

## 结构相似单糖和二糖分子的太赫兹时域光谱研究

陈 涛, 蔡治华, 胡放荣, 殷贤华, 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** 应用太赫兹时域光谱 (THz-TDS) 技术结合密度泛函理论 (DFT) 对两种结构相似的典型单糖和二糖物质 (D-葡萄糖和乳糖一水化合物) 在 0.3~1.7 THz 频段的太赫兹吸收光谱进行了实验与理论模拟研究。首先, 利用 THz-TDS 技术分别测量了 D-葡萄糖和乳糖一水化合物在 0.3~1.7 THz 频段的太赫兹特征吸收谱, 获得了它们在此太赫兹频率范围内的指纹光谱数据, 发现虽然乳糖的组成结构中含有葡萄糖, 但 THz-TDS 技术对糖类分子的结构变化非常敏感, 两种物质在所测太赫兹频段内分别表现出各自不同的太赫兹指纹吸收特性。然后, 利用 DFT 方法分别对两种糖类物质单分子和多分子构型的低频集体振动模式进行了理论模拟计算, 获得了 D-葡萄糖晶胞构型和乳糖一水化合物单分子及晶胞构型的 DFT 模拟计算结果, 并通过简正振动模式分解的 PED 分析方法, 结合 GaussView 显示的分子振动形式, 对两种糖类物质在太赫兹频段吸收峰的简正振动模式进行了指认, 发现乳糖一水化合物的振动模式与羟基 (—OH)、羟甲基 (—CH<sub>2</sub>OH) 和糖苷键的振动模式密切相关, 且 D-葡萄糖在 1.44 THz 处及乳糖一水化合物在 1.38 THz 处出现的吸收峰主要是由分子间的相互作用 (氢键和范德华力), 尤其是相互作用较强的氢键引起。最后, 利用约化密度梯度 (RDG) 分析, 可视化地分析了 D-葡萄糖和乳糖一水化合物分子间相互作用的位置、类型和强度, 进一步证明了两物质在太赫兹频段的特征吸收峰主要来源于分子间氢键网络支配的集体振动模式。研究结果表明, THz-TDS 技术对糖类分子结构的细微变化有着敏锐的感知, 虽然 D-葡萄糖和乳糖一水化合物的分子结构相似, 但太赫兹波对它们之间的结构差异十分敏感, 两者在太赫兹波段的特征吸收谱表现出明显差异, 这为 THz-TDS 技术结合 DFT 方法对糖类物质进行检测识别以及研究糖类分子间的相互作用提供了有价值的实验和理论参考。

**关键词** 太赫兹时域光谱; D-葡萄糖; 乳糖一水化合物; 密度泛函理论

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)03-0686-07

### 引言

太赫兹 (Terahertz, THz) 波一般指频率范围在 0.1 和 10 THz 之间的一段电磁波, 其波段处于远红外与微波之间<sup>[1]</sup>。THz 波具有很多优越的性质, 如指纹谱性、安全性和透视性等, THz 波具有的这些优越性质, 使得其在诸多领域 (如生物、化学、医学和材料等) 具有重要的学术研究价值和应用价值<sup>[2-3]</sup>。太赫兹时域光谱 (Terahertz time-domain spectroscopy, THz-TDS) 技术是近年来发展起来的一种基于 THz 电磁辐射脉冲的新型相干探测技术, 具有信噪比高、频带宽和非接触性测量等特点, 可对被测样品的吸收系数和折射率等

物理参数进行快速准确的测量<sup>[4]</sup>。密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 方法是一种用于研究分子和固体电子结构的方法, 具有计算量小和计算精度高等特点, 可对气相分子及晶体进行理论模拟和理论解析, 从而确定物质特征吸收峰的形成机理和振动模式归属<sup>[5]</sup>。因此, 利用 THz-TDS 技术结合 DFT 方法可对生物分子在 THz 波段的分子结构及分子间相互作用进行研究, 在生物样品检测和生物分子识别方面具有较好的优势。

糖类是一类十分重要的生物分子, 是生命活动中不可替代的物质。糖类除了作为维持人和动植物生命所需的主要能源物质, 还肩负着重要的生物功能, 它作为信息分子可以进行细胞间的通讯, 在生物体受精, 胚胎的发生和分化, 以及

收稿日期: 2018-01-19, 修订日期: 2018-05-05

基金项目: 国家自然科学基金项目 (11574059, 61841502), 广西自然科学基金项目 (2015GXNSFBA139252, 2018GXNSFAA138093), 广西自动检测技术与仪器重点实验室基金项目 (YQ17102)

作者简介: 陈 涛, 1984 年生, 桂林电子科技大学电子工程与自动化学院副教授 e-mail: tchen@guet.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: xcp@guet.edu.cn

