

飞秒激光诱导 0.3~2.0 μm 气溶胶的生成

胡兴凯^{1,2}, 鞠晶晶^{1*}, 李儒新¹, 孙海轶¹, 刘永宏¹, 王成¹, 邓兆泽^{5**},
冉靛⁵, 刘建胜^{1,3,4}, 陈瑞良⁶, 徐至展¹

¹中国科学院上海光学精密机械研究所强场激光物理国家重点实验室, 上海 201800;

²中国科学院大学, 北京 100049;

³上海交通大学聚变科学与应用协同创新中心, 上海 200240;

⁴上海师范大学物理系, 上海 200234;

⁵中国科学院大气物理研究所中层大气和全球环境探测重点开放实验室, 北京 100029;

⁶拉瓦尔大学光学、光子学和激光研究中心, 加拿大 魁北克市 G1V 0A6

摘要 在室温条件下的小型云室中,研究了不同参数对飞秒激光诱导较大尺寸气溶胶生成的影响。实验结果表明,在亚饱和条件下,随着环境相对湿度的提高,不同尺寸气溶胶的数密度增大,尺寸分布以 0.3~0.5 μm 为主;当环境相对湿度达到近饱和条件时,较大尺寸(直径 $D \geq 0.7 \mu\text{m}$)气溶胶的数密度显著增大,1.0~2.0 μm 气溶胶与 0.3~0.5 μm 气溶胶的数密度可相比拟。此时,通过延长激光照射时间或者紧缩激光聚焦条件,不同尺寸气溶胶的数密度可同等程度地增大,尺寸分布规律基本不变。理论分析结果表明,环境相对湿度条件是制约飞秒激光诱导较大尺寸气溶胶生成的关键因素。

关键词 超快光学; 非线性光学; 飞秒光丝; 气溶胶; 光化学反应

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0308001

Femtosecond Laser-Induced 0.3-2.0 μm Aerosol Formation

Hu Xingkai^{1,2}, Ju Jingjing^{1*}, Li Ruxin¹, Sun Haiyi¹, Liu Yonghong¹, Wang Cheng¹,
Deng Zhaoze^{5**}, Ran Liang⁵, Liu Jiansheng^{1,3,4}, Chin See Leang⁶, Xu Zhizhan¹

¹State Key Laboratory of High Field Laser Physics, Shanghai Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Shanghai 201800, China;

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

³Inertial Fusion Sciences and Applications (IFSA) Collaborative Innovation Center,
Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

⁴Department of Physics, Shanghai Normal University, Shanghai 200234, China;

⁵Key Laboratory for Middle Atmosphere and Global Environment Observation (LAGEO),
Institute of Atmospheric Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100029, China;

⁶Center for Optics, Photonics and Laser (COPL), Laval University, Quebec City, Quebec G1V 0A6, Canada

Abstract Under room temperature, the influences of different parameters on the formation of femtosecond laser-induced aerosols with relatively large size in a small cloud chamber are studied. The experimental results show that, under sub-saturated condition, the aerosol number density increases with the increase of relative humidity, and 0.3-0.5 μm aerosols are dominated. However, when the environmental relative humidity is near to be saturated, the number density of relative large-size aerosols (with their diameter $D \geq 0.7 \mu\text{m}$) is enhanced mostly, and at the end, the number density of 1.0-2.0 μm aerosols is comparable with that of 0.3-0.5 μm aerosols. When the laser

收稿日期: 2018-10-26; 修回日期: 2018-11-08; 录用日期: 2018-11-19

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(2011CB808100)、国家自然科学基金(11425418, 61475167)、中国科学院战略性科技先导专项(B类)(XDB160104)

* E-mail: jenny06@siom.ac.cn; ** E-mail: dengzz@mail.iap.ac.cn

irradiation duration and tightened focusing condition are prolonged under this near saturated condition, the number density of different size aerosols increases simultaneously at the same degree, and ultimately the corresponding size distribution does not change too much. Theoretical analysis results show that environmental relative humidity plays a key role for femtosecond laser-induced relative large-size aerosol formation.

