基于微流控技术的磁流体载基液的太赫兹透射特性研究

赵鑫媛,王国阳,孟庆昊,张凤萱,邵思雨,丁 晶,苏 波*,张存林

首都师范大学物理系,太赫兹光电子学教育部重点实验室,太赫兹波谱与成像北京市重点实验室, 北京成像理论与技术高精尖创新中心,北京 100048

摘 要 太赫兹(THz)是指频率在 0.1~10 THz 的电磁波,其波长在 30~3 000 μm 范围内。由于自然界许 多小分子的振动、转动等的频率均在太赫兹波段,并且太赫兹的低电子能特性使其在实验过程中不会对待 测样品造成破坏,所以太赫兹技术被广泛地应用于无损检测、生物医学等领域。但是太赫兹在铁磁领域的相 关报道还是较少的,因此本研究利用太赫兹时域光谱系统研究了一种新型磁性材料:磁流体的组成部分-载 基液的太赫兹透射特性。磁流体是一种兼具液体流动性和固体磁性的新型功能材料,其打破了传统磁性材 料的固体形态。磁流体由 Fe₃O4 纳米级颗粒以及载基液构成。在前人的研究成果中发现磁性液体不仅具有 良好的磁光效应,而且对于一定频率的太赫兹波具有高透射率:另外,在极低频电磁场作用下其可用于医学 上的肿瘤治疗,可作为靶向治疗的载药系统。由于磁流体的组成部分-载基液成本较高,因此在实验中运用 了微流控技术。微流控技术对检测样品的消耗少、检测速度快,并且可以根据实验需求自行设计沟道,因此 是一种便捷的、灵活性好的检测方式。采用对太赫兹波具有高透过率的石英材料制成了夹心式的太赫兹微 流控芯片。首先将两块 3 cm×3 cm×2 mm 的石英玻璃作为基片和盖片,再把强粘黏性双面胶剪刻成镂空样 式,形成2 cm×2 cm的方形区域,然后把盖片和基片通过雕刻好的强粘黏性双面胶键合,其沟道厚度为50 μm,可以用于对少量液体的探测,并且可以使载基液呈薄膜状。之后将太赫兹技术和微流控技术相结合,利 用太赫兹时域光谱(THz-TDS)系统研究了载基液的太赫兹透射特性,通过对太赫兹时域光谱以及频域光谱 的研究发现,装有载基液的微流控芯片的信号强度高于空的微流控芯片,这一发现为载基液的应用和深入 研究提供了技术支持。

关键词 太赫兹; 磁流体; 微流控芯片; 载基液 中图分类号: O433.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)10-3012-05

引 言

太赫兹(Terahertz, THz),是指频率在 0.1~10 THz 之 间,波长在 30~3 000 µm 之间的电磁辐射。太赫兹波段位于 电磁波谱中的微波和红外波之间^[1-2],其具有低能性、相干 性、宽带性、瞬态性等特点,使得太赫兹在通信、医学成像、 无损检测、生物化学技术领域有着深远的影响。传统的太赫 兹时域光谱(THz-TDS)系统^[3]是太赫兹技术的典型代表。 Ma 等利用太赫兹时域光谱技术研究了含水矿物质盐 CuSO₄•5H₂O,实现了其中水含量的定量识别^[4]。Yamamoto等使用矢量网络分析仪和太赫兹时域光谱仪测量了 233~ 293 K的宽带复介电谱,研究了温度和水合作用对紫色膜 (PM)动力学的影响^[5]。Karaliunas 等利用太赫兹时域光谱技 术作为一种无损技术来检测纯净的和已降解的石油以及碳氢 化合物,发现食用油和工业用油的折射率和吸收系数的光谱 存在显著差异^[6]。Sterczewski等使用太赫兹光谱仪测量了抗 炎药吡罗昔康的衍生物,建立了偏最小二乘(PLS)预测模 型^[7],以量化光谱和熔点之间的关系,从而对药物进行选 择。由此可见,太赫兹技术的应用在许多领域都取得了很大 进展,其中人工电磁材料,如光子晶体(PCS)也已经被广泛 研究以操控太赫兹波,但是有关铁磁材料的太赫兹特性报道 相对较少。磁流体是一种新型的功能材料,它打破了传统磁 性材料的固态,成为一种液体状态。它是一种由磁性纳米粒 子在载基液中组成的胶状悬浮液,其光学和磁光(MO)特性 已在光频范围内被广泛研究。Fan 等通过使用 THz-TDS 系