个体生长发育的各个阶段都起着重要的作用。目前,国内外已有研究人员利用 THz-TDS 技术结合 DFT 方法对糖类生物分子的振动模式进行了分析研究。2014 年, Zheng 等<sup>[6]</sup>报道了葡萄糖和无水葡萄糖的 THz 振动吸收光谱,反映了葡萄糖分子间及葡萄糖和水分子间的相互作用;2015 年,黄瑞瑞等<sup>[7]</sup>利用 THz-TDS 技术和傅里叶变换红外光谱技术对四种乳糖进行光谱研究,并对它们的特征吸收峰进行了机理解析;2016 年,王文爱等<sup>[8]</sup>测量了无水葡萄糖的 THz 光谱,并通过 DFT 理论完成了对吸收峰的振动模式归属。但是,单依靠 GaussView 分析振动模式归属时,不能定量分析分子的振动模式,导致模式指认不够精确,特别是对于由分子间相互作用而产生的特征吸收,上述文献都没有进行进一步研究。氢键和范德华力是最基本的分子间相互作用,特别是氢键,对于其在化学和药物等方面的实际应用一直是研究的热点,如 DNA 与一些小分子通过静电作用的方式形成氢键结合促进了多种新型抗菌及抗癌药物的出现<sup>[9-10]</sup>。D-葡萄糖和乳糖一水化合物是两种典型的单糖和二糖,其中乳糖是由葡萄糖的第四个碳原子上的羟基与半乳糖中第一个碳原子的  $\beta$ -半缩醛羟基失水成苷键而得,所以 D-葡萄糖和乳糖一水化合物不仅分子结构相似,而且其中含有大量的氢键,是研究分子振动模式和由氢键网络支配的分子间相互作用的典型。

利用 THz-TDS 技术对 D-葡萄糖和乳糖一水化合物在 0.3~1.7 THz 范围内的 THz 吸收谱进行实验测量,然后应用 DFT 方法对它们的单分子和晶胞构型进行理论模拟计算,并通过 PED(potential energy distributions)分析软件 VEDA(vibrational energy distribution analysis)<sup>[11]</sup>获得简正振动模式,得到基团振动模式对简正振动模式的贡献百分比,最后利用约化密度梯度(reduced density gradient, RDG)方法<sup>[12]</sup>进一步分析,对分子间相互作用的类型和强度进行可视化分析。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

实验所用透射式 THz-TDS 系统(美国 Zomega 公司 Z-3 系统)主要由飞秒激光器(德国 TOPTICA Photonics AG 公司制造,激光器进光功率约 120 mW,脉冲持续时间为 100 fs,中心波长为 780 nm,重复频率为 80 MHz)、THz 波辐射源、THz 波探测器和时间延迟控制装置组成,系统示意图如图 1 所示<sup>[13]</sup>。系统工作原理:飞秒激光器产生的超快激光脉冲被偏光分束镜(CBS)分为两束,一束为泵浦光束(功率约 100 mW),泵浦低温生长的砷化镓(LT-GaAs)光电导天线产生 THz 波;另一束为探测光束(功率约 20 mW),利用碲化锌(ZnTe)电光晶体通过自由空间电光取样方式探测 THz 波<sup>[14]</sup>。通过时间延迟控制装置改变两束光的相对时间延迟,即可获得时域 THz 脉冲波形。实验在室温条件下进行,并将 THz 波通过部分密封起来,充入干燥空气,使测量环境相对湿度在 1% 以下。

### 1.2 样品制备

实验样品 D-葡萄糖的纯度达到分析纯水平( $\geq 99.7\%$ ),

乳糖一水化合物的纯度大于 98%,满足实验要求。D-葡萄糖和乳糖一水化合物均为固态粉末,一般情况下其颗粒并不均匀,因此在研钵中研磨以达到压片要求。为减少样品中水分的干扰,样品制备前需要将样品放置在真空恒温干燥箱中,在 50 °C 温度下干燥 1 小时以上。D-葡萄糖和乳糖一水化合物在进行单独压片时不易凝结,所以掺杂等量的聚乙烯进行压片。聚乙烯在 THz 波段的吸收系数较小<sup>[15]</sup>,因此在样品中掺入聚乙烯不会对实验结果产生影响。使用电子天平称取等量的聚乙烯和样品粉末,放入研钵中混合并研磨成细小颗粒,以减少样品颗粒散射带来的影响。最后用压片机以 2 t 的压力将混合均匀的样品粉末压成厚度 1.0~1.5 mm,半径为 6.5 mm 的圆形片状样本,并保证样本前后表面光滑平整没有裂缝。D-葡萄糖和乳糖一水化合物样品各制作三个,共制备六个样品压片。

