

基于密度泛函理论对冰毒分子不同构象拉曼光谱的研究

高楠¹, 屠潜², 隋成华^{2,3}

1. 浙江工业大学计算机科学与技术学院, 浙江 杭州 310023

2. 浙江工业大学理学院, 浙江 杭州 310023

3. 浙江工业大学生物与医学物理信息技术协同创新中心, 浙江 杭州 310023

摘要 冰毒作为一种新型毒品, 近年来泛滥速度不断加快, 社会危害日益突出, 对相关监管部门带来了严峻的挑战, 如何能够提供一种无损、快速、实时与准确的冰毒检测方法具有重要的实际意义和应用价值。拉曼光谱是一种较为符合上述要求的新颖方法, 但由于冰毒分子构象上的不同会导致其拉曼光谱存在差异, 进而对冰毒现场实时的检测造成影响, 甚至产生误判, 并对毒品拉曼数据库的建立带来非常大的困难。因此, 根据密度泛函理论, 采用 Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) 杂化泛函方法在 6-31G 基组下分别以冰毒分子 ϕ_1 , ϕ_2 和 ϕ_3 三个二面角为变量, 在 $0^\circ \sim 360^\circ$ 范围内, 以 10° 为步长做了势能面扫描, 取能量的极小值点从而获得 12 个不同的冰毒分子稳定构象, 在此基础上, 采用 B3LYP 方法 6-31G++(d, p) 基组选取其中 4 种能量较低的构象做进一步优化以及振动频率的计算, 并将最终得到的计算拉曼光谱与实验光谱进行比较, 结果表明: 构象上的差异使计算得到的冰毒拉曼光谱中 746, 837 和 $1\ 356\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰位置产生了不同程度的偏移, 而 632, 1 003, 1 180 和 $1\ 312\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰则基本不受构象影响, 因此, 在对可疑样品进行识别时上述不受构象影响的特征峰可以作为冰毒主要的特征峰来进行快速匹配, 而这种通过关键特征峰进行匹配的方法相比于传统的相关系数匹配算法显然更为快捷; 同时在选取的 4 种能量较低的构象中, 由构象 IX 计算得到的结果与实验值最为吻合, 于是在文中采用该结果并结合各振动频率的势能分布以及相关文献对冰毒实验拉曼特征峰进行了详细的归属。其中, $1\ 003\text{ cm}^{-1}$ 为冰毒拉曼最强特征峰, 归属为苯环的环呼吸振动; 837 cm^{-1} 处特征峰归属为 NH 摇摆振动; 此外, $1\ 180\text{ cm}^{-1}$ 处的特征峰归属为 C—N 伸缩振动; $1\ 312\text{ cm}^{-1}$ 处则归属为 CH_2 摇摆振动。上述这些研究结果将为今后的毒品检测、毒品拉曼数据库的建立以及药物分子拉曼光谱理论计算研究提供有益的参考。

关键词 拉曼光谱; 冰毒; 密度泛函计算; 构象

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)03-0744-06

引言

冰毒, 又名甲基安非他明, 是一种无味透明晶体, 属于新型合成毒品, 成瘾性及对人体的危害要远远强于海洛因, 吗啡等传统毒品^[1]。近年来, 吸食冰毒的人群也越来越向年轻化, 大众化方向发展, 对人民健康与社会发展造成严重危害^[2]。目前, 禁毒过程中检测冰毒的方法主要有高效液相色谱法、红外光谱法以及拉曼光谱法等^[3-6]。拉曼光谱法较上述方法有实时、快速、无损、非接触和样品无需预处理等优点^[7-9], 在冰毒检测研究领域已得到广泛应用。Triplett 等采用拉曼光谱对不同浓度的冰毒和乙醇混合溶液进行了检测,

同时又与气相色谱质谱联用法检测得到的结果进行比较分析^[10]。Taplin 等采用拉曼光谱仪对苯丙胺类毒品进行了检测并对这些毒品拉曼光谱特征峰进行了区分和总结^[11]。

由于冰毒分子存在可以旋转的柔性碳链, 因此可存在多种不同构象, 考虑到分子不同的构象会对其拉曼光谱造成影响^[12], 进而影响其现场检测时的快速识别。本文采用 Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) 杂化泛函方法在 6-31G 基组下分别以 ϕ_1 , ϕ_2 和 ϕ_3 三个二面角为变量, 在 $0^\circ \sim 360^\circ$ 范围内, 以 10° 为步长做了势能面扫描, 选取能量的极小值点从而获得 12 个不同的冰毒分子稳定构象。在此基础上采用 B3LYP 方法, 6-31G++(d, p) 基组分别对不同的构象做进一步优化和振动频率计算, 并分析冰毒分子构象差异对其计算得到

收稿日期: 2019-04-22, 修订日期: 2019-08-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(61702456)资助

