

基于离子调控的液体太赫兹辐射增强与抑制

李立容,常超,贺广超,张勇

(昆明理工大学 信息工程与自动化学院,昆明 650093)

摘要:为阐明离子调控液态太赫兹辐射的机制,系统探究了 Cl^- 、 HCO_3^- 、 Na^+ 和 Ca^{2+} 对飞秒激光诱导水射流太赫兹辐射的影响。通过结合电导率、折射率测量与分子动力学模拟,揭示了0.1~0.6 mol/L NaCl、 CaCl_2 、 NaHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液中的辐射行为。实验结果表明:NaCl在0.5 mol/L时辐射强度较纯水提升30%,而含 HCO_3^- 体系自0.2 mol/L起显著抑制辐射,且抑制程度与电导率呈负相关;温度升高至40 °C可进一步增强NaCl的增益效应。 Cl^- 通过削弱氢键网络、提升载流子迁移率增强辐射,而 HCO_3^- 则通过俘获电子抑制辐射。

关键词:太赫兹辐射;飞秒激光;离子调控;氢键网络;分子动力学

中图分类号:TN256 文献标志码:A 文章编号:1002-5561(2026)02-0084-07

DOI:10.13921/j.cnki.issn1002-5561.2026.02.014

Enhancement and suppression of Terahertz radiation in liquids based on ion regulation

LI Lirong, CHANG Chao, HE Guangchao, ZHANG Yong

(Faculty of Information and Automating, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: To elucidate the mechanism of ion regulated liquid terahertz radiation, this study systematically investigated the effects of Cl^- , HCO_3^- , Na^+ , and Ca^{2+} on terahertz radiation from femtosecond laser-induced water jets. By combining conductivity and refractive index measurements with molecular dynamics simulations, the radiation behaviors in 0.1~0.6 mol/L NaCl, CaCl_2 , NaHCO_3 , and $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ solutions were revealed. Experimental results show that the radiation intensity of NaCl solution at 0.5 mol/L is enhanced by 30% compared with that of pure water, while HCO_3^- -containing systems exhibit significant radiation suppression starting from 0.2 mol/L, and the degree of suppression is negatively correlated with conductivity. Raising the temperature to 40 °C further amplifies the gain effect of NaCl solution. Cl^- enhances terahertz radiation by weakening the hydrogen bond network and improving carrier mobility, whereas HCO_3^- suppresses radiation by capturing free electrons.

Key words: Terahertz radiation, femtosecond laser, ion control, hydrogen bond network, molecular dynamics

0 引言

太赫兹辐射占据约0.1~10 THz的光谱区域,因其在生物医学成像、无损检测、通信和安全检查等领域的独特应用而备受关注^[1]。高效产生和操控太赫兹辐射仍是这些领域的关键挑战。飞秒激光激发的固态和气态介质因效率高、可调谐性好,被广泛用作太赫

兹发射源^[2]。相比之下,液态介质,尤其是水,在太赫兹产生方面最初未受重视,主要因其强烈的太赫兹吸收会显著降低辐射效率^[3]。2017年,研究表明,当飞秒激光脉冲聚焦于水薄膜^[4]或水槽^[5]时,液态水亦可高效产生强太赫兹辐射,且频谱覆盖范围宽。与气体和固体相比,液体具有明显优势,如更高的分子密度和流动性,这有利于相互作用区域的持续更新,从而避免累积加热效应对材料造成损伤^[6]。因此,液态介质现被认为是有望实现高强度、稳定太赫兹发射的重要候选体系,激发了研究者对多种液体的广泛探索。

近期研究表明,溶质离子可显著影响液体的太赫兹发射特性。以NaCl溶液为例,在相同激发条件下,其太赫兹发射强度较纯水显著增强。实验结果显示,当NaCl浓度高达30%时,太赫兹辐射强度可达纯水的

收稿日期:2025-04-22。

基金项目:国家自然科学基金项目(61971208)资助。

作者简介:李立容(1999—),女,硕士研究生,现就读于昆明理工大学信息工程与自动化学院控制理论与控制工程专业,主要从事液态太赫兹辐射源的研究工作,致力于研发高效宽谱太赫兹源,分析辐射机理,优化辐射性能,参与国家自然科学基金项目1项。



1.86倍^[7-9]。离子对太赫兹发射的影响被认为与离子引起的介质光学、电学性质变化密切相关,如折射率、等离子体密度、电导率等。然而,目前针对不同类型阴阳离子及其浓度的系统性研究尚不充分,对离子影响太赫兹产生的微观机理也缺乏深入理解。

为阐明离子调控液态太赫兹辐射机制,本文以 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 为研究对象,配制 NaCl 、 CaCl_2 、 NaHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 4种溶液,实现阴阳离子的组合对比,系统探究离子种类、价态与浓度对太赫兹辐射的增强与抑制规律。

