

激光与光电子学进展

太赫兹液体光子学研究进展(特邀)

连想, 张明浩, 王国阳, 张亮亮*

首都师范大学物理系太赫兹光电子学教育部重点实验室, 北京 100048

摘要 液态水是最常见的物质, 却具有复杂的分子网络结构以及超快的演化过程。迄今为止, 我们对水的了解仍然不全面。长期以来, 用液态水来产生或探测太赫兹波一直被认为是不可能的, 主要原因是极性液体, 尤其是液态水, 表现出对太赫兹波的强吸收, 阻碍了太赫兹液体光子学的发展。与其他物质状态相比, 液体具有许多独特的性质。具体来说, 液体的材料密度与固体相当, 这意味着与激光脉冲相互作用的分子数量比气体多 3 个数量级。与固体相比, 液体的流动性允许每个激光脉冲入射到介质的新区域, 即使使用高重复率激光脉冲, 材料损伤阈值也不是问题。液体的引入加深了目前对高能量密度等离子体、激光与物质相互作用过程中电离粒子的超快动力学的理解。太赫兹液体光子学是近年来新兴的课题, 它为研究人员从液体材料中获得太赫兹辐射提供了一种选择。这一跨学科、变革性的课题应该会推动太赫兹波传感和光谱技术的发展, 并将对太赫兹科学产生重大影响, 包括下一代液体源、探测器和系统的开发。

关键词 太赫兹波; 相干探测; 液体等离子体; 四波混频

中图分类号 O437 文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232220

Research Progress in Terahertz Liquid Photonics (Invited)

Lian Xiang, Zhang Minghao, Wang Guoyang, Zhang Liangliang*

Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Department of Physics,
Capital Normal University, Beijing 100048, China

Abstract The use of liquids as terahertz (THz) wave emitters and detectors has been historically avoided due to the high absorption of polar liquids in the THz range, especially liquid water. This hinders the development of THz liquid photonics. Compared with other matter states, liquids exhibit numerous unique properties. In particular, liquids have a material density comparable to that of solids, meaning that the number of molecules interacting with laser pulses is three times higher than that of gas. In contrast to solids, liquid fluidity allows each laser pulse to interact with a fresh target area. Therefore, the material damage threshold is not an issue even with high repetition rate laser pulses. This makes liquids very promising candidates for studying high-energy-density plasma and ultrafast dynamics of ionized particles in laser-matter interaction. THz liquid photonics is an emerging topic, offering an alternative for researchers to obtain THz emission from liquid material. This interdisciplinary and transformative topic will enable new science and advance numerous THz wave sensing and spectroscopy technologies that significantly impact THz technology, including next-generation liquid source, device, and system development.

Key words terahertz waves; coherent detection; liquid plasma; four-wave mixing

1 引言

近几十年来, 太赫兹技术已经处于高速发展时期, 在科学探究和实际应用等领域涌现出了诸多可能性。太赫兹波具有单光子能量低、穿透力强、频谱覆盖多种有机和生物大分子的分子间振动和转动能级等特性, 在材料无损检测、生物医学诊断、无线通信技术等方面

具有广阔的应用前景^[1]。太赫兹时域光谱能够表现出各种介质材料在 0.1~10 THz 频率范围内的动态特性, 该技术被广泛应用于表征物质的物理化学特性^[2-4]。基于固体、气体和等离子体的太赫兹源的研究已经相对成熟, 发展高功率、宽频谱、可调谐, 以及经济实用的太赫兹辐射源一直是太赫兹领域研究的热点, 而关于液体产生太赫兹波的研究则鲜有报道^[5]。液体

收稿日期: 2023-10-07; 修回日期: 2023-11-09; 录用日期: 2023-11-30; 网络首发日期: 2023-12-10

基金项目: 国家自然科学基金(12074272, 61905271)、中国国防科技创新特区项目(20-163-02-ZT-008-009-01)

通信作者: liangliang_zhang@cnu.edu.cn

在太赫兹波段的研究相对较少,因为液体(特别是液态水)在太赫兹波段的吸收性强^[6-9]。液态水的吸收系数在 1 THz 处约为 220 cm^{-1} ,在 5.7 THz 处约为 1201.1 cm^{-1} ,因此研究人员认为液体产生太赫兹波的可能性微乎其微。然而在 2017 年, Jin 等^[10]首次报道通过强激光脉冲激发液体水膜可产生太赫兹波,引起了研究界的极大关注,并证实了液体产生太赫兹波的可行性。同年, Dey 等^[11]通过将超短激光脉冲聚焦在液体池中辐射出太赫兹波。此外,液体的流动性不仅为每个激光脉冲提供新的作用区域,避免了高强度激光聚焦导致的材料损伤和性能退化,还克服了光电晶体中相位失配和晶格振荡引起的声子吸收等问题。

基于固体的太赫兹波相干探测技术目前已经得到了较为广泛的应用,利用电光晶体探测太赫兹波的方式可以获得稳定、信噪比较高的信号。然而,为了将传统的电子学和光子学研究发展到太赫兹频段,也产生了如材料响应速度慢、器件加工繁琐、系统集成困难等科学难题与技术挑战。电光晶体探测太赫兹波的频谱带宽有限,基于空气等离子体实现相干探测则需要高达数百微焦的探测光能量。液体探测的优势体现在液体具有更低的电离阈值和更高的三阶非线性系数,液体的物质密度与固体相近,在标准温度和大气压下与激光脉冲相互作用的分子数量比气体多 3 个数量级,因此液体等离子体将伴随着更丰富的物理现象。

液体不仅可以作为高性能的太赫兹源和探测器,太赫兹技术也可以为研究液体在太赫兹频段的超快动力学提供时间分辨的技术途径。强场宽带太赫兹脉冲共振激发液态水产生克尔效应,表现为双极性特征的瞬态双折射信号,在亚皮秒尺度时间分辨率下观察到的振荡特征蕴含着多种水分子间集体/协同运动信息。与介电敏感性相关的氢键谐振子模型结合洛伦兹动力学方程,可全面揭示液态水的超快分子间动力学过程。2020 年, Zhao 等^[12]证明了太赫兹克尔效应(TKE)响应与太赫兹电场的平方成比例,表明克尔效应占主导地位。宽带太赫兹脉冲激发了两种分子间运动模式,氢键弯曲和拉伸振动。正信号归因于氢键拉伸振动,负信号归因于氢键弯曲振动,且水分子间氢键弯曲和拉伸两种自由度的运动将对液态水宏观极化率产生相反方向的扰动,为进一步理解液态水的超快分子间氢键动力学作出了贡献。

本文包括液体产生太赫兹波、液体探测太赫兹波,以及液体与太赫兹波相互作用等 3 部分内容。首先介绍液体产生太赫兹波的研究进展,讨论水膜、水柱^[13-16],以及不同液体种类如液氮、液态镓、乙醇等^[17-19]对太赫兹波产生效率的影响。接着介绍基于纯水、盐溶液和乙醇的宽带太赫兹脉冲的相干探测,工作机理可以归结为飞秒激光与太赫兹波在液体等离子体中进行四波混频。该研究拓宽了太赫兹波探测器的种类,

并为揭示液体环境中的分子相互作用机制提供了参考。最后综述了不同种类液体与太赫兹波相互作用,在亚皮秒尺度上的时间分辨克尔响应可以识别液态水中各种分子运动模式动态特性的演化,并简要阐述了太赫兹场在多种液体中激发三阶非线性克尔效应的机理,提出了理论模型来解释分子运动与极化率各向异性之间的关系。太赫兹波液体光子学的发展具有巨大潜力,为研究激光与液体的作用机制提供了更多的技术途径和可能性。

2 液体产生太赫兹波

2017 年, Jin 等^[10]系统地研究了激光脉冲宽度、偏振、能量、液体形态和种类等因素对液体产生太赫兹的影响。研究发现,液体产生太赫兹波表现出其独特的性能:空气等离子体产生的太赫兹波在最窄泵浦激光脉冲宽度下达到最大值,而液态水则在较宽的激光脉冲宽度下产生更强的太赫兹波。此外,激光脉冲的偏振方向对液体产生太赫兹波的强度有较大影响,而不同偏振下,空气等离子体产生太赫兹波的强度几乎不受影响,太赫兹信号通过在焦斑上平移水膜而与空气等离子体产生的信号不同。随后, E 等^[20]通过将高强度激光脉冲聚焦到薄水膜中来产生宽带太赫兹波,由于激光诱导击穿的不同电离过程液态水的太赫兹辐射在较长的脉冲持续时间内增强。

2.1 飞秒激光激发水膜产生太赫兹波

水膜有不同的获取方式,如图 1(a)所示,在重力驱动下两根平行的细金属丝引导液体运动,促使其在液体表面张力的作用下形成自由流动的水膜^[15]。水膜的厚度由金属丝的直径和液体的流速决定。这种方法具有工艺简单、水膜厚度可控制在微米量级的优势,但对于粘度相对较低的液体,当强激光聚焦在水膜上时易破裂,且水膜的平整度低,在肉眼可视范围内中心位置更薄。改进后的水膜产生装置如图 1(b)所示,由原始的重力驱动转换成蠕动泵加压驱动,液体由扁状喷嘴形成水膜^[21],这种方法保证了在强激光激发下水膜不破裂并且形状不变。通过两个射流(柱状液体线)碰撞^[22]则能形成如图 1(c)所示的均匀薄膜,水膜表面平整度可得到保证。

2017 年,美国罗切斯特大学张希成教授团队^[10]首次报道了使用 800 nm 飞秒激光激发水膜诱导等离子体产生宽带太赫兹波。实验中太赫兹波信号随着焦点与水膜的前后相对位置而改变,图 2(a)显示了水膜在光路中与等离子体的相对位置。图 2(b)则显示了不同水膜位置探测到的太赫兹波形,当水膜位于激光焦点处时产生的太赫兹波最强,对应曲线 B。曲线 D 表示无水膜(即激光激发空气等离子体)时产生的太赫兹波形。可以发现,曲线 B 的峰值明显高于曲线 D,因此在相同条件下,由液体产生的太赫兹波相比于空气激发等离子体产生的太赫兹波得到了大幅增强。图 2(c)

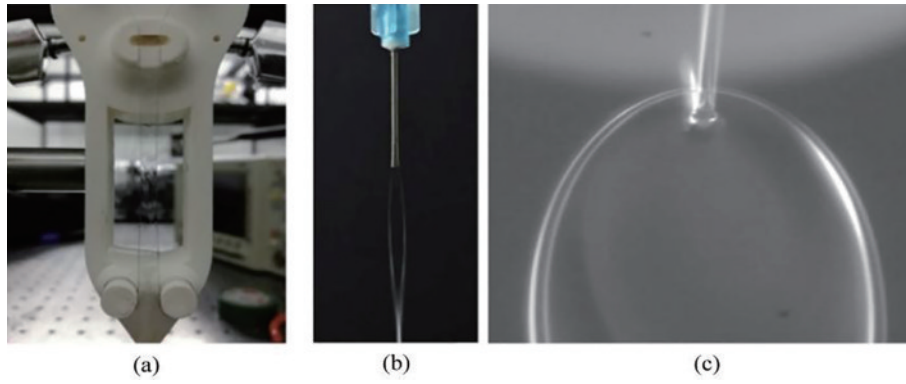


图 1 3 种不同方法产生的液体薄膜。(a) 重力驱动^[15]; (b) 喷射^[21]; (c) 射流碰撞^[22]

Fig. 1 Liquid thin films produced by three different methods. (a) Gravity driving^[15]; (b) jetting^[21]; (c) jet collisions^[22]