作者简介: 高楠, 女, 1983年生, 浙江工业大学计算机科学与技术学院讲师 e-mail: gaonan@zjut.edu.cn

的拉曼光谱造成的影响。同时,又采用简正振动分析方法计算各振动频率的势能分布(PED)^[13],根据计算结果以及相关文献对实验检测得到的冰毒拉曼光谱特征峰做了详细归属。这些工作将为今后的毒品实时检测、毒品拉曼数据库的建立以及药物分子拉曼光谱理论计算研究提供有益的参考。

1 实验部分

冰毒样品由浙江省公安厅提供,为现场缴获所得,纯度为 88.34%,呈透明晶体状。实验采用由上海如海光电科技有限公司生产的 SEED3000 型拉曼光谱仪,其主要技术指标:光谱采集范围为 200~3 200 cm^{-1} ,激发波长为 785 nm,激光输出功率最大为 500 mW,积分时间范围为 1 ms~20 s。实验过程中取质量为 1.00 g 的冰毒样品各 5 份进行激光拉曼光谱测试,其中积分时间均为 10 s,激光功率为 320 mW。

关于冰毒分子的不同构象,本文采用 B3LYP 杂化泛函方法在 6-31G 基组下分别以 ϕ_1 , ϕ_2 和 ϕ_3 三个二面角为变量,在 $0^\circ\sim 360^\circ$ 范围内,以 10° 为步长做势能面扫描,取能量的极小值从而获取了 12 个不同的稳定构象。而其理论拉曼光谱则应用 DFT 中的 B3LYP 杂化泛函,在 6-31++G(d, p) 基组下进行结构优化以及频率计算,求得能量对坐标的二阶导数再除以原子质量,获得振动频率。

2 结果与讨论

2.1 冰毒分子构象计算结果

图 1 给出了冰毒分子的初始结构,由苯环上的一个氢原子被异丙基和甲胺基构成的支链取代,形成单取代苯类化合物。而冰毒分子的构象受到 C12—C15 键周围内部旋转的影响,这种自由度将彻底改变分子的形状^[12]。因此,本文在图 1 冰毒分子初始结构的基础上,分别对 ϕ_1 , ϕ_2 和 ϕ_3 这三个二面角做了势能面扫描,得到冰毒分子的能量与其分子构象变化的对应关系,并从中选取能量的极小值点,从而得到如图 2 所示 12 个不同的构象。

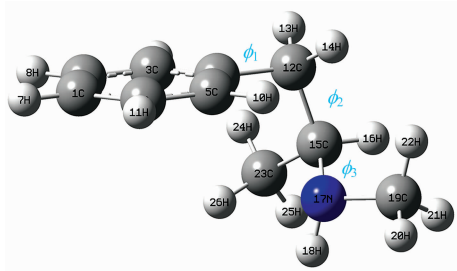


图 1 冰毒分子初始结构

Fig. 1 The original molecule structure of methamphetamine

表 1 对 12 种构象的能量进行了统计,其中 IV, V, VI 和 XII 这 4 种构象中由于两个甲基之间,甲基与乙基以及甲基与苯环之间距离较近,基团上的 H 原子相互之间产生排斥作用,因而使能量升高,导致分子稳定性下降。而 III, VII, IX 和 X 这 4 种冰毒构象两个甲基均成直线型排布,并且均与苯环

距离较远,因此能量较低均为 -444.735 Hartree。

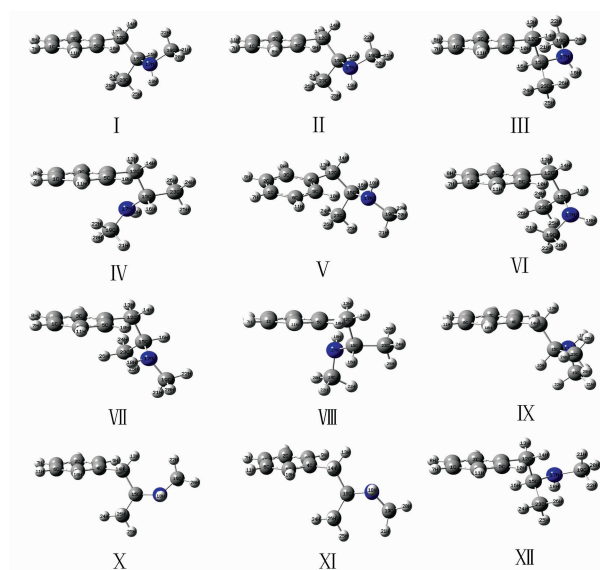


图 2 B3LYP/6-31G 水平下势能面扫描得到的 12 种不同的冰毒分子结构

Fig. 2 12 different molecular structures of methamphetamine obtained from potential energy surface scanning at B3LYP/6-31G level