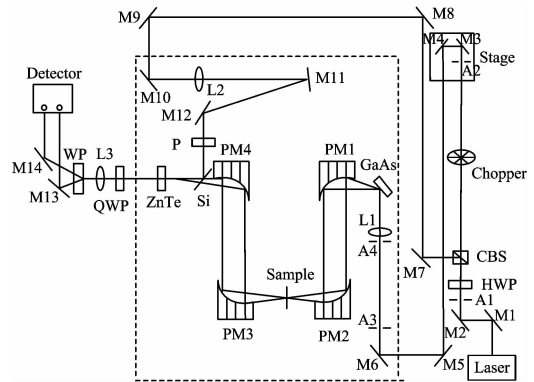


图 1 透射式 THz-TDS 系统示意图

Fig. 1 Schematic of transmission-type THz-TDS system

### 1.3 数据处理

采用吸光度来处理实验数据,吸光度表示 THz 波被样品吸收的程度,它是一个相对量,无量纲,其公式如下<sup>[16]</sup>

$$\text{Absorbance}(\omega) = -\log_{10} \left| \frac{E_{\text{sam}}(\omega)}{E_{\text{ref}}(\omega)} \right|^2 \quad (1)$$

式(1)中  $\omega$  为角频率,  $E_{\text{ref}}(\omega)$  和  $E_{\text{sam}}(\omega)$  分别为频域参考信号和样品信号的幅度。

为了更好地分析 D-葡萄糖和乳糖一水化合物分子间相互作用的性质,用 Multiwfn 软件进行 RDG 分析。使用 Multiwfn3.4.1 软件进行图形化研究弱相互作用,用 RDG 函数等值面来反应弱相互作用的强度和类型, RDG 函数表达式如下<sup>[17]</sup>

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

式(2)中  $\nabla$  为梯度算子,  $\rho(r)$  电子密度,  $|\nabla \rho(r)|$  为电子密度梯度的模。将  $\rho(r)$  和  $\text{sign}(\lambda_2)$  函数相乘而得的  $\text{sign}(\lambda_2)\rho(r)$  函数投影到 RDG 等值面上,就可以将弱相互作用的强度和类型反映出来,其中  $\text{sign}(\lambda_2)$  是电子密度海森矩阵的第二大特征值的符号。弱相互作用的图形使用 VMD1.9.3 软件获得, VMD 能观看、分析分子动力学结果,能很好的映射颜色和显示等值面。

## 2 结果与讨论

利用 THz-TDS 系统分别对 D-葡萄糖和乳糖一水化合物样品进行测量, 经数据处理后得到它们在 0.3~1.7 THz 波段的平均 THz 吸收谱如图 2 所示。从图 2 可以看出, 乳糖一水化合物在此波段内存在三处吸收峰, 分别在 0.53, 1.19 和 1.38 THz 处, 而 D-葡萄糖在此波段只有一处吸收峰, 出现在 1.44 THz 处。实验结果表明, 虽然葡萄糖是构成乳糖的一部分, 但是 THz 波对这两种结构相似的单糖和二糖物质非常敏感, 两者在 THz 波段的吸收光谱存在明显差异, 从吸收谱可以很容易的对两者进行鉴别。为了对两种物质在 THz 频段出现的特征吸收峰所对应的具体振动模式有更深入了解, 下面采用 DFT 方法分别模拟计算 D-葡萄糖和乳糖一水化合物的振动频率。

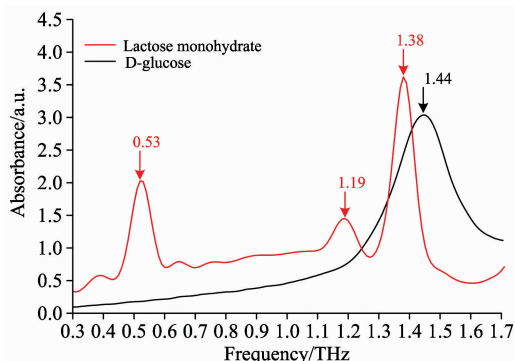


图 2 D-葡萄糖和乳糖一水化合物的太赫兹吸收光谱

Fig. 2 THz absorbance spectra of D-glucose and lactose monohydrate

### 2.1 单分子构型模拟

为了对实验光谱进行深入分析, 了解吸收峰的形成机理, 利用高斯软件 Gaussian09 D.01 版本对 D-葡萄糖和乳糖一水化合物的单分子构型进行模拟计算。从剑桥结构数据库系统 (Cambridge structural database system, CSDS)<sup>[18]</sup> 中提取 D-葡萄糖和乳糖一水化合物的单分子构型, 如图 3(a) 和 (b) 所示。模拟计算过程选用密度泛函理论的 B3LYP 泛函, 基组选择 6-311G(d, p), 计算结果没有虚频出现, 说明优化得到的是 D-葡萄糖和乳糖一水化合物分子的最小能量结构。

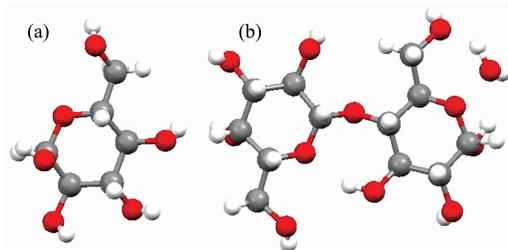


图 3 D-葡萄糖 (a) 和乳糖一水化合物 (b) 的单分子结构

Fig. 3 The single molecule structures of D-glucose (a) and lactose monohydrate (b)