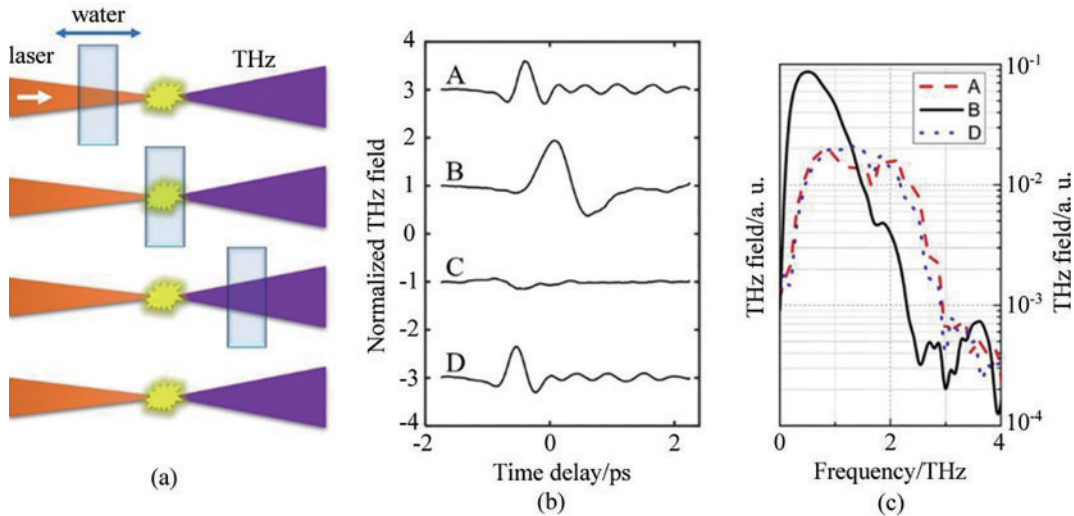


图 2 水膜在不同位置下产生的太赫兹波及相关曲线。(a) 水膜在不同位置下产生的太赫兹波^[10]; (b) 曲线 A~C 对应左图不同水膜位置所产生的太赫兹波信号, 曲线 D 对应激发空气产生的太赫兹波信号^[10]; (c) 液态水和空气等离子体产生的太赫兹波信号频谱的比较^[23]

Fig. 2 Terahertz waves and related curves generated by water film at different positions. (a) Terahertz waves generated by water films at different locations^[10]; (b) curves A-C correspond to the terahertz wave signals generated at different water film positions on the left, and curve D corresponds to the terahertz wave signals generated by the air plasma^[10]; (c) comparison of terahertz wave frequency spectra generated by liquid water and air plasma^[23]

频谱图表明, 水膜产生的太赫兹波频谱宽度相较于空气更窄, 这是液态水对太赫兹波高频成分的强吸收导致的^[23]。

2.2 飞秒激光激发水柱产生太赫兹波

水柱可以消除空气/水界面的全内反射, 从而增加有质动力诱导电流的不对称性, 极大地提高太赫兹波的产生效率^[5]。图 3(a) 中, 由水泵压力驱动水柱, 当水流稳定时, 水柱的直径与针头的内径相同。在重力驱动下, 水流在离针尖一定距离后由平流变为湍流, 因此由该装置产生的可用水流只存在于针尖附近^[24]。图 3(b) 为改进后的液体循环系统, 该系统由蠕动泵、注射器针头、储液器和软管等组成。改进系统可以通过使用不同规格的针头来将水柱的直径控制在 90~510 μm 之间, 并且只需要少量的液体 (50 mL) 即可维持稳定的水柱。

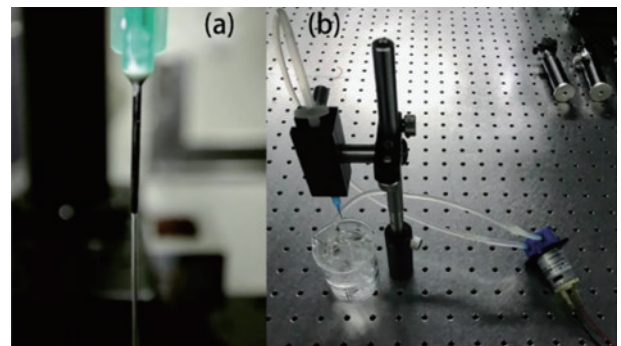


图 3 液体水柱。(a) 注射器针头产生的液体水柱^[24]; (b) 液体循环系统^[5]

Fig. 3 Liquid water columns. (a) Liquid water columns produced by syringe needles^[24]; (b) fluid circulation systems^[5]

2019 年, 首都师范大学的张亮亮教授团队^[15]首次报道了使用激光激发水柱产生强太赫兹波的研究。实

验装置如图 4 所示,激光束沿 z 方向入射,水柱沿 y 方向流动,为了实现对水柱的精确控制,将水柱喷头固定在二维平移台上,以便在 x 和 z 方向上(垂直和平行于

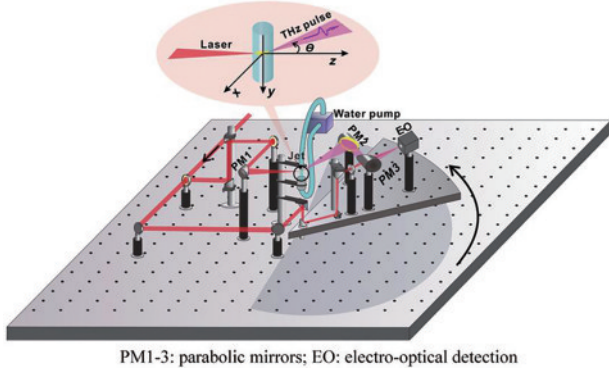


图 4 实验装置示意图,插图为激光与水柱位置的相互作用的示意图^[15]

Fig. 4 Schematic diagram of the experimental setup, illustration shows schematic diagram of the interaction of laser with the position of the water column^[15]

激光传播方向)移动。水柱的直径约为 $200\ \mu\text{m}$,并位于泵浦光的焦点附近。收集装置围绕水柱旋转,以在相对于激光入射的 θ 角方向上进行探测。在实验中,使用能量为 $2\ \text{mJ}$ 的水平偏振激光(沿着 x 方向)。该激光焦点偏离水柱中心 $60\ \mu\text{m}$,然后聚焦在水柱上,从而产生太赫兹波。沿着激光传播方向($\theta=0^\circ$)探测太赫兹波,这样能够精确控制水柱的位置。

激光激发水柱、水膜和空气产生太赫兹波的结果如图 5 所示。水柱产生的太赫兹波场强为 $0.15\ \text{MV}/\text{cm}$,是水膜和空气等离子体的 20 倍和 100 倍,与使用双色场激发空气等离子体产生的强度相当^[15,25]。相应的频谱如图 5(d) 所示,水柱产生的太赫兹波对应的频谱最窄,空气等离子体的频谱最宽,尽管这里使用的是单色激光束,但太赫兹强度与空气中标准双色激光的太赫兹强度一样高,在这样的激光强度下,激光束通过场电离快速产生等离子体。由于单色 $800\ \text{nm}$ 激光束的电离对称性没有被破坏,因此通过电离不能形成净电流。

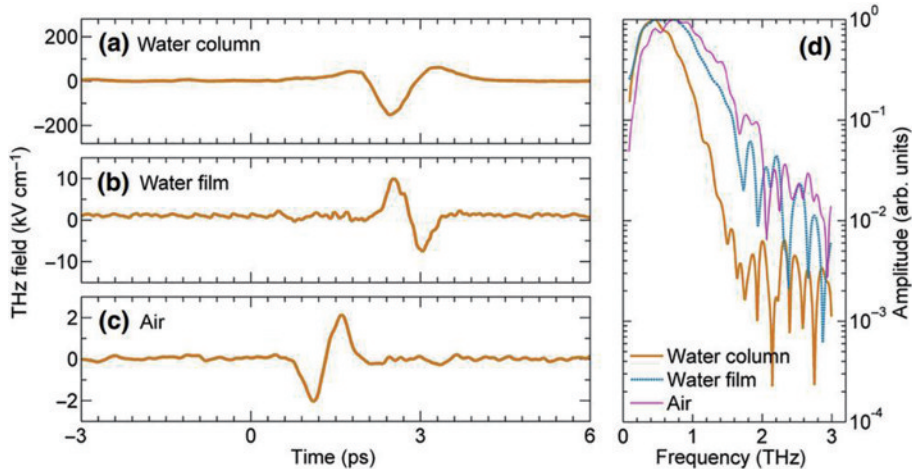


图 5 激光激发水柱、水膜和空气产生太赫兹波的结果^[15]。(a)~(c)水柱、水膜和空气等离子体产生太赫兹波的时域波形;(d)频谱图

Fig. 5 The results of laser excitation of water column, water film, and air to produce terahertz waves^[15]. (a)–(c) Time domain waveforms of terahertz waves generated by water column, water film, and air plasma; (d) spectrogram

2.3 液体种类对太赫兹波产生的影响

不同液体材料可以通过粘度、表面张力和极性 parameters 进行表征,其中,粘度反映液体分子之间的摩擦力,表面张力描述液体表面对外力的抵抗力,液体的极性源于分子中带正电和负电粒子的分离。液氮是最常见的低温液体,具有极低的粘度($-196\ ^\circ\text{C}$ 为 $164\ \text{mPa}\cdot\text{s}$)和表面张力($-196\ ^\circ\text{C}$ 为 $8.85\ \text{mN}/\text{m}$)^[26]。图 6(a)描述了液氮产生太赫兹波的装置,图 6(b)是流动液氮柱的实物图,根据注射器针头内径的大小可估算液氮柱的直径,为 $(400\pm 5)\ \mu\text{m}$ 。高透明度表明液体柱表面光滑,流动稳定。图 6(c)是相同条件下液氮和水产生的太赫兹波形比较,液氮产生的太赫兹波峰值电场强度为水柱的 $2/5$,脉冲持续时间更短,相应的频谱如插图所示,液氮产生的太赫兹波具

有更宽的带宽和更多的高频成分。导致这种现象的原因可能是液氮是一种非极性液体,对太赫兹波具有很低的吸收率。此外,气化的氮气会不断使系统湿度下降,减少周围水蒸气对太赫兹波高频成分的吸收。

液态镓由于化学性质稳定,表面张力远高于水,能够形成光滑表面的液态金属柱。2020年,Cao等^[27]证实了单色光激发液态镓可以产生比液态水更强的太赫兹波,实验结果如图 7 所示。液态镓对激光和太赫兹波的穿透深度分别约为 $7.7\ \text{nm}$ 和 $60\ \text{nm}$,因此电离只发生在液态镓的表面。虽然沿 x 轴扫描观察到的液态镓的太赫兹波翻转与水的太赫兹波信号表现出相似的特性,但液态金属产生太赫兹波的机理可能不同于液态水,仍需进一步探索。

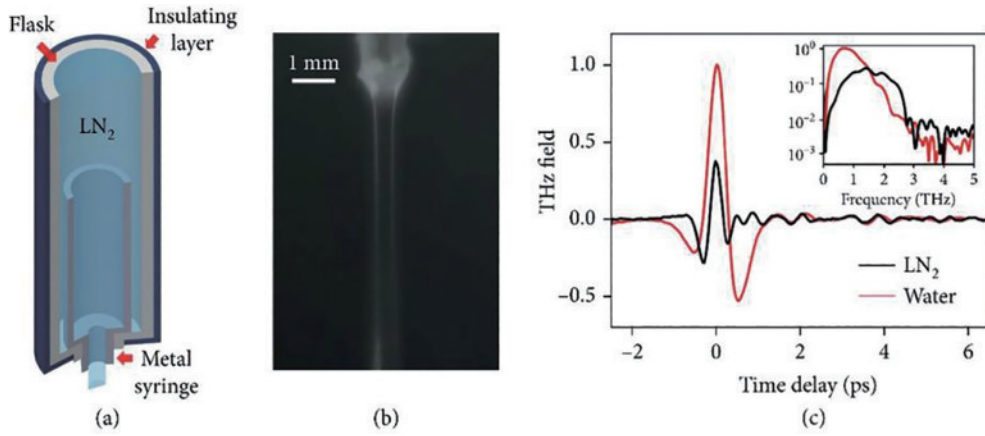


图 6 液氮产生太赫兹波^[26]。(a) 引导液氮柱的装置示意图；(b) 环境中流动的液氮柱的照片；(c) 水(红线)和液氮(黑线)在相同激励条件下产生的太赫兹波形比较, 插图为相应的频谱