表 1 冰毒分子 12 种不同构象能量统计结果

Table 1 Energies of 12 different methamphetamine molecule conformations

Conformer	Energy/Hartree
I	-444.733
II	-444.733
III	-444.735
IV	-444.732
V	-444.732
VI	-444.729
VII	-444.735
VIII	-444.734
IX	-444.735
X	-444.735
XI	-444.734
XII	-444.732

2.2 冰毒分子构象对其计算拉曼光谱的影响

图 3 给出了 III, VII, IX 和 X, 4 种能量相对较低的冰毒构象在 B3LYP/6-31++G(d, p) 水平下通过几何优化及频率计算得到的理论计算拉曼光谱与实验拉曼光谱的对比,其中实验拉曼光谱为 5 份冰毒样品检测结果的平均值,其离散度小于 1%。而在优化结构下计算得到振动频率都没有虚频存在,表明各分子几何结构(c1 点群)是稳定的。

图 3 中计算得到的 III, VII, IX 和 X 这 4 种冰毒构象的理

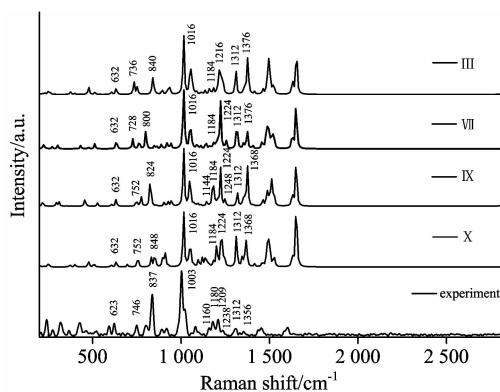


图 3 通过构象 III, VII, IX 和 X 计算得到的拉曼光谱与实验检测得到的冰毒拉曼光谱对比

Fig. 3 Comparison of Raman spectra calculated by conformation III, VII, IX and X with experimental result

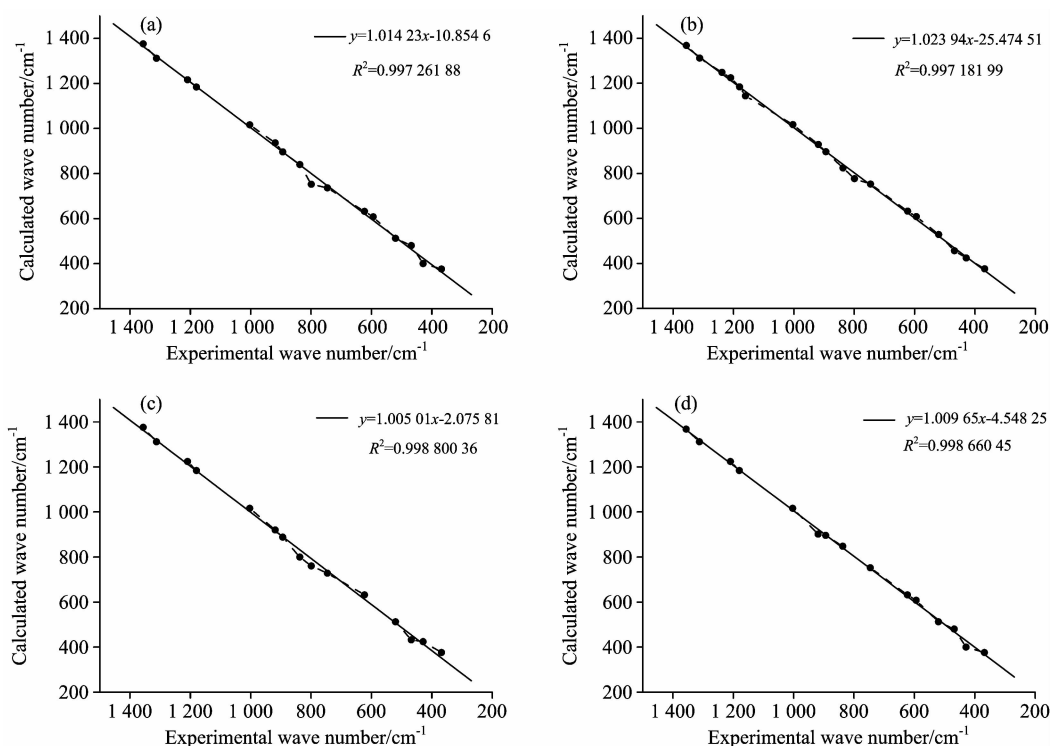


图 4 通过冰毒分子 III (a), VII (b), IX (c), X (d) 四种构象计算得到的拉曼特征峰分别与冰毒实验拉曼特征峰线性拟合结果

Fig. 4 The correlation graphs between the experimental and the calculated wavenumbers conformation III (a); conformation VII (b); conformation IX (c); conformation X (d)