1 实验系统与方法

本文设计的飞秒激光诱导液线太赫兹辐射发射装置如图1所示。光源为飞秒钛蓝宝石激光器,中心波长为800 nm,脉冲宽度为35 fs,重复频率为1 kHz。激光经中性密度滤波片调节脉冲能量,并由校准功率计实时监测激光功率。调节至所需能量后,激光束通过焦距为50.8 mm的透镜沿X轴水平聚焦于特氟龙液线构成的流动水射流中心。水射流沿Z轴垂直向下流动,直径约为0.6 mm,流速为40 mL/min。插图为CMOS相机拍摄的水射流实物图。激光聚焦于水射流后诱导产生等离子体并辐射太赫兹波,太赫兹信号主要沿Y轴方向传播,依次经特氟龙滤波片、离轴抛物面镜(PM1)、PM2收集,再经斩波器调制,最终由热释电探测器测量其综合强度。通过调节激光功率,记录不同溶液在相同激发条件下的太赫兹输出强度。

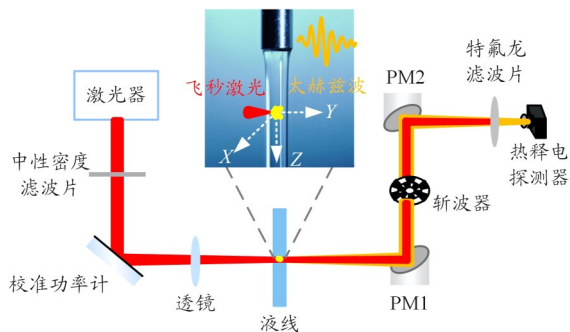


图1 飞秒激光诱导液线太赫兹辐射发射装置示意图

本文采用热释电探测器对发射的太赫兹辐射进行表征。该探测器可直接测量频率范围为0.1~3 THz的太赫兹综合强度^[10]。随后,对获取的太赫兹强度数据进行分析,以明确浓度效应。太赫兹辐射综合强度 I_{THz} 表达式为

$$I_{\text{THz}} = \int_{0.1}^3 |E(\omega)|^2 d\omega \quad (1)$$

式中: $E(\omega)$ 为角频率 ω 的电场振幅。每次测量均重复

李立容,常超,贺广超,等:基于离子调控的液体太赫兹辐射增强与抑制

多次,并对结果取平均值,以确保统计可靠。实验在室温($\sim 20^\circ\text{C}$)下进行,并持续监控温度确保波动小于 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。激光输出的功率稳定性经过监测,其短期波动低于2%,保证了测量期间光源的稳定。

实验所用溶液均以超纯去离子水配制,以消除杂质对太赫兹辐射产生的干扰。本文选取 NaCl 、 CaCl_2 等简单盐类,以及 NaHCO_3 、 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 等含多原子阴离子的盐类作为代表性研究体系。采用精密天平称量固体试剂,配制浓度为0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6 mol/L的系列溶液,所有浓度均在无沉淀生成且远低于溶解度极限的范围内。低于0.1 mol/L时太赫兹信号过弱,高于0.6 mol/L时易出现团聚或光散射,不利于等离子体稳定产生。极低浓度下($< 0.1\text{ M}$)离子对水体系的扰动未达瞬态电流显著改变的阈值。综上,本文选取0.1~0.6 mol/L作为研究浓度范围。

实验主要误差来源包括:热释电探测器灵敏度波动(约 $\pm 3\%$)、溶液浓度配制偏差($< 0.5\%$)及激光功率短期漂移($< 2\%$)。所有实验数据均经多次重复测量后取平均值,并以标准差(SD)作为误差范围。其中,太赫兹辐射强度采用Gentec-EO公司T-RAD太赫兹辐射计测量,误差为 $\pm 3\ \mu\text{V}$;溶液电导率采用HI98188哈纳电导率仪测量,误差为 $\pm 0.01\ \mu\text{S}/\text{cm}$;折射率采用阿贝折射仪测定,误差为 ± 0.0003 。实验过程中激光功率密度维持在约 $1 \times 10^{14}\ \text{W}/\text{cm}^2$ 每脉冲量级,以避免光致击穿并保证测量结果的可重复性。

2 实验结果与分析

基于上述实验装置,本文研究了不同电解质溶液的太赫兹辐射特性。纯水与0.3 mol/L电解质溶液在相同激光脉冲激发下的太赫兹辐射强度对比结果如图2所示。可以看出,在所测溶液中, NaCl 溶液在各泵浦功率下均表现出的太赫兹辐射强度最强,且明显高于纯水; CaCl_2 溶液的辐射强度略高于纯水。与之相反,相同激发条件下, NaHCO_3 与 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液的太赫兹辐射强度均显著低于纯水,其中 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液对太赫兹辐射的抑制效应最为明显。由此可知,离子种类对太赫兹发射效率具有显著调控作用。

2.1 离子种类与浓度对太赫兹辐射的影响

本文进一步研究了太赫兹辐射强度随电解质离子浓度的变化规律,结果如图3所示。可以看出,在0.1~0.6 mol/L浓度范围内, NaCl 溶液可显著增强太赫兹辐射,最大增强幅度约为30%,这与文献[9]报道的高浓度 NaCl 溶液对太赫兹发射具有明显提升作用