Fig. 6 Terahertz waves generated by liquid nitrogen^[26]. (a) Schematic diagram of the device guiding the liquid nitrogen column; (b) photographs of columns of liquid nitrogen flowing in the environment; (c) comparison of terahertz waveforms produced by water (red line) and liquid nitrogen (black line) under the same excitation conditions, illustrated with the corresponding spectra

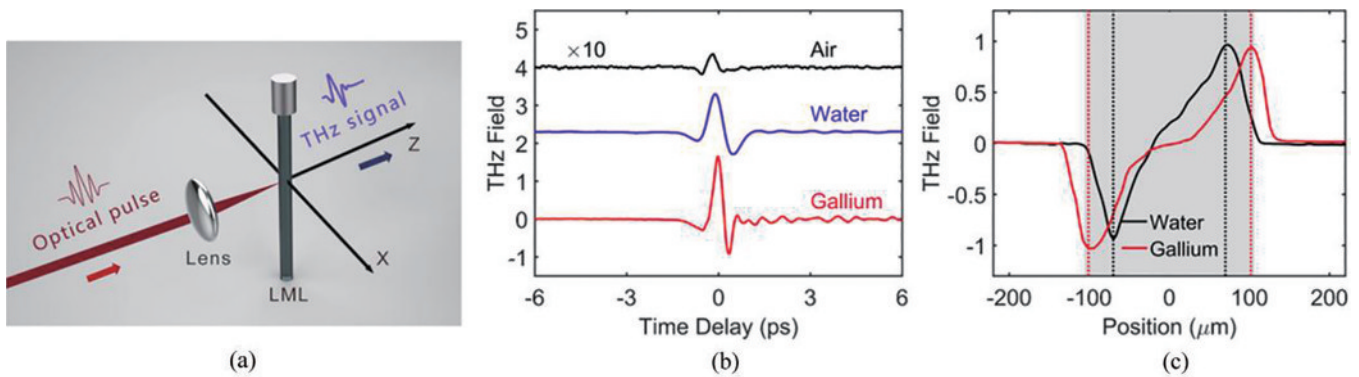


图 7 液态镓产生太赫兹波^[27]。(a) 系统示意图；(b) 空气、水和液态镓分别产生太赫兹波的对比图；(c) 实线表示归一化的太赫兹波场, 虚线代表产生太赫兹波峰值的对应位置, 灰色区域代表水柱的直径

Fig. 7 Terahertz waves generated by liquid gallium^[27]. (a) System diagram; (b) comparative plot of terahertz waves generated by air, water and liquid gallium, respectively; (c) the solid line represents the normalized terahertz wave field, the dashed line represents the corresponding location where the terahertz wave peak is generated, and the gray area represents the diameter of the water column

3 液体探测太赫兹波

传统太赫兹探测技术主要有光电导天线探测、电光晶体探测和空气等离子体相干探测, 然而受基底材料载流子性质和晶体声子吸收的限制, 探测得到的太赫兹波频谱宽度通常限制在几太赫兹之内, 高频元件很难获得高信噪比。激光激发气体介质可实现相干探测宽带太赫兹脉冲, 且响应函数平滑, 但基于空气等离子体相干探测方案需要高达几百微焦耳的激光能量才能实现相干探测, 高性能太赫兹波探测器成为目前限制太赫兹波技术发展的主要因素。基于液体的太赫兹波相干探测方法能够有效克服固体探测频谱带宽有限和气体探测需要高能量探测光的局限性, 有望成为下一代太赫兹波探测器件。

3.1 液体探测太赫兹脉冲的基本原理

图 8 展示了利用液体探测太赫兹波的系统, 将宽带太赫兹波在液体离子体中产生的二次谐波

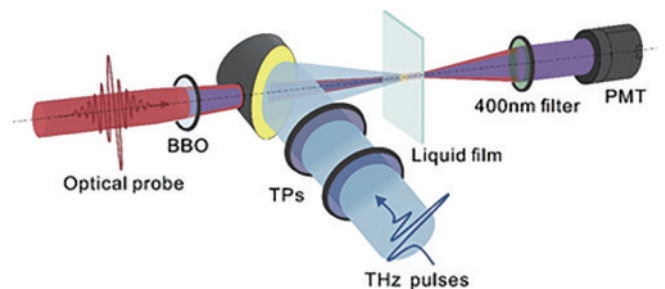


图 8 液态水探测系统示意图^[28]

Fig. 8 Schematic diagram of liquid water detection system^[28]

将宽带太赫兹波在液体离子体中产生的二次谐波(TISH)与探测激光通过偏硼酸钡晶体(BBO)晶体产生的受控二次谐波(CSH)混合, 获得了与太赫兹波电场呈正相关的二次谐波信号^[28]。通过光学参量放大器(OPA)的 1550 nm 飞秒激光脉冲激发 DAST 有机晶体产生太赫兹波脉冲, 通过一组放置在太赫兹波平行

传播路径上的太赫兹线栅偏振片(TPs)控制太赫兹电场的强度。太赫兹波与探测光相互作用产生携带太赫兹波信息的二次谐波信号,经 400 nm 滤波片滤除闲散光后,由光电倍增管(PMT)测量。

根据四波混频机制, TISH 电场强度 $E_{\text{TISH}} \propto \chi^{(3)} E_{\omega}^2 E_{\text{THz}}$, 实验中测得的 TISH 和 CSH 相干后的能量为

$$I_{2\omega} \propto |E_{\text{TISH}} + E_{\text{CSH}}| \propto |\chi^{(3)} E_{\omega}^2 E_{\text{THz}}|^2 + |E_{\text{CSH}}|^2 + 2\text{Re}[\chi^{(3)} E_{\omega}^2 E_{\text{THz}} E_{\text{CSH}}^*], \quad (1)$$

式中: $\chi^{(3)}$ 表示液体的三阶非线性系数; E_{ω} 表示基频光的电场强度; E_{THz} 表示太赫兹电场强度; E_{CSH} 为受控二次谐波的电场强度^[1]; Re 表示实部。由于基频光和倍频光的脉宽约为 50 fs, 因此实验中的信号为

$$S_{2\omega}(t_{\text{THz}}) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} |\chi^{(3)} E_{\omega}^2(t) E_{\text{THz}}(t+t_{\text{THz}})|^2 dt + \int_{-\infty}^{+\infty} E_{\text{CSH}}(t) E_{\text{CSH}}^*(t) dt + 2\text{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} \chi^{(3)} E_{\omega}^2(t) E_{\text{CSH}}^*(t) E_{\text{THz}}(t+t_{\text{THz}}) dt, \quad (2)$$

式(2)中右侧 3 项分别对应非相干探测、直流噪声和相干探测。由于实验中 BBO 倍频晶体提供的 CSH 单脉冲能量在 10^{-5} μJ 量级, 此时相干探测适用^[2]。对于相干探测项, 有

$$E_{\omega}^2(t) E_{\text{CSH}}^*(t) = |E_{\omega}^2(t)| |E_{\text{CSH}}^*(t)| \exp(i\phi), \quad (3)$$

因此测量的信号可以近似表示为

$$S_{2\omega}^{\text{coherent}}(t_{\text{THz}}) \propto \cos \phi \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\omega}(t) \sqrt{I_{\text{CSH}}(t)} \times \text{Re}[E_{\text{THz}}(t+t_{\text{THz}})] dt + \sin \phi \int_{-\infty}^{+\infty} I_{\omega}(t) \sqrt{I_{\text{CSH}}(t)} \text{Im}[E_{\text{THz}}(t+t_{\text{THz}})] dt, \quad (4)$$

式中: ϕ 为基频光和倍频光之间的相位差; Im 为虚部。

根据结果, 将太赫兹脉冲视为单色波, 即 $E_{\text{THz}}(t) \propto \cos(\omega_{\text{THz}} t) + i \sin(\omega_{\text{THz}} t)$, 实验测量值可表示为

$$S_{2\omega}^{\text{coherent}}(t_{\text{THz}}) \propto I_{\omega} \sqrt{I_{\text{CSH}}} \left[[E_{\text{THz}}(\omega_{\text{THz}} t_{\text{THz}})] \cos \phi + [I_{\omega} \sqrt{I_{\text{CSH}}} [E_{\text{THz}}(\omega_{\text{THz}} t_{\text{THz}} + \pi/2)] \sin \phi \right]. \quad (5)$$

当太赫兹脉冲被截断时, 测量空气和水等离子体中超连续辐射的本地二次谐波。图 9(a) 和图 9(b) 分别为空气和水中等离子体中的二次谐波强度^[1]。图 9 是仅在单个脉冲能量小于 200 μJ 时测量得到的结果, 图 9(a) 中的插图展示了在空气等离子体中由高能脉冲激发时的测量结果, 由于液体具有较大的非线性系数, 在水等离子体中产生的二次谐波的强度大约是在空气中产生的 100 倍。

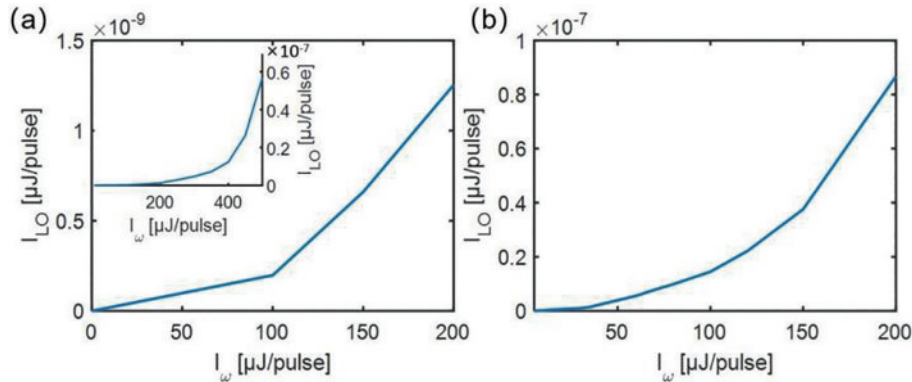


图 9 空气和水等离子体超连续辐射中的二次谐波强度与探测光能量的关系^[1]。(a) 空气等离子体; (b) 水等离子体

Fig. 9 Relationship between second harmonic intensity and detected light energy in air and water plasma supercontinuum radiation^[1].

