

## 吡虫啉的太赫兹 (THz) 光谱研究

颜志刚, 侯迪波\*, 曹丙花, 张光新, 周泽魁

浙江大学工业控制技术国家重点实验室, 浙江大学信息学院太赫兹波研究中心, 浙江 杭州 310027

**摘要** 由超短激光脉冲产生的脉冲波是具有较宽频带的电磁辐射, 属于远红外波段, 该波段电磁波与物质的相互作用是个崭新的研究领域。文章利用太赫兹时域光谱技术测量了室温下吡虫啉在 0.2~2.0 THz 范围内的吸收谱和折射率谱。结果表明吡虫啉在此波段有明显的特征吸收峰且吸收系数随频率的增加而增大, 折射率也随频率的增加而有所增大, 其平均折射率为 1.65。实验研究的同时, 运用半经验理论计算了吡虫啉分子的结构及其在太赫兹波段的振动频率, 并根据计算结果对实验数据进行了解析。计算结果与实验光谱吻合得很好, 实验光谱的特征吸收峰是由分子的集体振动及扭转形成, 不同的吸收峰位对应分子不同的振转模式。实验和理论研究的对比表明: 分子的远红外吸收特征对于分子的结构和空间排列非常敏感, THz TDS 是研究生物分子集体振动模式和构象结构的好方法。

**关键词** 太赫兹时域光谱技术; 半经验理论; 吸收系数; 吡虫啉

中图分类号: O434.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2008)08-1718-04

### 引言

太赫兹 (THz) 辐射是指频率在  $(0.1 \sim 10) \times 10^{12}$  Hz (波长在 30  $\mu\text{m} \sim 3$  mm) 之间的电磁辐射, 它是电磁波谱上由电子学向光子学过渡的特殊区域, 具有重要的科学价值和应用价值<sup>[1]</sup>。近十几年来, 超快激光技术的迅速发展, 为 THz 脉冲的产生提供了稳定可靠的激光光源, 使 THz 波的研究和应用成为一个迅速发展的前沿领域。物质的 THz 光谱包含有丰富的物理化学信息, 如凝聚态物质中的声子响应、气体分子的振动和转动光谱, 特别是大分子 (包括蛋白质等生物分子) 的振动光谱等, 均在 THz 波段有很多特征峰<sup>[2-4]</sup>。利用 THz 波与生物分子相互作用, 得到生物分子的低频振动光谱, 进而得到生物材料的吸收和色散的性质是 THz 研究领域的一个热点<sup>[5, 6]</sup>。有关生物材料 THz 光谱方面的研究已有如 DNA、蛋白质、氨基酸等生物分子的报道<sup>[4, 7-9]</sup>, 但是 THz 脉冲与农药分子相互作用的研究还未见报道。

吡虫啉 (Imidacloprid) 是一种新型的硝基亚甲基类杀虫剂, 高效、广谱、内吸性好、残效期长, 具有胃毒和触杀作用。其杀虫机制主要是选择性抑制昆虫神经系统烟碱型乙酰胆碱酯酶受体, 从而阻断昆虫中枢神经系统的正常传导, 造成害虫出现麻痹进而死亡<sup>[10]</sup>。吡虫啉对同翅目害虫有很好

的防治效果, 在国内已经广泛应用, 主要防治同翅目害虫, 如飞虱、叶蝉、蚜虫等<sup>[11]</sup>。本文利用 THz 时域光谱技术研究了室温氮气环境下和吡虫啉的 THz 光谱特性, 得到了它们的吸收谱和折射率谱。实验的同时, 采用量子化学软件包 Gaussian03 半经验理论 AM1 算法进行了模拟计算, 并根据计算结果对实验数据进行了解析, 计算得到的峰位与实验结果符合得较好。

### 1 实验及数据处理

#### 1.1 实验装置及样品制备

THz TDS 装置由美国 Coherent 公司制造的钛蓝宝石飞秒激光器和美国 Zomega 公司研制的 THz 系统所组成, 图 1 为装置示意图。飞秒激光脉冲的中心波长为 800 nm、脉宽 < 100 fs、重复频率 80 MHz、输出功率 960 mW, 经分束镜 (CBS) 后分为光束 I 和光束 II。光束 I 作为泵浦光经调制后射向光电导天线砷化镓 (GaAs) 晶体激发 THz 脉冲, 此脉冲经抛物面镜 (PM) 准直入射到要测量的样品上。另一路作为探测光, 通过时间延迟装置后与从样品透射后载有样品信息的 THz 波一同通过探测晶体碲化锌 (ZnTe)。THz 电磁辐射脉冲的电场通过线性电光效应调制电光晶体 ZnTe 的折射率椭球, 使探测脉冲的偏振态发生改变, 通过偏振检测并扫描

