分析纯水平,满足实验要求。酒石酸为固体粉末,常态下颗粒大小不均,需对其进行研磨处理。在制备样品前需要进行干燥处理,将样品放置在真空恒温干燥箱(YB-1A,天津盛达三合光学仪器,中国)中,设定恒温为 55 °C,干燥 2 h 左右,充分干燥,减少样品中水分的干扰。

单质酒石酸的压片凝结不够牢固,容易破损,可以掺杂聚乙烯(因为聚乙烯在 THz 波段的吸收比较微弱),使压片凝结地比较牢固。使用精度为 0.1 mg 的电子分析天平(FA2004B,上海越平科学仪器,中国)分别称取质量比为 1:1 的酒石酸和聚乙烯,将其放入研钵中研磨至细小颗粒,并保证两者混合均匀^[12]。用压片机(FW-4,天津天光光学仪器,中国)以 10 MPa 的压力将酒石酸与聚乙烯的混合物压制成表面光滑无裂缝、前后两面平行的圆形片状样本,样本直径为 13 mm,厚度在 1.0~1.2 mm 之间。

2.3 数据处理

利用吸光度对实验数据进行处理,吸光度无量纲,是一个相对量,代表光波被物质吸收的程度,与样品厚度无关,因此光谱质量不会受到样品厚度的影响。首先通过实验测得时域参考信号和样本信号,然后经过快速傅里叶变换获得其频域谱 $E_{\text{ref}}(\omega)$ 和 $E_{\text{sam}}(\omega)$,最后可得到样本的吸光度^[13]:

$$A = -\lg \left| \frac{E_{\text{sam}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} \right|^2 \quad (1)$$

3 结果与讨论

3.1 实验结果与讨论

利用 THz-TDS 装置对酒石酸样品进行测量,获得的 THz 时域光谱如图 2 所示。从图 2 可以看出 THz 波直接在空气中传播的时域参考信号,与穿过酒石酸样品的时域样本信号之间存在幅值衰减和时间延迟,幅值上的衰减是因为 THz 波照射到酒石酸样品时产生了散射和吸收,时间上的延迟是 THz 波穿过样品时和穿过空气时折射率的差异所引起。为了获得准确、稳定的 THz 吸收谱,采取在 THz 时域脉冲中截取首次透射波、去除回波的方法,得到 THz 时域光谱图。

Z-3THz 时域光谱系统探测区间为 0.1~3.0 THz,其频谱分辨率高于 5 GHz,为提升光谱信噪比,取 0.2~1.9 THz 频段进行光谱分析。图 3 为室温下实验测得的两种酒石酸异构体在 0.2~1.90 THz 频段的吸收谱线。由图 3 可得,D-酒石酸的强吸收峰出现在 1.08、1.64、1.79 THz 处,同时在 1.36 THz 处有较弱的吸收峰;DL-酒石酸的强吸收峰出现在 1.39、1.51、1.81 THz 处,同时在 1.20、1.62 THz 处有较弱的吸收峰。酒石酸手性异构体 THz 光谱的吸收峰是酒石酸分子振动和转动能级变化而表现出的吸收所引起,实验结果表明,酒石酸手性异构体与其外消旋体之间存在明显的差异,从吸收谱可以清晰地分辨出手性异构体与外消旋体,其吸收峰的位置可以作为鉴别的依据。实验结果显示,D-酒石酸与 DL-酒石酸的吸收峰的峰位上有明显