上述分析表明,在现场、实时、快速检测疑似冰毒样品时,将 $632, 1003, 1180$ 和 1312 cm^{-1} 处的特征峰用于匹配显然更加适合。同时,在计算的所有构象中 IX 与实验值更吻合,也说明在冰毒分子中这种构象存在的可能性更大。由于分子构象上的差异会对计算得到的拉曼光谱造成不同程度的影响。因此,在做理论计算并且需要根据计算结果对实验拉曼特征峰进行归属时,往往需要选择合适的,存在可能性更大的分子构象从而确保结果的可靠性。

2.3 冰毒拉曼光谱特征峰的归属

由于构象 IX 计算得到的结果与实验值在所有研究的构象

论拉曼光谱与实验结果对比,实验拉曼光谱上 837 cm^{-1} 位置的特征峰在 III, VII, IX, X 4 种构象的理论拉曼光谱上分别表现为 $840, 800, 824$ 和 848 cm^{-1} ; 同时, 746 和 1356 cm^{-1} 处的特征峰也是如此,彼此之间存在较大偏差。因此,通过理论计算得到的拉曼特征峰与实验得到的结果相比,虽然大致相似,但是由于分子构象不同,导致有的特征峰位置存在明显偏移。其中, $746, 837$ 和 1356 cm^{-1} 位置与 $623, 1003, 1180$ 和 1312 cm^{-1} 相比明显受构象的影响更大。同时本文又对由上述四种构象计算得到的拉曼特征峰峰位和冰毒实验拉曼特征峰峰位进行了线性拟合,结果如图 4 所示,确定系数 R^2 分别为 $0.99726188, 0.99718199, 0.99880036, 0.99866045$ 。与其他三种构象相比,构象 IX 的计算拉曼特征峰与实验测得的特征峰拟合程度更高,与实际测试结果也更接近。

中最为吻合,因此本文结合该结果,冰毒分子各振动频率的势能分布及相关文献^[10-11],对实验检测得到的特征峰做了归属。图 3 表明冰毒样品实验拉曼光谱中存在 4 个明显振动峰: $837, 1003, 1180$ 和 1312 cm^{-1} 。其中, 1003 cm^{-1} 为最强特征峰,图 3 构象 IX 理论拉曼光谱中与之对应的最强特征峰位于 1016 cm^{-1} 左右, PEDs 为 54%, 归属为苯环的环呼吸振动; 构象 IX 理论拉曼光谱中特征峰 824 cm^{-1} 与实验拉曼光谱中特征峰 837 cm^{-1} 非常接近, 计算得到的 PEDs 为 25%, 归属为 NH 摇摆振动; 此外, 1180 cm^{-1} 处的实验特征峰相对较弱, 归属为 C—N 伸缩振动, 理论计算得到的特

征峰位于 $1\ 184\ \text{cm}^{-1}$ 与实验特征峰同样非常接近, PEDs 为 31%; $1\ 312\ \text{cm}^{-1}$ 处则归属为 CH_2 摇摆振动, PEDs 为 47%,