收稿日期: 2007-03-28, 修订日期: 2007-06-29

基金项目: 国家自然科学基金项目 (60774054) 资助

作者简介: 颜志刚, 1979 年生, 浙江大学控制科学与工程系在读博士研究生 e-mail: yan950526@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: houdb@zju.edu.cn

激发和探测脉冲的相对时间延迟, 即可得到 THz 电磁辐射的脉冲电场波形。探测光信号是由平衡二极管进行探测的, 经锁相放大器放大后输入计算机进行处理。实验在室温下 (约 294 K) 进行, 为减少空气中水分对 THz 波的吸收并提高信噪比, 将 THz 光路罩在充有氮气的箱体内 (图 1 中虚线框), 箱内相对湿度约为 3 0%。在信号扫描过程中, 实验系统的信噪比为 1 000, 谱分辨率好 40 GHz, 此 THz 系统的操作是通过 Labview 支持的 THz 控制软件进行的。

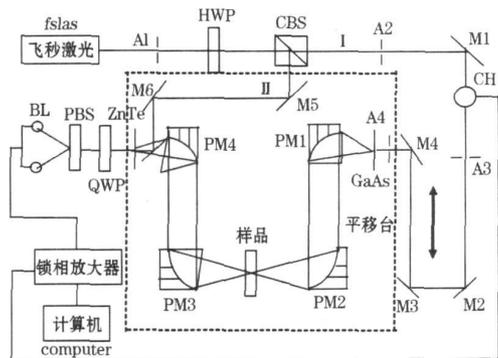


Fig 1 Diagram of THz TDS system

样品制备采用粉末研磨压片的方法。由于纯粉末样品难以成型, 故将其与聚乙烯粉末 (在 THz 波段几乎透明) 按一定质量比混合均匀, 在玛瑙研钵中研磨后用 30 MPa 的压力压成直径为 13 mm, 厚度约 1.2 mm 左右的圆盘形薄片。试片应结构均匀, 两平面保持平行, 以减少测量时的多重反射。

1.2 数据处理方法

本文根据 Dorney 和 Duvillaret 等提出的提取材料 THz 光学参数的物理模型<sup>[12, 13]</sup>, 提取样品的吸收系数  $\alpha(\omega)$  和折射率  $n(\omega)$ 。

设  $E_r(\omega)$  和  $E_s(\omega)$  分别为参考信号 (不经过样品) 和样品信号 (经过样品), 则样品的复透射函数为:

$$T(\omega) = \frac{E_s(\omega)}{E_r(\omega)} = \frac{4N}{(N+1)^2} e^{i2\pi(N-1)d/c} = A e^{i\varphi(\omega)} \quad (1)$$

式中:  $\omega$ ,  $A$ ,  $\varphi(\omega)$  和  $d$  分别为频率、两信号的振幅比、两信号的相位差和样品的厚度,  $N = n(\omega) - j\kappa(\omega)$  为样品的复折射率,  $\kappa(\omega)$  为消光系数。样品的折射率  $n(\omega)$  和吸收系数  $\alpha(\omega)$  的计算公式为,

$$n(\omega) = \frac{\varphi(\omega)c}{\omega d} + 1 \quad (2)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{2\kappa(\omega)\omega}{c} = \frac{2}{d} \ln \frac{4n(\omega)}{A f n(\omega) + 1} \quad (3)$$

2 理论计算

为更好地理解实验光谱的理论机理, 我们运用 Gaussian03 程序包对吡虫啉分子进行了量子化学计算。采用半经验理论的 AM1 算法对吡虫啉分子进行了几何全优化。在此基础上, 以相同的理论和算法计算了分子在远红外波段的简正振动谱。分子的模型为单分子, 计算结果没有虚频出现, 说

明我们得到的结构是一个稳定的构象。由于理论模型与实验存在误差, 高斯软件提供了相应的矫正因子进行修正。在半经验理论的 AM1 算法中, 其参考矫正因子为 0.953 2<sup>[14]</sup>。

