

太赫兹射线在烟草化学中的应用^{*}

苏同福¹, 韩鹏昱^{2,3}, 宫长荣^{1**}

(1. 河南农业大学化学系,河南 郑州 450002; 2. 中原工学院物理系,河南 郑州 450007; 3. 郑州大学物理系,河南 郑州 450006)

摘要: 自 20 世纪 80 年代末期以来, 太赫兹(THz)射线的研究与应用得到了重要的进展。简要介绍了 THz 射线的特性及其应用。THz 射线在生物学、医学以及其它诸多领域有着广泛的应用, 因此提出了它在烟草化学方面新的应用和广阔前景。

关键词: THz 射线; 烟草化学

中图分类号: S 572.01 文献标识码: A 文章编号: 1004-390X(2007)03-0435-07

The New Application of THz Radiations in Chemistry of Tobacco

SU Tong-fu¹, HAN Peng-yu^{2,3}, GONG Chang-rong¹

(1. Department of Chemistry, Henan Agricultural University, Zhengzhou 450002, China;
2. Department of Physics, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China;
3. Department of Physics, Zhengzhou University, Zhengzhou 450006, China)

Abstract: Since the late 1980s, research & applications of THz radiations have developed greatly. In this article, the properties and applications of THz radiations are introduced. Due to its broad applications in the fields of biology, medicine, and so on, THz radiation is proposed to be employed in the new field of chemistry of tobacco.

Key words: THz radiation; chemistry of tobacco

红外光谱技术是常见的用来研究分子共振的工具, 通过傅立叶变换对物质结构进行研究, 大大推动了化学学科的进展, 从而使得烟草化学不仅在理论上, 而且在分析、测试手段等方面都得到了长足的发展。一般所说的红外光谱, 指的是中红外光谱, 该波段的应用为我们提供了许多有价值的信息, 诸如羟基、苯环骨架等振动。在指纹区, 虽然可以用来对物质之间的精确结构进行比较, 但对其进行解析就显得比较困难。近红外光谱分析技术(NIRA 即 near infrared spectroscopy analysis)的研究和应用, 为烟草化学的发展提供了一个强有力 的工具, 弥补了这方面的不足。1977 年, CHTOUI^[1]首先发表了第一篇采用了近红外光谱分析技术测定了烟草中尼古丁含量的论文, 以后又陆续发表了

有关烟草中的糖、水分、甲醇以及总氮含量等 NIRA 的测定结果。但是 NIRA 技术不适合痕量分析和分散样品, 如对只有几毫克或样品中组分的含量在 1.0×10^{-6} 以下, NIRA 技术对其分析是有困难的^[2]。对于紫外光谱分析, 由于其光子的能量比较高, 有可能对生物组织造成一定的损伤而得到人为产生的产物。THz 射线(terahertz radiation)的研究与发展, 特别是 THz-TDS 时域光谱的应用, 在很大程度上克服这种不足。与其它波段相比, THz 射线在 3THz 以下, THz 射线具有比较高的分辨率, 同时为可提供更多的物理、化学信息^[3]。因此利用 THz 射线可以对烟叶在生长发育过程以及调制过程中的化学成分的变化进行检测, 以及对过程中酶的特性和作用机制进行无损伤地跟踪测定, 以寻

收稿日期: 2006-08-28 修回日期: 2006-10-16

* 基金项目: 国家烟草专卖局项目(110200302007)。 ** 通讯作者 E-mail: gongchrooq@126.com

作者简介: 苏同福(1970-), 河南滑县人, 在读博士生, 主要从事烟草化学与加工研究。

求其作用规律,来指导烟草采收、调制与管理,提高烟叶和卷烟的品质。

1 THz 光谱学基本原理和特性

THz 射线即太赫兹波段,通常指的是波长在 $30 \mu\text{m} \sim 1 \text{ mm}$ (频率在 $0.1 \sim 10 \text{ THz}$) 的电磁波,该波段位于微波与红外之间(见图 1)。

