

飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波的介质特性研究

刘佳和,常超,贺广超,张勇,李立容

(昆明理工大学 信息工程与自动化学院,昆明 650000)

摘要: 为了进一步优化基于飞秒激光诱导的液态太赫兹辐射源,设计一种飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波的实验系统,结合量子化学计算和飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波实验,研究了激发介质的微观特性和宏观特性与太赫兹电场的关系。实验与计算结果表明:太赫兹电场与禁带宽度、偶极矩均呈负相关;太赫兹电场随溶液浓度变化的非线性趋势与介质的密度、雷诺数有关,太赫兹波电场的最佳体积分数为40%。

关键词: 太赫兹源;飞秒激光;量子化学计算;乙醇溶液;液线

中图分类号: O441.4; TN929 **文献标志码:** A **文章编号:** 1002-5561(2023)06-0015-06

DOI: 10.13921/j.cnki.issn1002-5561.2023.06.004

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Study of dielectric characteristics of Terahertz waves radiated by femtosecond laser induced liquid lines

LIU Jiahe, CHANG Chao, HE Guangchao, ZHANG Yong, LI Lirong

(Faculty of Information Engineering and Automation, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650000, China)

Abstract: In order to further optimize the liquid Terahertz radiation source induced by femtosecond laser, a femtosecond laser-induced liquid line radiation Terahertz wave experimental system was designed. Combined with quantum chemistry calculation and femtosecond laser-induced liquid line radiation Terahertz wave experiment, the relationship between the microscopic and macroscopic characteristics of the excited medium and the Terahertz electric field was studied. The experimental and calculated results show that the Terahertz electric field is negatively correlated with band gap width and dipole moment. The nonlinear trend of Terahertz electric field with solution concentration is related to the density and Reynolds number of the medium, and the optimal volume fraction of Terahertz wave electric field is 40%.

Key words: Terahertz radiation sources, femtosecond laser, quantum chemical calculations, ethanol solution, liquid line

0 引言

太赫兹辐射是指频率在 0.1~10 THz、波长在 30~3 000 μm 的电磁辐射。相较于其它波段,太赫兹技术发展较为缓慢^[1-2],其主要原因之一是缺乏高效优质的太赫兹辐射源^[3]。2017年,DEY I 和 ZHANG X C 这 2 个科研团队^[4-5]几乎同时探测到了水在激光诱导下辐射出的太赫兹脉冲。DEY I 团队将激光聚焦于充

满水的石英水槽中,而 ZHANG X C 团队则是将激光聚焦于一种厚度约为 200 μm 的水膜中,得到了比空气等离子体强 1.8 倍的太赫兹辐射,还设计了金属线引导、靠重力驱动的自由流动液膜,辐射出了太赫兹波。为了解决水膜在超过阈值后可能会出现破裂的问题,YIWEN E 等人^[6]对液膜产生装置进行了优化,采用鸭嘴喷嘴产生的液膜辐射出了太赫兹波。2018年,JIN Q 等人^[7]采用双色激光激发液膜产生太赫兹波,双色激光方案相比单色激光方案的太赫兹波强度只提高了 11%。2019年,ZHANG L L 等人^[8]首次实现了基于液线产生太赫兹波的实验方案,使用单色飞秒脉冲激光聚焦于直径为 200 μm 的液线,产生了强度为 200 kV/cm 的太赫兹辐射信号。

除了上述介质的形态影响太赫兹辐射外,液态介质的种类也成为影响太赫兹辐射的关键因素。DEY I

收稿日期: 2023-05-05。

基金项目: 国家自然科学基金项目(No. 61971208)资助。

作者简介: 刘佳和(1995—),男,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电子信息专业,主要从事激光诱导液体介质辐射太赫兹波方面的研究工作,参与了国家自然科学基金项目 1 项。