(a) Air plasma; (b) water plasma

3.2 基于液态水的宽带太赫兹相干探测

2022 年, Tan 等^[29]首次实现了基于液态水的宽带太赫兹脉冲的相干探测, 频谱响应达到 0.1~18 THz, 并可扩展到更宽的范围, 突破了传统探测技术中晶体声子吸收导致响应频谱受限的瓶颈。其灵敏度比基于气体的探测高 1 个数量级, 克服了基于固体探测方案中响应带宽的限制, 并为偏振敏感光谱检测等带来了新的解决途径。将单脉冲能量超过 2 μJ 的 800 nm 探测光与太赫兹波一起聚焦在 90 μm 厚的自由流动水膜上, 由此形成水等离子体, 再通过 400 nm 的窄带滤波器将探测光引导至 PMT 进行测量, 如图 10(a) 所示。同时, 在 800 nm 探测光路径上放置 50 μm 厚的 BBO 晶体, 产生

CSH 光束。测得的太赫兹脉冲的时域波形和相应的频谱如图 10(b)、(c) 所示。为了与光电取样探测(EOS)结果进行比较, 使用低通滤波器将太赫兹脉冲的带宽限制在 6 THz 以下, 并将太赫兹电场强度控制在 0.3 MV/cm, 确保 100 μm 厚的磷化镓晶体能够有效探测。两种探测方法得到的太赫兹波形和频谱的测量结果非常吻合, 证明了基于液态水相干探测的可靠性。

为验证该方法对太赫兹波偏振的依赖性, 本工作测量了 TISH 能量对探测光与太赫兹电场之间相对偏振角的依赖性。实验中, 将探测光束固定为垂直偏振, 旋转太赫兹波的偏振方向。在无 CSH 的情况下, TISH 能量与相对偏振角的关系如图 11(a) 所示。

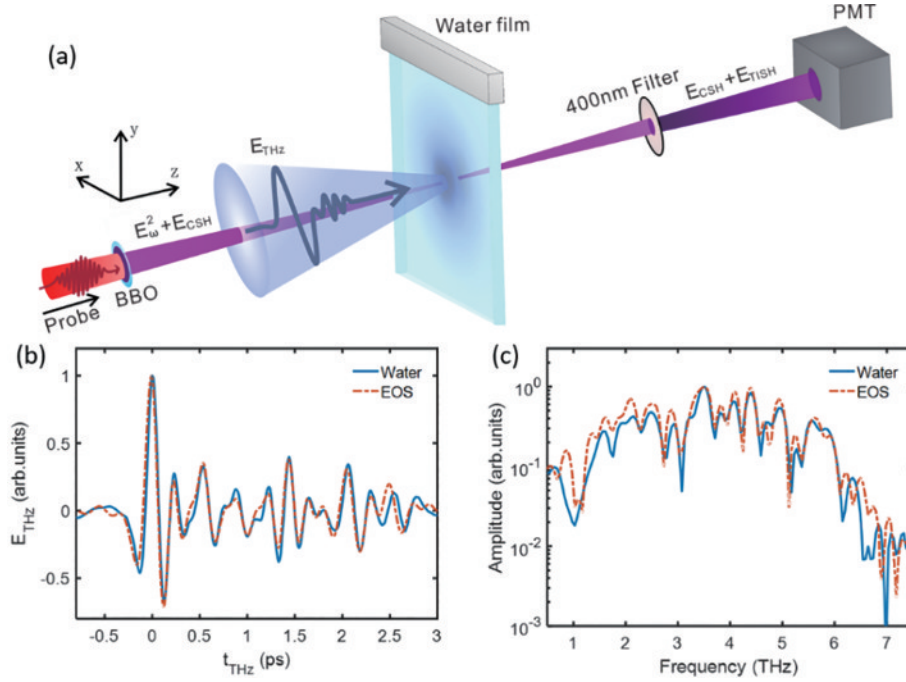


图 10 基于液态水的太赫兹波相干探测^[29]。(a)实验装置示意图;(b)(c)太赫兹时域波形和频谱
Fig. 10 terahertz wave coherent detection based on liquid water^[29]. (a) Schematic diagram of experimental setup; (b)(c) measured terahertz time domain waveform and spectrum

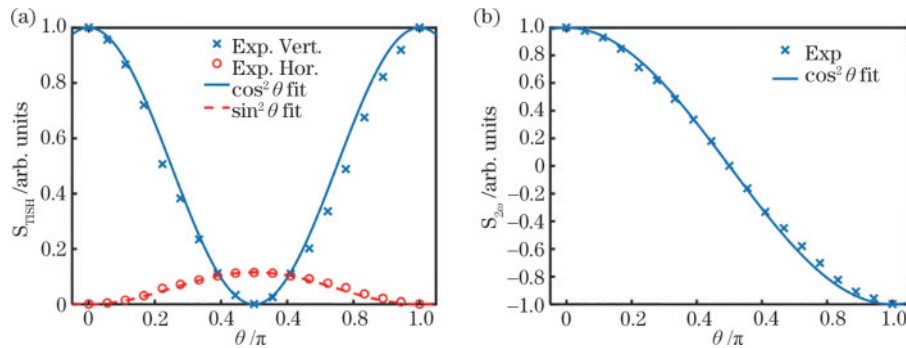


图 11 TISH 能量与相对偏振角的关系。(a) 无 CSH 时 TISH 能量与相对偏振角的关系,其中,交叉和点线分别对应垂直和水平分量;(b) 有 CSH 时 TISH 能量与相对偏振角的关系
Fig. 11 The relationship between TISH energy and relative polarization angle. (a) The relationship between TISH energy and relative polarization angle in the absence of CSH, where the cross and dotted lines correspond to vertical and horizontal components, respectively; (b) the relationship between TISH energy and relative polarization angle in the presence of CSH

图 11(b)表示有 CSH 时 TISH 能量与相对偏振角的关系,可以看出,该方案是偏振敏感的相干探测,可以通过适当旋转探测光的偏振方向分别探测太赫兹电场的两个正交分量。

相比于在空气中进行探测^[30-32],液态水探测可以在更低的探测激光能量下产生相同水平的 TISH 信号。当入射激光强度为 $60 \mu\text{J}$ 时,液体产生的二次谐波能量约为 $3.7 \times 10^{-2} \mu\text{J}$,转化效率为 6.1×10^{-4} ,空气产生的二次谐波能量约为 $0.7 \times 10^{-2} \mu\text{J}$,转化效率为 1.16×10^{-5} 。液态水中太赫兹波诱导的二次谐波辐射能量是空气的 5 倍左右。与激发空气产生相同能量的二次谐波相比,激发液体等离子体仅需 1/10 左右的激光脉冲能量,大大降低了探测光所需的激光功率,结果

如图 12 所示。

3.3 基于盐溶液的宽带太赫兹相干探测

盐溶液^[33-34]的三阶非线性系数较高,因此基于盐溶液探测的灵敏度显著提高。同时,该方案为揭示液体在太赫兹范围内的三阶非线性系数和折射率提供了途径。不同盐溶液的理化性质^[35-38]差异显著,研究人员利用太赫兹光谱^[39-40]、超快红外光谱^[41-42]和太赫兹克尔效应光谱研究了其在太赫兹波段的性质^[43-44]。2022 年,Zhang 等^[45]证明了基于液态水的探测方法可以扩展到盐溶液。

实验采用液膜装置产生稳定的 $(50 \pm 4) \mu\text{m}$ 厚、3 mm 宽的流动膜,通过蠕动泵加压,液体以 $\sim 80 \text{ mL/min}$ 的速度通过平针喷出。用 11 种盐溶液进行相干太赫兹

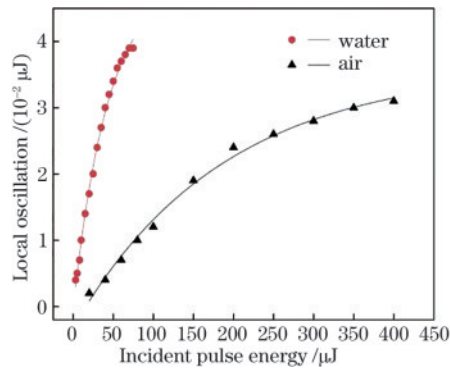


图 12 空气和液态水中等离子体在单脉冲激光激发下的二次谐波辐射

Fig. 12 Second harmonic radiation of plasma in air and liquid water under single-pulse laser excitation

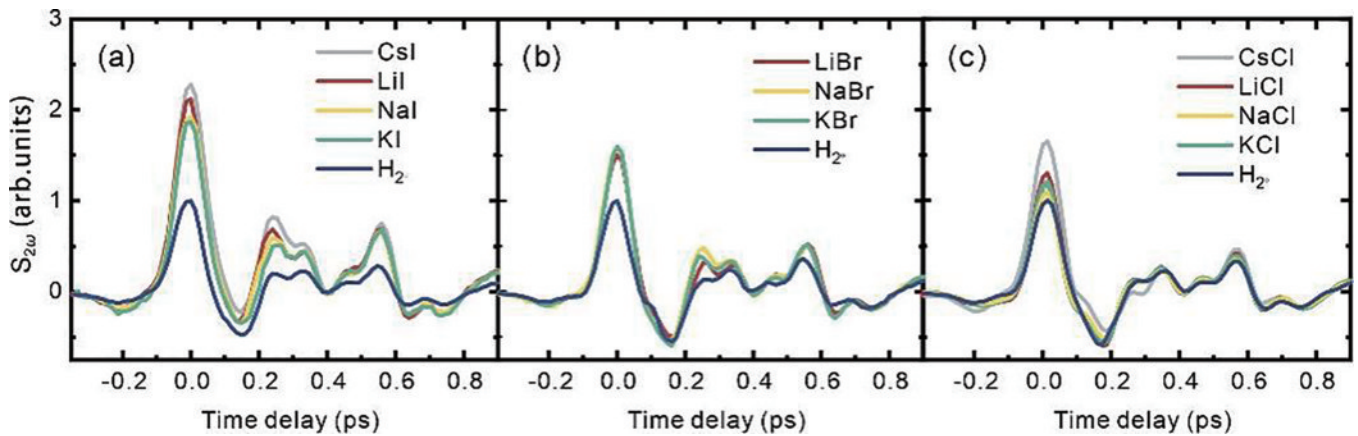


图 13 不同溶质水溶液探测的太赫兹时域波形^[47]。(a) 碘化物(碘化铯、碘化锂、碘化钠、碘化钾);(b) 溴化物(溴化锂、溴化钠、溴化钾);(c) 氯化物(氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铯)

Fig. 13 Terahertz time domain waveforms for detection of different solutes aqueous solutions^[47]. (a) Iodide (cesium iodide, lithium iodide, sodium iodide, potassium iodide); (b) bromide (lithium bromide, sodium bromide, potassium bromide); (c) chloride (lithium chloride, sodium chloride, potassium chloride, cesium chloride)

氯化锂在 18 THz 的折射率为 1.2944, 溴化锂在 15 THz 为 1.338, 碘化锂在 12 THz 为 1.6605^[48]。在图 14(a) 中, 检测信号强度随着不同溶液的线性折射率单调增加, 根据图中二次拟合的结果(红色虚线所示)结合图 14(b)、(c)、(d) 可以得出, 盐溶液的折射率与其溶质的折射率、浓度成正比。折射率较高的盐溶液具有较高的信号振幅, 因此, 可将检测灵敏度的提高归因于高浓度溶液折射率的增加。其中: 对于碘化钠和碘化钾溶液, 当其浓度较低时, 信号振幅保持线性增加; 然而, 随着溶液浓度逐渐接近饱和, 信号振幅增大的速度减慢。

图 15(a)~(c) 为碘化盐、溴化盐和氯化盐溶液中测量的 TISH 信号^[47]。图 15(d) 和图 15(e) 显示, 信号强度随着溶液浓度的增加而增大, 对比信号强度的斜率可以发现非相干信号的变化速度更快。

通过用盐溶液代替水可以显著提高宽带太赫兹脉冲的检测灵敏度。该检测机制同样基于四波混频, 灵敏度的提高可归因于通过在水中添加盐离子增强了三

阶非线性系数或线性折射率^[46]。盐溶液中的太赫兹相干检测信号强度与三阶非线性系数呈线性关系或与线性折射率呈二次关系。该工作不仅为提高液体中太赫兹相干检测的灵敏度提供了一个方案, 而且为探索太赫兹波段各种液体的物理化学性质提供了一条可行的途径。