表 2 冰毒实验拉曼特征峰的归属

Tab. 2 The assignment of the experimental Raman peaks of methamphetamine

Experiment / cm^{-1}	Calculation		PED($\geq 10\%$)	Assignment ^a
	6-31+G(d, p)/ cm^{-1}	RA		
1 606	1 632	7. 817 3	$S_{51}(15)S_2(15)S_{10}(15)S_4(12)$	$\delta_{\text{as}}(\text{aromatic ring}), \nu(\text{C}_1\text{C}_6), \nu(\text{C}_5\text{C}_6), \nu(\text{C}_2\text{C}_3)$
1 532	1 540	0. 359 8	$S_{56}(18)S_{58}(16)S_{64}(12)S_2(10)$	$\rho(\text{C}_1\text{H}_7), \rho(\text{C}_2\text{H}_8), \rho(\text{C}_5\text{H}_{10}), \nu(\text{C}_1\text{C}_6)$
1 511	1 515	21. 701 4	$S_{34}(29)S_{38}(27)S_{18}(24)$	$\gamma_{\text{as}}(\text{C}_{\text{m}1}), \delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{m}2}), \rho(\text{N}_{21}\text{H}_{22})$
1 509	1 505	15. 867 1	$S_{12}(41)S_{18}(12)S_{34}(11)$	$\chi(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{H}_{14}), \rho(\text{N}_{21}\text{H}_{22}), \gamma_{\text{as}}(\text{C}_{\text{m}1})$
1 490	1 494	8. 800 9	$S_{12}(35)S_{18}(20)S_{39}(17)S_{34}(10)$	$\chi(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{H}_{14}), \rho(\text{N}_{21}\text{H}_{22}), \gamma_{\text{as}}(\text{C}_{\text{m}2}), \gamma_{\text{as}}(\text{C}_{\text{m}1})$
1 452	1 464	12. 297 0	$S_{37}(80)$	$\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{m}2})$
1 432	1 417	4. 615 1	$S_{32}(77)$	$\delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{m}1})$
1 400	1 385	5. 726 9	$S_{69}(51)S_{32}(10)$	$\omega(\text{C}_{15}\text{H}_{16}), \delta_{\text{s}}(\text{C}_{\text{m}1})$
1 356	1 368	27. 986 5	$S_{68}(42)S_{45}(17)$	$\rho(\text{C}_{15}\text{H}_{16}), \omega(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{H}_{14})$
—	1 361	2. 756 2	$S_{62}(21)S_{58}(17)S_1(10)S_8(10)$	$\rho(\text{C}_4\text{H}_9), \rho(\text{C}_2\text{H}_8), \nu(\text{C}_1\text{C}_2), \nu(\text{C}_4\text{C}_5)$
1 312	1 312	2. 074 4	$S_{45}(47)S_{69}(18)S_{68}(10)$	$\omega(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{H}_{14}), \omega(\text{C}_{15}\text{H}_{16}), \rho(\text{C}_{15}\text{H}_{16})$
1 239	1 248	3. 355 0	$S_{16}(27)$	$\tau(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{H}_{14})$
1 209	1 224	7. 800 6	$S_{56}(22)S_{58}(21)S_{64}(17)S_{62}(17)$	$\rho(\text{C}_1\text{H}_7), \rho(\text{C}_2\text{H}_8), \rho(\text{C}_5\text{H}_{10}), \rho(\text{C}_4\text{H}_9)$
1 180	1 184	5. 351 8	$S_{18}(31)S_{23}(19)S_{11}(15)$	$\nu(\text{C}_{15}\text{N}_{21}), \nu(\text{C}_{23}\text{N}_{21}), \omega(\text{C}_{\text{m}2})$
—	1 144	4. 230 4	$S_{41}(27)S_{40}(15)S_{16}(10)$	$\omega(\text{C}_{\text{m}2}), \rho(\text{C}_{\text{m}2}), \tau(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{H}_{14})$
—	1 121	2. 369 6	$S_{41}(12)S_{58}(10)$	$\omega(\text{C}_{\text{m}2}), \rho(\text{C}_2\text{H}_8)$
1 081	1 092	3. 223 7	$S_{23}(24)S_{36}(12)S_{35}(11)S_{15}(11)$	$\nu(\text{C}_{23}\text{N}_{21}), \omega(\text{C}_{\text{m}1}), \rho(\text{C}_{\text{m}1}), \nu(\text{C}_{12}\text{C}_{15})$
—	1 071	3. 384 2	$S_{46}(14)S_{17}(13)S_{10}(11)$	$\tau(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{H}_{14}), \nu(\text{C}_{15}\text{C}_{17}), \rho(\text{C}_{\text{m}2})$
—	1 061	10. 254 0	$S_{36}(16)S_{23}(14)S_{15}(10)$	$\omega(\text{C}_{\text{m}1}), \nu(\text{C}_{23}\text{N}_{21}), \nu(\text{C}_{12}\text{C}_{15})$
1 003	1 016	24. 122 7	$S_{50}(54)$	aromatic ring respiring
—	941	7. 254 7	$S_{15}(22)S_{18}(15)S_{35}(14)$	$\nu(\text{C}_{12}\text{C}_{15}), \nu(\text{C}_{15}\text{C}_{17}), \rho(\text{C}_{\text{m}1})$
922	925	0. 833 3	$S_{63}(23)S_{59}(22)S_{67}(20)$	$\omega(\text{C}_4\text{H}_9), \omega(\text{C}_2\text{H}_8), \omega(\text{C}_6\text{H}_{11})$
890	901	3. 524 2	$S_{44}(42)S_{35}(17)S_{36}(10)$	$\rho(\text{C}_{12}\text{H}_{13}\text{H}_{14}), \rho(\text{C}_{\text{m}1}), \omega(\text{C}_{\text{m}1})$
—	861	5. 751 2	$S_{59}(28)S_{63}(24)S_{65}(24)S_{57}(23)$	$\omega(\text{C}_2\text{H}_8), \omega(\text{C}_4\text{H}_9), \omega(\text{C}_5\text{H}_{10}), \omega(\text{C}_1\text{H}_7)$
—	848	7. 496 1	$S_{17}(22)$	$\nu(\text{C}_{15}\text{C}_{17})$
837	824	4. 453 5	$S_{49}(25)S_7(10)$	$\omega(\text{N}_{21}\text{H}_{22}), \nu(\text{C}_3\text{C}_{12})$
797	788	2. 144 4	$S_{19}(40)S_{17}(12)$	$\omega(\text{N}_{21}\text{H}_{22}), \chi(\text{C}_{15}\text{N}_{21}\text{C}_{23})$
746	752	4. 524 1	$S_{33}(25)S_{67}(19)$	$\gamma(\text{aromatic ring}), \omega(\text{C}_6\text{H}_{11})$
702	716	0. 556 1	$S_{53}(61)S_{57}(15)S_{65}(15)$	$\gamma(\text{aromatic ring}), \omega(\text{C}_1\text{H}_7), \omega(\text{C}_5\text{H}_{10})$
623	632	4. 380 2	$S_{51}(46)S_{52}(14)S_{64}(12)$	$\delta_{\text{as}}(\text{aromatic ring}), \gamma_{\text{as}}(\text{aromatic ring}), \rho(\text{C}_5\text{H}_{10})$
595	602	1. 568 7	$S_{52}(39)S_{60}(15)S_{51}(10)$	$\gamma_{\text{as}}(\text{aromatic ring}), \rho(\text{C}_3\text{C}_{12}), \delta_{\text{as}}(\text{aromatic ring})$
521	533	0. 848 0	$S_{61}(15)S_{54}(15)S_{52}(11)$	$\omega(\text{C}_3\text{C}_{12}), \tau(\text{aromatic ring}), \gamma_{\text{as}}(\text{aromatic ring})$
463	460	0. 806 7	$S_{72}(54)S_{70}(11)$	$\delta_{\text{as}}(\text{C}_{12}\text{C}_{15}\text{N}_{21}), \tau(\text{C}_{15}\text{H}_{16})$
427	439	1. 331 1	$S_{54}(23)S_{70}(19)S_{17}(11)$	$\tau(\text{aromatic ring}), \tau(\text{C}_{15}\text{H}_{16}), \chi(\text{C}_{15}\text{N}_{21}\text{C}_{23})$
—	417	0. 058 6	$S_{54}(63)$	$\tau(\text{aromatic ring})$
—	362	0. 187 7	$S_{60}(31)S_{70}(16)S_{51}(12)S_{28}(10)$	$\rho(\text{C}_3\text{C}_{12}), \tau(\text{C}_{15}\text{H}_{16}), \delta_{\text{as}}(\text{aromatic ring}), \delta_{\text{as}}(\text{C}_{\text{m}1})$

