

## 糖类同分异构体的太赫兹吸收峰形成机理研究

燕芳, 刘同华\*, 张俊林

内蒙古科技大学信息工程学院, 内蒙古 包头 014010

**摘要** 以糖类的两种同分异构体[D-(+)-葡萄糖和 D(-)-果糖]为研究对象,采用太赫兹时域光谱系统获取二者在 0.4~1.9 THz 频段的特征吸收谱,利用二者在 1.43 THz 与 1.64 THz 的两个不同吸收峰可对其进行定性鉴别。为了进一步探索吸收峰的形成机理,利用密度泛函理论对两者的晶胞结构进行几何优化和振动模式指认。通过约化密度梯度和独立梯度模型可视化分析了葡萄糖晶胞和果糖晶胞的分子间弱相互作用的类型、位置和强度。研究结果表明,两种物质在太赫兹频段的特征吸收峰主要来源于分子间官能团的氢键相互作用导致的集体振动模式。该研究为糖类异构体的定性检测和精确定量分析,以及 D-(+)-葡萄糖和 D(-)-果糖太赫兹吸收峰的形成机理研究提供了有价值的实验和理论参考。

**关键词** 光谱学; 太赫兹时域光谱; 吸收峰; 密度泛函理论; D-(+)-葡萄糖; D(-)-果糖

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0530001

## Formation Mechanism of Terahertz Absorption Peaks of Carbohydrate Isomers

Yan Fang, Liu Tonghua\*, Zhang Junlin

College of Information and Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology,  
Baotou, Inner Mongolia 014010, China

**Abstract** This paper takes two isomers of sugars [D-(+)-glucose and D(-)-fructose] as the research object. Firstly, the terahertz time domain spectroscopy system was used to obtain the characteristic absorption spectra of the two isomers in the band of 0.4–1.9 THz. The two different absorption peaks at 1.43 THz and 1.64 THz can be used for qualitative identification. Secondly, in order to further explore the formation mechanism of absorption peaks, the density functional theory was used to optimize the cell structure and identify the vibration modes. Finally, the types, locations, and intensities of the weak intermolecular interactions between glucose and fructose cells were visualized by the reduced density gradient and independent gradient model. The research results show that the characteristic absorption peaks of the two substances in the terahertz band are mainly derived from the collective vibration mode caused by the hydrogen bond interaction between the functional groups of the two molecules. This study provides valuable experimental and theoretical references for the qualitative detection of the isomers of sugars and precise quantitative analysis, as well as the formation mechanism of terahertz absorption peaks of D-(+)-glucose and D(-)-fructose.

**Key words** spectroscopy; terahertz time domain spectroscopy; absorption peak; density functional theory; D-(+)-glucose; D(-)-fructose

收稿日期: 2021-08-13; 修回日期: 2021-08-26; 录用日期: 2021-09-10

基金项目: 内蒙古科技攻关项目(2021GG0361)、内蒙古包头市昆区科技局项目(YF2010013)

通信作者: \*liutonghua0613@163.com

# 1 引言

太赫兹 (THz) 波是指频段在 0.1~10 THz、波长在 0.03~3 mm 之间的电磁波。有机分子的振、转动能级均处于太赫兹频段,故利用太赫兹波能检测到较低能级的跃迁,且太赫兹波对分子间弱相互作用(如分子间氢键)、分子键的伸缩振动和弯曲,以及分子骨架振动等的变化敏感。因此可以结合理论计算来对结构差异细微的有机分子进行识别并探究分子间相互作用<sup>[1-3]</sup>。随着超快激光技术的发展,利用太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术可以对有机同分异构体进行分析和鉴别,这有利于研究样品的结构和动力学特性<sup>[4-5]</sup>。葡萄糖和果糖分子内部的原子振动、分子间氢键的相互作用以及晶胞的低频振动都在太赫兹波段内,并且在太赫兹波段内均存在特征吸收峰<sup>[6-8]</sup>。王文爱等<sup>[9]</sup>利用 Gaussian 和 Materials Studio 软件对葡萄糖单分子和晶胞进行模拟计算,验证了葡萄糖在 1.44 THz 处的特征吸收峰,并完成了此吸收峰的振动归属。Suhandy 等<sup>[10]</sup>测量了不同浓度 D-(+)-葡萄糖的吸收光谱和折射率光谱,发现可以利用葡萄糖分子在太赫兹波段存在的指纹图谱完成葡萄糖分子及其溶液的定性鉴别。近年来研究人员借助太赫兹技术对糖类异构体的指纹光谱开展了大量的理论与实验研究,并取得一定的进展。