e-mail: 15210878059@163.com

收稿日期: 2021-08-15,修订日期: 2022-03-17

基金项目:国家自然科学基金项目(61575131)资助

作者简介:赵鑫媛,2000年生,首都师范大学物理系本科生 e-mail

^{*} 通讯作者 e-mail: subo75@cnu.edu.cn

统研究了磁流体和磁流体-填充光子晶体(FFPC)的太赫兹磁 光特性^[8]。荆雅洁等分别从磁场大小、方向以及温度三个因 素出发,对磁流体折射率的可调谐特性进行了理论分析研 究^[9]。Shalaby等已经证明了铁流体在外磁场作用下,利用 太赫兹系统探测出其具有非常低的吸收损耗^[10]。由于磁流 体成本较高,因此需采用一种样品消耗少、检测速度快的检 测方法^[11]。Baragwanath等使用硅作为基底,对微流控单元 进行了设计和制作,并利用太赫兹时域光谱仪对制作好的微 流控单元进行了透射测试,实验结果表明,不同浓度和不同 品种的样品的时域谱、折射率等参数都表现出了明显的不 同^[12]。由此可见,利用微流控芯片研究载基液的太赫兹透射 特性是可行的。因此,本课题组自行设计了一种太赫兹微流 控芯片,并利用太赫兹时域光谱系统,研究了磁流体的组成 部分-载基液的太赫兹透射特性,这为进一步研究磁流体这 一新型的功能材料开辟了新的途径。

1 实验部分

1.1 装置

实验中的太赫兹时域光谱系统包括飞秒激光器、太赫兹 辐射产生装置、延时装置和太赫兹辐射探测装置。其激光光 源是北京大学自主研发的"自锁模光纤飞秒激光器"(中心波 长为1550 nm,脉冲重复频率为100 MHz,脉冲宽度为75 fs,脉冲功率为130 mW)。实验光路如图1所示,自锁模飞 秒激光器输出的飞秒脉冲激光先后经过半波片和PBS分束 镜后分成两束,一束作为泵浦脉冲,经机械平移台后被耦合 进光纤式光电导天线(BATOP公司 bPCA-100-05-10-1550-cf),用来产生太赫兹波;另一路作为探测脉冲,经过透镜会 聚后,被耦合进光纤式光电导天线(BATOP公司 bPCA-180-05-10-1550-c-f),用来探测太赫兹波。注有载基液的微流控 芯片放在两个离轴抛面镜中间,当太赫兹波透过时会携带载 基液的信息,然后由探测天线进行接收,最后由锁相放大器 对信号放大并由计算机进行数据采集和处理。

Fig. 1 Experimental light path diagram

1.2 微流控芯片的制作

环烯烃共聚物(COC)对太赫兹波具有高透射特性,并且 对可见光透明,是制备太赫兹微流控芯片的理想材料,但是 在本研究中研究的是磁流体的太赫兹特性,磁流体中的载基 液为有机溶液,会与 COC 发生反应,影响实验效果,所以选 用石英玻璃作为制备微流控芯片的材料。本实验中采用两片 尺寸为3 cm×3 cm×2 mm的石英玻璃作为基片和盖片,然 后在厚度为 50 μm的 3M 双面胶上刻出长宽分别为 2 cm 的 方形区域,再将双面胶和基片、盖片相粘合,最终制成微流 控芯片,制作过程如图 2 所示。为了检测由石英玻璃制成的 太赫兹微流控芯片的透过率,先将未加入载基液样品的芯片 放入光路中,利用 THz-TDS 系统检测,发现其透过率保持 在 85%以上,具有较高的透过率;之后又将载基液样品从进 液口注入芯片当中,静置 24 h,发现其不与微流控芯片发生 反应,因此这种太赫兹微流控芯片为研究载基液的太赫兹透 射特性打下了基础。用石英玻璃制作的微流控芯片与用 COC 制作的相比,其价格更低,因此这为许多与 COC 发生反应的 有机液体的检测开辟了新的路径。