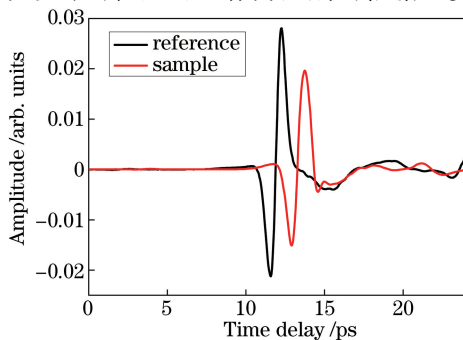


图 2 参考信号和酒石酸样品的 THz-TDS

Fig. 2 THz-TDS of reference signal and tartaric acid

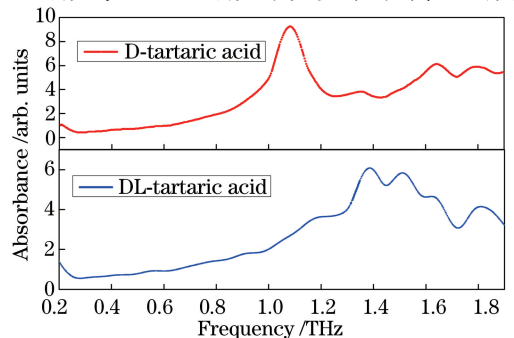


图 3 D-和 DL-酒石酸在室温下的 THz 吸收谱线

Fig. 3 THz absorption spectra of D- and DL-tartaric acid at room temperature

的偏差,而且在强度也显然不同,因此异构体晶格之间的不同,会导致吸收峰位置上的差异^[14]。

3.2 DFT 计算结果与分析

为了理解实验光谱的理论原理,协助实验光谱吸收峰的指认,使用高斯软件对酒石酸同分异构体的单分子进行理论模拟,选用密度泛函理论的 B3LYP 方法,基组为 6-31G 进行计算^[15-16]。首先进行结构优化,然后进行频率计算,最终得到的酒石酸计算结果没有虚频,说明优化得到了分子的最小能量结构^[17]。因为模拟中忽略电子相关及非简谐性效应的影响^[18],针对方法和基组的选择,采用频率矫正因子 0.961 对频率进行矫正^[19]。两种酒石酸单分子模型均提取于英国剑桥大学晶体结构数据库,如图 4 所示,其中(a)和(b)分别是 D-和 DL-酒石酸单分子模型。

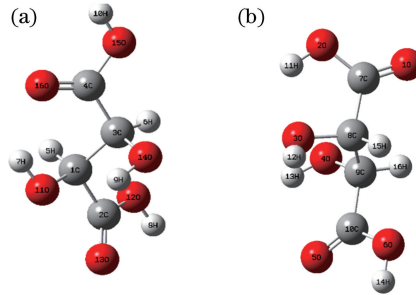


图 4 D-和 DL-酒石酸的单分子结构。(a) D-酒石酸;(b) DL-酒石酸

Fig. 4 Single molecule structures of D- and DL-tartaric acid. (a) D-tartaric acid; (b) DL-tartaric acid

图 5 是 D-酒石酸计算光谱与实验光谱的对比图,红线表示 D-酒石酸单分子理论模拟计算的光谱,黑线表示实验所测光谱,通过模拟计算的光谱和实验所测光谱的比较,发现模拟计算和实验所得光谱的吸收峰位吻合得并不是太好,D-酒石酸实验的吸收峰在 1.36、1.79 THz 处,对应模拟计算的吸收峰在 1.42、1.78 THz,由于主要吸收峰并没有得到模拟结果,还需对晶体结构进行仿真。

图 6 是 DL-酒石酸计算光谱与实验光谱的对比图,红线表示 DL-酒石酸单分子理论模拟计算的光谱,黑线表示实验所测光谱,通过模拟计算的光谱和实验所测光谱的比较,发现模拟计算和实验所得光谱的吸收峰位吻合度并不高,除了 DL-酒石酸实验的吸收峰在 1.39、1.81 THz 处对应模拟计算的吸收峰 1.35、1.78 THz 外,还有几处吸收峰并没有对应模拟结果,需对其晶体结构进行仿真。