本文利用透射式 THz-TDS 系统,测量 0.4~1.9 THz 内的 D-(+)-葡萄糖和 D(-)-果糖的太赫兹吸收谱。为了进一步探究二者的吸收峰形成机理,使用 Multiwfn 和 VMD 软件对上述两种糖类同分异构体的分子间相互作用类型和强度进行可视化分析,完成对各个吸收频段处的分子间振动模式的指认。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器

本实验所用仪器为北京市工业波谱成像工程技术研究中心的透射式 THz-TDS 系统<sup>[11]</sup>。为避免空气中水蒸气对实验产生影响,实验前将干燥的氮气充入密闭的太赫兹光路中,待湿度下降至 5% 以下再开始数据采集工作。实验过程中样品室及密闭光路系统的湿度始终小于 5%,温度保持在约 22 °C。

### 2.2 实验样品制备

实验用固态样品 D-(+)-葡萄糖、D(-)-果糖、聚乙烯 (PE) 均购置于 Sigma-Aldridge 公司。压制样品之前,确定好样品中葡萄糖的质量分数为

20%,将样品粉末与 PE 粉末以 1:4 的质量分数比例混入玛瑙研钵中,进行研磨,充分混合以达到压片要求,放入压片机中以 8 MPa 压力压制 5 min,得到直径为 13 mm 的圆薄片,对样片进行干燥处理。针对每种样品,按照此方法制作三个质量分数相同的样片,然后将这三个样片的太赫兹吸收谱数据进行求和后再取平均值,就得到该样片的太赫兹吸收谱。表 1 为样片制备的配比信息。

表 1 混合样片信息

Table 1 Mixing sample information

Sample	Mass /mg	Thickness /mm	Proportion /%	
D-(+)- Glucose	glu1	169.0	1.55	20
	glu2	170.3	1.57	20
	glu3	170.5	1.52	20
D(-)- Fructose	fru1	168.6	1.55	20
	fru2	168.4	1.52	20
	fru3	168.4	1.52	20

### 2.3 实验谱分析

实验过程中获取的太赫兹波通过空气后的时域波谱  $E_{ref}(t)$  和太赫兹波垂直通过样品后的时域波谱  $E_{sam}(t)$  经过快速傅里叶变换 (FFT) 后对应的信号分别为  $E_{ref}(\omega)$  与  $E_{sam}(\omega)$ , 结合朗伯定律,由 (1)~(3) 式可计算出被测样片的复折射率  $n_s(\omega)$  和吸收系数  $\alpha(\omega)$ 。上述算法基于 Dorney 等<sup>[12-13]</sup> 提出的光学参数提取模型。

$$\frac{E_{sam}(\omega)}{E_{ref}(\omega)} = \frac{4n_s}{(1+n_s)^2} \cdot \exp\left[-i(n_s-1)\frac{\omega d}{c}\right], \quad (1)$$

$$n_s(\omega) = 1 + \frac{c}{\omega d} \phi(\omega), \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = -\frac{2}{d} \ln \left\{ \frac{|E_{sam}(\omega)| [n_s(\omega) + 1]^2}{|E_{ref}(\omega)| 4n_s(\omega)} \right\}, \quad (3)$$

式中:  $\omega$  为角频率;  $d$  为样品厚度;  $c$  为真空中的光速;  $\phi(\omega)$  为样品信号的相频特性。

## 3 分析与讨论

### 3.1 实验谱与模拟谱

图 1 为 D-(+)-葡萄糖 (glucose) 和 D(-)-果糖 (fructose) 样品在 0.4~1.9 THz 波段的特征吸收谱。如图 1 所示,两种物质的太赫兹吸收峰位与强度存在明显差异,故可由二者的特征吸收峰进行定性鉴别。

