

文章编号: 2095-4980(2017)04-0548-05

利用太赫兹时域光谱技术检测水和氯化钠溶液

王萃萃^{1a,1b,1c}, 刘尚建^{*2}, 赵晓晶^{1a,1b,1c}, 左 剑^{*1a,1b,1c}, 张存林^{1a,1b,1c}

(1.首都师范大学 a.物理系; b.太赫兹光电子学教育部重点实验室; c.北京市太赫兹波谱与成像重点实验室, 北京 100048;
2.北京中医药大学 东直门医院, 北京 100700)

摘 要: 太赫兹电磁波谱与液体分子的转动和振动能量对应, 适合研究液体分子的动力学信息。水和氯化钠广泛存在于生物组织中, 也是生命的重要组成部分。太赫兹时域光谱技术被广泛应用于液体检测, 通过分析溶液中物质内部结构以及分子微观运动状态, 在0.2~1.5 THz频率下, 可以得到物质的吸收系数、折射率以及介电函数等。利用德拜模型模拟实验结果得到水溶液、氯化钠溶液的介电函数以及弛豫时间, 可得到水和氯化钠溶液分子快速移动的特征时间分别为9.6 ps和10.7 ps, 并获得了与分子结构相关的动力学信息。

关键词: 太赫兹时域光谱; 水; 氯化钠溶液; 介电函数; 德拜模型

中图分类号: TN817

文献标志码: A

doi: 10.11805/TKYDA201704.0548

Detection of NaCl solutions using terahertz time-domain spectroscopy

WANG Cuicui^{1a,1b,1c}, LIU Shangjian^{*2}, ZHAO Xiaojing^{1a,1b,1c}, ZUO Jian^{*1a,1b,1c}, ZHANG Cunlin^{1a,1b,1c}

(1a.Department of Physics; 1b.Ministry of Education Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics; 1c.Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Capital Normal University, Beijing 100048, China; 2.Dongzhimen Hospital, Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100700, China)

Abstract: Terahertz spectrum is corresponding with vibration and rotation of liquid molecules. It is suitable to identify and research the liquid molecular dynamics. As a powerful spectral detection technology, Terahertz Time-Domain Spectroscopy (THz-TDS) is widely applied in solution detection. The absorption coefficient, refractive index and dielectric function of solutions can be extracted based on terahertz time-domain spectroscopy. Water and NaCl exist in most biological tissues, which are very important for life. In this paper, water and NaCl solutions are detected under room temperature by THz-TDS technique in the range of 0.2–1.5 THz. The terahertz dielectric function of the water and NaCl (sodium chloride) solutions is fitted by Debye model, from which the dielectric relaxation time can be obtained. By means of dielectric relaxation process, it is found that the characteristic time of molecular movement and the information related to the liquid molecular structure and movement are obtained. The terahertz dielectric function of the water and NaCl solutions is fitted by Debye model, where the dielectric relaxation time of water and NaCl solutions is 9.6 ps and 10.7 ps respectively. By means of dielectric relaxation process, it is found that the characteristic time of molecular movement and the information related to the liquid molecular structure and movement are obtained.

Keywords: terahertz time-domain spectroscopy; water; NaCl solution; dielectric function; Debye model

太赫兹电磁波谱与离子液体的转动和振动能量对应, 非常适合研究分子的动力学行为, 尤其是基于飞秒超快激光技术的太赫兹时域光谱技术, 可以测量太赫兹波电场的幅度和相位, 直接得到样品的太赫兹波段的折射率以及吸收系数, 从而通过计算得到物质的介电谱。介电谱对分子间的相互作用特别敏感, 解析介电谱中的弛豫过程, 即介电体系从没有外加电场的平衡状态到施加电场后新的平衡状态的过程。介电谱可以告诉我们分子运动特征,

收稿日期: 2016-09-29; 修回日期: 2016-12-20

基金项目: 国家科技部“国家重大科学仪器设备开发专项”基金资助项目(2012YQ1400050901); 国家自然科学基金资助项目(11204190); 北京市教育委员会科技计划面上资助项目(KM201610028005); 首都师范大学交叉科研项目(008175304400)