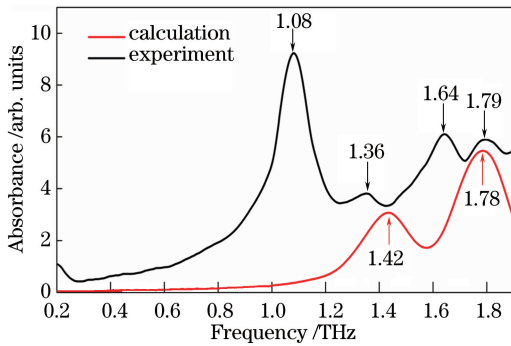


图 5 D-酒石酸计算光谱与实验光谱的对比

Fig. 5 Comparison between experimental and calculated spectra of D-tartaric acid

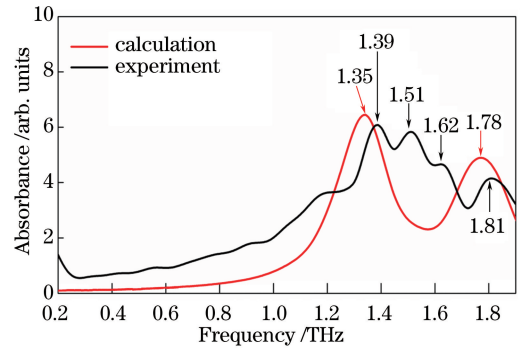


图 6 DL-酒石酸计算光谱与实验光谱的对比

Fig. 6 Comparison between experimental and calculated spectra of DL-tartaric acid

实验测量的光谱和模拟计算的光谱对比发现,吸收峰之间存在些许偏移,这是由于理论模拟时的温度是绝对零度,而实验测量是在室温的情况下,没计算热效应的影响^[20]。另外,实验结果中 D-酒石酸在 1.08、1.64 THz 处,DL-酒石酸在 1.51、1.62 THz 处存在的吸收峰并没有对应的模拟结果,尤其是实验上观测到 D-酒石酸在 1.08 THz 处有一个最强的吸收峰,而 DFT 对单分子计算无此峰,这是因为模拟计算的模型是气态单分子^[21],而实验测量的样本是多分子晶体,酒石酸分子晶体存在的大量羟基和羧基,会使其晶体之间形成复杂的氢键网络,氢键网络中存在较强的分子间氢键,维护着晶体结构的稳定。由于氢键结构的特点,其共

振频率正好出现在 THz 范围内,氢键结构中键能强弱以及运动情况不同,导致其振动情况也有区别^[22]。对于单分子的 DFT 计算并不能反映出晶体结构内分子间相互作用如分子间氢键和声子模式的影响,显然分子晶体的晶格之间存在着复杂的相互作用,导致样品在 THz 波段产生吸收峰,因此认为以上几处没有对应模拟计算结果的吸收峰,其振动模式是由于分子间的相互作用^[23]。

为了验证分子间作用力,对两种酒石酸的晶胞进行模拟计算,其晶胞结构来源于英国剑桥大学晶体结构数据库如图 7 所示,(a)和(b)分别是 D-和 DL-酒石酸晶胞模型。

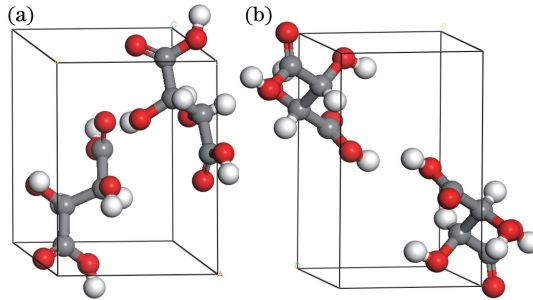


图 7 D-和 DL-酒石酸晶胞模型。(a) D-酒石酸;(b) DL-酒石酸

Fig. 7 Unit cell model of D- and DL-tartaric acid. (a) D-tartaric acid; (b) DL-tartaric acid