Key words ultrafast optics; nonlinear optics; femtosecond filament; aerosol; photochemical reaction

OCIS codes 320.7110; 260.5210; 140.3450

1 引 言

自 1981 年飞秒激光脉冲诞生以来^[1], 飞秒激光技术及其应用得到蓬勃发展。飞秒激光在空气中自由传输时, 相比皮秒和纳秒激光, 脉冲持续时间短, 相同的单脉冲激光能量下峰值功率更高, 相应的非线性效应更强。当飞秒激光的平均功率大于临界功率时^[2], 非线性光克尔效应引发的脉冲自聚焦效应与随后等离子体产生引发的脉冲自散焦效应达到动态平衡时, 可形成直径为百微米量级、持续距离远大于瑞利长度的等离子体通道(空气中, 通道内等离子体密度约为 $1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$), 即飞秒光丝^[3-4], 并伴随有超连续白光^[5-6]、荧光^[7-8]、三次谐波^[9-10]等辐射产生, 吸湿性光氧化副产物如硝酸(HNO_3)和硝酸铵(NH_4NO_3)等生成^[11-12]及热能释放^[13]等特性。在过去几十年内, 飞秒光丝被认为在远程遥感探测^[14-15]、激光脉冲压缩^[16-17]、太赫兹波产生^[18-19]、激光人工引雷及局部影响天气^[20-23]等领域具有重要的潜在应用价值。

2010 年, 瑞士日内瓦大学 Wolf 研究小组在云室内及室外环境大气中, 证实了飞秒激光成丝诱导水汽凝结的可行性^[22,24]。他们认为, 成丝过程中产生的吸湿性光化学反应产物(HNO_3 、 NH_4NO_3 等)作为云凝结核, 可能是诱导水汽凝结的主要来源^[11-12]。2013 年, Saathoff 等^[25]在大型云室(AIDA)中研究了飞秒激光诱导气溶胶的生成情况, 他们发现飞秒激光成丝产生气溶胶的粒径范围主要集中在 $3 \sim 130 \text{ nm}$, 生成速率随环境气体中水汽含量的增加呈指数增大。2015 年, Mongin 等^[26]在室外环境大气条件下, 利用气溶胶质谱仪(AMS)分析了飞秒激光诱导的气溶胶的组分, 证实气溶胶的主要组分为 NH_4NO_3 和氧化的挥发性有机物, 二者的质量比约为 $2:1$ 。

传统人工影响天气中, 暖云催化常用到的催化剂多为氯化钠、氯化钙等吸湿性盐类的大颗粒($0.1 \sim 50 \mu\text{m}$)^[27-28], 由于其强吸湿性和大粒径, 它们能作为云凝结核在云中迅速凝结增长为大滴(直径 $D > 50 \mu\text{m}$)^[27-28], 打破云滴尺度的均一性, 触发

云滴的碰并, 使云滴增长到雨滴尺度, 加快降水的发生。直径在 $1.0 \mu\text{m}$ 左右或者大于 $1.0 \mu\text{m}$ 的云凝结核称为巨核, 巨核是暖云降雨的重要贡献者之一。飞秒激光成丝产生的气溶胶主要成分与常用的暖云催化剂类似, 这些气溶胶可以作为云凝结核或者辅助已经存在的云凝结核, 通过有效影响水汽凝结过程, 有望增大云雾内部大尺寸液滴数密度, 进而促进降水过程(降雨/雪)的发生。而目前鲜有对影响飞秒激光成丝产生较大尺寸($1.0 \mu\text{m}$ 左右)气溶胶的关键参数的实验研究。

本文利用激光尘埃粒子计数器, 在室温环境下(温度 $T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$)的小型云室内, 针对 1 kHz (重复频率)/ 7.5 mJ (单脉冲能量)/ 27 fs (脉冲宽度)/ 800 nm (激光波长)飞秒激光诱导的较大尺寸(直径范围分别为 $0.3 \sim 0.5, 0.5 \sim 0.7, 0.7 \sim 1.0, 1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$)气溶胶的数密度及尺寸分布随环境相对湿度(H_r)、激光照射时间和聚焦条件等变化而变化的规律进行了研究。