相比于单分子构型,晶胞构型能较全面地考虑分子间氢键与范德瓦耳斯力的影响,因此能更好地

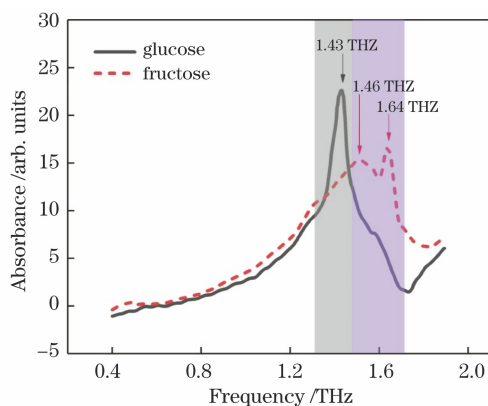


图 1 D-(+)-葡萄糖和 D(-)-果糖的太赫兹吸收谱  
Fig. 1 THz absorbance spectra of D-(+)-glucose and D(-)-fructose

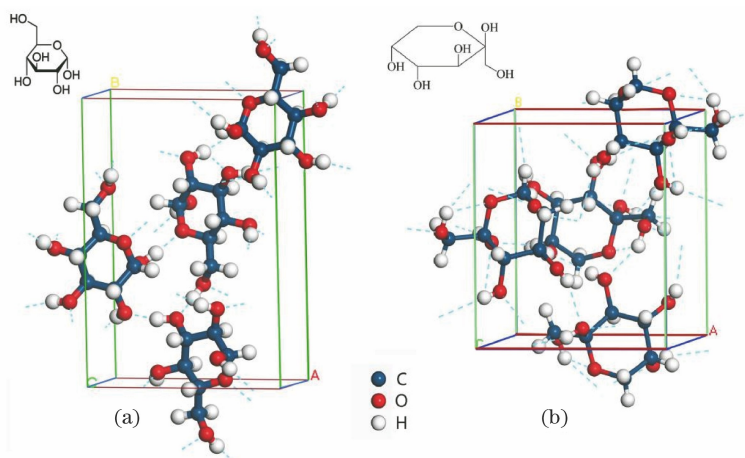


图 2 晶胞构型图。(a) D-(+)-葡萄糖;(b) D(-)-果糖  
Fig. 2 Cell structures. (a) D-(+)-glucose; (b) D(-)-fructose

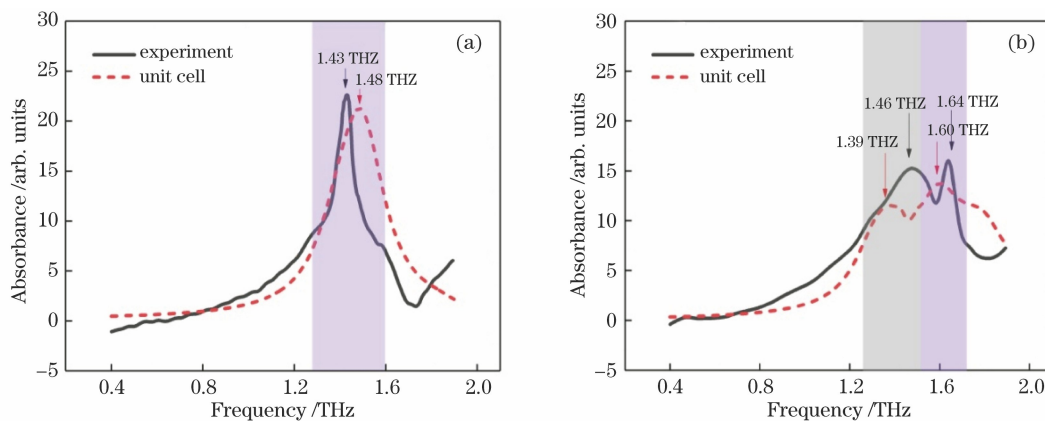


图 3 实验谱与晶胞理论模拟谱对比。(a) D-(+)-葡萄糖;(b) D(-)-果糖  
Fig. 3 Comparison of experimental spectra and theoretical simulation spectra of cells.  
(a) D-(+)-glucose; (b) D(-)-fructose

和 1.64 THz 处的吸收峰与实验所得的 1.39 THz 和 1.60 THz 处的吸收峰基本吻合,这表明本研究所选用的理论模型、基组和方法可在当前的条件下很好地预测 D-(+)-葡萄糖和 D(-)-果糖的吸收