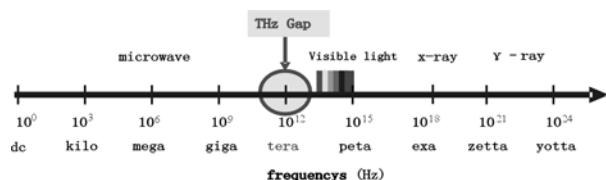


图 1 THz 射线在电磁波中的位置

Fig. 1 The location of THz radiations in the electromagnetic waves spectra

1.1 THz 光谱学的基本原理

THz 射线在无线电领域称为亚毫米波(SMMW),在光学领域中称为远红外辐射(Far Infrared 即 FIR)。1974 年 FLEMING^[4]首次提出了太赫兹波(Terahertz)这一术语,该技术在当时只是被用来描述麦克尔逊干涉仪的光谱线的频率范围。由于缺乏有效的产生和探测技术,THz 波段曾被称之为“THz 空隙(terahertz gap)”。自 20 世纪 80 年代中后期以来,随着激光技术的迅速发展,为 THz 脉冲的产生提供了稳定、可靠的光源,大大促进了 THz 辐射的机理研究、检测技术以及成像技术,特别是在医药和生物学方面应用^[5]。THz 时域光谱(Terahertz Time-Domain spectroscopy,简称 THz-TDS)技术是近年来利用 THz 射线对物质进行研究的技术。它利用物质对 THz 射线不同的吸收或反射光谱分析研究物质的成分、结构和功能,该系统是由超快激光器、THz 发射器、THz 探测器和时间延迟系统组成(如图 2 所示)^[6]。THz-TDS 工作的基本装置就是将超快激光脉冲分为两部分,其中一部分用于超短 THz 脉冲;另一部分用于探测 THz 脉冲的瞬时电场振幅,通过扫描探测激光和 THz 脉冲的相对时间延迟,可以得到 THz 脉冲电场强度随时间变化的波形。近年来,由于其独特的时间分辨特性(unique time-resolved feature)和高信噪比($>1.0 \times 10^4$),THz-TDS 已经用于对一些气体(如水蒸汽、 CH_3Cl_2 、 N_2O 、 NH_3 、 CO_2 等)^[7]、液体、固体以及液晶^[8]等物质进行研究,同时在生物学、医学方面也得到了大量的应用,如利用 THz-TDS

对生物高分子如 DNA 分子的鉴别是可能的^[9],还被用来研究某些生化试剂和酶的特性^[10,11]。

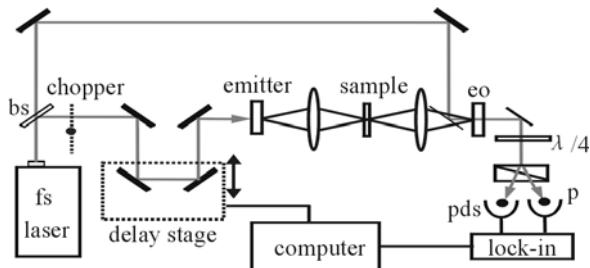


图 2 THz-TDS 装置示意图

Fig. 2 Schematic illustration of experimental setup for THz spectroscopy

1.2 THz 射线的特性

THz 技术之所以引起人们的普遍关注,首先是由于该波段的重要性。理论和试验表明:许多生物高分子的集体振动和转动模恰好位于该波段,利用发射、散射和透射等光谱技术可以得到丰富的物理和化学信息,因此利用 THz 技术可以获得这些生物高分子在 THz 波段的光学常数。利用 THz 技术已经进行了大量的研究:如 2000 年,MARKELZ 利用该技术研究了 DNA、牛血清蛋白和胶质在该波段的吸收光谱^[9, 12];2003 年,Taday 研究了谷氨酸的吸收光谱^[10];2005 年岳伟伟等研究了芳香族氨基酸 THz 光谱,结果表明:与他人结果相比,两者在 1.6 THz 以下有较好的一致性^[13];徐慧等研究了 D-L 酪氨酸、L-L 酪氨酸、DL-L 酪氨酸以及 D-L 色氨酸、L-L 色氨酸、DL-L 色氨酸在 0.1 ~ 2.0 THz 的吸收光谱^[14, 15]。

其次,THz 脉冲光源与其他传统光源相比,有许多独特的性质,其中包括:

1.2.1 宽带性

THz 脉冲只包括若干个周期的电磁振荡,脉冲的频带可以覆盖从 GHz 到几十个 THz 的范围。许多有机分子由于偶极子的旋转和振动跃迁在 GHz 到几个 THz 频段都一定比较强的吸收,因此可以利用 THz 对生物分子进行检测。

1.2.2 低能性

THz 射线的光子能量只有毫电子伏特(4 meV @ 1 THz),而 X 光的能量却在千电子伏特,具有比较强的电离性质,因此 THz 射线不会在生物组织中产生有害的光致电离,不易破坏被测定的物质。

1.2.3 瞬态性

THz 脉冲的典型脉宽在 ps 级,可以方便地进

行时间分辨的研究,展示物质中发生在皮秒或亚皮秒级上所发生的现象。

1.2.4 高信噪比

THz-TDS 具有比较高的信噪比。一般来说,其信噪比可以达到 1.0×10^4 ,如此高的信噪比允许相对较短的扫描时间,同时系统对黑体辐射(热背景)不敏感,从而提高了整个系统的稳定性。

1.2.5 相干性

THz 的相干性源是相干电流驱动的偶极子振荡产生或相干的激光脉冲通过非线性光学差频变换产生,所获得的数据同时包括了 THz 脉冲振幅和相位信息,通过对 T - 射线进行时域探测,对样品介电常数的实部和虚部同时进行计算,获得 THz 吸收光谱和色散光谱。

2 THz 射线的应用

由于 THz 射线这些独特的特点,利用 THz 源及其光谱系统,可以得到材料在其它波段上所不具有的信息,以便研究材料的特性。近年来,THz 技术在成像以及生物学和医学领域得到了较快的发展。

2.1 THz 成像技术

由于 THz 射线有许多独特的性能,其相位敏感的光谱成像能力,引起人们对 THz 成像的普遍关注^[16~19]。脉冲 THz 射线成像最早是 HU 和 NUSS 在 1995 年实现的,他们用 THz 射线得到了树叶像,见图 3^[16]。张希成等^[17]利用 THz 成像技术可以区分乳腺组织中的癌细胞和正常细胞见图



图 3 新鲜树叶的成像和 2 d 后的成像
Fig. 3 Images of a fresh leaf(left) and an unfresh leaf(right, after 2 days)

4,图 5。可以根据癌变组织和正常组织的 THz 波具有不同的振幅、波形和时间延迟,得到肿瘤的大小和形状。同时,THz 射线成像广泛地应用于半导体^[20]、火焰等方面。另外,对于介电物质诸如陶

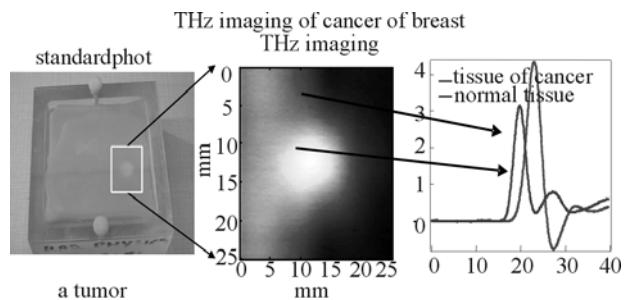


图 4 乳房组织中的肿瘤

Fig. 4 Cancer in breast tissue

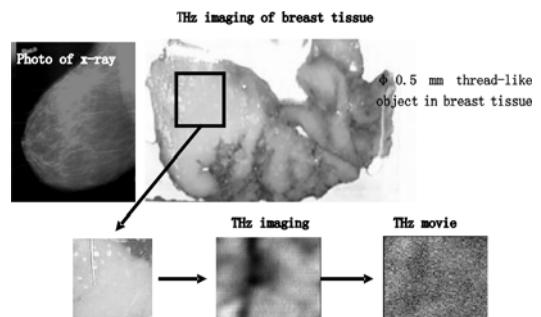


图 5 THz 乳房组织成像

Fig. 5 Imaging of breast tissue

瓷、纸张等来说,THz 射线的吸收很弱,但利用 THz 射线可以得到丰富的相位信息,这样就可以很容易地将它们分别开来。同时,利用 THz 射线成像也广泛地研究组织细胞,如图 6^[6]给出了 THz 射线 2D 成像技术以及用数码相机光学成像拍摄到的同