1.3 载基液的太赫兹光谱特性

磁流体是由 Fe₃O₄ 和载基液(由矿物质油组成的有机溶 液)构成的, 矿物质油是由长链烷烃和基础油混合而成的。 在氮气环境下,分别将一片石英玻璃、两片石英玻璃、制作 好的空微流控芯片以及装满载基液的微流控芯片依次放入太 赫兹时域光谱系统中,得到太赫兹时域光谱,如图 3 所示; 经傅里叶变换得到太赫兹频域光谱,如图 4 所示。经多次实 验发现了一个反常的现象,即装有载基液的微流控芯片的太 赫兹时域光谱和频域光谱的信号强度均高于空微流控芯片的 信号强度。

2 结果与讨论

在研究磁流体组成成分载基液的太赫兹透射特性的实验 中,发现载基液的太赫兹信号强度高于空微流控芯片的信号 强度。

Al-Douseri 等利用式(1)一式(3)计算了样品的折射率和 吸收系数^[13]。

$$n_1(\omega) = \frac{c\varphi(\omega)}{d\omega} + 1 \tag{1}$$

$$n_2(\omega) = 1 - \frac{c\varphi_{(\omega)}}{d\omega}$$
(2)

$$\alpha_{s} = \frac{2}{d} \ln \frac{n_{s} (n_{1} + 1)^{2}}{\rho(\omega) (n_{1} + n_{s})^{2}}$$
(3)

在本研究当中,同样利用上述公式计算载基液的折射率及吸收系数。其中 n,为载基液的折射率,c为光速,φ(ω)和ρ(ω) 分别为太赫兹时域光谱系统给出的样品和参考信号的相位比 和振幅比,α,为样品的吸收系数,n₁在本研究中为石英折射 率,d为样品厚度。最终得到的磁流体的组成部分-载基液的 太赫兹吸收系数,如图 5 所示。从图中可以看出载基液的吸 收系数为负值,这与上述实验中观测到的载基液的信号强度 高于空微流控芯片的信号强度结果相符合。

以前的很多研究都已证实:水、丙二醇等一些以水作为 溶剂的溶液对于太赫兹波都有很强烈的吸收作用^[14],这是 由于水分子间通过氢键形成了大的团簇结构,而氢键会与太 赫兹波发生强烈的相互作用,从而增加了其对太赫兹波的吸 收,导致了太赫兹光谱上信号强度的降低。但是磁流体组成 成分-载基液是由矿物质油组成的有机溶液,其主要成分是 长链烷烃(C和H元素组成),其内部无氢键,对太赫兹无明 显的吸收作用,因此信号强度不会降低。

再从能量角度来考虑其信号强度升高的原因,由于太赫 兹光垂直入射到样品芯片上,因此入射角为零度,可不考虑 偏振等因素的影响。若光由介质折射率为 n₁ 的物质进入折 射率为 n₂ 的物质,入射角 θ=0,则其透射率公式为

$$T = \frac{2n_1}{n_1 + n_2} \tag{4}$$

所以当 $n_1 > n_2$ 时,T > 1,但是能量是守恒的,考虑电磁波的能量,便可想到坡印廷矢量

$$S = EH = \sqrt{\frac{\epsilon}{\mu}} E^{2} = \sqrt{\frac{\epsilon_{0}\epsilon_{r}}{\mu_{0}\mu_{r}}} E^{2} = \sqrt{\frac{\epsilon_{0}}{\mu_{0}}} \sqrt{\epsilon_{r}} E^{2} = \frac{1}{120\pi} n E^{2}$$
(5)