图 8 是 D-酒石酸晶胞的计算光谱与实验光谱的对比图,红线表示 D-酒石酸晶胞理论模拟计算的光谱,黑线表示实验所测光谱。通过晶胞模拟计算的光谱和实验所测光谱的比较,发现晶胞的模拟计算结果与单分子模拟结果形成互补,D-酒石酸晶胞模拟计算的吸收峰在 1.01、1.63 THz 处,与实验的吸收峰 1.08、1.64 THz 基本吻合,由于单分子模拟计算没有得到此处的吸收峰,而通过晶胞的模拟得到了较为吻合的结果,说明这几处吸收峰的振动模式是由分子间的相互作用导致的。对比图 5 和图 8 可以发现两者之间存在差异,图 5 是单分子模拟计算得到的结果,其反映的是分子内部多原子的弯曲、扭转以及变形振动;而图 8 是晶胞模拟计算的结果,对晶胞的模拟更加接近真实分子所处的环境,尤其是酒石酸分子晶体存在大量的羟基和羧基,使其晶体之间形成复杂的氢键网络,这些分子间的相互作用,在单分子模拟计算中是不存在的,这是导致单分子模拟和晶胞模拟不同的根本原因。

图 9 是 DL-酒石酸晶胞的计算光谱与实验光谱的对比图,红线表示 DL-酒石酸晶胞理论模拟计算的光谱,黑线表示实验所测光谱。通过晶胞模拟计算的光谱和实验所测光谱的比较,发现 DL-酒石酸晶胞模拟计算 1.48 THz 处的吸收峰与实验 1.51 THz 处的吸收峰位置比较吻合,因单分子模拟并未得到 1.51 THz 处的吸收峰,故此处晶胞模拟所得到的结果可以认为是分子间作用所引起的,同时发现 DL-酒石酸晶胞理论模拟计算的光谱在 1.20 THz 处的吸收峰对应实验光谱的一个极弱的吸收峰,说明此处吸收峰也与分子间作用力有关。

通过对单分子的模拟计算发现分子在 THz 波段的振动常表现为多原子的弯曲、扭转以及变形振动^[24],对晶胞的模拟计算则表现为分子间的作用力。使用 Gauss View 动态可视功能结合单分子模拟计算的结

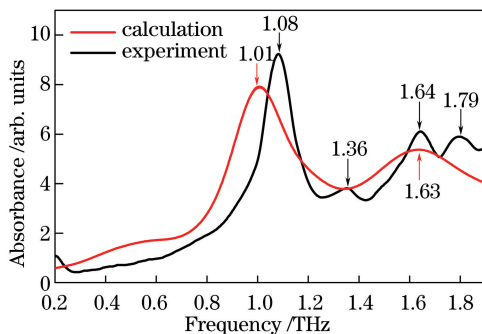


图 8 D-酒石酸晶胞计算光谱与实验光谱的对比

Fig. 8 Comparison between experimental and calculated spectra of D-tartaric acid unit cell

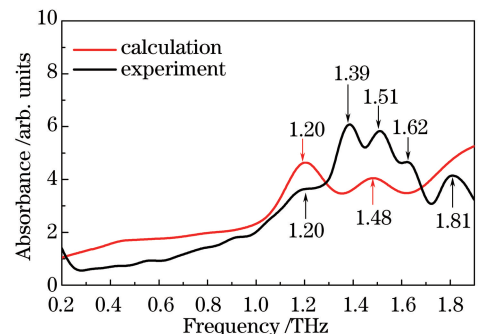


图 9 DL-酒石酸晶胞计算光谱与实验光谱的对比

Fig. 9 Comparison between experimental and calculated spectra of DL-tartaric acid unit cell