探测实验, 除饱和浓度为 2 mol/L 的碘化铯溶液外, 所有盐溶液的浓度均设定为 4 mol/L。在碘化铯、碘化锂、碘化钠和碘化钾的水溶液中检测到的太赫兹场时域波形如图 13(a) 所示。在相同的实验条件下, 碘化铯溶液显示出最大的太赫兹信号振幅, 其次是碘化锂溶液、碘化钠溶液、碘化钾溶液和水。尽管碘化铯的浓度最低, 但其相对于其他盐溶液探测灵敏度提高了 2~3 倍。在相同浓度下, 碘化物水溶液的探测灵敏度高于溴化物水溶液和氯化物水溶液, 其中, 铯离子的探测灵敏度最高。溴化物和氯化物溶液的结果如图 13(b) 和图 13(c) 所示。由于溴化铯的毒性和成本较高, 其并未包含在实验中。碘化物水溶液的灵敏度不按离子原子量的升序排列, 溴化物和氯化物水溶液的检测灵敏度基本上高于纯水的检测敏感性。

3.4 基于乙醇的太赫兹相干探测

尽管基于液态水产生太赫兹波并进行相干探测^[15,20] 具有很大的潜力, 但水对太赫兹波的响应要弱于对其他液体(如乙醇^[24]) 的响应。传统地, 低频拉曼光谱和红外光谱只能检测到非常小的分子响应, 近年来, 时间分辨的 TKE 光谱为研究氢键网络中的低频分子动力学提供了新的视角。Zhao 等^[12] 使用中心频率为 3.9 THz 的太赫兹脉冲激发乙醇的 TKE 响应, 证实了强太赫兹场可以共振驱动单个分子的旋转或集体低频分子运动, 从而实现对液体中分子动力学具有较高信噪比的强响应, 同时验证了乙醇相较于纯水在太赫兹波段有更高的分子响应。乙醇的电离能比

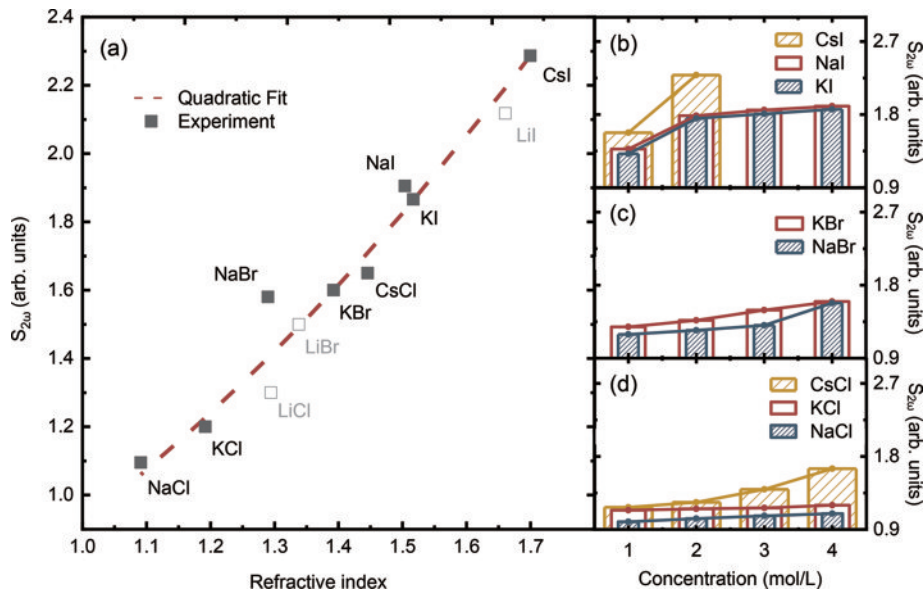


图 14 盐溶液的折射率与其溶质的折射率、浓度的关系^[47]。(a) 探测信号强度随溶液折射率的变化,其中红色虚线表示二次拟合曲线;(b)~(d)探测信号强度随碘化盐、溴化盐、氯化盐溶液浓度的变化
 Fig. 14 The relation between the refractive index of salt solution and the refractive index and concentration of solute^[47]. (a) The change of detection signal intensity with the refractive index of the solution, where the red dashed line indicates the quadratic fitting curve; (b)~(d) the detection signal intensity changing with the concentration of iodized salt, bromide salt, chloride salt solution

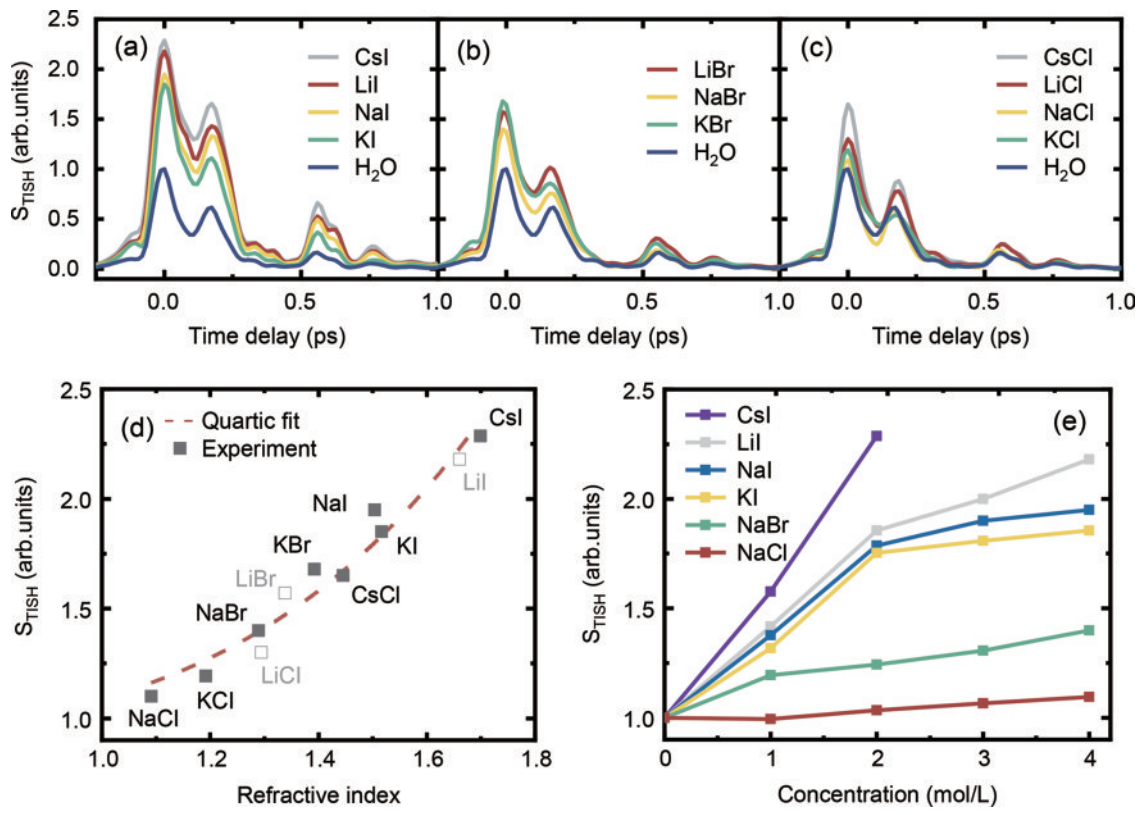


图 15 使用不同盐溶液的非相干检测的信号强度^[47]。(a)~(c) 碘化物水溶液(碘化铯、碘化锂、碘化钠、碘化钾)、溴化盐(溴化锂、溴化钠、溴化钾)溶液和氯化盐(氯化锂、氯化钠、氯化钾、氯化铯)溶液,以及纯水探测的 TISH 信号;(d) TISH 能量与不同溶液线性折射率的关系曲线;(e) 测量的峰值 TISH 能量信号强度对 6 种代表性溶液的浓度依赖性
 Fig. 15 Incoherent detection using different salt solutions^[47]. (a)~(c) TISH signals for aqueous iodide solutions (cesium iodide, lithium iodide, sodium iodide, potassium iodide), salt bromide (lithium bromide, sodium bromide, potassium bromide) solutions and salt chloride (lithium chloride, sodium chloride, potassium chloride, cesium chloride) solutions, and pure water detection; (d) relationship curve of TISH energy and linear refractive index of different solutions; (e) concentration dependence of the measured peak TISH energy signal intensity on the six representative solutions

水低^[47-48],因此,它比水更容易电离,在较低的探测激光能量下就能形成液体等离子体。此外,乙醇的三阶非线性系数较水的大^[49-50],因此,乙醇在太赫兹液体光子学中的应用更具潜力。2022年,Xiao等^[51]基于

乙醇对太赫兹脉冲进行了相干探测,结果显示,乙醇是一种有效的太赫兹波相干探测介质,与纯水相比,乙醇相干探测的灵敏度和信噪比进一步提高,系统装置如图 16 所示。

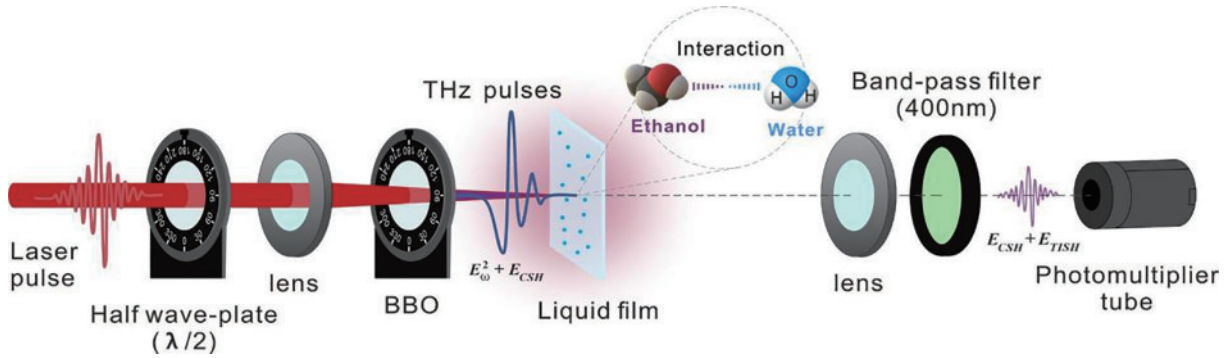


图 16 乙醇进行相干探测太赫兹波的系统装置图^[51]

Fig. 16 Diagram of a system setup for coherent detection of terahertz waves with ethanol^[51]

实验中乙醇、纯水和乙醇-水混合溶液的厚度均控制在 $(50 \pm 4) \mu\text{m}$ 。图 17(a)为不同介质探测到的太赫兹时域波形^[51],可以看出,乙醇的探测信号的振幅最