3 结果与讨论

3.1 吡虫啉的 THz 光谱

吡虫啉的化学结构式及优化后的分子构象如图 2 所示。图 3 所示为 THz 波穿过吡虫啉 (图 3 中虚线) 和未经过样品而直接通过氮气 (图 3 中实线) 的时域光谱。从图中可以看到, 样品信号相对于参考信号有时间延迟, 这是由于 THz 波在样品中的折射率大于在氮气中的折射率的缘故。

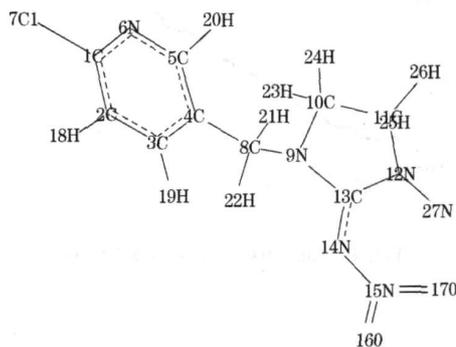


Fig. 2 Molecular structure and atom numbering of imidacloprid

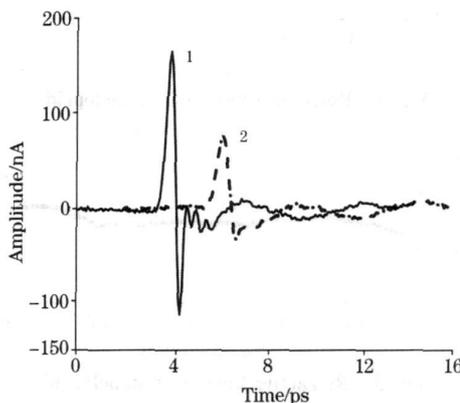


Fig. 3 THz time domain spectrum of imidacloprid  
1: Reference; 2: Imidacloprid

根据 (2) 和 (3) 式计算了吡虫啉的折射率及吸收系数。从吸收谱 (图 4) 中可以看出吡虫啉存在多个明显的吸收峰, 随频率的增加, 吸收光谱基线均出现了缓慢上升。由图 4 可知, 吡虫啉在 1.45, 1.68 和 1.84 THz 处各有 1 个吸收峰。材料在 THz 波段所具有的特殊的吸收性质说明 THz 时间分辨光谱测量技术在农药特征识别及检测领域具有潜在应用价值。

从折射率谱 (图 5) 可以看出, 折射率随频率的增大有所增加, 平均折射率为 1.65。图 6 给出的是在实验测量有效范围内 (0.2~2.0 THz) 理论计算得到的振动频谱与实验测量得到的吸收谱对比, 理论和实验的频谱强度都进行了归一化处理。假设理论光谱的每个特征共振峰都是一个阻尼振荡

器, 其特征吸收光谱和折射率可根据如下公式获得:

$$(n + ik)^2 = \epsilon_{\infty} + \sum_j \frac{S_j \nu_j^2}{\nu_j^2 - \nu^2 - i\Gamma_j} \quad (4)$$

其中  $\nu_j$ ,  $S_j$ ,  $\Gamma_j$  分别为各阻尼振荡器的共振频率、振荡强度和脉宽。 $\epsilon_{\infty}$  为高频部分对吸收系数和折射率的贡献。吸收系数  $\alpha(\nu)$  与复折射率的虚部  $k$  之间的关系为,