D-葡萄糖单分子理论模拟在 0.3~1.7 THz 波段没有出现与实验结果 (1.44 THz) 相对应的吸收峰。图 4 是乳糖一水化合物单分子理论模拟与实验测量光谱的对比图, 由图可知理论模拟和实验所测的吸收峰位基本吻合, 实验所测的 0.53 和 1.19 THz 处的吸收峰分别与理论模拟的 0.52 和 1.01 THz 处的吸收峰相对应。

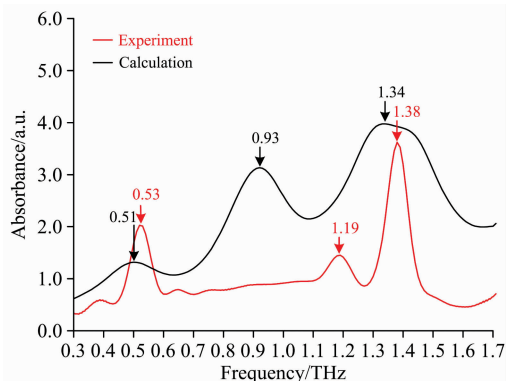


图 4 乳糖一水化合物单分子构型实验与理论计算光谱比较  
Fig. 4 Comparison of experimental and theoretical spectra for isolated-molecule of lactose monohydrate

通过对比理论模拟和实验测量所得光谱, 发现两者的吸收峰存在一些偏移, 这是由于没有考虑实验环境为室温, 而理论计算条件为绝对零度这种热效应的影响。同时发现, 实验结果中 D-葡萄糖在 1.44 THz 处, 乳糖一水化合物在 1.38 THz 处出现的特征吸收峰并没有与之相对应的模拟峰位, 这是由于理论模拟计算的是单分子构型, 未能考虑到分子间的集体振动, 而实验测量的 D-葡萄糖和乳糖一水化合物样品属于多分子晶体, 多分子晶体之间存在着较弱的相互作用, 尤其是糖类物质的各个分子之间氢键系统十分复杂, 更加可能在 THz 波段产生复杂吸收的情况。

### 2.2 晶胞构型模拟

对于晶体样品的 THz 吸收谱理论模拟, 如果采用密度泛函理论和单分子构型, 理论模拟预测的吸收谱和实验吸收谱在低频段会存在一定差异。因此, 对于晶体物质, 考虑采用晶胞构型进行理论模拟。D-葡萄糖的单位晶胞中含有四个单分子, 乳糖一水化合物的单位晶胞中含有两个单分子, 利用晶体结构软件 Mercury 获取它们的晶胞构型, 如图 5 所示。对于 D-葡萄糖和乳糖一水化合物晶胞构型, 使用 B3LYB-D3 方法 (B3LYB 结合 Grimme 提出的 DFT-D3 方法) 和 6-311G(d, p) 基组来进行几何优化和谐振频率计算, 与单分子构型使用的密度泛函理论相比, 晶胞构型能更好的体现 D-葡萄糖和乳糖一水化合物分子间的相互作用。

图 6 是 D-葡萄糖晶胞构型理论光谱与实验光谱的对比图, 从模拟结果来看, D-葡萄糖单分子构型模拟没有出现吸收峰, 采用晶胞构型后, 考虑到了 D-葡萄糖分子以氢键网络组成的分子间相互作用的影响, 能较好的接近实验样品, 理论计算的 1.32 THz 出现的吸收峰与实验的 1.44 THz 基本吻合, 表明晶胞构型的理论模拟结果优于单分子构型的结果, 证实了糖类分子间的相互作用对 THz 吸收峰的影响。

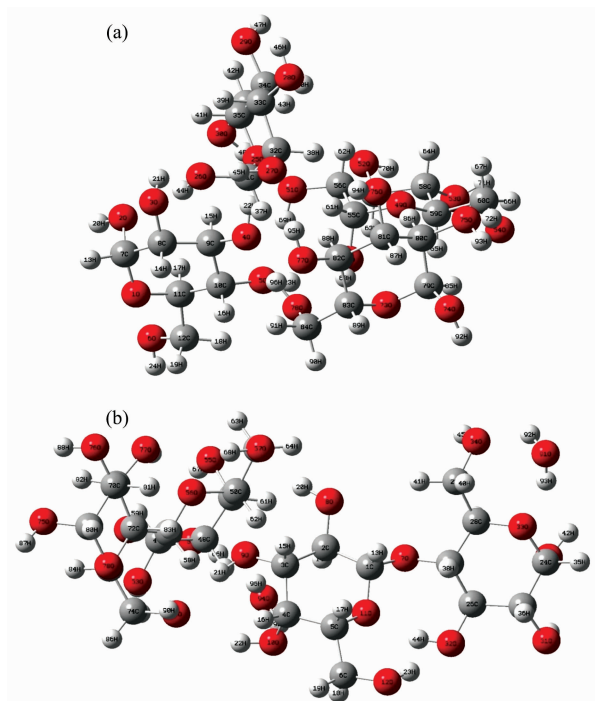


图 5 D-葡萄糖 (a) 和乳糖一水化合物 (b) 晶胞构型图

Fig. 5 The unit cell structures of D-glucose (a) and lactose monohydrate (b)