体现分子间相互作用。本文中的晶胞构型均来自剑桥晶体学数据 (CCDC) 中心。如图 2 所示,每个晶胞中含有 4 个分子,虚线表示单分子可以产生的氢键。对于 D-(+)-葡萄糖和 D(-)-果糖晶胞构型,使用 B3LYP 结合 Grimme 的 DFT-D3 方法和 6-311G 基组,并在其基础上对于重原子增加了 d 轨道的成分,在氢原子轨道中加入了 p 的成分即 6-311G (d, p) 基组来进行几何优化和谐振频率计算。

采用高斯 09 软件对 D-(+)-葡萄糖 D(-)-果糖晶胞构型进行结构优化与频率计算,得到二者的太赫兹吸收模拟谱,如图 3、4 所示。葡萄糖晶胞的模拟谱在 1.48 THz 处的吸收峰与实验所得的 1.43 THz 处的吸收峰基本符合。果糖晶胞的模拟谱中 1.46 THz

特性。但是模拟谱和实验谱之间存在一定范围的峰位偏移,这可能是由软件计算带来的误差,或者是由理论温度 (0 K) 与实验设定的温度 (298 K) 不同带来的吸收峰蓝移和红移现象<sup>[14-15]</sup>。

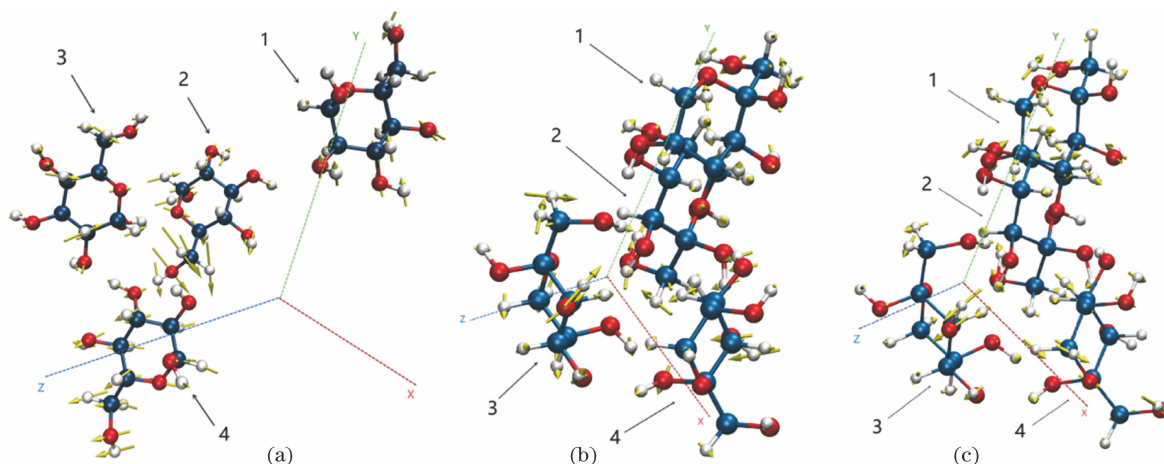


图 4 振动模式。(a) D-(+)-葡萄糖在 1.48 THz 处的振动模式;D(-)-果糖在(b) 1.39 THz 和(c) 1.60 THz 处的振动模式

Fig. 4 Vibrational modes. (a) Vibration mode of D-(+)-glucose at 1.48 THz; vibration modes of D(-)-fructose at (b) 1.39 THz and (c) 1.60 THz

### 3.2 振动模式匹配

对上述模拟谱的特征吸收频率进行势能分布(PED)分析,得到了两种糖的振动模式和贡献率如表 2 所示。用 GaussView 软件对理论模拟结果的振动模式进行验证,分别截取各吸收峰的分子簇集体振动模式。为了更直观地表示葡萄糖和果糖晶胞内各个原子的旋转振动,借助 VMD 软件显示分子振动矢量,如图 4 所示。粗箭头表示葡萄糖分子和果糖分子分别在 1.44,1.39,1.60 THz 处的转振模式,明确给出了各个原子的振动方向和强度。葡萄糖在 1.48 THz 处的振动模式被指认为 58C83O31H 所在平面的键角弯曲,并且这种振动模式的贡献为 11%,它们主要是由氢键 31H...83O58C(“...”代表

表 2 葡萄糖和果糖晶胞振动频率的 PED 分析

Table 2 PED analysis of cell vibration frequency of glucose and fructose

Sample	Experimental frequency /THz	Calculation frequency /THz	PED analysis
D-(+)-glucose	1.43	1.48	BEND:58C/83O/31H(11)
	1.46	1.39	TORS:23H10O4C3C(12) TORS:6O19H56O50C(24)
D(-)-fructose	1.64	1.60	BEND:2C1C96H(10) TORS:70H95H82O76C(12)