2 实验装置

如图 1(a)所示, 实验在室温下($T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$)的超净实验室环境中进行。掺钛蓝宝石激光器(型号为 Legend Elite-duo, Coherent Inc., 美国)输出的 $1 \text{ kHz}/7.5 \text{ mJ}/27 \text{ fs}/800 \text{ nm}$ 的飞秒激光脉冲经聚焦后, 在云室中成丝。云室尺寸为 $50 \text{ cm} \times 50 \text{ cm} \times 20 \text{ cm}$, 侧面及顶部材料为玻璃, 底板材质为不锈钢。飞秒光丝的高度与云室底板的垂直距离约为 5.8 cm 。云室周围覆盖保温材料, 以保持内部温度稳定均匀。云室内部置有两个独立的温湿度计(探头型号为 Rotronic HC2S3, 北京旗云创科科技有限责任公司, 中国), 它们分别位于光丝附近(与光丝高度相同, 水平距离约为 2.0 cm)和云室侧壁中央位置(距离底板约 10 cm), 实时监测温湿度变化情况。

每一组实验云室保持封闭。云室内部初始填充的是实验室内环境空气($T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$, $H_r = 35\%$)。背景(BG)中, 经 TSI SMPS3836 粒子计数器测量, $5 \sim 700 \text{ nm}$ 范围的所有气溶胶数密度总和小于 20 cm^{-3} , 经激光尘埃粒子计数器测得

0.3~2.0 μm范围的气溶胶数密度总和为 $(2.36 \pm 1.25) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$,未添加其他成分或物质。云室底板上预先覆盖一层蒸馏水。实验过程中,通过改变底板上蒸馏水的质量及蒸发时间,实现对云室内相对湿度条件的控制。图1(b)显示了云室内在实验期间背景温湿度条件随时间的变化可稳定维持约60 min。实验过程中,在云室内温湿度条件稳定后,利用一台常规的激光尘埃粒子计数器(型号为BCJ-1,采样流量为2.83 L/min,苏州华达仪器设备有限公司,中国),对直径范围分别为0.3~0.5,0.5~0.7,0.7~1.0,1.0~2.0,2.0~5.0,

5.0~10.0 μm的背景及飞秒激光入射后产生的气溶胶数目进行实时测量[图1(a)],采样的时间分辨率为1 min。粒子计数器的采样探头保持与云室内光丝相同的高度且水平距离约为2.0 cm。实验中最长的激光照射时间约为10 min,在背景温湿度条件稳定的时间范围内,云室中温度及相对湿度随时间的变化曲线如图1(b)所示。实验中,在云室的背景中及飞秒激光入射后,没有测到直径大于2.0 μm的气溶胶。因此只给出直径范围分别为0.3~0.5,0.5~0.7,0.7~1.0,1.0~2.0 μm气溶胶的变化情况。

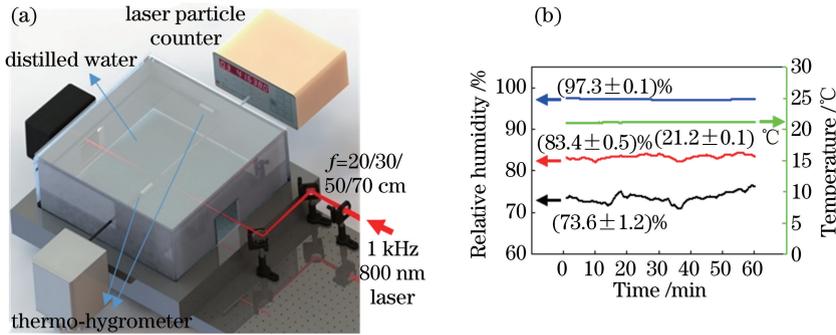


图1 实验装置和结果。(a)实验装置示意图;(b)云室中温度及相对湿度随时间的变化曲线
Fig. 1 Experimental setup and results. (a) Schematic of experimental setup;
(b) variation of temperature and relative humidity inside cloud chamber with time