*通信作者: 刘尚建 email: dzmyysj@126.com; 左 剑 email: zuoj@cnu.edu.cn

提供分子或分子集体运动的偶极波动,电荷转移和相界面电荷积累极化效果的直接信息,帮助有效地了解分子构造和运动的重要性质^[1]。水是地球上最常见的物质之一,是包括无机化合物、人类在内所有生命生存的重要资源,也是生物体最重要的组成部分。氯化钠广泛存在于生物组织中,同样也是生命的重要组成部分。利用太赫兹时域光谱技术检测水以及氯化钠溶液,可以具体了解水和氯化钠溶液的弛豫过程以及与分子相关的信息。

1 实验部分

1.1 实验系统及样品

实验采用的是自主搭建的透射式太赫兹时域光谱系统^[2]。图1中,飞秒激光脉冲是由掺杂的钛蓝宝石飞秒激光器产生,中心波长为780 nm,频谱宽度为10 nm。M1,M2,M3,M4和M5是反射镜;BS是分束棱镜;P1和P2是衰减片;L1和L2是长焦透镜;CH是斩波器;PM1,PM2,PM3和PM4是抛物面镜;PA是光电导天线,用来产生太赫兹电磁辐射脉冲;PAD是光电导天线探测器;CA是电压放大器;SR380是锁相放大器。飞秒脉冲经过M1和M2之间的分束棱镜之后分成泵浦光束和探测光束。泵浦光经过反射镜M2反射之后被P1衰减,再经过L1聚焦到PA上产生太赫兹脉冲,太赫兹脉冲经过PM1和PM2之后聚焦成圆形光斑,准直地穿过待测样品,并携带样品信息,太赫兹脉冲经过PM3和PM4聚焦到PAD上。探测光束经M3,M4和M5反射之后经过P2衰减,再经过L2聚焦到PAD上,与携带了样品信息的太赫兹脉冲共同作用在PAD上。经PAD输出的信号通过CA放大输入到锁相器中进行处理,最后将数据送到计算机中。为了减小空气中水分的影响,将整个系统充入氮气,湿度为3%以下,实验过程中温度保持在 $(22 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 。

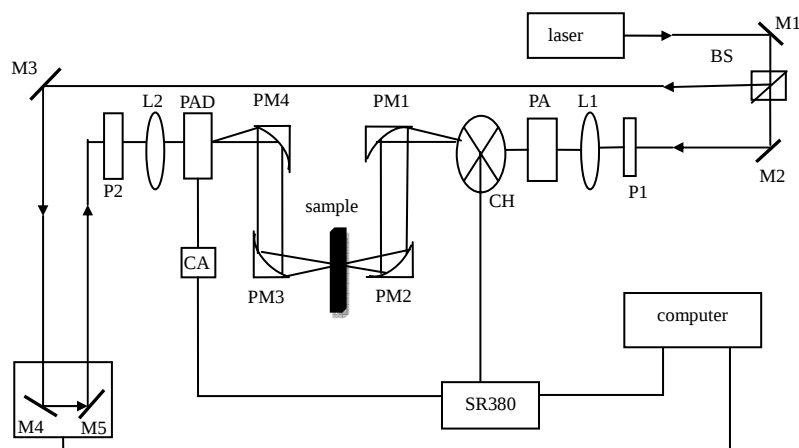


Fig.1 Terahertz time-domain spectroscopy(THz-TDS)

图1 太赫兹时域光谱系统

氯化钠颗粒购自Sigma公司,纯度大于99%,溶剂为去离子水。配置浓度为1 mol/L的氯化钠溶液样品。液体样品池购自英国Starna scientific公司,材质为石英,厚度为0.2 mm。

1.2 实验参数的提取

测量样品的光学信号时,透射式太赫兹时域光谱装置上透过空样品池时的太赫兹脉冲作为参考信号,透过装有标准样品的太赫兹脉冲作为样品信号,实验中为了提高精确度,每种样品均测量2次,取其平均值作为最终的参考和样品信号。利用太赫兹时域光谱技术得到实验数据,用软件对数据进行快速傅里叶变换,得到溶液的吸收系数、折射率,见图2和图3。