^a ν : stretching; δ : in-plane deformation; γ : out-of-plane deformation; ρ : rocking; ω : wagging; τ : torsion; χ : scissoring; as: asymmetric vibration; s: symmetric vibration; $\text{C}_{\text{m}1}$: methyl group $\text{C}_{19}\text{H}_{20}\text{H}_{21}\text{H}_{22}$; $\text{C}_{\text{m}2}$: methyl group $\text{C}_{23}\text{H}_{24}\text{H}_{25}\text{H}_{26}$; RA: Raman Activity in $\text{\AA}^4/\text{AMU}$

上述结果显示, 冰毒分子具有明显的拉曼特征峰, 同时理论计算结果同实验检测结果较为吻合, 从而表明这种通过实验检测结合 DFT 理论计算的方法可以对冰毒实验拉曼特征峰做有效的归属。同时, 面对新型毒品更新速度快、种类繁多的现状, 这一拉曼光谱的理论计算方法或将为今后毒品检测以及现场实时分析所需的毒品拉曼光谱数据库的建立和完善起到重要的作用。

3 结 论

采用拉曼光谱仪对冰毒样品进行了检测, 并利用密度泛函理论计算了其不同分子构象的拉曼光谱, 得到的结果表明: 746, 837 和 $1\ 356\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰往往会因冰毒分子构象的变化而产生明显的偏移。而 632, 1 003, 1 180 和 $1\ 312\ \text{cm}^{-1}$ 处的特征峰基本不受构象影响, 因此在对可疑样品进行

鉴别时, 可以作为冰毒的主要拉曼特征峰来进行快速匹配, 而这种通过特征峰进行匹配的方法相比于传统的相关系数匹配算法更加快捷, 在现场实时检测冰毒时具有较好的应用价值。同时, 由构象 IX 计算的得到的结果与实验最相符, 结合

该结果与相关文献本文对实验检测到的冰毒拉曼特征峰进行了详细的归属。这些研究结果将有助于我们未来对于毒品拉曼数据库的建立以及进一步展开新型手持、非接触、快速与无损型拉曼光谱毒品检测仪的研制工作。

References

- [1] Nuntawong N, Eiamchai P, Somrang W. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 239(2): 139.
- [2] Mukherjee A, Dye B A, Clague J, et al. *Quality of Life Research*, 2018, 27(12): 3179.
- [3] Herbrink M, Thijssen B, Hillebrand M J X, et al. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2018, 148(30): 259.
- [4] Liu C, Han Y, Min S, et al. *Forensic Science International*, 2018, 290(12): 162.
- [5] Caccamo M T, Magazu S. *Spectroscopy Letters*, 2017, 50(3): 130.
- [6] Oliveira C A F, Pacheco M T T, Lednev I K, et al. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2016, 47(1): 28.
- [7] HUANG Shuang-gen, WU Yan, HU Jian-ping, et al(黄双根, 吴 燕, 胡建平, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2017, 37(1): 135.
- [8] Weston R. *Journal of Forensic Sciences*, 2010, 55(4): 1068.
- [9] Wang W, Zhang H, Yuan Y. *AAPS PharmSciTech*, 2018, 19(7): 2921.
- [10] Triplett J S, Hatfield J A, Kaeff T L. *Journal of Forensic Sciences*, 2013, 58(6): 1607.
- [11] Taplin F, O'Donnell D, Kubic T. *Applied Spectroscopy*, 2013, 67(10): 1150.
- [12] Berg R W, Nörbygaard T, et al. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46(2): 107.
- [13] Martin J M L, Van C. University of Antwerp, 1995.