大,其次是水,而空气的探测信号振幅最小。图 17(b)显示了基于这 3 种介质测量的太赫兹频谱,可以看出它们之间的频谱相似。

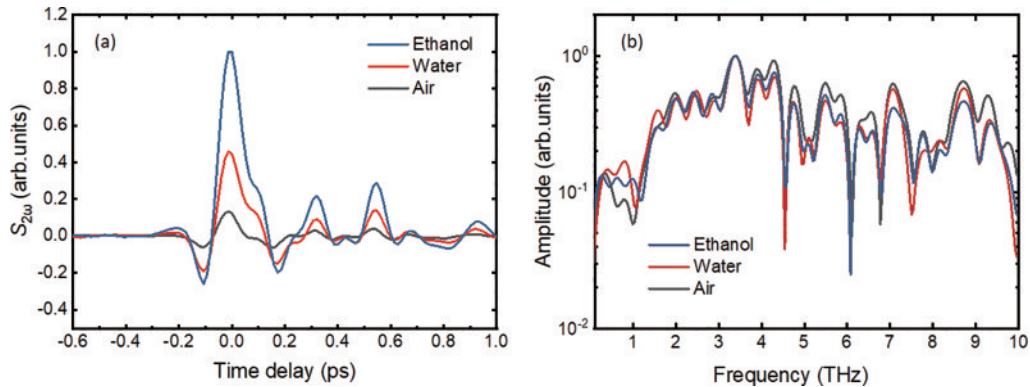


图 17 乙醇、纯水和空气检测到的太赫兹波形及对应的频谱^[51]。(a)太赫兹波形;(b)对应的频谱

Fig. 17 The terahertz waveforms and corresponding spectra detected by ethanol, pure water, and air^[51]. (a) Terahertz waveform; (b) corresponding spectrum

实验中固定了探测光的能量为 $15 \mu\text{J}$,并观察不同太赫兹电场下的测量结果,如图 18 所示^[51]。图 18(a)中的拟合线(红色和黑色直线)分别代表了乙醇和纯水中探测到的太赫兹波峰值,从斜率可以看出,乙醇在太赫兹波段的灵敏度高于水,并且乙醇在任何探测光能量下都表现出比纯水更高的响应。即使探测光能量降低至 $5 \mu\text{J}$,乙醇的时域波形仍然具有良好的信噪比。根据图 18(b)可以看出乙醇和纯水探测到的太赫兹波峰值都随着探测光能量的增加而增加。乙醇在太赫兹频段具有较高的灵敏度,并且即使在低激光能量下仍能提供可靠的探测性能,这对于实现低能量太赫兹相干探测具有重要意义。

4 不同液体的 TKE 响应

分子间氢键振动、分子重定向运动,以及分子/离

子溶质和氢键之间的相互作用都发生在太赫兹区域,这与它们的物理、化学性质和结构动力学密切相关。然而,由于分子的集体运动和协同运动的复杂性以及相关模式的光谱重叠,精确探测各种运动模式是困难的。随着太赫兹科学技术的发展,目前最先进的太赫兹源可以产生 MV/cm 的峰值强度^[52]。这样的强场使太赫兹波能够作为介质非线性极化光源,进而推动了太赫兹克尔效应技术的发展。许多低频分子运动,如分子的集体定向运动和弱分子间相互作用约束下的协同运动,都是被强的太赫兹电场共振激发的,太赫兹克尔效应技术为研究液态介质的低频动力学提供了可能。

4.1 基于液态水的 TKE 技术

在过去的几十年里,人们逐渐了解了水中氢键网络的结构、稳定性和重排动力学^[53-60]。大量实验和理论研究表明,水的强烈集体和分子间协同运动位于远

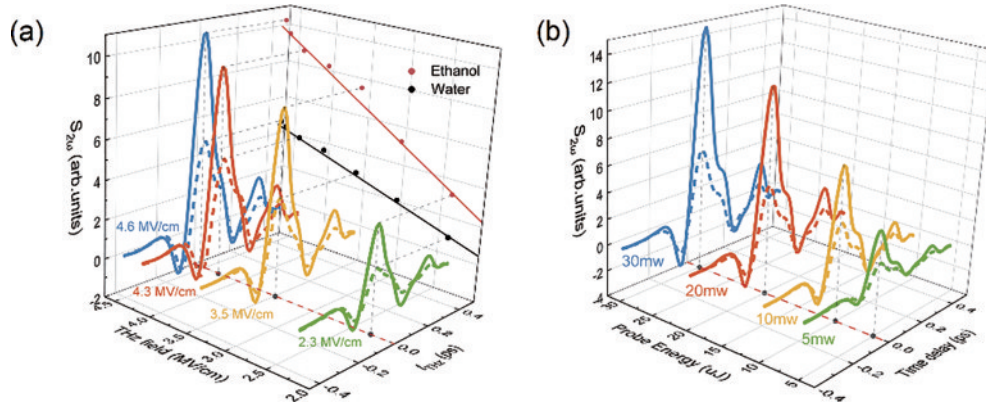


图 18 不同太赫兹电场强度和 5~30 μJ 的探测光能量下基于乙醇(实线)和水(虚线)测量的太赫兹时域波形^[51]。(a) 不同太赫兹电场强度下; (b) 5~30 μJ 的探测光能量下

Fig. 18 Terahertz time domain waveforms measured based on ethanol (solid) and water (dashed) at different terahertz electric field intensities and at a detection light energy of 5~30 μJ ^[51]. (a) At different terahertz electric field intensities; (b) at a detection light energy of 5~30 μJ

红外至太赫兹区域^[61-63]。然而,非共振的光学克尔效应(OKE)和拉曼光谱微弱地干扰了氢键网络。强电子畸变和瑞利散射背景噪声被收集在一起,这使得氢键动力学的精确提取变得复杂。水溶液中的氢键振动和其他分子运动也可以在太赫兹频率区域表征,这对理解热力学性质起着重要作用。

2020年,Zhao等^[12]使用中心频率为3.9 THz的超宽带太赫兹脉冲来激发液态水的极化能力各向异性,该系统如19(a)所示。采用重力驱动的流动水膜代替传统的比色杯,实现了高信噪比,提高了实验数据的准确性,这对分析液态水的物理特性更有说服力。由此产生的瞬态双折射通过时间延迟的光学探

测脉冲来监测。实验信号如图19(b)所示,通过该系统获得了一组在不同太赫兹电场强度下具有明显振荡特性的双极信号。Zhao等^[12]对所有曲线进行归一化,发现响应的所有特征都与太赫兹电场的平方呈比例,表明克尔效应在这一过程中占主导地位。实验观察到具有清晰振荡特性的水的双极性太赫兹克尔效应信号,信号有着一个迅速上升的峰和一个缓慢的恢复过程,恢复时间在~1 ps左右。插图记录了不同太赫兹电场激励下水的响应峰值曲线,其与太赫兹电场的平方呈比例,这揭示了在此过程中克尔效应占主导地位,也证明了液态水的太赫兹克尔效应响应被成功获取。

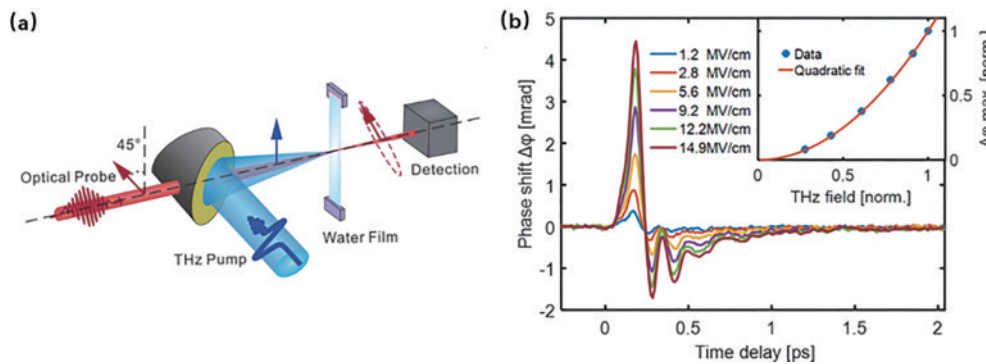


图 19 实验装置及 TKE 响应^[12]。(a) 实验装置示意图; (b) 具有不同电场强度的太赫兹脉冲激发液态水的 TKE 响应
Fig. 19 Experimental setup and TKE response^[12]. (a) Schematic diagram of the experimental setup; (b) TKE response of water excited by terahertz pulses with different electric field intensities

TKE 响应可以被解析为由超极化率引起的电子响应和由分子集体定向运动、分子间氢键运动引起的分子响应。图 20(a)中展示了分子定向运动(红线)、分子间氢键拉伸运动(紫线)、分子间氢键弯曲运动(黄线)、电子极化(蓝线)引发的响应的仿真;图 20(b)展示了上述分子响应和电子响应仿真结果之和,可以看到,总的仿真结果与实测数据吻合良好。

4.2 重水的 TKE 响应

进一步测量了重水(D₂O)的 TKE 响应,并在图 21 中展示了其与液态水之间的对比^[52]。与水相比,重水氢键拉伸振动的特征频率略有红移^[60],导致 TKE 响应的双峰时间间隔略有扩大。此外,在拉伸模式下重水相对较大的阻尼系数对应于谐振子较快的能量衰减过程,这导致 TKE 响应的第二个峰值相对于水而言略有减小。

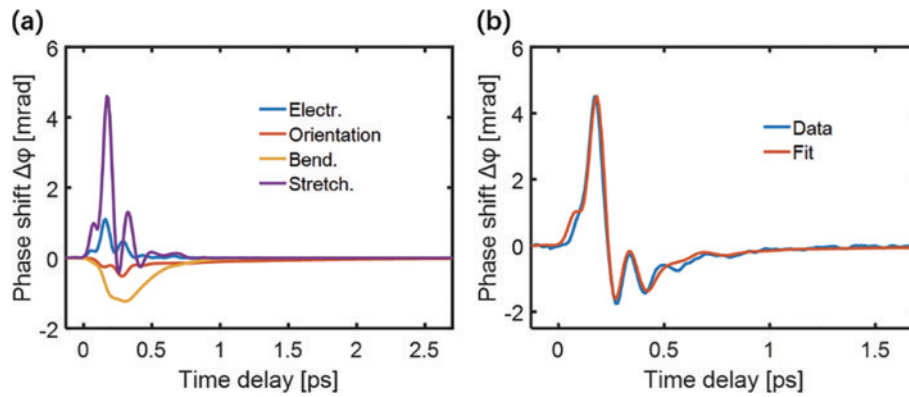


图 20 模拟和拟合结果^[12]。(a)不同泵浦电场下电子、德拜弛豫、氢键拉伸振动和氢键弯曲振动贡献的时域 TKE 响应的理论模拟,截止频率为 9THz;(b)测量的 TKE 响应结果(蓝线)以及理论的拟合结果(红线)

Fig. 20 Simulation and fitting results^[12]. (a) The simulated electron response and molecular directional motion in liquid water and the molecular response triggered by the stretching and bending vibration of hydrogen bonds between molecules; (b) measured TKE response results (blue line) and theoretical fit results (red line)

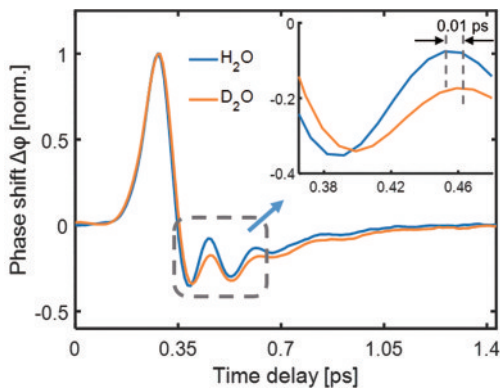


图 21 液态水和重水中 TKE 响应的对比^[52]

Fig. 21 Comparison of TKE responses in liquid and heavy water^[52]