$$\alpha(\nu) = 4\pi k/c \quad (5)$$

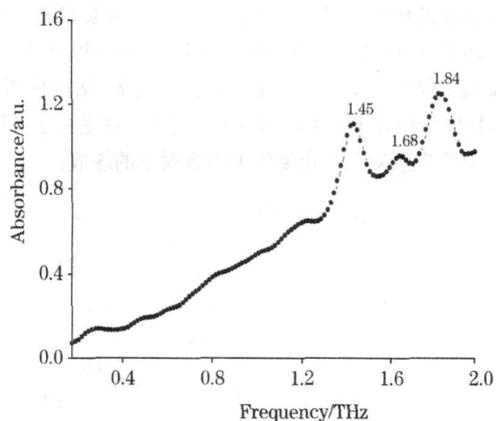


Fig. 4 Absorbance of imidacloprid

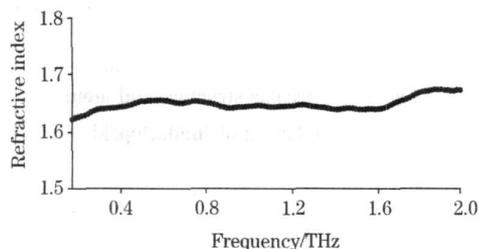


Fig. 5 Refractive index of imidacloprid

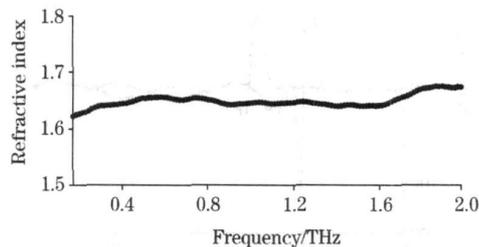


Fig. 5 Refractive index of imidacloprid

每个特征共振峰的频率和强度都由 AM1 计算结果给出, 脉宽都取经验值 0.13 THz。

如图 6 所示, AM1 计算得到的振动频率在 0.2~2.4 THz 范围内有两个吸收峰, 分别位于 1.46 和 1.84 THz。这个结果与实验数据很接近, 两者的频谱形状也有很好的相似性。还可以看出, 理论光谱相对于实验光谱有一点不规则的偏移, 原因是我们的实验是在室温下进行的, 而理论计算没有将这种热效应考虑在内。

### 3.2 吡虫啉的振动模式

半经验理论计算结果表明, 位于 1.46 和 1.84 THz 的特征吸收对应的振动模式主要特征是分子基团的骨架振动和扭转, 不同峰位的振动和扭转模式及幅度不同。我们运用 GaussView 3.0 软件的视频功能, 通过动态观察, 对特征峰

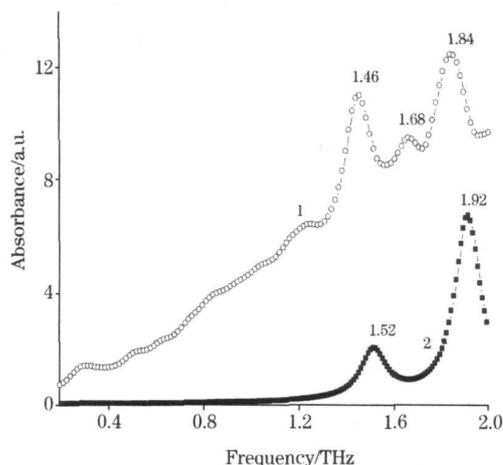


Fig. 6 Comparison between experimental absorbance and AM1 calculations of imidacloprid  
1: Experiment; 2: AM1 calculation

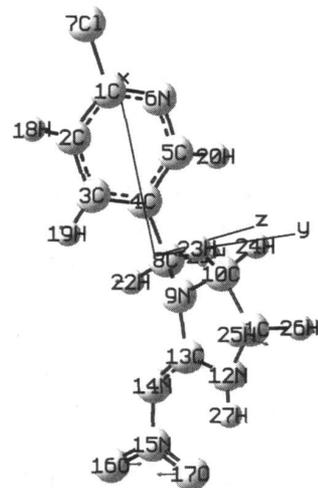


Fig. 7 Vibration mode of imidacloprid at 1.52 THz

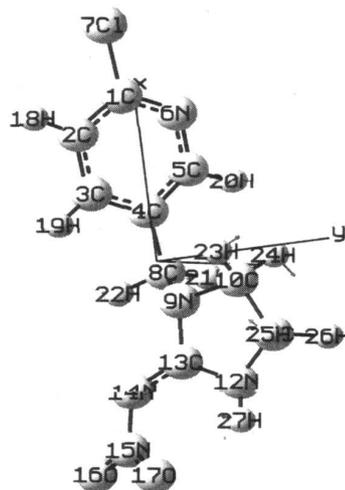


Fig. 8 Vibration mode of imidacloprid at 1.92 THz

做了大致归属。图 7 和图 8 分别是吡虫啉的特征吸收的振动输出文件中提取的分子构象图, 箭头表示振转方向。由图 7 可知, 吡虫啉在 1.52 THz 处的吸收为苯环(1~6 号原子)近似在  $xy$  平面内以  $z$  方向为轴扭转, 其他基团整体近似绕  $x$  轴扭摆。由图 8 可知, 在 1.92 处的吸收主要是甲基(8 号碳原子)在  $yz$  面的摇摆, 环状基团(9~13 号原子)近似在  $xz$  平面扭摆。