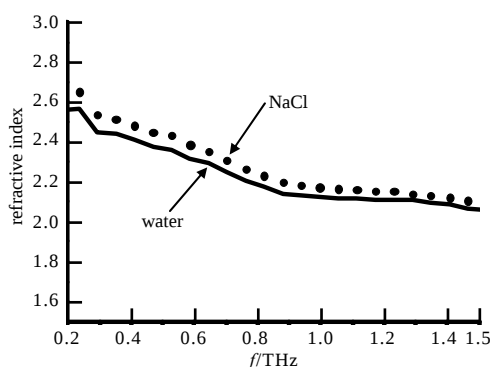


Fig.2 Refractive indexes of water and NaCl solutions

图2 水和氯化钠溶液的折射率

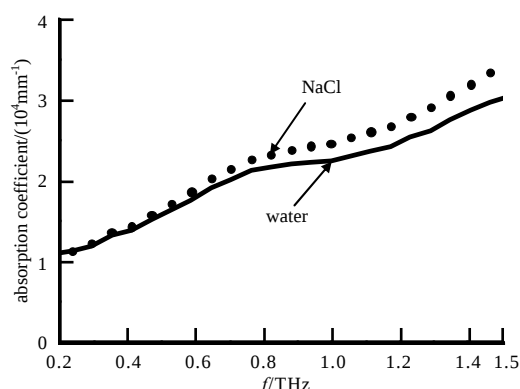


Fig.3 Absorption coefficients of water and NaCl solutions

图3 水和氯化钠溶液的吸收系数

通过测量,获得了频率在0.2~1.5 THz,水和氯化钠溶液的折射率以及吸收系数。从图中可以观察到,水和氯化钠溶液的折射率随着频率的增加而减小,吸收系数随着频率的增加而增加。

根据实验得到的折射率和消光系数,通过公式计算得到氯化钠溶液的复介电函数为 $\varepsilon(\omega)=\varepsilon'+i\varepsilon''$,复介电函数的实部为 $\varepsilon'(\omega)=n^2(\omega)-k^2(\omega)$,复介电函数的虚部为 $\varepsilon''(\omega)=2n(\omega)k(\omega)$,其中 ω 为频率, n 为溶液的折射率, k 为溶液的消光系数。

由以上公式计算得到氯化钠溶液的复介电函数的实部和虚部, 见图 4 和图 5。从图中可以看到, 水和氯化钠溶液的介电函数随着频率的增加而减小。这种介电常数的实部和虚部均随频率的增大而减小的现象称为反常色散行为。在低频阶段, 介电常数 ε 反映了极性

水分子在电场中定向排列的能力, 水分子的定向排列相当于施加了一个与原有电场方向相反的净偶极子场。介电场的实部 ε' 的大小描述了净偶极子场的大小。当施加电场的频率变得非常快时, 水分子无法及时重排以适应外加电场的改变, 因此 ε' 就减小, 而这与氢键的断裂和形成的弛豫过程也是有关的^[3]。

2 理论部分

2.1 理论模型

在 THz 这样高的频段下, 许多媒质的介电系数已不再是单一固定值, 而是和频率息息相关, 即随着频率而变化的, 因此必须要考虑其色散特性, 例如水、离子溶液和生物组织等等。Debye 根据加入时变外电场时, 电介质极化需要一段弛豫时间这一情况, 建立了德拜模型来描述电介质单一弛豫响应^[4]。但是大部分电介质都具有多弛豫时间响应, 根据 Vinh 等^[5]曾做的工作, 本文选择二级 Debye 方程来描述水和氯化钠溶液的复介电函数:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_1}{1 + i\omega\tau_1} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau_2}, \text{ 实部和虚部分开, } \varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} + \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau_2)^2}, \varepsilon'' = (\omega\tau_1) \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_1}{1 + (\omega\tau_1)^2} + (\omega\tau_2) \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_{\infty}}{1 + (\omega\tau_2)^2},$$