Study on Different Conformation Raman Spectra of Methamphetamine Based on Density Functional Theory

GAO Nan¹, TU Qian², SUI Cheng-hua^{2, 3}

1. College of Computer Science & Technology, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China

2. College of Science, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310023, China

3. Collaborative Innovation Center for Information Technology in Biological and Medical Physics, Hangzhou 310023, China

Abstract As a new-type drug, methamphetamine has been spreading rapidly in recent years and its social harm has become increasingly serious, which has brought severe challenges to the relevant regulatory authorities. How to provide a non-destructive, fast and accurate drug detection method has important practical and application value. Based on the above conditions, Raman spectroscopy is a novel method. However, due to the differences of methamphetamine molecules, the Raman spectra detected are different, which affect the on-site methamphetamine detection, and even cause misjudgment, and bring great difficulties to the establishment of the database of Raman spectra of methamphetamine. Therefore, according to the density functional theory, the Becke-3-Lee-Yang-Parr (B3LYP) hybrid functional method was used to determine the three dihedral angles of the methamphetamine molecules ϕ_1 , ϕ_2 and ϕ_3 on the 6-31G basis. In the range of $0^\circ \sim 360^\circ$, the potential energy surface scanning was performed in steps of 10° respectively, and 12 different stable conformations of methamphetamine molecule were obtained based on minimal energy points. Besides those, four lower energy conformations were further optimized and their vibration frequencies were calculated on the 6-31G++(d, p) basis set. Finally the theoretical Raman spectra obtained were compared with the experimental spectra. The results showed that the differences of methamphetamine conformations produced various shifts on peak positions at 746, 837 and $1\ 356\ \text{cm}^{-1}$ in Raman spectra, however, the Raman peaks positions at 632, 1 003, 1 180 and $1\ 312\ \text{cm}^{-1}$ were basically unaffected. Therefore, when we identify suspicious samples, those unaffected peaks could be used as the identifier spectra of methamphetamine, and the matching method by identifier Raman spectra is obviously faster than most traditional correlation coefficient matching algorithms. Meanwhile, in the four lower energy conformations selected, the calculated results from the conformation IX were the closest to the experimental values. Therefore, in order to assign the experimental Raman identifier spectra of methamphetamine, the IX' result was combined with the potential energy distribution of each vibration frequency and related literature. In those results, $1\ 003\ \text{cm}^{-1}$ was the strongest identifier peak of methamphetamine, which was assigned to the aromatic respiration vibration. The Raman peak at $837\ \text{cm}^{-1}$ was assigned to NH rocking vibration. In addi-

tion, the Raman peak at $1\ 180\ \text{cm}^{-1}$ was attributed to CN stretching vibration and $1\ 312\ \text{cm}^{-1}$ belonged to CH_2 wagging vibration. These researches have the potential to provide useful references for drug detection, database of drug Raman spectra establishment and theoretical calculation of Raman spectroscopy of drug molecular in future.

Keywords Raman spectroscopy; Methamphetamine; Density functional theory; Conformation

(Received Apr. 22, 2019; accepted Aug. 8, 2019)

第 21 届全国分子光谱学学术会议暨 2020 年光谱年会 (第二轮通知)

由中国光学学会和中国化学会主办的“第 21 届全国分子光谱学学术会议”暨由中国光学学会光谱专业委员会主办的“2020 年光谱年会”将于 2020 年 5 月 15—18 日在成都召开,会议由四川大学分析测试中心承办。本次大会将秉承前 20 届分子光谱学学术会议之宗旨,以期形成自由研讨的学术氛围,让光谱相关或相近的思想撞击出火花,期待颠覆性创新创造力泉涌。

一、会议简要日程安排

2020 年 5 月 15 日

全天注册报到

16:00—18:00 组织委员会和学术委员会会议;《光谱学与光谱分析》编委会会议

2020 年 5 月 16 日

08:30—12:00 开幕式、大会报告

14:00—18:00 大会报告

2020 年 5 月 17 日

08:30—12:00 分组邀请报告和口头报告

14:00—18:00 分组邀请报告和口头报告

2020 年 5 月 18 日

08:00—12:00 大会报告及闭幕式

二、学术报告

本次会议将采用邀请报告和申请口头报告相结合的形式,同时也将开设青年论坛和墙报展示。组委会对青年学者、博士和硕士研究生等设立优秀论文奖(包括优秀口头报告和墙报),届时将组织专家进行评选。