刘佳和,常超,贺广超,等:飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波的介质特性研究

团队^[4]以水槽形式的实验方案对比了乙醇、甲醇、丙酮、二氯乙烷、去离子水、二硫化碳产生太赫兹波的强度,发现同等激光条件下辐射出的太赫兹信号强度差距可达数倍。2021年,ISMAGILOV A O等人^[9]采用扁口喷射水流进行了水、重水、乙醇、乙二醇、异丙醇、 α -萘烯和丙酮的激发实验,也得到了与 DEY I 团队相似的结果。在此之前,TCYPKIN A N等人^[10]的研究表明,介质在电离能、分子密度及太赫兹吸收系数上的差异使得激发出的太赫兹波强度不同。GEORGE D K等人^[11]也认为太赫兹波的吸收能力与液体极性有关。虽然介质种类对辐射太赫兹波的影响在液膜和水槽方案中已有研究,但是关于液线方案的研究鲜有报道。此外,不同种类介质的物化特性对辐射太赫兹波的影响的内在机理尚不明晰。探明液线介质辐射太赫兹波过程中介质特性与太赫兹辐射强度的关系,有利于提高液态太赫兹辐射源的功率和能量转换率。为此,本文设计一种飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波实验系统,结合量子化学计算和飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波实验,从微观层面对单质介质的禁带宽度和偶极矩与太赫兹电场的关系进行模拟计算和实验研究;从宏观层面对混合介质的体积分数、密度和流动状态与太赫兹电场的关系进行实验研究。

1 飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波实验系统

本文提出的飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波实

验系统装置由激光激励模块、太赫兹探测模块、温度控制模块和压力控制模块组成,如图1所示。系统采用中心波长为800 nm、重复频率为1 kHz、持续时间为35 fs、激光能量为1.5 mJ的P偏振脉冲激光,经过焦距为50 mm的凸透镜聚焦后,诱导水线产生太赫兹波。产生的太赫兹信号通过两面离轴抛物面镜收集聚焦。为了过滤强激光,在两面离轴抛物面镜中间插入滤光片。由于热释电探测器的采样频率为25 Hz,所以在热释电前面需要插入一个同等频率的斩波器,热释电采样频点设置为0.5 THz。

每组实验进行100次数据采样,然后计算其平均值。本实验在恒温($20\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$)恒湿($25\% \pm 5\%$)千级清洁封闭洁净间中进行。

为了得到微米级尺寸的流动均一、温度恒定、表面光滑的液线,本文在系统中设计了一种液体循环装置。相较于现有的实验装置,该液体循环装置能够对液态介质的温度、压力、流速、形态和尺寸等进行全面高精度调控。其中,温度控制通过加热器、冷却机、温度传感器和控制电路实现;液压和流速控制通过水箱、水泵、压力传感器和流量计等实现;位置控制通过三维平移台实现,三维平移台与喷嘴之间采用刚性连接。喷嘴的形状有针型、扁口型或异型。各喷嘴接口尺寸统一,便于更换,以实现液态介质空间尺寸与形态的改变。循环系统由高性能涡轮泵驱动,保证了液体流动的均一性和稳定性。压力传感器可以检测循环系