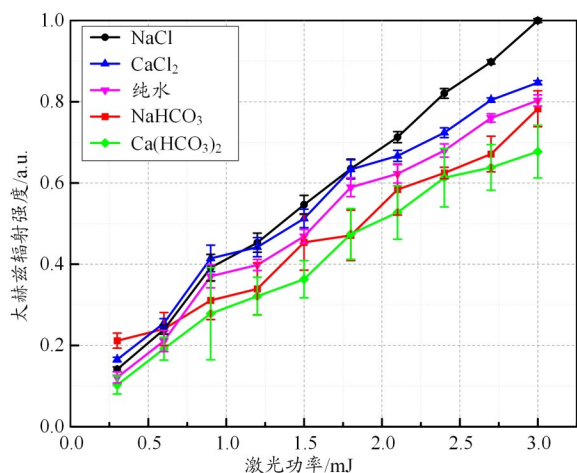


图2 纯水与不同0.3 mol/L电解质溶液的太赫兹辐射强度对比

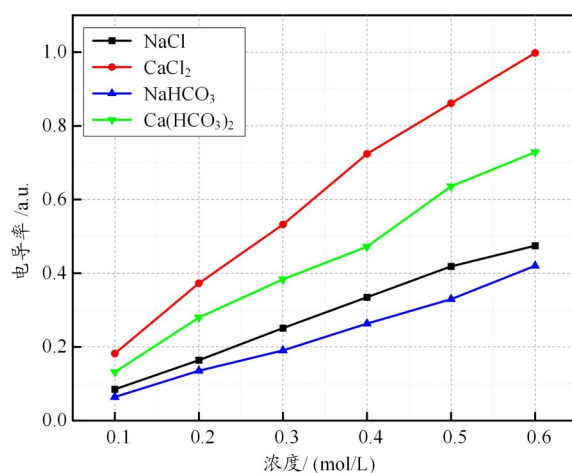


图4 溶液电导率随不同电解质浓度的变化曲线

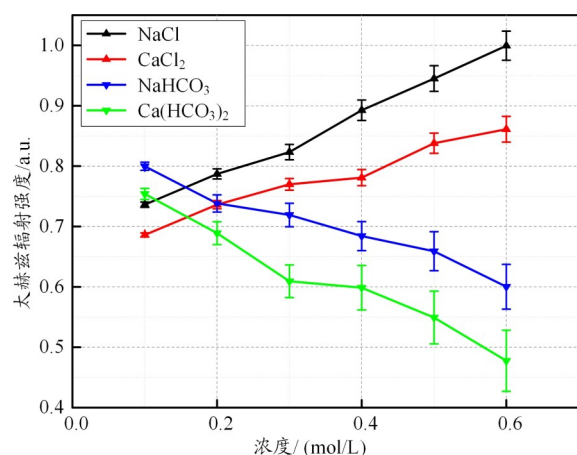


图3 太赫兹辐射强度随电解质离子浓度变化趋势示意图

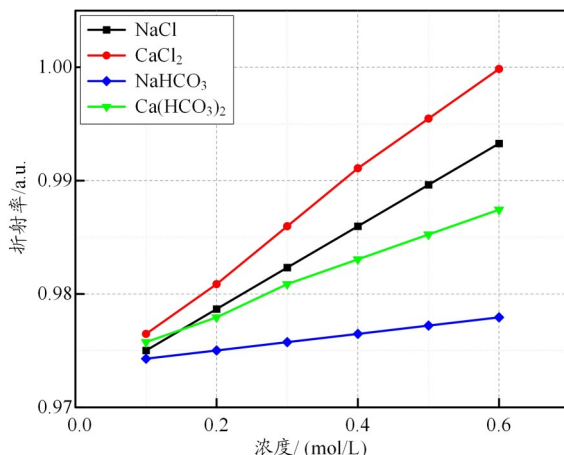


图5 溶液折射率随不同电解质浓度的变化曲线

的结论相一致。相比之下,含 HCO_3^- 的溶液,特别是 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 对太赫兹辐射表现出明显的抑制作用,且抑制效应随浓度升高而进一步增强。

2.2 电导率与折射率特性

为深入阐明离子传输特性对太赫兹辐射的影响,测试并对比了不同溶液电导率随浓度的变化规律,结果如图4所示。在相同摩尔浓度下, CaCl_2 和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液具有更高的电导率,主要源于 Ca^{2+} 为二价阳离子,单分子可提供2倍电荷,且 Ca^{2+} 与对应阴离子均具有较高离子迁移率。对比分析发现, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 NaHCO_3 溶液宏观电导率与太赫兹辐射强度呈现显著的负相关关系,电导率越高,辐射被抑制得越严重。然而,这一规律并不适用于 CaCl_2 、 NaCl ,这表明高浓度的自由离子本身并不是抑制辐射的唯一因素,阴离子的电子俘获特性在其中起到了决定性作用。