2.1 邀请报告

已经确认参加会议并作大会报告的院士及国内外著名学者:

李 灿 院士 中国科学院大连化学物理研究所

陈洪渊 院士 南京大学

田中群 院士 厦门大学

孙世刚 院士 厦门大学

谭蔚泓 院士 湖南大学

张 锦 院士 北京大学

邀请报告信息将陆续更新,请大家关注会议主页浏览相关信息:

<http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/index.php?mid=24>

2.2 口头报告

会议将开放一定数量的口头报告,大家可以自由申请,申请方式为在会议注册系统中提交口头报告题目(在口头报告栏目),并在会议截稿日期前通过会议稿件提交系统按要求提交论文摘要,申请截止日期为 2019 年 12 月 30 日。

2.3 青年论坛

对于青年学者,博士和硕士研究生可以申请青年论坛报告,申请办法和截止日期与口头报告相同,组委会将组织专家进行优秀报告评选,并颁发优秀论文证书和奖金。

2.4 墙报展示

墙报展示作为本次会议的一种主要形式。墙报要求制作规范,内容体现研究工作的创新点。在准备墙报时注意以下几个方面:

(下转 764 页)

These methods are sensitive, accurate, but have some limitations including high costs, long detection time, and the need of trained personnel. Other methods, such as ELISAs are less studied, which have some limitations including interference of matrix and false positives. Therefore, developing efficient method for the analysis of PAEs is of significant importance. Surface-enhanced Raman spectrum(SERS) can provide rich molecular structure information and has a very high sensitivity, which has been widely used in food safety, environmental monitoring and national security and other fields. In this paper, using a portable Raman spectrometer, a rapid and quantitative SERS method has been developed for the detection of PAEs. In this method, PAEs are first converted into phthalhydrazide, which is then adsorbed on the SERS substrates (Au sols). Using such a method, various PAEs can be rapidly detected. Furthermore, a good linear relationship between the concentration of PAEs and their Raman intensity has been obtained in the range of $5\sim 150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The linear regression equation is $Y=139.04X+5465.32$, with a correlation coefficient of 0.993 0 and a detection limit of $5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Using such a method, various PAEs in textiles are quantitatively detected with a recovery of $>80\%$. The work demonstrates that the SERS method developed here is very simple, cost-effective and accurate thus is suitable for the rapid detection of the total amount of PAEs in textiles.

Keywords Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS); Portable Raman spectrometer; Phthalic acid esters(PAEs); Phthalhydrazide; Rapid detection

(Received Sep. 10, 2018; accepted Jan. 26, 2019)

HUANG Yi-wei and LIN Jia-sheng: joint first authors

* Corresponding authors

(上接 749 页)

1. 墙报尺寸: 高 110 公分×宽 80 公分;

2. 墙报内容不包括中英文摘要和参考文献;

3. 墙报内容以图文为主, 层次分明, 主要体现研究工作的创新性, 主要结果和结论;

4. 墙报右上侧写上论文编号;

拟作墙报展示的代表, 在会议注册系统中提交墙报题目和编号。组委会将组织专家对青年学者、博硕士研究生墙报进行评审, 并对优秀墙报颁发优秀论文证书和奖金。

三、会议稿件

会议截稿日期为 12 月 30 日, 请大家按照会议第一轮通知的要求继续投稿。

<http://www.sinospectroscopy.org.cn/readnews.php?nid=94098>

四、会议注册

4.1 会议注册费

2020 年 4 月 20 日以前缴纳注册费: 正式代表: 1600 元/人; 学生代表: 1000 元/人; 2020 年 4 月 20 日后及现场缴纳注册费: 正式代表: 1800 元/人; 学生代表: 1200 元/人, 现场缴费将邮寄发票。由于酒店房间是预留, 2020 年 4 月 20 日后及现场缴纳注册费的代表将不能保证房间; 陪同家属 1000 元/人(没有发票)。

会议注册费收缴方式:

银行汇款, 如网银、手机银行、支付宝、微信转账、银行柜台等。

收款单位: 四川大学(请注明: 2020 光谱+姓名);

帐号: 5100 1870 4690 5988 8666;

开户行: 建行成都川大支行;

汇款成功后请务必将姓名、参会编号、单位发票抬头、单位税号、汇款金额通过邮箱(atcpubs@scu.edu.cn)告知会务组, 以便核实会议注册费发票信息。(如果需要开具增值税发票, 请注明并提供单位名称、纳税人识别号、地址、电话、开户行及账号)

发票联系人: 张亮 联系邮箱: zhang.liang@scu.edu.cn 联系方式: 15902844473

4.2 会议注册系统

请登陆光谱网会议主页: <http://www.sinospectroscopy.org.cn/meeting/index.php?mid=24>

注册并提交您的参会信息, 包括个人信息、报告题目、墙报题目、住房预定等信息。

(下转 776 页)