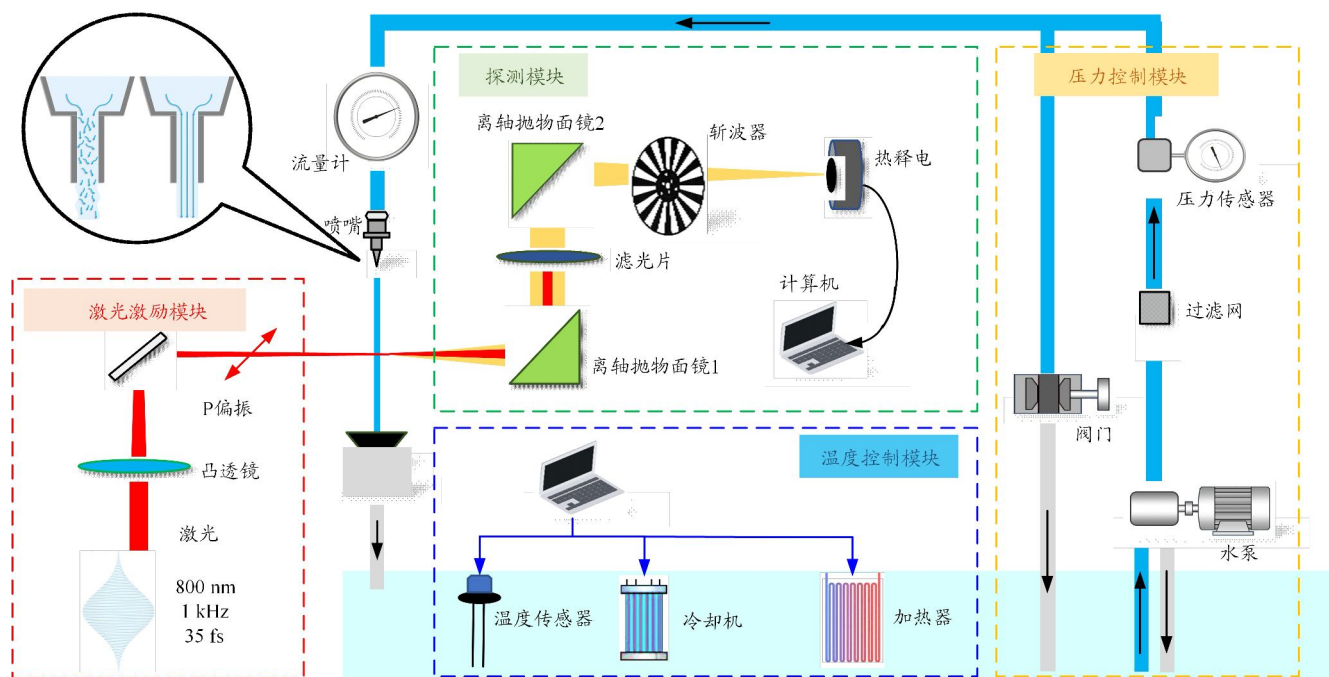
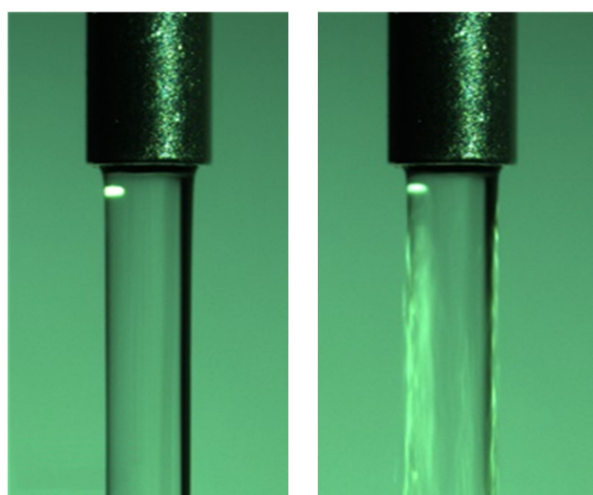


图1 飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波实验系统

统中的压力,同时液体的流速也可以通过阀门来调节。本文利用误差为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 的智能温度控制系统进一步研究了介质温度对太赫兹电场的影响。该系统由温度传感器、压缩制冷设备和电热元件组成,并由计算机监控。

产生的水线直径小于1 mm。液线的尺寸需要与特定的实验条件相匹配^[12-13]。图2是高清工业相机(CMOS)拍摄的液线流动特写。可以看出,层流状态的液线表面更光滑,属于更优质的激发靶体^[14]。层流状态和湍流状态可以用雷诺数(Re)^[15]来定量区分。液体循环装置的各参数指标如表1所示。



(a) 层流状态

(b) 湍流状态

图2 液线流动状态特写

表1 液体循环装置各参数

参数名称	数值范围
温度/ $^{\circ}\text{C}$	-20~100(± 0.02)
液压/kPa	0~100 (± 0.1)
液线直径/ μm	150~3 500(± 2)
液膜厚度/ μm	350~500(± 5)
入射角/ $^{\circ}$	0~360
探测角/ $^{\circ}$	-60~+60
聚焦位置/mm	X方向:-6.5~+6.5(± 0.02)
	Y方向:-6.5~+6.5(± 0.02)
	Z方向:-5~+5(± 0.02)

2 量子化学计算

为了探索不同液体的微观特性与太赫兹电场的关系,对比不同液体介质激发太赫兹波的性能优劣,

本文依托量子化学计算方法,计算分析各个介质物理化学性质,再对比分析不同介质辐射太赫兹波的实验结果,总结相关规律。

量子化学计算作为理论化学的分支,是基于量子力学的方法和原理,解释和研究相关的化学问题的学科。微观粒子的运动规律遵循量子力学的法则,即Schrödinger方程。量子化学计算本质是通过求解Schrödinger方程确定体系的电子结构。理论上,只要求得Schrödinger方程的所有解,就可以全方位地对体系进行描述。