此外,本文还测量了各类电解质溶液的折射率,用以表征其体积极化率与密度特征^[11],结果如图5所

示。可以看出,对比不同体系发现,阴离子对折射率的影响尤为显著:在相同浓度下, CaCl_2 、 NaCl 的折射率明显高于 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 、 NaHCO_3 。这表明 Cl^- 相较于 HCO_3^- 能引起溶液局部场和光学密度的更大变化。同时,在相同阴离子条件下,含 Ca^{2+} 溶液的折射率始终高于含 Na^+ 溶液,这反映了 Ca^{2+} 因其较高的电荷密度,其水合壳层具有更强的结合力或更高的局部结构化程度。其中, NaHCO_3 对溶液折射率的提升幅度最小,表明其对水网络宏观体积结构的干扰最弱。

2.3 温度对离子调控效应的影响

为阐明温度对离子调控效应的耦合作用,本文对比了纯水与0.3 mol/L NaCl 、0.3 mol/L $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 这2类代表性电解质溶液的太赫兹辐射强度随温度的变化规律,结果如图6所示。可以看出,3类体系的太赫兹辐射强度随温度升高呈现出明显不同的演化特征。纯水在0~15 °C区间内辐射强度快速上升,随后在25 °C附近趋于平缓,这一变化规律与文献[14]报道一

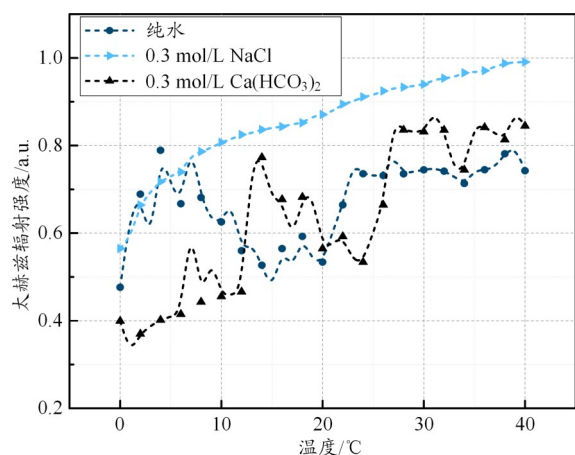


图6 纯水与NaCl、Ca(HCO₃)₂溶液太赫兹辐射功率随温度变化关系

致:水分子弛豫时间随温度升高而减小,使得瞬态电流损耗降低,进而增强太赫兹辐射。与之不同,0.3 mol/L NaCl溶液的太赫兹辐射强度随温度近似线性增大,在40 °C时较初始值提升约78%。而0.3 mol/L Ca(HCO₃)₂溶液则表现出独特的“先抑制、后回升”行为:在0~10 °C内对太赫兹辐射具有显著抑制作用;20 °C后辐射强度逐步恢复,并在35 °C左右略高于纯水。该现象可归因于Ca²⁺较强的水合效应:低温下Ca²⁺的水合壳层结构稳定,易俘获自由电子从而抑制太赫兹产生;这种高温下的辐射反弹,除了水合壳层松弛的原因外,部分归因于HCO₃⁻在较高温度下的热不稳定性。温度升高加剧了碳酸氢根的脱羧趋势(释放CO₂),导致溶液中实际发挥强电子俘获作用的有效离子浓度相对降低,从而使其辐射潜力得以释放并略微超过纯水。

本文进一步研究同一温度范围内电导率与折射率的温度响应特性,结果如图7所示。可以看出,3种体系的电导率均随温度升高呈单调递增趋势,其增长率依次为Ca(HCO₃)₂>NaCl>H₂O,表明多价阳离-弱

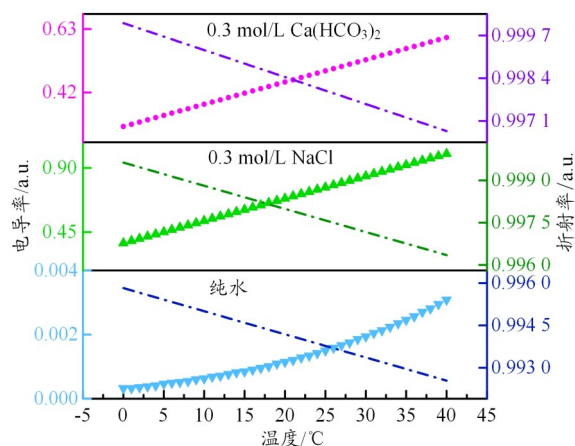


图7 不同体系电导率与折射率随温度的变化曲线

酸根类电解质对温度诱导的电离增强效应更为敏感。在可见光波段,各体系折射率随温度升高整体呈小幅下降趋势;折射率降低会使水-空气界面临角减小,有利于提升太赫兹辐射的耦合输出效率^[15]。NaCl溶液在电导率提升与折射率减小的“双重正向”协同作用下,呈现出图6中的近似线性增长。与之相反,低温下Ca(HCO₃)₂电导率的快速上升与强电子俘获效应相互叠加,竞争性地抑制了太赫兹产生;仅当温度升高导致水合壳层重排、相关弛豫时间增大后,这一抑制作用才得以部分抵消。

3 分子动力学模拟

3.1 模拟方法与体系构建

为从分子层面阐明离子对飞秒激光诱导太赫兹辐射的调控机理,本文在实验基础上开展了分子动力学模拟。模拟采用GROMACS 2022.5软件包,水分子采用SPC/E模型,Na⁺、Cl⁻等离子采用OPLS-AA力场;HCO₃⁻的力场参数由LigParGen服务器生成。