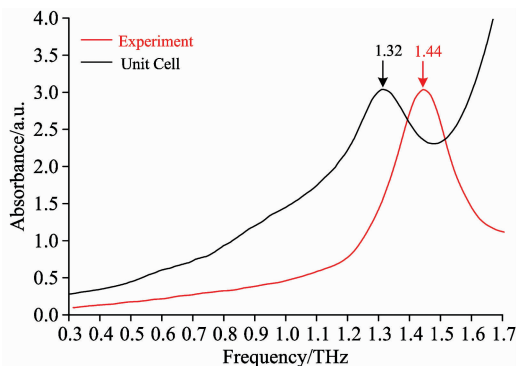


图 6 D-葡萄糖晶胞构型实验与理论计算光谱的比较

Fig. 6 Comparison of experimental and theoretical spectra for the unit cell structure of D-glucose

图 7 是乳糖一水化合物晶胞构型理论光谱与实验光谱的对比图, 通过两者比较, 发现乳糖一水化合物的晶胞构型模

拟结果比单分子构型多出了一个吸收峰, 单分子理论模拟没有与实验测得的 1.38 THz 处的吸收峰对应, 而晶胞构型模拟得到的 1.34 THz 处的吸收峰刚好与实验值对应, 这也很好的解释了该处吸收峰的振动模式是由分子间相互作用引起。总之, 晶胞构型的理论计算结果与实验数据吻合较好, 吸收峰的个数明显优于单分子构型的模拟结果, 计算的准确性也高于单分子构型。

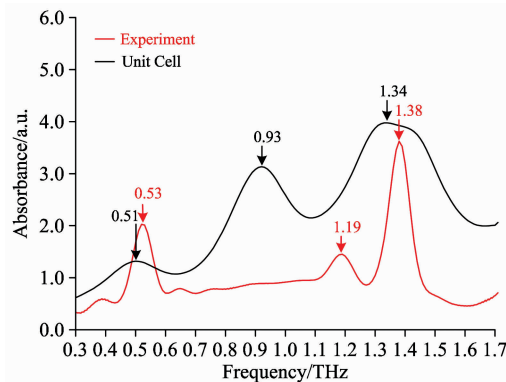


图 7 乳糖一水化合物晶胞构型实验与理论计算光谱的比较

Fig. 7 Comparison of experimental and theoretical spectra for the unit cell structure of lactose monohydrate

### 2.3 振动模式

基于 VEDA4 软件的 PED 分析, 观察到 D-葡萄糖的振动频谱属于分子间相互作用, 乳糖一水化合物的振动频谱属于扭转模式和分子间相互作用。两种糖的振动模式的 PED 分析及对振动模式的贡献百分比列于表 1 中。同时, 结合 GaussView 显示的分子振动动画, 对 D-葡萄糖和乳糖一水化合物的振动模式进行了详细归属。图 8(a) 和 (b) 分别显示了从 GaussView 中捕获的乳糖一水化合物在 0.51 和 0.93 THz 频率处分子运动的图像。乳糖一水化合物在 0.51 THz 处的吸收峰, 主要是分子中链 C2-C1-O7-C27(糖苷键)扭转, 同时带动环 C1-C2-C3-C4-C5-O11 和环 C24-C25-C26-C27-C28-O33 的扭动; 0.93 THz 处的吸收峰, 主要是通过氢键 H93...O33-C28-C27 扭转, 带动水分子和羟甲基-C29H40H41O34H45 的扭动; 链 C2-C1-O7-C27 扭转, 同时带动环 C1-C2-C3-C4-C5-O11 和环 C24-C25-C26-C27-C28-O33 的扭动; 链 C72-C73-C74-O79(羟甲基)扭转, 同时带动环 C69-C70-C71-C72-C73-O78 和羟基-O79H90 的扭动。其

表 1 D-葡萄糖和乳糖一水化合物振动频率的 PED 分析

Table 1 Assignments of vibrational frequencies for D-glucose and lactose monohydrate by PED

| Sample              | Experiment /THz | Calculation /THz | PED analysis  |
|---------------------|-----------------|------------------|---|
| D-glucose           | 1.44            | 1.32             | Intermolecular interactions                                 |
| Lactose monohydrate | 0.53            | 0.51             | Torsion: C2-C1-O7-C27 (57%)                                 |
|                     | 1.19            | 0.93             | Torsion: H93-O33-C28-C27&C2-C1-O7-C27&C72-C73-C74-O79 (25%) |
|                     | 1.38            | 1.34             | Intermolecular interactions                                 |