2.1 禁带宽度的计算

DMol3拥有独特的密度泛函理论(DFT)计算程序,是世界上最快第一性原理计算程序之一。它可以模拟气相、液体和固体对象的过程与性质,其中研究较多的是计算能带结构、态密度以及光谱特性。本文采用Materials Studio程序对液体介质进行建模,再用DMol3模块进行几何优化并计算禁带宽度,分析介质的太赫兹波激发潜力。

计算步骤如下:

1)计算模型。以水分子为例,通过Materials Studio的可视化建模程序建立一个密度为 0.997 g/cm^3 (25°C 时水的密度)水的多分子模型,如图3所示。

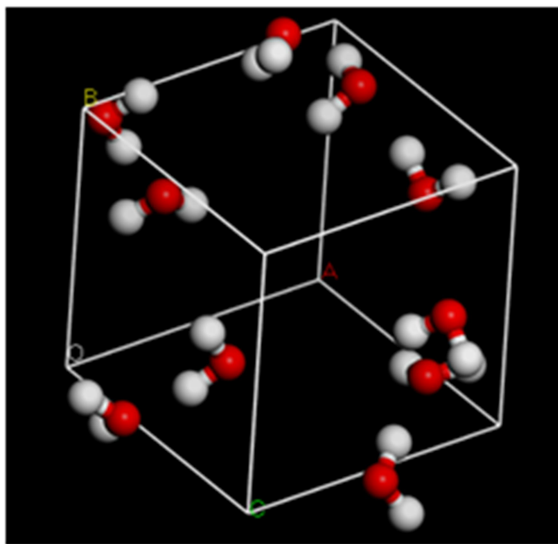


图3 水的多分子模型

2)结构优化。对上述体系进行分子动力学模拟,选取一个稳定的瞬间,并在此基础上进行结构优化。通过结构优化,找到体系的最小势能值,从而达到稳定的结构。优化过程从初始构建的分子构型开始计算能量和梯度,当一阶导数达到零或低于某个特定值时,表明结构优化顺利完成。

刘佳和,常超,贺广超,等:飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波的介质特性研究

3)模拟计算。当上述体系的结构优化顺利完成,便可以对其进行禁带宽度的计算。

禁带宽度的概念来自于半导体,是衡量半导体的重要特征参量。电子要从价带跃迁到导带,然后成为自由电子,至少获得与禁带宽度相当的额外能量。虽然,本文中的激发介质是液体,但是对于飞秒级别的激光而言,液体的流动尺度小到可以忽略,在被激发的一瞬间可以视为一个固态的半导体。通常禁带宽度越低的物质,价电子完成跃迁所需要的额外能量就越低,在相同的激光条件下电离率也就越高,能够产生的自由电子也更多。根据偶极子模型^[16-17]的理论预测,禁带宽度低的物质往往具有更强的太赫兹电场潜力。

2.2 偶极矩的计算方法

Gaussian 程序是用于做半经验计算和从头计算使用最广泛的量子化学软件程序。Gaussian 程序的主要功能包括分子构型的优化、能量计算、光谱计算、偶极矩、电荷分布和电荷密度等。本文采用 Gaussian 程序对液体介质单个分子进行建模和几何优化,计算偶极矩,分析其对太赫兹波的吸收能力。

偶极矩是一种重要的物理量,用来表示分子的极性。它由 2 个电荷中心之间的距离和每个电荷中心的带电能力决定,并且具有一个固定的方向,即从正电荷中心指向负电荷中心。偶极矩 μ 计算公式如下:

$$\mu=qd \quad (1)$$

其中, q 表示电荷中心所带电量, d 表示正、负电荷中心间的距离。

偶极矩的计算也分为建立模型、结构优化和模拟计算 3 个步骤。图 4 为甲醇、乙二醇、水、乙醇、丙醇和 α -萜烯的建模。通过对图 4 中的每一种介质的分子模型进行有效的结构优化,从而计算出它们的偶极矩。