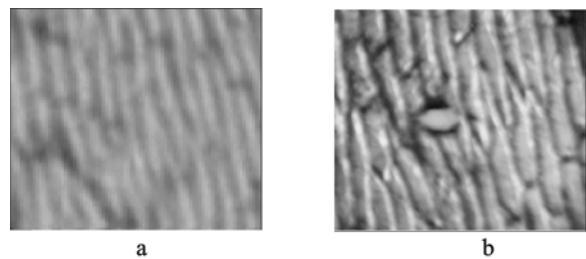


图 6 (a) 洋葱细胞的高分辨率 THz 成像
(b) 同一组织的光学成像

Fig. 6 (a) High resolution THz image of onion cells;
(b) optical image of the same cells

一洋葱细胞组织的照片。相比较而言,THz 成像技术与光学成像在细胞的形状和排列等方面的信息是吻合的。其对比度的不同主要是由于细胞不同的水量和细胞间的组织所影响的。由于瑞利效应的原因,使得 THz 射线成像技术的分辨率限制在波长量级,即大约为 $300 \mu\text{m}$ 。近年来,近场成像引起了人们的广泛关注,其原理与光学近场技术原理相同。利用近场 THz 射线成像技术,可以大大提

高成像的分辨率,目前其分辨率已达到了 $7 \mu\text{m}^{[21,22]}$,也可以利用高频率的太赫兹脉冲提高空间分辨率。REDO A^[23]等研究了连续波 THz 成像技术,可以用于非破坏性成像检测和工业上的质量控制。THz 成像技术另一个被关注的焦点是 THz 射线 3D 成像技术。该技术的成像原理与 X 射线的计算机断层成像技术相同,THz 脉冲被内部目标(有折射指数的)不连续体所反射,沿着传播方向,这些脉冲被用来探测不连续体的位置。与 X 射线、可见光、红外光相比,THz 射线具有相类似的穿透效果,同时由于 THz 射线的能量低,不容易损伤组织内的成分,因此可能在医学检查和无伤或微伤探测方面得到应用。

2.2 材料特性的分析与探测

用 THz 技术对材料进行分析测试也是人们关注的应用领域,特别是对半导体和小分子的研究与测试。利用 THz 脉冲的频谱,对样品进行测试,通过对前后 THz 脉冲的波形分析处理,就可以得到被测样品的介电常数、载流子的密度、迁移率以及吸收系数等许多信息,如对半导体 GaAs 和 Si 晶体载流体密度和迁移率的测定等^[24,25]。THz 射线高分辨特性和非接触测量特性,被用来集中研究对半导体和电介质薄膜的吸收率、折射率以及介电常数的测量上^[26]。同时,利用其对高温超导体材料进行分析测试,如对超导薄膜穿透深度和超导能隙等特性进行研究,KINDL R A^[27]等人发现 MgB₂ 的超导转化温度为 39 K,超导能隙大约为 5 meV,只是为理论上值的 1/2,说明这种材料具有更复杂的作用机制。

2.3 THz 技术在生物学、医学方面的应用

THz 技术生物学和医学领域也有广泛的应用^[28]。理论和试验表明:蛋白质和 DNA 分子等许多生物分子的集体振动模式在该波段内,因此从蛋白质和 DNA 分子集体振动模式到它们构象的变化与柔性,从癌症检查到基因分析^[29]等都可能应用 THz 技术。1981 年,首先 SHUE C^[30]等人研究了甘氨酸、固态 L - 丙氨酸、溶菌酶、多肽聚甘氨酸等的太赫兹光谱。后来,BANDKAR^[31]等人研究了固态 L - 丙氨酸随着温度(0 ~ 300 K)变化的太赫兹吸收光谱,并对氢键、骨架变形等引起的光谱特征进行了研究。最近,生物分子的低频集体振动模式引起了人们的普遍关注。2000 年,MARKLZ^[9]等人利用脉冲 THz 技术对蛋白质和 DNA 分子进行了