中,乳糖一水化合物在 1.34 THz 处的振动模式不能被 PED 指认, D-葡萄糖在 1.32 THz 处的振动模式也不能被 PED 指认,因此进一步证实了这两处的吸收峰是由于分子间相互作用的集体振动产生。另外,乳糖一水化合物在 0.93 THz 处的模拟吸收峰与实验值 1.19 THz 产生的偏差,主要是由分子间形成氢键的因素引起。

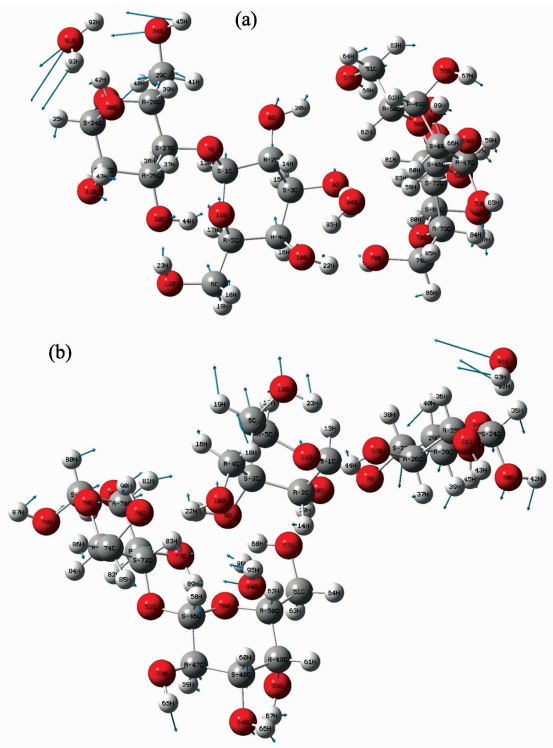


图 8 乳糖一水化合物在 0.51 THz(a)和 0.93 THz(b)处的振动模式

Fig. 8 Vibrational modes of lactose monohydrate at 0.51 THz and 0.93 THz

#### 2.4 RDG 可视化分析分子间相互作用

分子间相互作用的类型、强度和位置可以通过 RDG 等值面清晰的显示出来,利用 RDG 可视化分析对 D-葡萄糖和乳糖一水化合物分子间相互作用的类型、强度和位置进行了分析。分子间相互作用的类型在 RDG 等值面中显示出不同的颜色,其中蓝色区域的  $\rho(r)$  大,  $\text{sign}(\lambda_2) = -1$ , 表示较强、起吸收作用的氢键相互作用区域;绿色区域的  $\rho(r)$  很小,  $\text{sign}(\lambda_2)$  可正可负,表示强度很弱的范德华力作用区域;红色区域的  $\rho(r)$  较大,  $\text{sign}(\lambda_2) = +1$ , 表示环中出现的较强的空间位阻作用区域。图 9 和图 10 分别给出了由 Multiwfn 和 VMD 程序计算和绘制出的 RDG 分析结果图。

结合图 9 和图 10, 可以很容易将散点图上各个尖峰位置和 RDG 填色图上的等值面通过颜色进行一一对应。从图 9 (a)和图 10(a)可以看出, D-葡萄糖大约在  $-0.03 \sim -0.02$  的一个尖峰,对应分子间的 9 个蓝色等值面,这些等值面分别存在于 H22 和 O25, H23 和 O50, H44 和 O3, H48 和 O51, H68 和 O78, H69 和 O5, H72 和 O75, H95 和 O27,

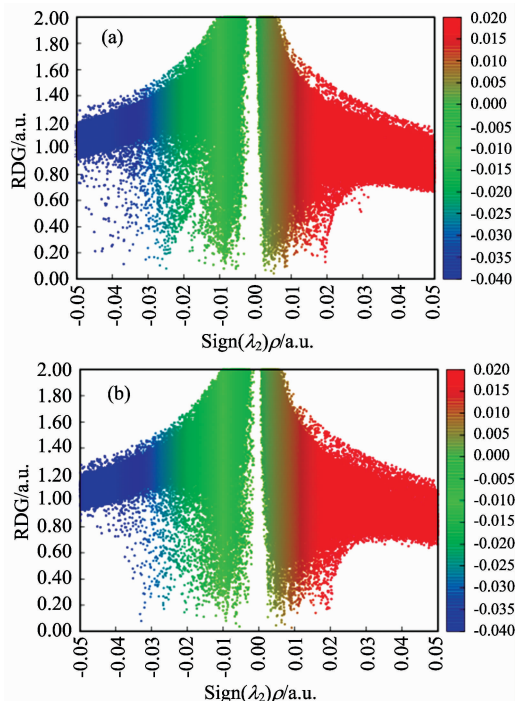


图 9 填色的 D-葡萄糖(a)和乳糖一水化合物(b)的 RDG 散点图

Fig. 9 Coloring the scatter plot of RDG for D-glucose (a) and lactose monohydrate (b)