其中 $\varepsilon(\omega)$ 是复介电常数, ε_{∞} 是高频状态下的介电常数, ε_s 是静态电场低频状态下的介电常数, ε_1 是中间频率介电常数, τ_1 是慢弛豫时间, τ_2 是快弛豫时间。

2.2 理论模拟结果分析

现有的太赫兹波段离子液体双德拜模型参数的提取方法都是传统的非线性最小二乘法^[6], 即实验数据处理中为了让目标函数的曲线尽可能与实验数据一致, 所以目标函数与实验数据的残差平方和最小时, 所得的目标函数曲线与实验数据一致, 这种方法称为最小二乘法。本文利用这一方法对实验数据进行拟合, 拟合过程中, 确定 ε_s 为固定值 78.38^[5], 拟合其他 4 个参数 ε_{∞} , ε_1 , τ_1 和 τ_2 。

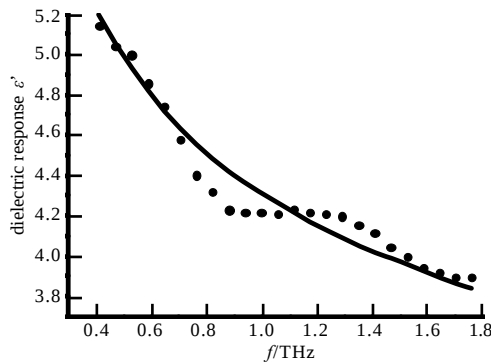


Fig.6 Real part of dielectric constant $\varepsilon'(\omega)$ of water, with data measured(dot) and theoretical fitting(solid line)
图 6 水溶液介电函数的实部

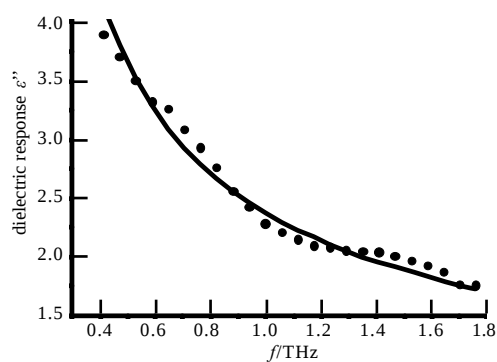


Fig.7 Imaginary part of dielectric constant $\varepsilon''(\omega)$ of water, with data measured(dot) and theoretical fitting(solid line)
图 7 水溶液介电函数的虚部

图 6 和图 7 中虚线为水溶液介电函数的实部部分的实验结果, 实线为利用双德拜模型模拟的结果, 从图中可以看到, 实验结果与模拟的结果吻合较好。通过实验模拟最后得到 $\varepsilon_{\infty} = 3.66 \pm 0.10$, $\varepsilon_1 = 5.46 \pm 0.83$, $\tau_1 = (9.60 \pm 1.54)$ ps,

$\tau_2 = (230 \pm 85)$ fs。

水溶液当中的水分子以四面体结构形式存在,当受到外加电场的激励时,四面体结构就会遭到破坏,4个氢键连接处会断裂,经过 τ_1 时间,由实验得到这个时间大约为9.60 ps,而Venables等^[7]测得的时间基本在8.25 ps左右,Laage等^[8]介绍水分子间的结构崩塌以及角度的转动发生在6 ps左右。随后,一个独立的水分子会重新定位,通过分子的移动和转动重新形成一个新的四面体结构,经过 τ_2 时间,由实验得到的弛豫时间大约为230 fs,称之为快速过程。我们所做的结果与以前的文献相比略有差异,目前认为这些差异可能是系统本身的误差和水质的影响,以及在模拟过程中由于利用的非线性最小二乘法,因其对初始值的依赖性比较大,所以可能造成了模拟结果的偏差。

图8和图9中虚线为氯化钠溶液介电函数的实验结果,实线为利用双德拜模型模拟的结果,从图中可以看到,实验结果与模拟结果吻合得很好,通过实验模拟最后得到 $\varepsilon_\infty = 3.63 \pm 0.11$, $\varepsilon_1 = 5.68 \pm 0.41$, $\tau_1 = (10.78 \pm 1)$ ps, $\tau_2 = (200 \pm 50)$ fs。