### 3.3 约化密度梯度函数可视化分析

为了对比两种考察分子间弱相互作用的方法,分别利用约化密度梯度函数(RDG)和独立梯度模型(IGM)可视化分析了 D-(+)-葡萄糖和 D(-)-果糖分子间相互作用的类型、强度和位置。

约化密度梯度函数的表达式为

$$\text{RDG}(r) = \frac{1}{2(3\pi^2)^{1/3}} \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)^{4/3}}, \quad (4)$$

氢、氧原子之间形成的氢键)连接的两个葡萄糖分子的扭动所引起的。指认结果显示,在该频段内 1 号葡萄糖几乎不发生振动,2、3 和 4 号葡萄糖分子的一HO 键扭动幅度最大。果糖在 1.39 THz 处的振动模式被指认为 23H10O4C3C 和 6O19H56O50C 所在分子的二面角扭转,并且这种振动模式的贡献为 12%和 24%,它们主要是由氢键 31O...23H10O 和 6O...19H56O 连接的两个果糖分子的扭动所引起的。果糖在 1.60 THz 处的振动模式为 2C1C96H 所在平面的键角弯曲,以及 70H95H82O76C 所在分子的二面角扭转,它们主要是由氢键 70O...95H82O 连接的两个果糖分子的扭动所引起的。

式中: $\nabla$ 是梯度算符; $\rho(r)$ 为电子密度, $\rho(r)$ 的数值和键的强度存在正相关性。将  $\rho(r)$  与电子密度 Hessian 矩阵的第二大本征值  $\lambda_2$  的符号函数  $\text{sign}(\lambda_2)$  相乘,将得到的  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$  函数投影到不同色彩的 RDG 等值面上,则弱相互作用的位置、强度、类型都能一目了然地显现出来。其中色彩刻度最左端  $\rho(r)$  较小且符合  $\text{sign}(\lambda_2) = -1$ , 表示较强吸引作用的弱相互作用区域,最右端区域  $\rho(r)$  较

大且符合  $\text{sign}(\lambda_2) = +1$ , 对应环、笼中出现的较强的位阻效应区域。图 5 和图 6 分别是用波函数分析软件 Multiwfn 和 VMD 所计算的结果<sup>[16]</sup>。

图 5(a) 所示是葡萄糖晶胞的 RDG 散点图, 可以看出散点图中多个位置出现了不同的尖峰,  $\rho(r)$  是衡量相互作用强度的重要指标,  $\text{sign}(\lambda_2)$  反映了类型, 可以根据  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$  的值将相互作用强度分为三个类型。RDG 等值面图中显示出的不同颜色的片状物表示为不同的分子间相互作用类型, 如图 5(b) 所示。葡萄糖 RDG 散点图在  $-0.06 \sim -0.025$  之间有 3 个尖峰, 与 3 个圆片状物的 RDG 等值面对应, 表示晶胞中分子之间的强氢键作用。