式(5)中,S为光的能流密度,另外,本研究中的石英玻璃、 载基液以及氮气都不是铁磁性物质,所以 µ_r=1。由此看见: 光振幅增加但能流密度不一定增加,因为能流密度不仅与振 幅有关,而且也与介质的折射率有关。

若光由介质折射率为 n₁ 的物质进入折射率为 n₂ 的物质,其坡印亭矢量分别为

$$S_1 = \frac{1}{120\pi} n_1 E^2 \tag{6}$$

$$S_{2} = \frac{1}{120\pi} n_{2} T^{2} E^{2} = \frac{1}{120\pi} \frac{4n_{1}^{2} n_{2}}{(n_{1} + n_{2})^{2}} E^{2} = \frac{4n_{1} n_{2}}{(n_{1} + n_{2})^{2}} S_{1}$$
(7)

由基本不等式 $a^2 + b^2 \ge 2ab$ 可知, $S_1 \ge S_2$ 恒成立,因此虽然 振幅增大,但是能量并没有增加。

在装有载基液的太赫兹微流控芯片中,太赫兹首先由氮 气一石英玻璃一载基液一石英玻璃一氮气,各物质的折射率 如表1所示。按物质折射率来看:由光疏一光密一光密一光 疏一光疏,其振幅变化情况为:变小一变小一变大一变大, 透射率由0.8137-0.9969-1.0030-1.1863。在空的太赫 兹微流控芯片中,太赫兹首先由氮气一石英玻璃一氮气一石 英玻璃一氮气,按物质折射率来看:由光疏一光密一光疏一 光密一光疏,其振幅变化情况为:变小一变大一变小一变 大,透射率由0.8137-1.1863-0.8137-1.1863。进而在 太赫兹频域谱上观测到了微流控芯片中有载基液时的信号强 度大于没有载基液时信号强度的现象,如图6所示。

表1 部分物质的折射率表

Table 1 Refractive index table of some substa

物质种类	折射率
氮气	1.000
石英	1.458
载基液(矿物质油)	1.467

3 结 论

利用自制的太赫兹微流控芯片和自主搭建的 THz-TDS 系统,研究了磁流体的组成部分-载基液的太赫兹透射特性。 实验结果表明,太赫兹波在透过注有载基液的微流控芯片时 的信号强度大于空的微流控芯片的信号强度,然后利用透过 率和坡印廷矢量公式对该现象进行了解释,表明虽然太赫兹 的幅度有所增加,但是总的能量并没有增加。该实验结果与 理论分析一致,因此证实了利用此微流控芯片研究磁流体的 组成部分一载基液的太赫兹透射特性的可行性,也为深入研 究磁流体及其组成部分的太赫兹其他特性提供了技术支持。

References

- [1] Zhou R, Wang C, Xu W, et al. Nanoscale, 2019, 11: 3445.
- [2] Wang Honggeng, Song Qiying, Cai Yi, et al. Chinese Physics B, 2020, 29(9): 097404.
- [3] Zhang C, Su Bo, Fan Ning, et al. Proc. SPIE, 2016, 10030: 100302C.
- [4] Ma Yuanyuan, Huang Haochong, Hao Sibo, et al. Scientific Reports, 2019, 9: 9265.
- [5] Yamamoto Naoki, Ito Shota, Nakanishi Masahiro, et al. J. Phys. Chem. B, 2018, 122(4): 1367.
- [6] Karaliunas M, Kinan E Nasser, Andrzej Urbanowicz, et al. Sci. Rep., 2018, 8: 18025.
- [7] Sterczewski L A, Nowak Kacper, Szlachetko Boguslaw, et al. Sci. Rep., 2017, 7: 14583.
- [8] Fan Fei, Chen Sai, Lin Wei, et al. Applied Physics Letters, 2013, 103: 161115.
- [9] JING Ya-jie, HAN Xiao-xiao, YANG Hao-kun, et al(荆雅洁, 韩笑笑, 杨濠琨, 等). Journal of Optoelectronics Laser(光电子激光), 2020, 31(7): 669.
- [10] Shalaby M, Marco Peccianti, Yavuz Ozturk, et al. Appl. Phys. Lett., 2012, 100(24): 1107.
- [11] Ju Xiaojing, Yang Weiyi, Gao Shuang, et al. ACS Applied Materials & Interfaces, 2019, 11(44): 41611.
- [12] Baragwanath A J, Swift P, Dai Dechang, et al. Journal of Applied Physics, 2010, 108(1): 013102.
- [13] Al-Douseri F M, Chen Yunqing, Zhang X C, et al. International Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2006, 27(4): 481.
- [14] WANG Guo-yang, BAI Zhi-chen, WANG Jia-hui, et al(王国阳, 白志晨, 王佳慧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光 谱分析), 2021, 41(6): 1678.