模拟体系构建如下:将约3 000个水分子与对应摩尔浓度的离子置于周期性边界条件的立方盒子中。首先对体系进行能量最小化,随后在恒温恒压(NPT)系综下平衡至体系密度与势能稳定(温度为300 K,压力为1 bar;采用Berendsen控压、Langevin控温,时间常数为1 ps)。平衡后转入恒温恒容(NVT)系综进行20 ns的分子动力学生产模拟,积分步长设为2 fs,并通过线性约束求解器(LINCS)算法约束所有氢键以保证数值稳定性。为提高氢键动力学的统计精度,轨迹保存间隔设为10 fs。

3.2 氢键网络特征分析

为量化溶液中的氢键特征,对含*N*个水分子的体系,通过遍历分子对统计第*i*个水分子形成的氢键数 $n_{\text{HB}}(i)$,并按式(2)计算体系总氢键数 N_{HB} ^[16]。

$$N_{\text{HB}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \langle n_{\text{HB}}(i) \rangle \quad (2)$$

式中: $\langle n_{\text{HB}}(i) \rangle$ 为第*i*个水分子的平均氢键数。

平均氢键数随离子浓度的变化关系如图8所示。结果表明,各类电解质的加入均会使体系平均氢键数降低,与离子引入导致水相氢键网络被破坏的规律一致。不同离子对氢键的削弱程度存在明显差异:在浓度为0.6 mol/L时,Ca(HCO₃)₂对氢键的削弱作用最为显著。其主要原因是,部分水分子间的氢键被Ca²⁺的水合配位作用取代,而这类配位相互作用并不计入氢键统计^[17]。同时,HCO₃⁻自身即可显著破坏氢键网络,

李立容,常超,贺广超,等: 基于离子调控的液体太赫兹辐射增强与抑制

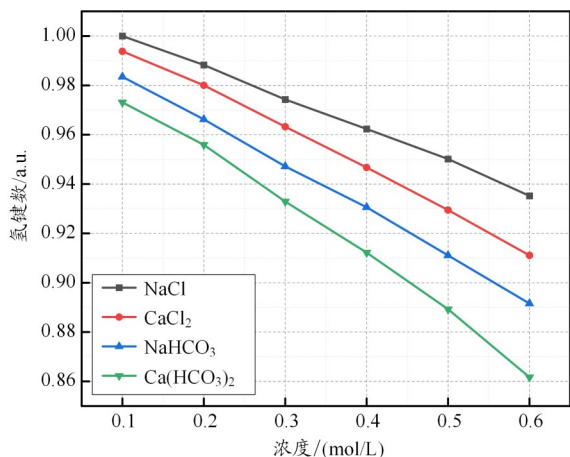


图8 平均氢键数随不同电解质溶液摩尔浓度的变化曲线

与Ca²⁺共存时该效应进一步增强。对比可知,Cl⁻和Na⁺属于中等强度的结构破坏离子,而HCO₃⁻对水体氢键网络的扰动作用更为突出。

考虑到氢键数量并非唯一关键因素,其在亚皮秒至皮秒时间尺度上的断裂与重排动力学,对太赫兹辐射过程中的瞬态极化同样具有决定性作用。为此,本文采用氢键生存函数 $S_{\text{HB}}(t)$ ^[16]表征氢键动力学特征,其定义为

$$S_{\text{HB}}(t) = \frac{\langle h(0)h(t) \rangle}{\langle h(0) \rangle} \quad (3)$$

式中: $h(t)$ 为指示函数,取值为1或0,分别表示某一水分子对在时刻 t 维持氢键或氢键断裂。 $S_{\text{HB}}(t)$ 随时间的衰减曲线反映氢键寿命分布,衰减速率越快,表明氢键越容易断裂、结构稳定性越弱。

本文对比了0.6 mol/L浓度下4种电解质溶液的氢键生存函数衰减曲线,结果如图9所示。可以看出,NaCl溶液的衰减速率最慢,对应氢键存续时间最长。

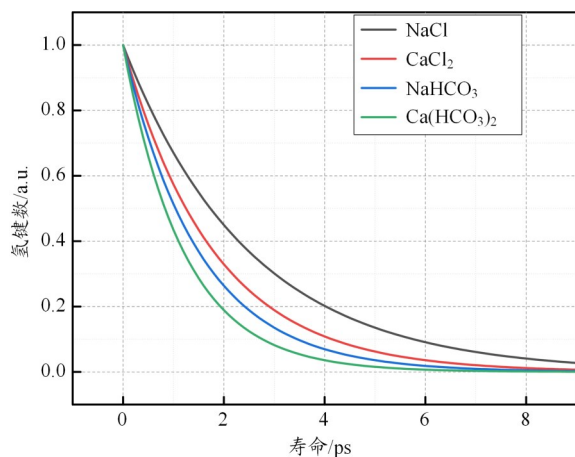


图9 0.6 mol/L不同电解质溶液的氢键生存函数衰减曲线

这可归因于Cl⁻优先破坏较弱氢键,使剩余氢键网络更为稳定,形成数量更少但强度更高的氢键结构。与之相比,NaHCO₃与Ca(HCO₃)₂溶液均显著加快氢键衰减速率,其中Ca(HCO₃)₂在1 ps内即降至较低值,表明其氢键稳定性极差、微观结构扰动剧烈。由此可见,HCO₃⁻表现出典型的强离解剂特征,使体系氢键网络呈现高度瞬态特性。该类超快弛豫网络有利于快速取向极化,但在Ca(HCO₃)₂中,电子散射与俘获效应占据主导,掩盖了这一正向贡献。而NaCl溶液中较长的氢键寿命表明,其虽降低氢键数量,却可在一定程度上稳定部分氢键的取向结构。