研究。他们测定了这些压片 DNA 和蛋白质生物分子复数折射率,在低频红外激发的模式上存在着大量的吸收。对 DNA 分子进行检测的常规方法,一般会用到荧光标记一条链,而对另一条链进行检测,但这种标记常常使 DNA 分子的构象发生变化,从而大大降低了检测的准确性和速度。THz 技术可以克服这些缺陷。2000 年,BRUCHERSEIFER^[32]等人发现了单链和双链的折射率是不同的,因此,可以利用 THz 技术测定折射率来进行基因分析。2002 年,WALTHER^[33]等人利用 THz - TDS 技术研究了视黄醛的全反式、9 - 顺式以及 13 - 顺式的远红外光谱;MARKELZ 等利用 THz - TDS 技术研究了肌红蛋白、溶菌酶、细菌视紫红质的构象,结果表明:THz - TDS 能够识别出生物分子不同构象的信息。2003 年,GLOBUS T R^[34]等研究了 DNA 分子中碱基对的氢键和非键合的相互作用,揭示了不同的 DNA 分子不同的振动模式以及生物分子固有特性的吸收光谱。2005 年,KENSNTO^[35]等利用 THz 射线探测了有机化合物结构的缺陷,并验证解释了肝癌细胞 THz 成像。2006 年,JOSEPH K^[11]利用 THz 技术对鸡蛋中溶菌酶的介电响应(dielectric response)进行了测定。

由于 THz 射线的低能性,在探测生物组织时不会对生物组织细胞产生损伤。但是 THz 射线的照射可以引起生物分子构象的变化。这种变化通过一系列转导机制,改变生物分子之间的相互作用,从而导致了生物体对外界环境做出相应的反应,适应与外部环境的变化。酶在生物体内催化作用机制主要是由于外界环境物理的因素或化学的因素的变化,导致酶分子构象的变化,然后于受体结合,再由级联放大,生物体对外界信息做出反应,完成生理过程。然而酶的这种催化作用机制的动态变化过程还没有得到很好地解决。THz 技术为追踪酶催化作用的动态变化过程提供了一个新的工具。它可以在毫秒时间内收集到一套完整的衍射数据,利用 CCD 技术,可以形成 THz 电影,使人们更好地了解酶的催化作用机制的动态变化。有人利用超快红外时间分辨技术研究了激发态甜菜碱偶极产生过程^[36],并测定了蛋白质复合体在光照下解离的变化过程^[37]。THz 射线生物探头被用来探测蛋白质与维生素 H 的复合体^[38]远红外光谱性质的变化,WENIKH A^[39]等利用 THz 脉冲技术对生物碱与抗生素蛋白(adivin)之间的结合力进行了研究,结果表明:这种方法比椭圆

光度法和反射计法更为可靠,而且随着技术的发展,可以被用来测定DNA分子杂化与配体之间的结合力进行探测。因此THz技术可以对生物高分子之间的相互关系进行研究,以加深对蛋白质和DNA分子结构和功能的理解,还可以对微量气体和蛋白质的追踪。

THz技术在其他方面也有广泛的应用。THz射线雷达具有分辨率高的特点,可成为是雷达未来发展的方向。类星体的彗星、宇宙尘埃等含有一些物质如H₂O,N₂,CO,CO₂,O₂等,THz射线可以进行探测,因此THz技术可以用到天文学方面。THz技术可以提供物质分子、离子的旋转、振动、跃迁等信息,这种特性是其他光源如X光等光源不具备的。同时THz技术在环境检测、制药、电子工程等方面也有广泛的应用前景。

3 THz射线在烟草化学领域新的应用

鉴于THz技术在生物、化学等方面的广泛应用,为其在烟草化学领域的应用奠定了坚实的基础,开拓了烟草化学重要的新的应用和发展领域。有人利用高分辨率的原子力显微镜(AFM即atomic force microscope)对高分子的结构进行了研究,如MARSZALEK P E等^[40]研究了多糖中吡喃环分子弹性张力与构象之间的关系,SHIBATA SEKI T^[41]等对蛋白质结构进行剖析,KIRBY A R等^[42]用该技术观测了多糖链的螺旋结构。但是,由于缺乏相应的方法与工具^[43~45],对高分子之间、高分子与小分子之间相互作用的复杂体系的慢过程等研究较少。烟草作为尖端的研究材料和工具^[46],可以借助于THz独特的技术优势,特别是THz-TDS技术,采用微损或无损分析和高分辨成像以至到THz电影的拍摄,进行分子以上层次的研究,如研究DNA、蛋白质、酶与底物、糖缀合物(glycoconjugates)包括糖蛋白(glycoproteins)、糖脂(glycolipids)和蛋白聚糖(proteoglycans)等高分子之间的弱相互作用(包括氢键、偶极作用、范德华力等)、动力学机制、溶液中的构象和相互作用时分子构象的变化规律,还可以对细胞壁物质如纤维素、木质素、果胶质等的结构、功能和相互之间的连接方式以及生物适应外界信号的转导机制进行研究。这是因为DNA、蛋白质、酶与底物、糖蛋白在溶液中的构象直接关系到蛋白质的生理功能,借助于THz技术,如果了解构象与功能之间的关系,可以帮助对