果,对酒石酸在 THz 波段的吸收峰形成的原因进行分析,结果如表 1 所示。

表 1 酒石酸振动频率的归属

Table 1 Assignments of vibrational frequency for tartaric acid

Sample	Experiment /THz	Calculation /THz	Vibrational mode
D-tartaric acid	1.08	1.01	Intermolecular interactions
	1.36	1.42	C4 and C2 carboxyl groups torsion, C4 carboxyl group torsion is stronger
	1.64	1.63	Intermolecular interactions
	1.79	1.78	C2 and C4 carboxyl groups torsion, C2 carboxyl group torsion is stronger
DL-tartaric acid	1.20	1.20	Intermolecular interactions
	1.39	1.35	C1 carboxyl group torsion around C1-C2, O10-H11 and O12-H13 wagging
	1.51	1.48	Intermolecular interactions
	1.81	1.78	C1 and C6 carboxyl groups torsion, C1-C2-C4-C6 collective vibration

图 10 所示为 D-酒石酸在 1.42、1.78 THz 处的振动模式,在 1.42 THz 处吸收峰的振动模式表现为 C4 相连的羧基绕 C3-C4 形成的键,进行幅度较强的扭转振动,C2 相连的羧基绕 C1-C2 形成的键,进行幅度较弱的扭转振动,虽然振动强度不同,但是两个羧基扭转振动的频率是相同的,同时两端的振动带动基团其他部分沿着位移矢量方向进行摆动振动;在 1.78 THz 处的吸收峰的振动模式也与两个羧基有关,但是扭转强度刚好相反,表现为 C2 相连的羧基绕 C1-C2 形成的键,进行幅度较强的扭转振动,C4 相连的羧基绕 C3-C4 形成的键,进行幅度较弱的扭转振动,同时两端的振动带动基团其他部分沿着位移矢量方向进行摆动振动,可以看出 D-酒石酸在这两处的振动模式都属于基团整体振动。

图 11 所示为 DL-酒石酸在 1.35、1.78 THz 处的振动模式,在 1.35 THz 处吸收峰的振动模式表现为 C1 相连的羧基绕着 C1-C2 形成的键,进行强烈的扭转振动,该扭转振动带动碳链 C1-C2-C4-C6 进行集体振动,同时 O10-H11 和 O12-H13 形成的羟基以及 C6 相连的羧基进行微弱的摆动振动;在 1.78 THz 处吸收峰的振动模式表现为 C1 相连的羧基和 C6 相连的羧基进行扭转振动,并带动碳链 C1-C2-C4-C6 上的其他部分按位移矢量方向进行摆动振动,DL-酒石酸在这两处的振动模式都属于基团整体振动。

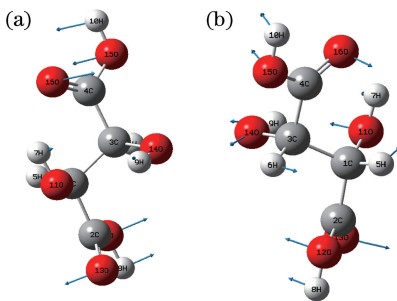


图 10 D-酒石酸的振动模式。

(a) 1.42 THz; (b) 1.78 THz

Fig. 10 Vibrational modes of D-tartaric acid.

(a) 1.42 THz; (b) 1.78 THz

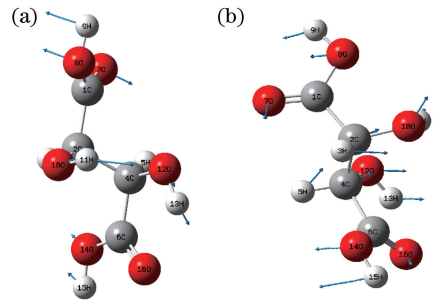


图 11 DL-酒石酸的振动模式。

(a) 1.35 THz; (b) 1.78 THz

Fig. 11 Vibrational modes of DL-tartaric acid.