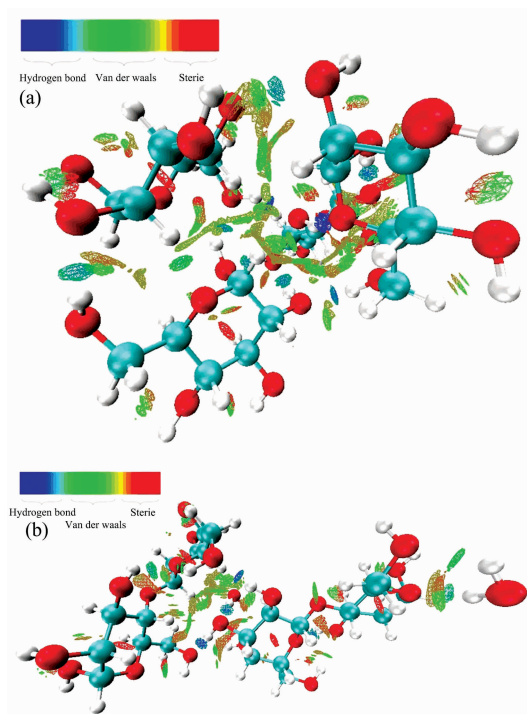


图 10  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  函数填色的 D-葡萄糖(a)和乳糖一水化合物(b)的 RDG 等值面图

Fig. 10 Function  $\text{sign}(\lambda_2)\rho$  coloring RDG isosurface of D-glucose (a) and lactose monohydrate (b)

H96 和 O4 之间,表示分子体系中的强氢键相互作用,相互作用强度较大;在 $-0.006\sim 0$ 的一个尖峰,对应分子间的 15 个绿色等值面,分别存在于 H15 和 O30, H15 和 O51, H16 和 O78, H21 和 O30, H37 和 O77, H38 和 O76, H61 和 O4, H61 和 O25, H68 和 O73, H85 和 O54, H86 和 O49, H94 和 O27, H37 和 H88, H52 和 H43, H61 和 H88 之间,表示分子体系中的范德华力作用,相互作用强度很弱。从图 9(b)和图 10(b) 可以看到,乳糖一水化和物大约在 $-0.035\sim -0.03$ 的一个尖峰,对应分子间的 4 个蓝色等值面,分别存在于 H20 和 O57, H21 和 O79, H93 和 O33, H96 和 O9 之间,表示分子体系中的强氢键相互作用,相互作用强度较大;在 $-0.006\sim 0$ 的一个尖峰,对应分子间的 10 个绿色等值面,分别存在于 H14 和 O94, H22 和 O79, H40 和 O91, H58 和 O9, H58 和 O94, H60 和 O94, H62 和 O94, H83 和 O9, H92 和 O34, H95 和 O10 之间,表示分子体系中的范德华力作用,相互作用强度很弱。从以上分析可知,乳糖一水化合物中分子间相互作用总共为 14 个,而水分子和乳糖分子形成的氢键和范德华作用却占了 9 个,表明乳糖一水化合物的相互作用模式主要来源于水分子和乳糖分子间的相互作用。通过 RDG 分析,并对 D-葡萄糖和乳糖一水化合物分子

间的相互作用的位置和强度进行了可视化,进一步证明了分子间相互作用对 D-葡萄糖和乳糖一水化合物 THz 吸收峰的影响。

### 3 结 论

利用 THz-TDS 技术分别获得两种结构相似的典型单糖和二糖物质(D-葡萄糖和乳糖一水化合物)在 $0.3\sim 1.7$  THz 频段太赫兹实验光谱的基础上,应用 DFT 方法分别计算了两种糖类物质单分子和多分子构型在此太赫兹频段的振动频率,其中多分子构型的理论模拟结果明显优于单分子。同时,结合 GaussView 显示的分子振动形式和简正振动模式分解的 PED 分析方法,更直观地观察到了每种基团特征振动模式的贡献,更深入地分析了振动模式的本质特点,并采用 Multiwfn 和 VMD 软件进行 RDG 分析,可视化了 D-葡萄糖和乳糖一水化合物分子间相互作用的位置、类型和强度。研究表明,THz-TDS 技术对糖类分子结构的细微变化十分敏感,为研究糖类分子间的相互作用和对糖类物质进行检测识别提供了一种有效的方法。