3.3 水分子局域结构分析

为揭示离子对水分子局部配位环境的影响,本文引入径向分布函数 $g_{\text{OO}}(r)$ 表征水分子氧原子间的局域结构分布,其定义为^[17]

$$g_{\text{OO}}(r) = \frac{1}{4\pi r^2 \rho} \left\langle \frac{dN(r)}{dr} \right\rangle \quad (4)$$

式中: ρ 为体系平均数密度, $dN(r)$ 为半径 r 到 $r + dr$ 的球壳内包含的氧原子数目微元, $g_{\text{OO}}(r)$ 为氧-氧径向分布函数,OO表示水分子氧原子O与邻近水分子氧原子O之间的原子对关联。若 $g_{\text{OO}}(r)$ 在 $r \approx 2.8 \text{ \AA}$ 附近出现的明显峰值对应氢键主导峰,峰高与峰位变化可直观反映离子对水分子近邻及次近邻结构的扰动程度。对于结构破坏型离子,水-水局域有序度通常被削弱,表现为峰值降低或峰位小幅偏移;而强水合阳离子则会使特征峰更为尖锐,或在特定位置形成附加肩峰。纯水与典型浓度(0.2 mol/L、0.6 mol/L)下4种离子溶液的 $g_{\text{OO}}(r)$ 如图10所示。可以看出,NaCl溶液的 $g_{\text{OO}}(r)$ 曲线整体向右轻微偏移并略有展宽,说明Cl⁻以结构破坏型作用弱化水分子间局域有序性,使氢键网络更为

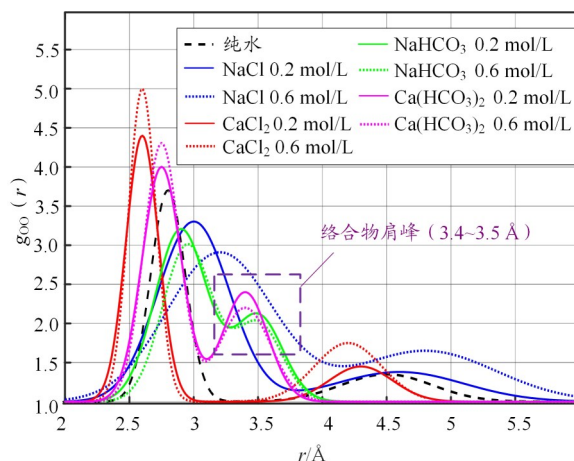


图10 纯水与不同浓度电解质溶液的氧-氧径向分布函数

松散。 CaCl_2 显著更尖锐且峰位小幅左移,体现 Ca^{2+} 的强水合作用显著提升邻近水分子的局域排布有序度。 NaHCO_3 与 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 均在 $3.3\sim 3.5\text{ \AA}$ 附近出现肩峰,表明 HCO_3^- 可与阳离子或水分子形成稳定的配位簇结构,进而减少体系中自由水分子的比例。特别是 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 在高浓度下同时存在 Ca^{2+} 引起的强电子散射与 HCO_3^- 主导的电子捕获2种机制,使其水合环境与局域结构分布呈现显著的复杂性。

分子动力学模拟结果为上述机理分析提供了有力支撑。在 NaCl 溶液中,虽然离子加入使体系氢键数量有所降低,但氢键寿命衰减并不明显,氢键网络仍保持一定稳定性。同时, Cl^- 的电子捕获能力较弱,体系中可参与瞬态极化的自由电子相对充足,进而增强太赫兹辐射产生。对于 CaCl_2 溶液, Cl^- 同样具有一定的氢键破坏作用,但 Ca^{2+} 的双电荷特性使其表现出更强的水合作用与电子散射效应,显著阻碍了电子输运与水分子解离过程,导致其太赫兹增强效果弱于 NaCl 溶液。对于 NaHCO_3 和 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液, HCO_3^- 对飞秒激光电离产生的自由电子具有强俘获能力,且2种溶液均对水的氢键网络造成剧烈扰动。尤其在高浓度下, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 易形成稳定的离子-水配位团簇,进一步减少可参与电离与取向极化的自由水分子数量,加剧电子散射与载流子复合损耗,最终表现为太赫兹发射强度被明显抑制。