对于氯化钠溶液的慢弛豫过程,由于外加电场的作用,溶液中的钠离子和氯离子会产生与外加电场相反的电场,目的是为了去极化。而溶液中的水分子围绕着 Na^+ 和 Cl^- ,它处在离子产生的库仑场中,可能不会参与到慢弛豫过程。文中所测得结果这一过程需要的时间约为10.78 ps。而对于氯化钠溶液的快速弛豫过程,已经有许多分子动力学研究表明,它对应的是“微弱键”水分子(水分子周围缺少3个或4个氢键)的重新排列^[5],这一过程大概需要的时间是0.2 ps。

3 结论

利用太赫兹时域光谱技术检测水和氯化钠溶液,得到介电谱图,随着频率的增加,介电函数的实部和虚部在不断减小。用双德拜模型作为理论模型,对实验数据进行模拟,拟合得到水和氯化钠溶液的介电函数的实部和虚部,且实验数据与理论模型符合较好。由此得到水和氯化钠溶液的弛豫时间,并具体分析了水和氯化钠溶液的弛豫过程中分子的结构形态以及动力学信息。

参考文献:

- [1] 李向军. 基于太赫兹时域谱技术的有机分子溶液检测与分析研究[D]. 杭州:浙江大学, 2011. (LI Xiangjun. Measurement and analysis of organic molecular solution by terahertz time domain spectroscopy[D]. Hangzhou, China: ZheJiang University, 2011.)
- [2] 张磊巍,左剑,张存林. 葡萄糖溶液的太赫兹光谱观察[J]. 太赫兹科学与电子信息学报, 2015,13(5):707-711. (ZHANG Leiwei, ZUO Jian, ZHANG Cunlin. Observation of terahertz spectra of glucose solution[J]. Journal of Terahertz Science and Electronic Information Technology, 2015,13(5):707-711.)
- [3] 武宇亭. 太赫兹波段物质介电特性研究[D]. 太原:山西大学, 2012. (WU Yuting. Study on dielectric properties of materials in terahertz region[D]. Taiyuan, China: Shanxi University, 2012.)
- [4] DEBYE P. Part I Dielectric constant. Energy absorption in dielectrics with polar molecules[J]. Trans Faraday Soc. 1934(30): 679-684.
- [5] VINH N Q, MARK S Sherwin, ALLEN S James, et al. High-precision gigahertz spectroscopy of aqueous salt solutions as a probe of the femtosecond-to-picosecond dynamics of liquid water[J]. Journal of Chemical Physics, 2015,142(16):164502.
- [6] AMERIGO Beneduci. Which is the effective time scale of the fast Debye relaxation process in water[J]. Journal of Molecular Liquids, 2007,138(1-3):55-60

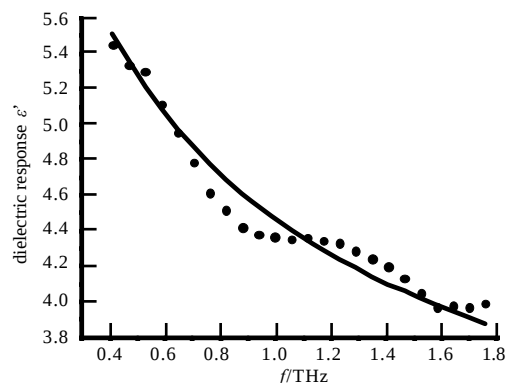


Fig.8 Real part of dielectric constant $\varepsilon'(\omega)$ of NaCl solutions, with data measured (dot) and theoretical fitting (solid line)
图8 氯化钠溶液介电函数的实部