## 4 结 论

本文利用 THz TDS 技术测量了吡虫啉在 0.2~2.0

THz 波段的特征吸收谱和折射率谱, 样品在实验测量范围内有明显的特征吸收峰, 这些吸收峰来自于分子内或分子间振动模式。理论计算的结果与实验数据的符合较好, 与 THz 光谱的特征吸收对应的振转模式, 是以分子基团骨架振动和扭转为主要特征, 不同峰位的振动和扭转模式及幅度不同。这一研究结果为利用 THz 技术检测农药分子提供了参数, 为进一步检测食品蔬菜中的农药残留打下了很好的基础。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Ferguson B, Zhang X C. Nature materials, 2002, 1(1): 26.
- [ 2 ] Boyd J E, Briskman A, Colin V L, et al. Phys. Rev. Lett., 2001, 87: 147401.
- [ 3 ] Huber R, Tauser F, Brodschelm A, et al. Nature, 2001, 414: 286.
- [ 4 ] Walther M, Fischer B, Schall M, et al. Chem. Phys. Lett., 2000, 332: 389.
- [ 5 ] HU Ying, ZHANG Cunlin, SHEN Jingling, et al(胡颖, 张存林, 沈京玲, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2004, 53(6): 1772.
- [ 6 ] LIU Rui, GU Chunming, HE Lirong, et al(刘锐, 顾春明, 贺莉蓉, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2004, 53(4): 1217.
- [ 7 ] Petrucci C R, Jimenez R, Guo T, et al. Nature, 1999, 399: 310.
- [ 8 ] Zhuang W, Feng Y, Prohovsky E W. Phys. Rev. A, 1990, 41: 7033.
- [ 9 ] Brucherseifer M, Nagel M, Haring Bolivar P, et al. Appl. Phys. Lett., 2000, 77: 4049.
- [ 10 ] MA Guoxin, WANG Chenglong, FAN Duowang, et al(马国欣, 王成龙, 范多旺, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 434.
- [ 11 ] TANG Furbin, LIU Guangming, LUO Fengjian, et al(汤富彬, 刘光明, 罗逢健, 等). Chinese Journal of Pesticide Science(农药), 2004, 43(12): 561.
- [ 12 ] Derney T D, Baraniuk K, Mittleman D M. Journal of the Optical Society of America A: Optics, Image Science, and Vision, 2001, 18(7): 1562.
- [ 13 ] Duvillaret L, Garet F, Coutaz J L. Applied Optics, 1999, 38(2): 409.
- [ 14 ] WANG Weining, LI Yuanbo, YUE Weiwei(王卫宁, 李元波, 岳伟伟). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2007, 56(2): 781.

## Terahertz Spectroscopic Investigation of Imidacloprid

YAN Zhigang, HOU Di bo\*, CAO Binghua, ZHANG Guangxin, ZHOU Zekui

State Key Lab of Industrial Control Technology, Research Center for Terahertz Technology, College of Information Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

**Abstract** Terahertz radiation generated by ultra short laser pulses has a broad band width in the far infrared range. Terahertz wave interacting with materials is a new research field. In this paper, we performed measurement of absorption coefficient and refractive index of imidacloprid in the frequency range 0.2~2.0 THz at room temperature by THz TDS. The results indicate that imidacloprid has absorption fingerprints in this frequency range, and the absorption coefficient increases with the frequency. The average refractive index of imidacloprid is 1.65, and the refractive index of imidacloprid increases slightly with frequency. A semi empirical theory was applied to obtain the structure and vibrational frequencies of the imidacloprid molecules in THz region. The calculated results agree well with the experimental data. The absorption features are caused by the collective vibrational and torsional modes, and different absorption peaks correspond to different vibrational modes. The comparison between experimental and theoretical study shows that far infrared absorption features are highly sensitive to the structure and spatial arrangement of the molecules. THz TDS is a potential tool to understand the collective vibrational modes and conformational structures of bio molecules.

**Keywords** Terahertz time domain spectroscopy; Semi empirical theory; Absorption coefficient; Imidacloprid

\* Corresponding author

(Received Mar. 28, 2007; accepted Jun. 29, 2007)