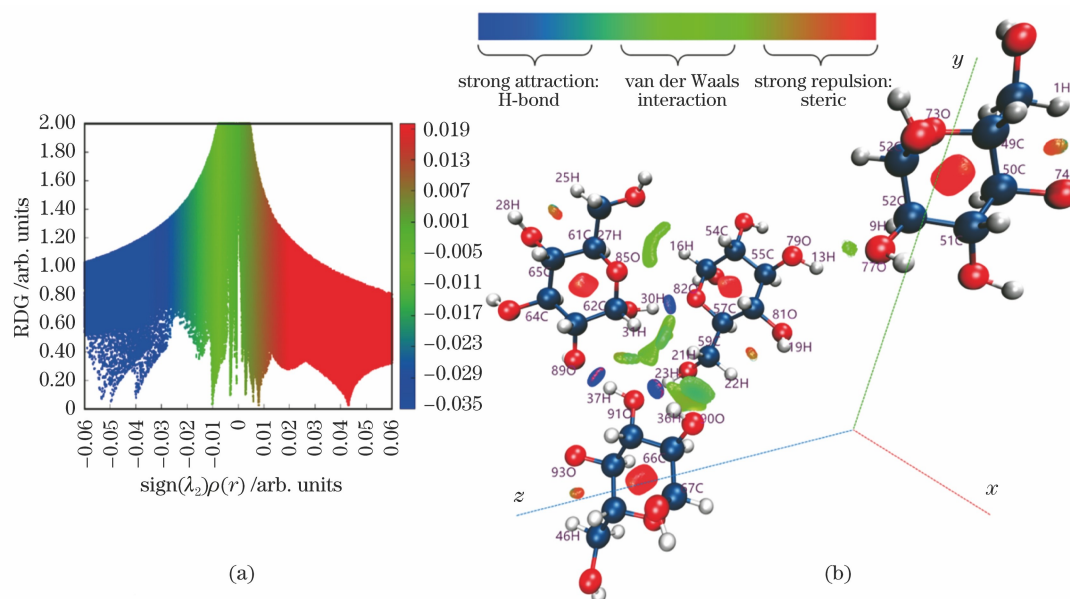


图 5 RDG 分析。(a) D-(+)-葡萄糖填色 RDG 散点图; (b) D-(+)-葡萄糖填色 RDG 等值面图

Fig. 5 RDG analysis. (a) Coloring scatter plot of RDG for D-(+)-glucose; (b) coloring RDG isosurface of D-(+)-glucose

表 3 D-(+)-葡萄糖晶胞弱相互作用的位置

Table 3 Location of weak interaction position of D-(+)-glucose cell

$\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$	Color	Location of RDG isosurface
$-0.06 \sim -0.025$	Blue	$82\text{O} \cdots 30\text{H}, 89\text{O} \cdots 37\text{H}, 91\text{O} \cdots 23\text{H}$
$0.015 \sim 0.06$	Red	$94\text{O} \cdots 68\text{C} \cdots 69\text{C} \cdots 70\text{C} \cdots 66\text{C} \cdots 67\text{C}, 85\text{O} \cdots 62\text{C} \cdots 63\text{C} \cdots 64\text{C} \cdots 65\text{C} \cdots 61\text{C},$ $82\text{O} \cdots 57\text{C} \cdots 56\text{C} \cdots 55\text{C} \cdots 54\text{C} \cdots 58\text{C}, 73\text{O} \cdots 49\text{C} \cdots 50\text{C} \cdots 51\text{C} \cdots 52\text{C} \cdots 53\text{C}$ $1\text{H} \cdots 74\text{O}, 9\text{H} \cdots 13\text{H}, 16\text{H} \cdots 84\text{O}, 16\text{H} \cdots 61\text{C}, 25\text{H} \cdots 86\text{O},$ $37\text{H} \cdots 62\text{C}, 23\text{H} \cdots 87\text{O}, 31\text{H} \cdots 21\text{H}, 31\text{H} \cdots 91\text{O}, 46\text{H} \cdots 93\text{O},$ $59\text{C} \cdots 62\text{C}, 59\text{C} \cdots 90\text{O}, 59\text{C} \cdots 66\text{C}, 22\text{H} \cdots 81\text{O}, 62\text{C} \cdots 91\text{O}$
$-0.025 \sim 0.015$	Half red, half green	

### 3.4 IGM 可视化分析

相对于 RDG, IGM 的好处是可以灵活地自定义区域, 研究分子间相互作用时, 屏蔽掉分子内作用力的影响, 能更加清晰饱满地呈现出等值面。在计算 IGM 型密度梯度时,  $\delta g(r)$  是两种密度梯度的差值, 用来衡量体系中所有原子间相互作用, 其表达

式

$$\delta g(r) = \left| \sum_i \text{abs}[\nabla \rho_i(r)] \right| - \left| \sum_i \nabla \rho_i(r) \right|, \quad (5)$$

$$\delta g(r) = \delta g^{\text{intra}}(r) + \delta g^{\text{inter}}(r), \quad (6)$$