通过改变太赫兹驱动脉冲的频率来测量重水的 TKE 响应,结果见图 22(a)~(c)^[52]。随着高频成分被限制,负响应在信号中的占比逐渐增加。

4.3 乙醇-水混合物的 TKE 响应

乙醇被认为是研究生物化学过程中分子间相互作用的代表性分子。探索不同混合比的乙醇-水溶液中的分子运动对于理解氢键动力学至关重要^[61-63]。图 23(a)显示了乙醇在不同太赫兹电场强度下的 TKE 响应。信号具有两个特征:1)在亚皮秒级的时间尺度内大的响应峰;2)延伸至数十皮秒的缓慢衰减过程。通常,特征 1)主要来自液体本身的电子响应,这是由太赫兹泵浦脉冲激励下的电子云畸变引起的,因此在理想条件下,亚皮秒级时间窗口上观察到的电子响应遵循太赫兹强度曲线。特征 2)主要来自分子响应,其缓慢的恢复过程是由乙醇分子运动引发的,对乙醇的模拟电子响应如图 23(b)中的绿线所示^[12]。此外,模拟的两种响应的总和(红线)与测量数据(蓝线)非常吻合。这意味着电子贡献在亚皮秒时间尺度的演化过程中起着重要作用。在亚皮秒时间窗口内观察到的乙醇-水混合物的这些测量结果与低频拉曼研究一致,

表明分子间振动模式独立于混合物中的乙醇和水^[64-65]。

基于对液态水和乙醇的 TKE 测量及分析,不同浓度下乙醇-水混合物的 TKE 响应也被进一步探究。两种液体的混合比由乙醇分子的摩尔分数 C 表示,即 $C=100\%$ 代表乙醇、 $C=0\%$ 代表液态水。图 24 展示了不同浓度的乙醇-水混合物的 TKE 响应,测得的响应均有以下特征:1)在亚皮秒时间范围内大的响应峰特征;2)延伸至数十皮秒的缓慢衰减特征。特征 2)主要来自分子响应,其缓慢的恢复过程是乙醇分子运动引起的。为了便于观察测量的分子响应特性,乙醇-水混合物的 TKE 响应在 $t=5$ ps 时被归一化,这里选取了有代表性的浓度 ($C=100\%$ 、 70% 、 40%) 展示在图 24 的插图中,从插图中可以看出, TKE 响应在 ~ 5 ps 后几乎重叠,这表明混合物的分子响应仍由乙醇的两个快速 Debye 弛豫过程控制^[24]。

5 总结与展望

本文主要综述了太赫兹液体光子学的最新研究进展,包括液体产生太赫兹波、液体探测太赫兹波和太赫兹波与液体相互作用等 3 部分内容。首先介绍了激光激发流动液态水产生太赫兹波的研究,并讨论了影响太赫兹波产生效率的多种因素。除液态水外,对太赫兹波具有较低吸收的液氮和液态镓,以及一些极性液体均可产生太赫兹波,并且与液态水相比,辐射强度和带宽明显增强。液体产生太赫兹波具有不可替代的特殊性和优越性,其相关实验可为开发高强度液体太赫兹波辐射源提供理论和实验基础,并为深入了解激光与液体相互作用的超快过程提供了新的技术手段。其次介绍了基于不同种类液体探测太赫兹波的特性。在相同探测条件下,液态水探测的灵敏度比空气探测方法高一个数量级。盐溶液和乙醇的三阶非线性系数相比于纯水更高,可以进一步提高探测灵敏度和信噪比。

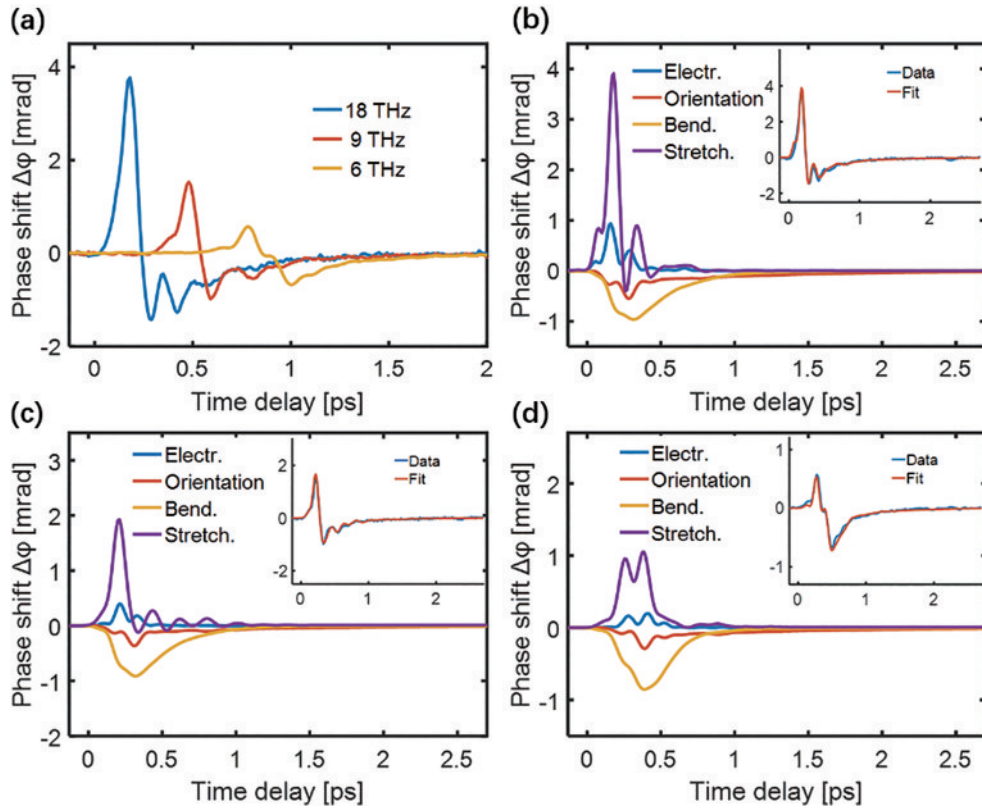


图 22 太赫兹脉冲在不同低通滤波器下重水的 TKE 响应^[52]。(a) 18 THz; (b) 9 THz; (c) 6 THz; (d) 液态水, 插图展示了理论拟合的结果

Fig. 22 TKE response of terahertz pulses to heavy water under different low-pass filters^[52]. (a) 18 THz; (b) 9 THz; (c) 6 THz; (d) liquid water, illustrated by the results of theoretical fitting

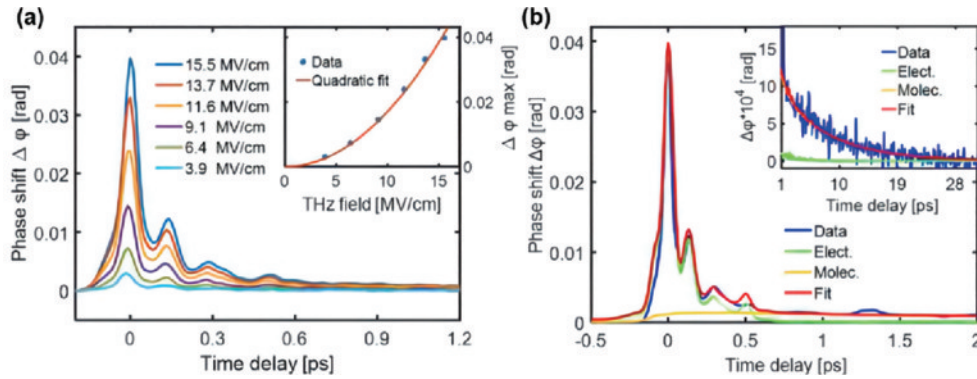


图 23 乙醇在不同太赫兹电场强度下的相关曲线^[12]。(a) 乙醇在不同太赫兹电场强度下的 TKE 反应 (b) TKE 响应以及乙醇在亚皮秒和皮秒时间尺度上的模拟电子和分子响应

Fig. 23 Related curves of ethanol at different terahertz electric field intensities^[12]. (a) TKE reactions of ethanol at different terahertz electric field intensities; (b) TKE responses and simulated electronic and molecular responses of ethanol on sub picosecond and picosecond time scales

该系列实验证明液体介质可以克服固体和气体介质探测技术中的限制,能够在更低探测激光能量条件下实现更高灵敏度的宽频太赫兹波相干探测,也为太赫兹遥感探测等应用提供了新的视角。通过用盐溶液代替水,水基相干检测方案可以扩展到其他液体,并且可以显著提高宽带太赫兹脉冲的检测灵敏度。该检测方法拓宽了太赫兹探测器的种类,为揭示生物液体环境中的分子相互作用机制提供了可能。最后简述了强宽带

太赫兹脉冲激发的 TKE 技术,实现了在亚皮秒时间尺度上对液体中氢键运动的有效观测,与介电敏感性相关的氢键谐振子模型可用于描述氢键行为,为探索分子在液态水和水溶液中的集体或协同运动提供了时间分辨的视角。由于 TKE 光谱可以共振激发分子间氢键,而诱导的瞬态双折射可以揭示水中的分子间动力学,所以 TKE 技术有望直接观察蛋白质水溶液中配体-蛋白质结合等动力学特征。

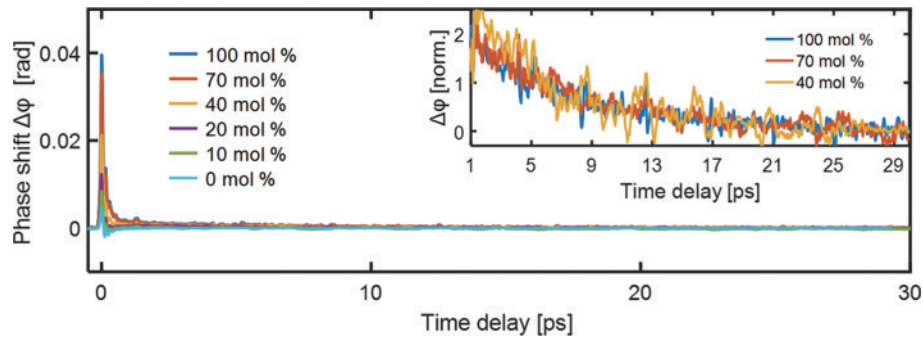


图 24 不同摩尔浓度的乙醇-水混合物的 TKE 响应,插图展示了摩尔分数 $C=100\%$ 、 70% 、 40% 的混合物在 $t=5$ ps 时归一化的 TKE 响应^[52]

Fig. 24 TKE responses of ethanol-water mixtures at different molar concentrations, and the illustration shows the normalized TKE responses of mixtures at $C=100\%$, 70% , 40% and at $t=5$ ps^[52]

液态水是世界上最常见的物质,但迄今为止我们对水的了解仍然不全面,尤其是分子水平上的行为。这与液态水分子复杂的网络结构以及超快的演化过程有关。受分子间结构动力学强烈影响的介电敏感性可以反映从千兆赫兹到太赫兹频率范围内分子的集体/协同运动。利用光学方法评估液态介质的介电敏感性一直以来都是探究其基础性质的重要手段。近年来,随着远红外光谱法、低频拉曼光谱法、透射太赫兹时域光谱法和二维拉曼-太赫兹光谱法等光学技术的发展,人们对氢键网络的结构、稳定性,以及重排列动力学的了解逐渐加深。然而,由于分子集体和协同运动的复杂性以及分子和分子间相关模式的光谱重叠,精准探究每种运动模式对介电敏感性的贡献变得困难。太赫兹液体光子学的发展,对于观察和理解液态水中分子间运动模式的瞬态演化具有重要意义,也为进一步探究试剂与溶剂水分子的复杂相互作用打下基础。水是生物大分子相互反应的基础环境,生物大分子周围的溶剂水控制着许多重要的生命过程。例如:水合水直接与蛋白质表面相互作用,在蛋白质和酶的折叠和功能中起关键作用;DNA 的结构和构象也取决于水合水。蛋白质水合网络重排等众多生物大分子溶液的动力学过程发生在亚皮秒到皮秒的时间尺度,对应太赫兹频率范围。生物大分子溶液在太赫兹频段往往具有复杂的分子运动自由度,诸多的分子自由度堆积会造成大范围的光谱重叠,传统的光谱技术如远红外光谱、中子散射、拉曼光谱、光克尔效应等难以精确访问并区分每种低频分子运动模式。基于此,可以利用强场太赫兹波共振激发生物大分子溶液研究其中的超快动力学过程,有望推进下一代生物大分子分析和应用系统研发,促进太赫兹技术在生物检测等多领域的应用。

参 考 文 献

[1] 王国阳, 张明浩, 肖文, 等. 基于液体对太赫兹脉冲进行高灵敏探测[J]. 中国激光, 2023, 50(17): 1714004.
Wang G Y, Zhang M H, Xiao W, et al. High-sensitivity detection of terahertz pulse based on liquids[J]. Chinese

Journal of Lasers, 2023, 50(17): 1714004.