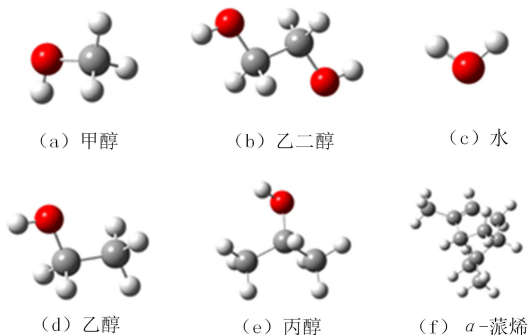


图 4 甲醇、乙二醇、水、乙醇、丙醇和 α -萜烯的建模

3 特性分析

3.1 单质介质的微观特性分析

当流速为 25 mL/min,液线直径为 750 μm ,温度为 25 $^{\circ}\text{C}$ 时,本文对水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇和 α -萜烯液体的微观特性进行实验,结果如图 5 所示。可以看出,水和醇类物质的禁带宽度相差很小,而烯类物质的禁带宽度明显更低。造成这种区别的原因可能是基团不同,即水和醇类物质都包含 $-\text{OH}$ 基团,而烯类物质包含 $-\text{C}=\text{C}-$ 基团。考虑到 $-\text{C}=\text{C}-$ 基团含能更高且稳定性差,只需要较低的能量就可以使其断裂,所以化学性质也更为活泼。相较于其它物质, α -萜烯在相同的激光条件下拥有更高的电离率,理论上可以产生更多的自由电子,从而得到更强的太赫兹电场。而偶极矩只与分子的构型有关,醇类和烯类介质也可以具有相似的偶极矩。

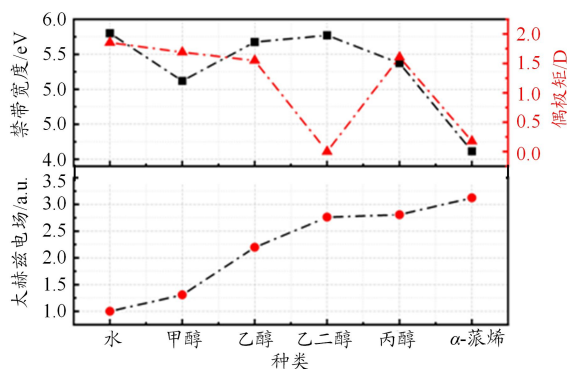


图 5 25 $^{\circ}\text{C}$ 时水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇和 α -萜烯的实验结果

图 5 中,乙二醇的偶极矩为 0, α -萜烯的偶极矩接近于 0,这表示乙二醇和 α -萜烯都是非极性物质。前者的禁带宽度比后者高了 1.66 eV,而后者能够辐射更强的太赫兹波。同样地,乙醇和丙醇也具有相似的偶极矩,但是丙醇的禁带宽度更低,产生的太赫兹电场也更强。这意味着偶极矩相近的介质中,禁带宽度低的辐射太赫兹波的性能更好。此外,水、乙醇和乙二醇的禁带宽度很接近,分别为 5.8 eV、5.68 eV 和 5.77 eV。它们的偶极矩从高到低的排序为:水 > 乙醇 > 乙二醇,所产生的太赫兹波电场由高到低为:水 > 乙醇 > 乙二醇。这表明禁带宽度相近的介质中,偶极矩低的辐射太赫兹波的性能更好。此外,水、甲醇和 α -萜烯的禁带宽度和偶极矩都依次降低,而辐射出的太赫兹电场则依次增高。这说明禁带宽度和偶极矩都降低时,介质能够产生更强的太赫兹电场。乙二醇和丙醇产生的太赫兹电场非常接近,并且乙二醇拥有比丙醇更高的禁带宽度和更低的偶极矩。这说明禁带宽度的

降低和偶极矩的增大对太赫兹电场的影响存在某种相互抵消的现象。

上述讨论结果可以用以下关系式表示:

$$\begin{cases} E_{\text{THz}} \propto \frac{1}{E_{\text{Band}}} \\ E_{\text{THz}} \propto \frac{1}{|\mu| + 1} \end{cases} \quad (2)$$

其中, E_{THz} 表示介质辐射出的太赫兹电场, E_{Band} 表示介质的禁带宽度。考虑到偶极矩可以为 0, 所以式(2)中的第二项右边的分母为 $|\mu| + 1$ 。