4 机理分析

激光诱导液体产生太赫兹辐射的微观机制源于超短脉冲与介质相互作用形成的瞬态等离子体电流。太赫兹电场强度主要取决于瞬态电流密度的变化率^[18],这受控于自由电子密度、载流子碰撞时间以及电子有效质量^[19,22]。在电解质溶液中,离子的引入通过改变水分子的微观排列(氢键网络)及电子迁移环境,实现了对辐射强度的差异化调控。这种调控本质上是电子产生效率与载流子相干动力学之间竞争的结果。

不同离子对太赫兹辐射的影响表现出截然不同的机理。 Cl^- 作为典型的“结构破坏型”离子^[20],能够有效扰动并削弱水分子间的氢键网络,降低介质的电离势^[21],从而在强场激发下产生更高密度的初始自由电子^[22]。尽管离子浓度的增加会带来碰撞频率的提升,但在 NaCl 溶液体系中, Cl^- 带来的电子密度增益占据了主导地位,使瞬态光电流得以增强,表现为太赫兹辐射强度随浓度近乎线性的放大。

与之相反,含 HCO_3^- 的体系显示出强烈的抑制效

李立容,常超,贺广超,等:基于离子调控的液体太赫兹辐射增强与抑制

应。这主要归因于 HCO_3^- 极高的电子亲和力,它能在等离子体形成后的极短时间内迅速俘获自由电子^[23],阻断其参与相干加速^[24]。此外, Ca^{2+} 等阳离子的强水合作用通过束缚局部水分子,显著减少了可参与电离和相干极化的有效介质体积。 Ca^{2+} 具有较强的电荷密度和水合作用^[25],其形成的分层水合壳“锁定”了局部水分子,减少了可参与电离的有效介质,并显著增加了载流子的散射频率。在 $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ 溶液中,这种阴离子的电子俘获与阳离子的强散射效应同向叠加,导致了最明显的辐射抑制趋势。

温度作为关键的外部参数,通过调节离子与水分子的相互作用进一步影响辐射特性^[26]。对于 NaCl 溶液,升温进一步弱化了被 Cl^- 扰动的氢键,使得电子电离产率持续提升,增益效应随温度升高而放大。而在含 HCO_3^- 的体系中,温度升高导致水合壳层松弛且 HCO_3^- 浓度因脱羧作用部分降低,从而减小了电子俘获截面,使得低温区的强烈抑制在高温下得到部分补偿。由此可见,温度的变化并未改变离子调控的本质结论,而是通过改变反应截面和氢键势垒,起到了放大或削弱本征调控行为的作用。

综上所述,液体太赫兹辐射的效率取决于电子产生效率、相干加速寿命以及氢键网络状态三者之间的平衡。 Cl^- 通过“破坏氢键+提供种子电子”实现增强, HCO_3^- 通过“快速俘获电子”主导抑制,而 Ca^{2+} 则通过“强水合限制+高频散射”协同削减辐射强度,并显著影响等离子体的集体振荡特征。

5 结束语

本文利用飞秒激光流动水射流系统,系统比较了 Cl^- 、 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 、 Na^+ 等离子体的太赫兹调控效应,揭示了离子调控太赫兹辐射的“三元耦合”规律:离子电荷数主导电子散射过程,离子半径与水合能力共同重构氢键网络,电导率与俘获动力学决定瞬态电流寿命。具体而言:

1)多价阳离子(Ca^{2+})在激光等离子体中提供双倍库仑中心,显著提高电子-离子散射频率,抑制瞬态电流的相干加速;而单价阳离子(Na^+)则表现为弱散射,易于维持载流子的相干寿命。

2)半径较大、亲水性较弱的 Cl^- 可“松化”氢键网络并释放种子电子;半径较小、亲水性较强的 Ca^{2+} 形成致密水合壳,束缚局域水分子并提高体系有序度;多原子阴离子 HCO_3^- 在水合过程中同时引入配位簇和电子捕获位点,导致氢键数量与寿命双重削弱。

李立容,常超,贺广超,等: 基于离子调控的液体太赫兹辐射增强与抑制

3)高电导率虽然提供更多初始载流子,但伴随的频繁碰撞与阴离子俘获(HCO_3^-)将快速削弱有效电流,因此溶液宏观电导率与太赫兹输出呈系统性的负相关。

这一规律解释了多价强水合离子抑制与单价弱水合离子增强太赫兹辐射的表现差异,丰富了瞬态光电流模型在液相强场过程中的理论体系,并为通过水质工程实现可调谐液体太赫兹源提供了技术路径,可面向片上光子器件、可重构通信和离子传感等应用。后续研究需进一步探讨多离子协同效应与流体梯度对载流子动力学的影响,并结合超快诊断技术与机器学习方法筛选高效离子配方,以推动可编程液体太赫兹辐射器的高性能化发展。

参考文献:

[1] Shen Yan, Song Zheyu, Xu Ningsheng, et al. Generation of submillimeter terahertz radiation by ultrafast optical-field-emission[J]. IEEE Electron Device Letters, 2023, 44(7): 1204–1207.

[2] Choi W J, Armstrong M R, Yoo J H, et al. Toward high-power terahertz radiation sources based on ultrafast lasers[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2024, 12(25): 9002–9011.