- [2] Jepsen P U, Cooke D G, Koch M. Terahertz spectroscopy and imaging-Modern techniques and applications[J]. Laser & Photonics Reviews, 2011, 5(1): 124-166.
- [3] Hangyo M, Tani M, Nagashima T. Terahertz time-domain spectroscopy of solids: a review[J]. International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2005, 26(12): 1661-1690.
- [4] Tonouchi M. Cutting-edge terahertz technology[J]. Nature Photonics, 2007, 1(2): 97-105.
- [5] 肖文, 张明浩, 张存林, 等. 液体产生太赫兹波的特性研究[J]. 量子电子学报, 2023, 40(2): 164-180.
Xiao W, Zhang M H, Zhang C L, et al. Characteristics of terahertz wave generated from liquids[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2023, 40(2): 164-180.
- [6] Dai J M, Liu J L, Zhang X C. Terahertz wave air photonics: terahertz wave generation and detection with laser-induced gas plasma[C]//IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics, May 18, 2010, New York: IEEE Press, 2010: 183-190.
- [7] Fülöp J A, Tzortzakis S, Kampfrath T. Laser-driven strong-field terahertz sources[J]. Advanced Optical Materials, 2020, 8(3): 1900681.
- [8] Lee Y S. Principles of terahertz science and technology [M]. Cham: Springer, 2009.
- [9] Bartel T, Gaal P, Reimann K, et al. Generation of single-cycle THz transients with high electric-field amplitudes[J]. Optics Letters, 2005, 30(20): 2805-2807.
- [10] Jin Q, E Y W, Williams K, et al. Observation of broadband terahertz wave generation from liquid water[J]. Applied Physics Letters, 2017, 111(7): 071103.
- [11] 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: 1184.
- [12] Zhao H, Tan Y, Zhang L L, et al. Ultrafast hydrogen bond dynamics of liquid water revealed by terahertz-induced transient birefringence[J]. Light: Science & Applications, 2020, 9: 136.
- [13] Jin Q, E Y W, Gao S H, et al. Preference of

- subpicosecond laser pulses for terahertz wave generation from liquids[J]. *Advanced Photonics*, 2020, 2(1): 015001.
- [14] Feng S J, Dong L Q, Wu T, et al. Terahertz wave emission from water lines[J]. *Chinese Optics Letters*, 2020, 18(2): 023202.
- [15] 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.
- [16] Chen Y X, He Y H, Zhang Y F, et al. Systematic investigation of terahertz wave generation from liquid water lines[J]. *Optics Express*, 2021, 29(13): 20477-20486.
- [17] 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.
- [18] E Y W, Zhang L L, Tsyckin A, et al. Broadband THz sources from gases to liquids[J]. *Ultrafast Science*, 2021, 2021: 9892763.
- [19] E Y W, Cao Y Q, Ling F, et al. Flowing cryogenic liquid target for terahertz wave generation[J]. *AIP Advances*, 2020, 10(10): 105119.
- [20] E Y W, Jin Q, Tsyckin A, et al. Terahertz wave generation from liquid water films via laser-induced breakdown[J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 113(18): 181103.
- [21] Watanabe A, Saito H, Ishida Y, et al. A new nozzle producing ultrathin liquid sheets for femtosecond pulse dye lasers[J]. *Optics Communications*, 1989, 71(5): 301-304.
- [22] Taylor S G. Formation of thin flat sheets of water[J]. *Proceedings of the Royal Society of London: Series A*, 1961, 259: 1-19.
- [23] Hale G M, Querry M R. Optical constants of water in the 200-nm to 200- μm wavelength region[J]. *Applied Optics*, 1973, 12(3): 555-563.
- [24] Kraus A D, Welty J R, Aziz A S. Introduction to thermal and fluid engineering[M]. Boca Raton: CRC Press, 2011.
- [25] Kress M, Löffler T, Eden S, et al. Terahertz-pulse generation by photoionization of air with laser pulses composed of both fundamental and second-harmonic waves[J]. *Optics Letters*, 2004, 29(10): 1120-1122.
- [26] Zhao H, Tan Y, Zhang R, et al. Molecular dynamic investigation of ethanol-water mixture by terahertz-induced Kerr effect[J]. *Optics Express*, 2021, 29(22): 36379-36388.
- [27] Cao Y Q, E Y W, Huang P J, et al. Broadband terahertz wave emission from liquid metal[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 117(4): 041107.
- [28] 谭永. 水等离子体太赫兹波谱特性的测量与研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2021.
Tan Y. Measurement and study on the terahertz spectrum characteristics of plasma in liquid water[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2021.
- [29] Tan Y, Zhao H, Wang W M, et al. Water-based coherent detection of broadband terahertz pulses[J]. *Physical Review Letters*, 2022, 128(9): 093902.
- [30] Woerner M, Reimann K. Harnessing terahertz polarization[J]. *Nature Photonics*, 2009, 3(9): 495-496.
- [31] Liu J L, Dai J M, Chin S L, et al. Broadband terahertz wave remote sensing using coherent manipulation of fluorescence from asymmetrically ionized gases[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(9): 627-631.
- [32] Li C Y, Seletskiy D V, Yang Z, et al. Broadband field-resolved terahertz detection via laser induced air plasma with controlled optical bias[J]. *Optics Express*, 2015, 23(9): 11436-11443.
- [33] Dash J, Ray S, Devi N, et al. Fine-tuning of Terahertz resonances in hydrogen-bonded organic molecular complexes[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1184: 495-502.
- [34] 张泽亮, 齐鹏飞, 郭兰军, 等. 太赫兹超分辨近场成像方法研究综述[J]. *光学学报*, 2023, 43(6): 0600001.
Zhang Z L, Qi P F, Guo L J, et al. Review on super-resolution near-field terahertz imaging methods[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(6): 0600001.
- [35] Kemp M C, Taday P F, Cole B E, et al. Security applications of terahertz technology[J]. *Proceedings of SPIE*, 2003, 5070: 44-52.
- [36] van Exter M, Fattinger C, Grischkowsky D. Terahertz time-domain spectroscopy of water vapor[J]. *Optics Letters*, 1989, 14(20): 1128-1130.
- [37] Lazzús J A. A group contribution method to predict the melting point of ionic liquids[J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2012, 313: 1-6.
- [38] Ryckaert J P, Bellemans A. Molecular dynamics of liquid n-butane near its boiling point[J]. *Chemical Physics Letters*, 1975, 30(1): 123-125.
- [39] Funkner S, Niehues G, Schmidt D A, et al. Watching the low-frequency motions in aqueous salt solutions: the terahertz vibrational signatures of hydrated ions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(2): 1030-1035.
- [40] Sebastiani F, Wolf S L P, Born B, et al. Water dynamics from THz spectroscopy reveal the locus of a liquid - liquid binodal limit in aqueous CaCO_3 solutions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(2): 490-495.
- [41] Ohtaki H, Radnai T. Structure and dynamics of hydrated ions[J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(3): 1157-1204.
- [42] Dodo T, Sugawa M, Nonaka E, et al. Absorption of far-infrared radiation by alkali halide aqueous solutions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1995, 102(15): 6208-6211.
- [43] Freysz E, Degert J. Terahertz Kerr effect[J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(3): 131-132.
- [44] Zhao H, Tan Y, Zhang R, et al. Anion-water hydrogen bond vibration revealed by the terahertz Kerr effect[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(2): 230-233.
- [45] Zhang M H, Xiao W, Wang W M, et al. Highly sensitive detection of broadband terahertz waves using aqueous salt solutions[J]. *Optics Express*, 2022, 30(21): 39142-39151.
- [46] Li H H. Refractive index of alkali halides and its

- wavelength and temperature derivatives[J]. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 1976, 5(2): 329-528.
- [47] Zalden P, Song L W, Wu X J, et al. Molecular polarizability anisotropy of liquid water revealed by terahertz-induced transient orientation[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2142.
- [48] Watanabe K, Nakayama T, Mottl J. Ionization potentials of some molecules[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1962, 2(4): 369-382.
- [49] Beckey H D, Levsen K, Röllgen F W, et al. Field ionization mass spectrometry of organic compounds[J]. *Surface Science*, 1978, 70(1): 325-362.
- [50] Gaiduk A P, Pham T A, Govoni M, et al. Electron affinity of liquid water[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 247.
- [51] Xiao W, Zhang M H, Zhang R, et al. Highly efficient coherent detection of terahertz pulses based on ethanol[J]. *Applied Physics Letters*, 2023, 122(6): 061105.
- [52] Zhang M H, Xiao W, Zhang C L, et al. Terahertz kerr effect of liquids[J]. *Sensors*, 2022, 22(23): 9424.
- [53] Perakis F, De Marco L, Shalit A, et al. Vibrational spectroscopy and dynamics of water[J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(13): 7590-7607.
- [54] Vij J K, Simpson D R J, Panarina O E. Far infrared spectroscopy of water at different temperatures: GHz to THz dielectric spectroscopy of water[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2004, 112(3): 125-135.
- [55] Torii H. Intermolecular electron density modulations in water and their effects on the far-infrared spectral profiles at 6 THz[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 115(20): 6636-6643.
- [56] Mizoguchi K, Hori Y, Tominaga Y. Study on dynamical structure in water and heavy water by low-frequency Raman spectroscopy[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(3): 1961-1968.
- [57] Fukasawa T, Sato T, Watanabe J, et al. Relation between dielectric and low-frequency Raman spectra of hydrogen-bond liquids[J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(19): 197802.
- [58] Rønne C, Keiding S R. Low frequency spectroscopy of liquid water using THz-time domain spectroscopy[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2002, 101(1/2/3): 199-218.
- [59] Penkov N, Shvirst N, Yashin V, et al. Terahertz spectroscopy applied for investigation of water structure [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(39): 12664-12670.
- [60] Savolainen J, Ahmed S, Hamm P. Two-dimensional Raman-terahertz spectroscopy of water[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2013, 110(51): 20402-20407.
- [61] Zasetzky A Y, Lileev A S, Lyashchenko A K. Molecular dynamic simulations of terahertz spectra for water-methanol mixtures[J]. *Molecular Physics*, 2010, 108(5): 649-656.
- [62] Li R Y, D'Agostino C, McGregor J, et al. Mesoscopic structuring and dynamics of alcohol/water solutions probed by terahertz time-domain spectroscopy and pulsed field gradient nuclear magnetic resonance[J]. *The Journal of Physical Chemistry. B*, 2014, 118(34): 10156-10166.
- [63] Sani E, Dell'Oro A. Spectral optical constants of ethanol and isopropanol from ultraviolet to far infrared[J]. *Optical Materials*, 2016, 60: 137-141.
- [64] Amo Y, Tominaga Y. Low-frequency Raman study of ethanol-water mixture[J]. *Chemical Physics Letters*, 2000, 320(5/6): 703-706.
- [65] Egashira K, Nishi N. Low-frequency Raman spectroscopy of ethanol-water binary solution: evidence for self-association of solute and solvent molecules[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 1998, 102(21): 4054-4057.