(a) 1.35 THz; (b) 1.78 THz

模拟计算结果显示,酒石酸两种同分异构体吸收峰的振动光谱主要来源于分子内部的原子发生的相对运动以及分子间的相互作用,它们的吸收谱在 THz 波段明显不同,主要原因是酒石酸分子结构中两端羧基不同的振动情况以及整条碳链所引起的整体振动模式的差异。手性异构体之间构型构象的不同,导致分子内各个基团相对位置的差别,从而造成振动模式的差异,而这些差异正好在 THz 波段呈现出与其他物质完全不同的特征吸收谱,因此可以有效地检测和识别手性异构体。

4 结 论

利用 THz-TDS 技术得到室温环境下 D-和 DL-酒石酸两种异构体在 0.2~1.9 THz 波段的吸收光谱,发现两种异构体在此范围内都有特征吸收峰,且两者吸收光谱的差别显而易见,因此可以利用 THz-TDS 技术

有效地检测和识别手性异构体。通过量子化学软件中 DFT 理论对酒石酸两种异构体的单分子和晶胞进行理论模拟计算,发现实验所测吸收谱线与模拟计算所得吸收谱线对应吸收峰的位置相符,通过对吸收峰的指认,酒石酸振动模式与羧基的振动模式和基团的整体振动模式密不可分,酒石酸不同异构体之间吸收峰振动模式各不相同。研究表明,THz-TDS 技术结合 DFT 理论模拟对酒石酸异构体及其外消旋体之间的微小差异十分敏感,可以有效鉴别酒石酸手性异构体。

参 考 文 献

- [1] Kang Shengwu, Wang Jiping, Liu Kan, *et al.* Analysis of the spectral characters of terahertz-wave[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(6): 0612001.
康胜武, 汪继平, 刘 侃, 等. 太赫兹波光谱特性分析[J]. *光学学报*, 2012, 32(6): 0612001.
- [2] 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.
- [3] Lu Shuhua. Detection of explosives by terahertz spectroscopic techniques[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(4): 040006.
卢树华. 基于太赫兹光谱技术的爆炸物类危险品检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(4): 040006.
- [4] Sun Yaru, Shi Tonglu, Liu Jianjun, *et al.* Terahertz label-free bio-sensing with EIT-like metamaterials [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0328001.
孙雅茹, 史同璐, 刘建军, 等. 太赫兹超材料类 EIT 谐振无标记生物传感[J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0328001.
- [5] Ge Ming, Zhao Hongwei, Zhang Zengyan, *et al.* Far-infrared Spectra of 2,2'-biphenol and 4,4'-biphenol measured by terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2005, 21(9): 1063-1066.
葛 敏, 赵红卫, 张增艳, 等. 两种联苯酚类化合物的太赫兹时域光谱研究[J]. *物理化学学报*, 2005, 21(9): 1063-1066.
- [6] Markelz A G, Roitberg A, Heilweil E J. Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0.1 and 2.0 THz[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 320(1-2): 42-48.
- [7] Liu Yan, Fan Fei, Chen Sai, *et al.* Terahertz optical properties of nematic liquid crystals depended on different external fields[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0226001.
刘 岩, 范 飞, 陈 赛, 等. 外场下向列相液晶太赫兹光学性质[J]. *光学学报*, 2016, 36(2): 0226001.
- [8] Walther M, Fischer B, Schall M, *et al.* Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinal measured by THz time-domain spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 332(3-4): 389-395.
- [9] Cheng Jianbo, Xu Weiqing, Zhao Bing, *et al.* Study on vibrational spectra and structure of 4-mercaptopyridine monomer and dimer using density functional theory[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(5): 854-857.
程建波, 徐蔚青, 赵 冰, 等. 密度泛函理论研究 4-巯基吡啶及其二聚体的结构与振动光谱[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(5): 854-857.
- [10] Wang Guo, Wang Weining. Experimental and theoretical investigations on the terahertz vibrational spectroscopy of alanine crystal[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, 28(7): 1579-1585.
王 果, 王卫宁. 丙氨酸晶体太赫兹振动光谱的实验和理论研究[J]. *物理化学学报*, 2012, 28(7): 1579-1585.
- [11] Chen Tao, Li Zhi, Mo Wei, *et al.* Application of interval methods in quantitative analysis of multicomponent mixtures by terahertz time-domain spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(12): 3241-3245.
陈 涛, 李 智, 莫 玮, 等. 特征谱区筛选在多元混合物的太赫兹光谱定量分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(12): 3241-3245.
- [12] Zheng Zhuanping, Fan Wenhui, Yan Hui, *et al.* Study on THz spectra and vibrational modes of benzoic acid and sodium benzoate[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(3): 582-585.
郑转平, 范文慧, 闫 慧, 等. 苯甲酸与苯甲酸钠的太赫兹光谱和振动模式分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(3): 582-585.
- [13] Tu Shan, Zhang Wentao, Xiong Xianming, *et al.* Principal component analysis for transgenic cotton seeds based on terahertz time domain spectroscopy system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(4): 0430001.
涂 闪, 张文涛, 熊显名, 等. 基于太赫兹时域光谱系统的转基因棉花种子主成分特性分析[J]. *光子学报*, 2015, 44