烟叶在生长发育及调制过程中的化学成分的变化进行检测,对酶的特性和作用机制进行无损伤地跟踪测定,指导烟草生产、调制与初加工管理,提高烟叶和卷烟的品质。同时,了解了细胞内含物类型及细胞壁物质的结合方式,以便将作为优质烟草多余的物质、有更大实用价值的物质提取出来。这样,不仅可以大大促进烟草化学的发展,而且也扩展了THz技术在生物学领域的应用,同时还可以推动人们对生命科学在分子以上层次的研究。

4 展望

近年来,由于改进了光源和探测技术,THz光谱系统得到重要的进展,其应用领域也在进一步扩展,逐步从实验室走向工业应用。随着大功率的THz光源的开发以及灵敏度的提高,THz技术应用于烟草化学领域是可能的。THz技术在烟草化学领域的应用,将促进人们对烟草重要的大分子物质,如糖类、氮素、色素等在生产过程中的代谢规律和相互作用机制的理解,实现对其形成过程进行调控,提高致香成分的含量,减少有害成分的形成和积累。同时,加深对烟叶在调制与陈化发酵等过程的酶促作用和非酶促变化的机制,实现对Maillard反应的调控,以便生产低焦油、低危害、高安全的卷烟产品,更大限度地满足人们的需要。

[参考文献]

- [1] CHTIOUI Y, Dominique Bertrand, Marie-Francoise Devaux. Comparison of multilayer perceptron and probabilistic neural networks in artificial vision[J]. Application to the discrimination of seeds, Journal of Chemometrics. Intel. Lab. Sys., 1996, 35:175~186.
- [2] 陆婉珍,袁洪福,徐广通,等.现代近红外分析技术[M].北京:中国石化出版社,2000.
- [3] HAN P Y, YANI M, ZHANG X C. A direct comparison between terahertz time-domain spectroscopy and far-infrared Fourier transform spectroscopy[J]. Journal of applied physics, 2001, 89(5):1~3.
- [4] FLEMING J W. High resolution Submillimeter-wave FT Spectrometry of gases, IEEE Trans[J]. Microware Theory Techniques. 1974, 22(12):1023~1025.
- [5] CIESLA C M, ARNONE D D, CORCHIA A, et al. Biomedical applications of terahertz pulse imaging, Proceedings of SPIE Commercial and Biomedical Applications of Ultrafast Lasers II[M]. Joseph Neev, Murray K. Reed, Editors, 2000, 3934:73~81.