实验中, 激光与介质相互作用产生了太赫兹波。太赫兹电场的起点在液体介质内部, 传播过程中依次穿过液体介质、液体与空气的界面、空气, 最后被探测模块所探测到。探测模块所收集到的太赫兹波能量是初始辐射能量与传播过程中所损耗能量(主要是液体介质的吸收带来的)的差值。禁带宽度影响了初始辐射能量, 禁带宽度越低初始辐射能量越高; 偶极矩影响了损耗能量, 偶极矩越低, 分子极性越小, 损耗能量越小。

3.2 混合介质的宏观特性分析

由上述研究结果可知, 相比水和乙醇, α -萘烯能够辐射出更强的太赫兹波, 具有更易存储、便于运输以及造价低廉等优势, 且更加环保无公害。但是, 由于水和乙醇能够任意比例混溶, 因此本文选用乙醇溶液作为参考介质, 研究溶液体积分数对太赫兹电场的影响。

本文还研究了混合介质(乙醇-水溶液)的宏观物理特性对太赫兹电场的影响, 如图 6 所示。可以看出, 太赫兹电场随着浓度的增加呈现先升高后降低的趋势, 并在 40% 的体积分数下取得最大值。插图中 Re 随乙醇体积分数的增加先急剧下降, 然后逐渐上升。

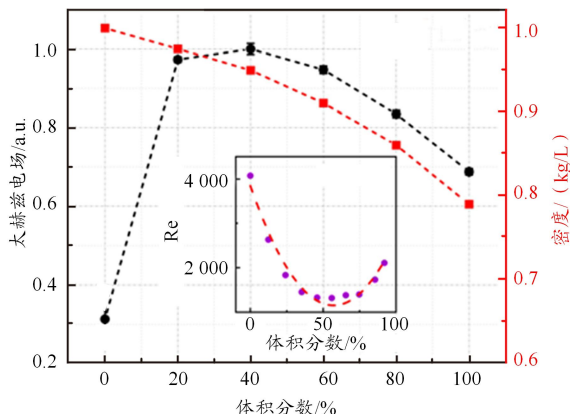


图 6 太赫兹波电场(归一化)、溶液的密度与乙醇-水溶液体积分数的函数关系

在乙醇体积分数为 0%~20% 时, Re 急剧减少的原因是太赫兹电场的增加。在这一阶段, 随着水氢键网络的形成, 动态黏度逐渐增加, Re 降低, 体系中液体粒子的排列更好, 太赫兹电场增强。随着乙醇体积分数的增加, 过量的乙醇减少了每个分子的氢键数量, 导致 Re 的适度增加^[18]。这种增加非常小, 因此对太赫兹电场的影响也很小。

当乙醇体积分数从 40% 变化到 100% 时, 太赫兹波电场变化趋势与溶液密度变化趋势一致。原因可能是由于乙醇体积分数的增加, 溶液密度减小所导致的(这意味着能够与激光相互作用的分子数量减少)。

太赫兹电场峰值出现在乙醇体积分数为 40% 时, 这可以归因于液体粒子排列的有序性和介质密度之间的平衡。此外, 在这个体积分数附近还有许多独特的因素没有考虑进去, 如过量混合焓^[19]和负绝热压缩率^[20]。这些特征暗示了一种特殊的分子动力学结构, 其中分子通过氢键结合形成四面体, 乙醇分子的疏水基团位于四面体结构^[21]的空腔中。

4 结束语

本文结合量子化学计算方法和飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波的实验, 研究了单质介质的微观特性和混合介质的宏观特性对太赫兹电场的影响。研究表明, 太赫兹电场与禁带宽度、偶极矩均呈负相关; 乙醇体积分数为 40% 时, 太赫兹电场出现峰值。太赫兹电场随溶液体积分数变化的特殊趋势, 是由于溶液 Re 和分子密度变化共同作用所导致的。本文的研究可以为基于液线的太赫兹辐射源的优化提供一定的理论依据和实验参考。在本研究中, 介质的微观特性只考虑了禁带宽度和偶极矩 2 个主要因素, 对电荷密度、态密度等没有深入研究。若要探明液态介质辐射太赫兹波的内在机理, 还需要更全面地研究其它微观特性与太赫兹电场的关系。

参考文献:

- [1] SIEGEL P H. Terahertz technology [J]. IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques, 2002, 50(3): 910-928.
- [2] 叶全意, 杨春. 光子学太赫兹源研究进展 [J]. Chinese Journal of Optics and Applied Optics, 2012, 5(1): 1-11.
- [3] 戴建明, 张祎帆, 陈宇轩, 等. 液态水辐射源产生太赫兹波的研究进展 [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(19): 126-136.
- [4] DEY I, JANA K, FEDOROV V Y, et al. Highly efficient broadband terahertz generation from ultrashort laser filamentation in liquids [J]. Nat Communication, 2017, 8(1): 1184-1-1184-7.

刘佳和, 常超, 贺广超, 等: 飞秒激光诱导液线辐射太赫兹波的介质特性研究

- [5] JIN Q, YIWEN E, WILLIAMS K, DAI J, et al. Observation of broadband terahertz wave generation from liquid water [J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(7): 071103-1–071103-4.
- [6] YIWEN E, JIN Q, TCYPKIN A, et al. Terahertz wave generation from liquid water films via laser-induced breakdown [J]. Applied Physics Letters, 2018, 113(18): 181103-1–181103-4.
- [7] JIN Q, DAI J, YIWEN E, et al. Terahertz wave emission from a liquid water film under the excitation of asymmetric optical fields [J]. Applied Physics Letters, 2018, 113(26): 261101-1–261101-4.
- [8] ZHANG L L, WANG W M, WU T, et al. Strong Terahertz radiation from a liquid-water Line [J]. Physical Review Applied, 2019, 12(1): 014005-1–014005-8.
- [9] ISMAGILOV A O, PONOMAREVA E A, ZHUKOVA M O, et al. Liquid jet-based broadband terahertz radiation source [J]. Optical Engineering, 2021, 60(8): 082009-1–082009-6.
- [10] TCYPKIN A N, PONOMAREVA E A, PUTILIN S E, et al. Flat liquid jet as a highly efficient source of Terahertz radiation [J]. Optics Express, 2019, 27(11): 15485–15494.
- [11] GEORGE D K, MARKELZ A G. Terahertz spectroscopy of liquids and biomolecules [M]. Terahertz Spectroscopy and Imaging. 2012: 229–250.
- [12] JIN Q, E Y, GAO S, ZHANG X C. Preference of subpicosecond laser pulses for terahertz wave generation from liquids [J]. Advanced Photonics, 2020, 2(1): 015001-1–015001-6.
- [13] CHEN Y, HE Y, ZHANG Y, et al. Systematic investigation of terahertz wave generation from liquid water lines [J]. Optics Express, 2021, 29(13): 20477–20486.
- [14] YIWEN E, CAO Y, LING F, et al. Flowing cryogenic liquid target for terahertz wave generation [J]. AIP Advances, 2020, 10(10): 105119-1–105119-4.
- [15] OSBORNE R. III. An experimental investigation of the circumstances which determine whether the motion of water shall be direct or sinuous, and of the law of resistance in parallel channels [J]. Proceedings of the Royal Society of London, 1883, 35(224-226): 84–99.
- [16] HAMSTER H, SULLIVAN A, GORDON S, et al. Subpicosecond, electromagnetic pulses from intense laser-plasma interaction [J]. Physical Review Letters, 1993, 71(17): 2725–2728.
- [17] FENG S, DONG L, WU T, et al. Terahertz wave emission from water lines [J]. Chinese Optics Letters, 2020, 18(2): 023202-1–023202-5.
- [18] ZHANG C, YANG X. Molecular dynamics simulation of ethanol/water mixtures for structure and diffusion properties [J]. Fluid Phase Equilibria, 2005, 231(1): 1–10.
- [19] ZHONG Y, PATEL S. Electrostatic polarization effects and hydrophobic hydration in ethanol-water solutions from molecular dynamics simulations [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2009, 113(3): 767–778.
- [20] ONORI G. Adiabatic compressibility and structure of aqueous solutions of ethyl alcohol [J]. The Journal of Chemical Physics, 1988, 89(7): 4325–4332.
- [21] HU N, SCHAEFER D W. Effect of impurity compounds on ethanol hydration [J]. Journal of Molecular Liquids, 2010, 155(1): 29–36.