式中的  $i$  为原子序号;  $\nabla \rho_i(r)$  为梯度矢量;  $\text{abs}[\nabla \rho_i(r)]$

为对  $\nabla\rho_i(r)$  矢量的每个分量取绝对值;  $\delta g^{\text{intra}}(r)$  为定义区域内的相互作用;  $\delta g^{\text{inter}}(r)$  为定义区域间的相互作用。和 RDG 分析一样,把  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$  函数以不同颜色投影到  $\delta g^{\text{intra}}$  和  $\delta g^{\text{inter}}$  这两个函数的等值面上,从而能够清楚地判断相互作用区域和强度。本文取  $\delta g^{\text{inter}}(r)$  的数据进行分析。图 6(a) 所示的 IGM 散点图显示了果糖晶胞中 4 个分子间的相互作用信息,从  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$  显著大于 0 的区域可以断定体系里存在位阻作用。位于 0 周围的区域为范德瓦耳斯力作用区域。在约 -0.04 的位置有一个峰,

由于这个位置的电子密度不是很大,但又不接近于 0,因此可以初步判断该峰对应果糖分子之间的氢键。综合分析图 6,可以观察到 3 号果糖分子扭转振动强烈是由 2 号与 3 号分子之间的等值面氢键 23H...31O 和 19H...56O 引起的,它们是由羟基(-OH)与羟基之间形成的氢键。果糖位于 1.60 THz 处的 1 号分子振动强烈,力矩来源是氢键 95H...6O,它是由羟基与羟基形成的氢键。从图 6 中也可以发现氢键都产生于羟基与羟基之间。表 4 是 D(-)-果糖晶胞弱相互作用等值面所在的具体位置。

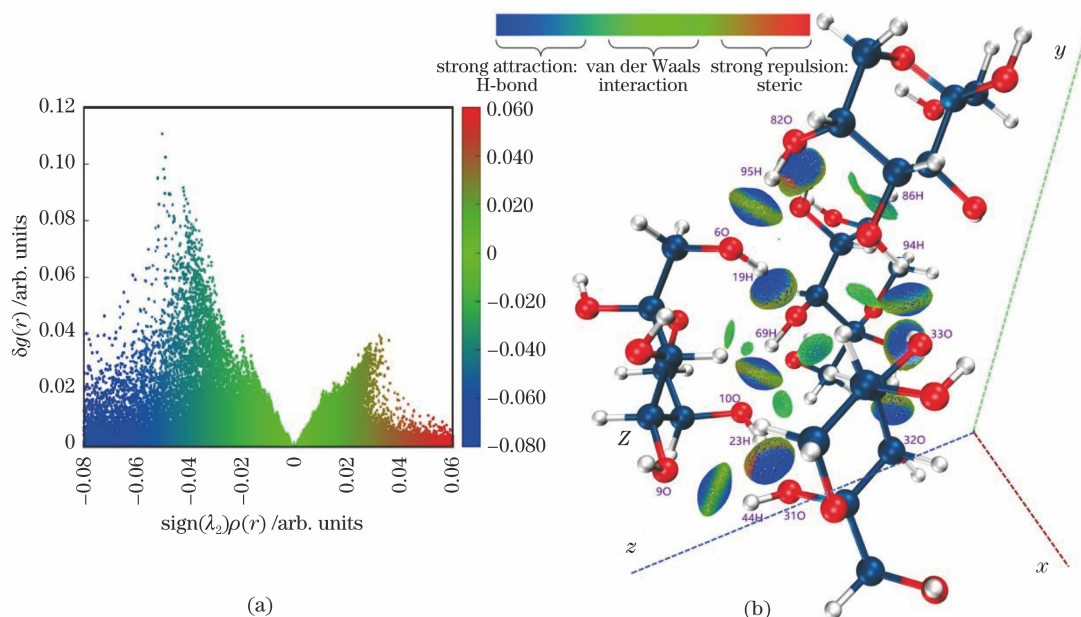


图 6 IGM 分析。(a) D(-)-果糖着色 IGM 散点图;(b) D(-)-果糖着色 IGM 等值面图

Fig. 6 IGM analysis. (a) Coloring IGM scatter plot of D(-)-fructose; (b) coloring IGM isosurface of D(-)-fructose

表 4 D(-)-果糖晶胞弱相互作用的位置

Table 4 Location of weak interaction of D(-)-fructose cells

$\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$	Color	Location of IGM isosurface
-0.04~-0.08	Blue	44H...9O, 23H...31O, 68H...32O, 69H...100O, 19H...56O, 95H...6O, 70H...82O, 46H...55O
-0.025~0.015	Green	63H...86H, 94H...40H, 14H...69H, 86H...70H, 86H...63H, 60H...10O, 69H...11O, 39H...56O, 40H...81O