- [6] HAN P Y, ZHANG X C. Free-space coherent broadband terahertz time-domain spectroscopy [J]. Measurement science and technology, 2001, 12:1 – 10.
- [7] WANG X H, GUO L T, HU Y. The Brief Review of Terahertz Time-Domain Spectroscopy on Gas[J]. Chinese Journal of Light scattering, 2005, 17(4):67 – 70.
- [8] CHO G C, HAN P Y, ZHANG X C, et al. . Optical phonon dynamics of GaAs studied with time-resolved terahertz spectroscopy[J]. Optics letter, 2000, 25 (21): 1069 – 1611.
- [9] MARKELZ A G, ROITBERG A, HEILWEIL E J, et al. . Pulsed terahertz spectroscopy of DNA, bovine serum albumin and collagen between 0. 06THz to 2THz [J]. Chemical Physics letters, 2000, 320:42 – 48.
- [10] TADAY P F, BARDELEY I V, ARNONE D D. Terahertz pulse spectroscopy of biological materials: L – glutamic acid[J]. Journal of biological physics, 2003, 29:109 – 115 .
- [11] JOSEPH K, CHEN J Y, ANDREA MARKELZ. Hydration Dependence of Conformational Dielectric Relaxation of Lysozyme [J]. Biophysical Journal, 2006, 90 (7):2576 – 2581.
- [12] WHITMIRE S E, WOLPERT D, MARKELZ A G, et al. . Protein flexibility and conformational state: A comparison of collective vibrational modes of wild-type and D96N bacteriorhodopsin[J]. Biophysical Journal. New York, 2003, 85 (2):1269 – 1278.
- [13] 岳伟伟, 王卫宁, 赵国忠, 等. 芳香族氨基酸的太赫兹光谱研究[J]. 物理学报, 2005, 54 (7):3094 – 3098.
- [14] 徐惠, 余笑寒, 张增燕, 等. 固态氨基酸的 THz 时域光谱研究[J]. 中国科学院研究生学报, 2005, 22 (1):90 – 93 .
- [15] YU B, ZENG F, YANG Y, XING Q, et al. . Torsional Vibrational Modes of Tryptophan Studied by Terahertz Time-Domain Spectroscopy[J]. Biophysical Journal, 2004, 86 (3):1649 – 1654.
- [16] HU B B, NUSS M C. Imaging with terahertz waves [J]. Optical letters, 1995, 20(16):1716 – 1718.
- [17] CHEN Q, JIANG Z P, ZHANG X C. Two-Dimensional Terahertz Wave Imaging[M]. a chapter in Terahertz Sources and Systems, Kluwer Academic Publisher, edited by R. E. Miles et al, 2001.
- [18] NITTLEMAN D M J, R H NUSS M C, et al. . T – ray imaging[J]. IEEE J Selected topics in Quantum Electronics, 1996, 2(3):679 – 692.
- [19] MITTEMAN D M, GUPTA M, NEELAMANI R, et al. . Recent advances in terahertz imaging[J]. Applied Physics, 1999, B68:1085 – 1094.
- [20] HAN P Y, HUANG X G, ZHANG X C. Direct characterization of terahertz radiation from the dynamics of the semiconductor surface field[J]. Applied Physics Letters, 2000, 77(18): 2864 – 2866.
- [21] HUNSCHE S, KOCH M, BRENER I, et al. . THz near-field imaging[J]. Optics Communications, 1998, 150(5): 22 – 26.
- [22] YUAN T X, ZHANG J Z, X C. Development of terahertz wave microscopes[J]. Infrared physics & tech. , 2004, 45 (5/6):417 – 425.
- [23] ALNERT R, NICHOLAS K, ZHANG X C. Sensing and Imaging with Continuous-Wave Terahertz Systems[J]. AIP Conference Proceedings, 2006, 820 (1):508 – 514.
- [24] VAN E M, GRISCHKOWSKY D. Characterization of an optoelectronic terahertz beam system[J]. IEEE. Trans. Microwave theory techniques, 1990, 38:1684 – 1691.
- [25] VAN E M, FATTINGER C, GRISCHKOWSKY D. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor [J]. Optical letters. , 1989, 14(20):1128 – 1130.
- [26] JIANG Z P, LI M, ZHANG X C. Dielectric constant measurement of thin films by differential time-domain spectroscopy[J]. Applied Physics Letters, 2000, 76 (22):3221 – 3223.
- [27] KAINDL R A, MARC A C, JOSEPH O, et al. . Far – Infrared Optical Conductivity Gap in Superconducting MgB₂ Films[J]. Physical Review Letters, 2002, 88: 270031 – 270034.
- [28] ANDREA G M, SCTT E W. Terahertz applications to bimolecular sensing[J]. International Journal of high speed electronics and systems, 2003, 13: 951 – 967.
- [29] NAGEL M P, HARING B, BRUCHRTDRIFER M, et al. . Integrated THz technology for label-free genetic diagnostics[J]. Applied Physics Letters, 2002, 80: 154 – 156.
- [30] SHUE C S, SANTO I, GENZEL L. Far-infrared spectroscopy of amino acids, polypeptides and proteins[J]. Can Journal spectrosc, 1981, 26: 126 – 133.
- [31] BANDEKAR J E, GENZEL, KREMAR F, et al. . The temperature dependence of the far-infrared spectra of L – alanine Spectrochimica[J]. Acta. Part A – molecular Spectroscopy, 1983, 39A: 357 – 366.
- [32] BRUCHERSEIFER M, NAGEL M, HARING BP, et al. . label-free probing of the binding state of DNA by