(4): 0430001.

- [14] Ji Te, Zhao Hongwei, Zhang Zengyan, *et al.* Terahertz time-domain spectroscopy of D-, L-, and DL- penicillamines [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(9): 1159-1162.
吉 特, 赵红卫, 张增艳, 等. D-、L-和 DL-青霉胺的太赫兹时域光谱[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(9): 1159-1162.
- [15] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [16] Wang Gao, Zhou Hanchang, Yao Baodai, *et al.* Progress of terahertz spectroscopy detection technique of explosives [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2011, 48(1): 013001.
王 高, 周汉昌, 姚宝岱, 等. 爆炸物太赫兹光谱探测技术研究进展 [J]. *激光与光电子学进展*, 2011, 48(1): 013001.
- [17] Fang Hongxia, Zhang Qi, Zhang Huili, *et al.* Terahertz spectroscopic and density functional theoretical analysis of cocrystal between olmesartan and benzoic acid [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(12): 2504-2510.
方虹霞, 张 琪, 张慧丽, 等. 奥美沙坦与苯甲酸共晶的太赫兹光谱与密度泛函理论分析 [J]. *高等学校化学学报*, 2015, 36(12): 2504-2510.
- [18] Anthony P S, Leo R. Harmonic vibrational frequencies: an evaluation of Hartree-Fock, Møller-Plesset, quadratic configuration interaction, density functional theory, and semiempirical scale factors [J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(41): 16502-16513.
- [19] Liu Jiangyan, Wu Shubin. *Chemical graphic design and molecular calculations* [M]. Guangzhou: South China University of Technology Press, 2009: 253-256.
刘江燕, 武书彬. *化学图文设计与分子模拟计算* [M]. 广州: 华南理工大学出版社, 2009: 253-256.
- [20] Zhao Rongjiao, He Jinlong, Li Jing, *et al.* Terahertz time-domain spectroscopy of L- and DL- fudosteine [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2011, 27(12): 2743-2748.
赵容娇, 何金龙, 李 璟, 等. L-和 DL-福多司坦的太赫兹光谱分析 [J]. *物理化学学报*, 2011, 27(12): 2743-2748.
- [21] Takahashi M, Ishikawa Y, Nishizawa J, *et al.* Low-frequency vibrational modes of riboflavin and related compounds [J]. *Chemical Physics Letters*, 2005, 401(4/6): 475-482.
- [22] 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(工业版)*, 2008, 42(4): 579-582.
- [23] Chen Y Q, Liu H B, Deng Y Qa, *et al.* THz spectroscopic investigation of 2, 4-dinitrotoluene [J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 400(4/6): 357-361.
- [24] Perumalla S R, Suresh E, Pedireddi V R. Nucleobases in molecular recognition: molecular adducts of adenine and cytosine with COOH functional groups [J]. *Angewandta Chemmie International Edition*, 2005, 44(47): 7752-7757.