Terahertz Transmission Characteristics of Magneto-Fluidic Carrier Liquid Based on Microfluidic Technology

ZHAO Xin-yuan, WANG Guo-yang, MENG Qing-hao, ZHANG Feng-xuan, SHAO Si-yu, DING Jing, SU Bo*, ZHANG Cun-lin

Department of Physics, Capital Normal University, Beijing Advanced Innovation Centre for Imaging Theory and Technology, Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Beijing 100048, China

Abstract Terahertz (THz) refers to an electromagnetic wave with a frequency of 0. $1 \sim 10$ THz and a wavelength of $30 \sim 3000$ μ m. Because the frequencies of vibration and rotation of many small molecules in nature are in the terahertz band, and the low electron energy characteristics of terahertz will not cause damage to the samples to be tested in the experimental process, terahertz technology is widely used in the fields of nondestructive testing, biomedicine and so on. However, there are few reports on terahertz in the field of ferromagnetism. Therefore, in this study, terahertz transmission characteristics of new magnetic material, carrier liquid, a magnetic fluid component, are studied by terahertz time domain spectroscopy. Magnetic fluid is a new functional material with both liquid fluidity and solid magnetism, breaking traditional magnetic materials' solid form. The magnetic fluid is composed of Fe_3O_4 nanoparticles and a carrier liquid. In the previous research results, it is found that magnetic fluid not only has a good magneto-optical effect but also has high transmittance to terahertz at a certain frequency. In addition, under the action of an extremely low-frequency electromagnetic field, it can be used in medical tumor therapy and as a drug delivery system for targeted therapy. Due to the high cost of carrier liquid, a magnetic fluid component, microfluidic technology is used in this experiment. Microfluidic technology has the advantages of less consumption of detection samples, fast detection speed, and can design channels according to experimental needs. Therefore, it is a convenient and flexible detection method. In this study, a sandwich terahertz microfluidic chip was made of quartz material with high transmittance to terahertz waves. First, put two pieces $3 \text{ cm} \times 3 \text{ cm} \times 2 \text{ mm}$ quartz glass is used as the substrate and cover, and then the strong adhesive double-sided adhesive tape is cut and engraved into a hollow pattern to form 2 cm×2 cm square area, and then bond the cover sheet and the substrate through the engraved strong adhesive double-sided tape, with a channel thickness of 50 μ m. It can be used to detect a small amount of liquid, and the carrier liquid can be made into a thin film. Then, combining terahertz technology and microfluidic technology, the terahertz transmission characteristics of carrier liquid are studied by terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS). The study of terahertz time domain spectroscopy and frequency domain spectroscopy shows that the signal intensity of microfluidic chip with carrier liquid is higher than that of empty microfluidic chip. This discovery provides technical support for the in-depth application and research of carrier liquid.

Keywords Terahertz; Magnetic fluid; Microfluidic chip; Carrier liquid

(Received Aug. 15, 2021; accepted Mar. 17, 2022)

* Corresponding author