- time-domain terahertz sensing [J]. Applied physics letter, 2000, 77:4049–4051.
- [33] WALTHER M, FISCHER B, SCHALL M, et al. Far-infrared vibrational spectra of all-trans, 9-cis and 13-cis retinol measured by THz-TDS [J]. Chemical Physics letters, 2000, 332:389–395.
- [34] GLOBUS T R, WOOLARD D L, KHROMOVA T, et al. THz-Spectroscopy of Biological Molecules [J]. Journal of biological physics, 2003, 29: 89–100.
- [35] KEN, SUTO, JUN-ICHI, NISHIZAWA. Widely Frequency-Tunable Terahertz Wave Generation and Spectroscopic Application [J]. International Journal of infrared and Millimeter wave, 2005, 26:937–952.
- [36] HARAN C, SUN W D, WYNNE K, et al. Femtosecond far-infrared pump-probe spectroscopy: a new tool for studying low-frequency vibrational dynamics in molecular condensed phases [J]. Chemical physics letters, 1997, 274(4): 365–371.
- [37] PETRUCK C R, JIMENEZ R, GUO T, et al. Picosecond-milliangstrom lattice dynamics measured by ultra-fast X-ray diffraction [J]. Nature, 1999, 398: 310–312.
- [38] MICHAN S P, ANBBOTT D, MUNCH J, et al. fluct. Noise reduction in terahertz thin film measurements using a double modulated differential technique [J]. Noise letter, 2002, (2):13.
- [39] MENIKH A, MICKAN, SAMUEL P, et al. Label-free amplified bioaffinity detection using terahertz wave technology [J]. Biosensors & Bio-electronics, 2004, 20(3):658–662.
- [40] MARSZALEK P E, OBERHAUSER A F, PANG Y P J. Polysaccharide elasticity governed by chair-boat transitions of the glucopyranose ring [J]. Nature, 1996, 396:661–663.
- [41] SHIBATA T-S, MASAI J, OGAWA Y, et al. Application of AFM to protein anatomy [J]. Applied Physics A, 1998, 66:625~629.
- [42] KIRBY A R, GUNNING A P, MORRIS V J. Imaging polysaccharides by AFM [J]. Biopolymers, 1996, 38: 355–366.
- [43] 张礼和. 展望 21 世纪的化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000.
- [44] 张礼和. 化学学科进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [45] 张礼和. 化学生物学进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [46] 左天觉. 烟草的生产、生理和生物化学 [M]. 朱尊权, 译. 上海: 上海远东出版社, 1993.

=====

(上接第 426 页)

[参考文献]

- [1] 赵永,蔡焕杰,张朝勇. 非充分灌溉研究现状及存在问题[J]. 中国农村水利水电,2004,(4):1–4.
- [2] RAJPUT GS, SINGH G. Water production functions for wheat under different environmental conditions [J]. Agricultural Water Management, 1986, (11):319–322.
- [3] 崔远来,茆智,李远华. 作物水分敏感指标空间变异规律及其等值线图研究 [J]. 中国农村水利水电, 1999, (11):16–17.
- [4] 崔远来,茆智,李远华. 水稻水分生产函数时空变异

- 规律研究 [J]. 水科学进展, 2002, 13(4):484–491.
- [5] 苑希民,李鸿雁,刘树坤,等. 神经网络和遗传算法在水科学领域的应用 [M]. 北京: 中国水利水电出版社, 2002.
- [6] 许东,吴铮. 基于 MATLAB6.X 的系统分析与设计 – 神经网络 [M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2002.
- [7] 茆智,崔远来,李远华. 水稻水分生产函数及其时空变异理论与应用 [M]. 北京: 科学出版社, 2003.
- [8] 王龙. 水分敏感指标模拟及空间变异规律研究 [D]. 昆明: 云南农业大学, 2005.