## 4 结 论

利用透射式太赫兹时域光谱系统,获取了互为同分异构体的 D(+)-葡萄糖和 D(-)-果糖在 0.4~1.9 THz 的吸收谱。实验结果表明,两种样品的吸收峰具有显著差别。使用高斯 09 软件,通过将 B3LYP 加入 DFT-D3 进行校正,优化了 D(+)-葡萄糖晶胞和 D(-)-果糖晶胞结构,计算二者的太赫兹模拟吸收谱,并与实验谱进行对比验证。结

合 PED 分析与 Gaussian View 软件完成了对两种晶胞在吸收峰处的振动模式指认,且振动方式均为二面角扭转和键角弯曲。结合 Multiwfn 和 VMD 软件,通过 RDG 和 IGM 分析完成了葡萄糖和果糖晶胞中强、中和弱分子间作用力的可视化识别,更加深入地分析了振动模式的本质特点以及吸收峰的形成机理。该研究工作为糖类同分异构体的有效鉴别以及 D(+)-葡萄糖和 D(-)-果糖太赫兹光谱吸收峰形成机理的分析提供了有价值的实验和理论参考。

## 参 考 文 献

- [1] Liu W, Liu Y, Huang J Q, et al. Application of terahertz spectroscopy in biomolecule detection [J]. *Frontiers in Laboratory Medicine*, 2018, 2(4): 127-133.
- [2] Chen T, Li Z, Zhang H, et al. Terahertz spectroscopic investigation of D- and DL-tartaric acid [J]. *Chemical Physics Letters*, 2019, 731: 136579.
- [3] Wang Y Y, Wang L P, Li T, et al. Terahertz characteristic absorption spectrometric analysis of homocysteine [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(10): 1030003.  
王莹莹, 汪丽平, 李恬, 等. 同型半胱氨酸的太赫兹特征吸收光谱分析 [J]. *光学学报*, 2019, 39(10): 1030003.
- [4] Chen T, Cai Z H. Terahertz time-domain spectroscopy of L-, D- and DL-arabinose [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(6): 063001.  
陈涛, 蔡治华. L-, D-和 DL-阿拉伯糖的太赫兹时域光谱研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(6): 063001.
- [5] Chen T, Zhang C J, Xu C P. Study on terahertz time-domain spectroscopy of tartaric acid isomers [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 081202.  
陈涛, 张超杰, 许川佩. 酒石酸异构体的太赫兹时域光谱研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 081202.
- [6] Zheng Z P, Fan W H, Li H, et al. Terahertz spectral investigation of anhydrous and monohydrated glucose using terahertz spectroscopy and solid-state theory [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2014, 296: 9-13.
- [7] 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.
- [8] Hoshina H, Ishii S, Yamamoto S, et al. Terahertz spectroscopy in polymer research: assignment of intermolecular vibrational modes and structural characterization of poly (3-hydroxybutyrate) [J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2013, 3(3): 248-258.
- [9] Wang W A, Liu W, Yang X, et al. Terahertz time-domain spectroscopy of anhydrous glucose [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2016, 43(11): 1111001.  
王文爱, 刘维, 杨茜, 等. 无水葡萄糖的太赫兹时域光谱特性 [J]. *中国激光*, 2016, 43(11): 1111001.
- [10] Suhandy D, Suzuki T, Ogawa Y, et al. A quantitative study for determination of glucose concentration using attenuated total reflectance terahertz (ATR-THz) spectroscopy [J]. *Engineering in Agriculture, Environment and Food*, 2012, 5(3): 90-95.
- [11] Yan F. Scattering effects in THz-TDS transmission measurements of solid state samples [D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2016: 24-27.  
燕芳. 太赫兹时域光谱测试中的样品散射问题研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2016: 24-27.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Zhu Z J, Ren G H, Cheng C, et al. Broadband terahertz spectroscopy of levodopa [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(6): 0614017.  
朱中杰, 任冠华, 成超, 等. 左旋多巴宽频太赫兹光谱研究 [J]. *中国激光*, 2019, 46(6): 0614017.
- [15] Zong S Q. Terahertz spectroscopic research on alkali metal salts and amino acid salts [D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 2018: 39-42.  
宗思琪. 太赫兹光谱对碱金属无机盐和氨基酸盐的应用研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2018: 39-42.
- [16] Lu T, Chen F W. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.