[3] Gopal A, Herzer S, Schmidt A, et al. Observation of gigawatt-class THz pulses from a compact laser-driven particle accelerator[J]. Physical Review Letters, 2013, 111(7): 074802.

[4] Jin Qi, Yiwen E, Williams K, et al. Observation of broadband terahertz wave generation from liquid water[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(7): 071103.

[5] Dey I, Jana K, Fedorov V Y, et al. Highly efficient broadband terahertz generation from ultrashort laser filamentation in liquids[J]. Nature Communications, 2017, 8(1): 1184.

[6] Yiwen E, Zhang Liangliang, Tsytkin A, et al. Progress, challenges, and opportunities of terahertz emission from liquids[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2022, 39(3): A43.

[7] Zhao Hang, Tan Yong, Wu Tong, et al. Strong anisotropy in aqueous salt solutions revealed by terahertz-induced Kerr effect[J]. Optics Communications, 2021, 497: 127192.

[8] Zhang Minghao, Xiao Wen, Wang Weimin, et al. Highly sensitive detection of broadband terahertz waves using aqueous salt solutions[J]. Optics Express, 2022, 30(21): 39142–39151.

[9] Zhang Yong, Shen Tao, Wang Haoyang, et al. Enhancement of terahertz emission from aqueous NaCl solutions[J]. Journal of the Optical Society of America B, 2024, 41(9): 1876–1882.

[10] Qi Jin, Yiwen E, Gao Shenghan. Investigation of liquid lines as terahertz emitters under ultrashort optical excitation[J]. arXiv preprint, 2019: arXiv: 1902.07150.

[11] Rodríguez Fernández C D, Doval A, Arosa Y, et al. Tailoring refractive index dispersion in ionic liquids: the influence of charge delocalization in cations[J]. Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecu-

lar Spectroscopy, 2025, 324: 124964.

[12] Zhu Kaicheng, Naserifar S, Goddard W A, et al. Topology induced crossover between Langevin, subdiffusion, and Brownian diffusion regimes in supercooled water[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2023, 25(15): 10353–10366.

[13] Cheng Yongzhi, Qian Yingjie, Luo Hui, et al. Terahertz narrowband perfect metasurface absorber based on micro-ring-shaped GaAs array for enhanced refractive index sensing[J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2023, 146: 115527.

[14] Shukla V K, Singh M, Hussain S, et al. External static electric field assisted THz radiation generation via optical rectification of secant hyperbolic laser pulse in a plasma[J]. Physics of Plasmas, 2024, 31(8): 083102.

[15] Ji Pengcheng, Liu Xuan, Hou Lei, et al. Temperature-dependent charge carrier behavior in phosphorene quantum dots probed by terahertz time-domain spectroscopy[J]. Optics Letters, 2023, 49(2): 214–214.

[16] Loubet N A, Verde A R, Accordino S R, et al. Role of hydrogen-bond coordination defects in the structural relaxation of supercooled water[J]. Physical Review E, 2024, 110(5): 054601.

[17] Moison H, Aufort J, Benoit M, et al. On local structure equilibration of Ca^{2+} in solution by ab initio molecular dynamics[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2024, 128(13): 3167–3181.

[18] Boroumand N, Thorpe A, Parks A M, et al. Keldysh ionization theory of atoms: mathematical details[J]. Journal of Physics B Atomic Molecular and Optical Physics, 2022, 55(21): 213001.

[19] Sayraç M. Numerical simulation of coherent extreme ultraviolet radiation by considering simple hydrogen atomic potential[J]. İğdir Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi, 2023, 13(1): 259–267.

[20] Feng Yixuan, Fang Hongwei, Gao Yitian, et al. Hierarchical clustering analysis of hydrogen bond networks in aqueous solutions[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2022, 24(16): 9707–9717.

[21] Das B, Chandra A. Ab initio molecular dynamics study of aqueous solutions of magnesium and calcium nitrates: hydration shell structure, dynamics and vibrational echo spectroscopy[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2022, 126(2): 528–544.

[22] Macias E, Alex T. Hydrogen bond network disruption by hydration layers in water solutions with salt and hydrogen-bonding polymers (PEO) [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2023, 127(30): 6778–6794.

[23] Qu Kenan, Sebastian M, Fisch N J. Creating pair plasmas with observable collective effects[J]. Plasma Physics and Controlled Fusion, 2023, 65(3): 034007.

[24] Guo Wenlong, Li Meng, Wang Shanshan, et al. Photoelectrochemical synthesis of hydrogen peroxide from saline water via the two-electron water oxidation reaction[J]. Langmuir: The ACS Journal of Surfaces and Colloids, 2024, 40(38): 20186–20194.

[25] Iarida C, Das S, Chowdhuri S. A molecular dynamics simulations study on the modification of aqueous solution structure and dynamics in presence of monovalent salts: an electronic continuum correction approach and effect of ion size[J]. Chemical Physics, 2023, 576: 112117.

[26] Zhakiyeva Z, Magnin V, Poulain A, et al. Water dynamics in calcium silicate hydrates probed by inelastic neutron scattering and molecular dynamics simulations[J]. Cement and Concrete Research, 2024, 184: 107616.