### References

- [1] YAN Wei, MA Miao, DAI Ze-lin, et al(闫 微, 马 淼, 戴泽林, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2017, 66(3): 037801.
- [2] YANG Jing-qi, LI Shao-xian, ZHAO Hong-wei, et al(杨静琦, 李绍限, 赵红卫, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2014, 13: 105.
- [3] ZHANG Qi, FANG Hong-xia, ZHANG Hui-li, et al(张 琪, 方虹霞, 张慧丽, 等). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2015, 73: 1069.
- [4] LI Bin, LONG Yuan, LIU Hai-shun, et al(李 斌, 龙 园, 刘海顺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(7): 2165.
- [5] FANG Hong-xia, ZHANG Qi, ZHANG Hui-li, et al(方虹霞, 张 琪, 张慧丽, 等). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2015, 12: 2504.
- [6] Zheng Z P, Fan W H, Li H, et al. Journal of Molecular Spectroscopy, 2014, 296(4): 9.
- [7] HUANG Rui-rui, ZHAO Guo-zhong, LIU Ying, et al(黄瑞瑞, 赵国忠, 刘 影, 等). Acta Optice Sinica(光学学报), 2015, 35(s2): s230001.
- [8] WANG Heng-ai, LIU Wei, YANG Xi, et al(王文爱, 刘 维, 杨 茜, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2016, 43(11): 241.
- [9] FANG Hong-xia, ZHANG Qi, ZHANG Hui-li, et al(方虹霞, 张 琪, 张慧丽, 等). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2015, 2: 221.
- [10] Zhang Y F, Huang R Y, Wang J W, et al. Chemical Physics Letters, 2014, 612: 223.
- [11] Jamroz M H. Spectrochimica Acta Part A Molecular & Biomolecular Spectroscopy. 2013, 114: 220.
- [12] Johnson E R, Keinan S, Morisánchez P, et al. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(18): 6498.
- [13] CHEN Tao, CAI Zhi-hua(陈 涛, 蔡治华). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子学进展), 2018, 55(6): 063001.
- [14] Chen T, Li Z, Yin X H, et al. Spectrochim Acta A, 2016, 153: 586.
- [15] CHEN Xi-liang, CHEN Xin, ZHU Zhi-yong(陈西良, 陈 欣, 朱智勇). Journal of Infrared and Millimeter Waves(红外与毫米波学报), 2013, 32(2): 150.
- [16] TU Shan, ZHANG Wen-tao, XIONG Xian-ming, et al(涂 闪, 张文涛, 熊显名, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2015, 4: 182.
- [17] YANG Wen-sheng, GOU Rui-jun, ZHANG Shu-hai, et al(杨文升, 苟瑞君, 张树海, 等). Chinese Journal of Explosives & Propellants(火炸药学报), 2015, 38(6): 72.
- [18] The Cambridge Crystallographic Data Centre: <https://www.ccdc.cam.ac.uk/structures/>.

# A Study of Terahertz Spectra of Monosaccharides and Disaccharides with Structural Similarities

CHEN Tao, CAI Zhi-hua, HU Fang-rong, YIN Xian-hua, XU Chuan-pei\*

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

**Abstract** Experimental and theoretical investigations of the terahertz (THz) absorption spectra of two typical monosaccharides and disaccharides (D-glucose and lactose monohydrate), which have similar structures, were carried out by using terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) and density functional theory (DFT). Firstly, the THz absorption spectra of D-glucose and lactose monohydrate were measured in the frequency range from 0.3 to 1.7 THz by THz-TDS system, and it was found that although the composition of lactose contained glucose, the THz-TDS was very sensitive to the structural changes of carbohydrates. The two carbohydrates showed their special THz fingerprint absorption characteristics in the measured THz band, respectively. Secondly, the vibration frequencies of these two carbohydrates in the THz band were calculated by using the DFT method, and the simulation results, including the unit cell configuration of D-glucose and the isolated-molecule and unit cell configuration of lactose monohydrate, were obtained. At the same time, combining molecular vibration animation displayed by GaussView and potential energy distributions (PED) analysis, the vibrational modes of these two carbohydrates in the THz band were assigned in detail. It was found that the vibrational modes of lactose monohydrate were closely related to the vibrational modes of hydroxyl ( $-\text{OH}$ ), hydroxymethyl ( $-\text{CH}_2\text{OH}$ ) and glycosidic bond. The absorption peaks of D-glucose at 1.44 THz and lactose monohydrate at 1.38 THz were mainly caused by intermolecular interactions (hydrogen bonds and van der Waals forces), especially the strong hydrogen bonds. Finally, using the reduced density gradient (RDG) analysis, the type and intensity of the intermolecular interactions of D-glucose and lactose monohydrate were visualized. The experimental results indicated that the THz-TDS technique has a keen perception for the subtle changes in the structure of carbohydrates, which provides an effective method for investigation of intermolecular interactions and detection of carbohydrates.

**Keywords** Terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS); D-glucose; Lactose monohydrate; Density functional theory (DFT)

(Received Jan. 19, 2018; accepted May 5, 2018)

\* Corresponding author