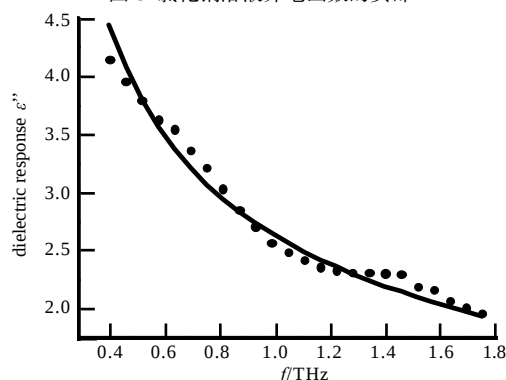


Fig.9 Imaginary part of dielectric constant $\varepsilon''(\omega)$ of NaCl solutions, with data measured (dot) and theoretical fitting (solid line)
图9 氯化钠溶液介电函数的虚部

- [7] VENABLES D S, SCHMUTTENMAER C A. Far-infrared spectra and associated dynamics in acetonitrile-water mixtures measured with femtosecond THz pulse spectroscopy. *Journal of Chemical Physics*, 1998, 108(12):4935-4944
- [8] LAAGE D, HYNES J T. Echoes of a salty exchange[J]. *Science*, 2006, 106(4):832-835.

作者简介:



王萃萃(1992-), 女, 黑龙江省黑河市人, 在读硕士研究生, 研究方向为太赫兹检测. email: cuicuiwang@cnu.edu.cn.

刘尚建(1974-), 男, 河南省巩义市人, 副主任医师, 研究方向为医学内科. email: dzmyylsj@126.com.

赵晓晶(1994-), 女, 湖南省衡阳市人, 在读硕士研究生, 研究方向为太赫兹检测.

左 剑(1980-), 男, 安徽省铜陵市人, 讲师, 硕士生导师, 主要研究方向为太赫兹生物样品检测. email: zuoj@cnu.edu.cn.

张存林(1961-), 男, 北京市人, 博士, 教授, 主要从事太赫兹及红外波谱与成像的研究.

2017 全国电子战学术交流大会征文通知

电子战作为夺取控制信息权的主要手段, 成为当前军事科技最为活跃的领域之一。为探讨交流全球电子战的最新研究成果, 积极推进电子战技术的融合和跨越发展, 中国电子学会以“创新·融合·超越”为主题, 定于2017年11月16日召开2017全国电子战学术交流大会。

主办单位: 中国电子学会

承办单位: 中国电子学会电子对抗分会

会议安排: 特邀专家报告; 优秀论文交流; 军民融合成果展示; 参观; 高端论坛活动

大会主席: 吕跃广院士

大会共主席: 凌永顺院士、张锡祥院士、包为民院士、陈志杰院士、费爱国院士、何友院士、杨小牛院士、于全院士、樊邦奎院士、周志鑫院士、电子对抗分会主任委员徐北巨、电子对抗分会副主任委员房金虎。

支持媒体: 《电子学报》、《信号处理》、《电子信息对抗技术》、《舰船电子对抗》、《航天电子对抗》、《信息对抗学术》、《电子对抗》、《通信对抗》、《无线电工程》、《电光与控制》、《太赫兹科学与电子信息学报》、《安全与电磁兼容》、《声学技术》、《国防科技大学学报》、《国际电子战》以及相关网络媒体。

征文内容: 认知电子战与网电一体技术、精确电子侦察技术、智能电子干扰技术、先进电子防御技术、其他电子对抗技术。大会将印制论文集, 录用论文全部刊登在本届大会论文集中; 优秀论文将推荐到支持媒体发表。具体内容和征稿具体要求参见中国电子学会网站(www.cie-info.org.cn)或《太赫兹科学与电子信息学报》网站(www.iaeej.com)。**征文截止日期:** 2017年9月20日。

纸质摘要和保密审查单邮寄地址: 安徽省合肥市黄山路460号电子对抗分会秘书处: 董莉、杜宇(收) 邮编: 230037。联系电话: 0581-926436(军线)、0551-65926436(民线)、13865999130; 0581-926420(军线)、0551-65926420(民线)、13956989266。

论文电子版投稿网址: http://www.cie-info.org.cn/cieinfo/app/common/welcome_meeting

联系人: 中国电子学会总部 任小元

联系电话: 13716095952

中国电子学会
2017年3月30日