3 实验结果

3.1 环境相对湿度的影响

为了研究环境相对湿度对飞秒激光成丝产生气溶胶数密度及尺寸分布的影响,实验中在云室内分别模拟了3个不同的相对湿度条件,即 H_r 分别为74%、83%和97%。飞秒激光经焦距 $f=50 \text{ cm}$ 的聚焦透镜在云室内成丝,并由激光尘埃粒子计数器对云室内背景及飞秒激光照射1,3,5,10 min后产生的气溶胶数目进行实时测量,实验结果如图2所示。

飞秒激光入射前,不同相对湿度条件下,0.3~0.5,0.5~0.7,0.7~1.0,1.0~2.0 μm背景气溶胶的数密度变化较小。可以认为这4个尺寸范围的背景气溶胶数密度在不同相对湿度条件下基本保持恒定,如图2(a)~(d)中绿色斜线柱,0.3~2.0 μm气溶胶数密度总和分别约为 $(2.79 \pm 1.45) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ ($H_r \approx 74\%$), $(3.47 \pm 1.90) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ ($H_r \approx 83\%$), $(3.98 \pm 2.14) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ ($H_r \approx 97\%$),如图2(e)中黑色正方形所示。飞秒激光入射之后,以5 min激光照射时间为例,在 $H_r \approx 74\%$ 的条件下[图2(c)中红色反斜线柱],直径范围为

0.3~0.5,0.5~0.7,0.7~1.0,1.0~2.0 μm的气溶胶数密度分别增大至 $(8.57 \pm 2.58) \times 10^{-1}$, $(6.16 \pm 2.14) \times 10^{-2}$, $(1.41 \pm 0.92) \times 10^{-3}$, $(7.06 \pm 2.18) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$,分别相对背景增大约555,129,3,4倍。所有0.3~2.0 μm气溶胶数密度增大至 $(9.25 \pm 2.80) \times 10^{-1} \text{ cm}^{-3}$ [图2(e)中紫色倒三角形],相对背景增大约331倍。当云室中相对湿度提高至 $H_r \approx 83\%$ 时[图2(c)中蓝色网格柱],这4个直径范围的气溶胶数密度相对背景分别增大约4580,1270,43,10倍。所有0.3~2.0 μm气溶胶数密度增大至 $(8.99 \pm 2.39) \text{ cm}^{-3}$ [图2(e)中紫色倒三角形],相对背景增大约2591倍。气溶胶的尺寸分布与 $H_r \approx 74\%$ 条件下获得的尺寸分布情况类似[图2(c)中黑色短划线和点划线],以0.3~0.5 μm气溶胶为主。当提高云室中的相对湿度至临近饱和湿度 $H_r \approx 97\%$ 时[图2(c)中紫色横线柱],获得的0.3~0.5,0.5~0.7,0.7~1.0,1.0~2.0 μm气溶胶数密度分别为 $(8.42 \pm 1.97) \times 10^1$, $(1.13 \pm 2.63) \times 10^2$, $(4.93 \pm 0.71) \times 10^1$, $(2.62 \pm 0.91) \times 10^1 \text{ cm}^{-3}$,分别相对背景增大约52990,77345,85807,74080倍。同时,所有0.3~2.0 μm气溶胶

数密度增大至 $(2.73 \pm 0.58) \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$ [图 2(e) 中紫色倒三角形], 相对背景增大约 68593 倍。与低湿条件 ($H_r \approx 74\%$ 和 $H_r \approx 83\%$) 下气溶胶的尺寸分布不同, 在近饱和湿度条件下, $1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 气溶胶数密度增长幅度明显提高, 气溶胶的尺寸分布向大尺寸 ($D \geq 0.7 \mu\text{m}$) 方向展宽 [图 2(c) 中黑色实线], 且不同飞秒激光照射时间条件下

[图 2(a)、(b)、(d)], 相对湿度变化对激光产生气溶胶的数密度及尺寸分布规律影响基本保持一致, 即 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 的气溶胶数密度及所有尺寸的气溶胶数密度总和 [图 2(e)] 均随着相对湿度的增大而增大, 而气溶胶的尺寸分布在相对湿度 $H_r \approx 97\%$ 条件下, 向较大尺寸 ($D \geq 0.7 \mu\text{m}$) 方向展宽 [图 2(a)、(b)、(d) 中黑色实线]。

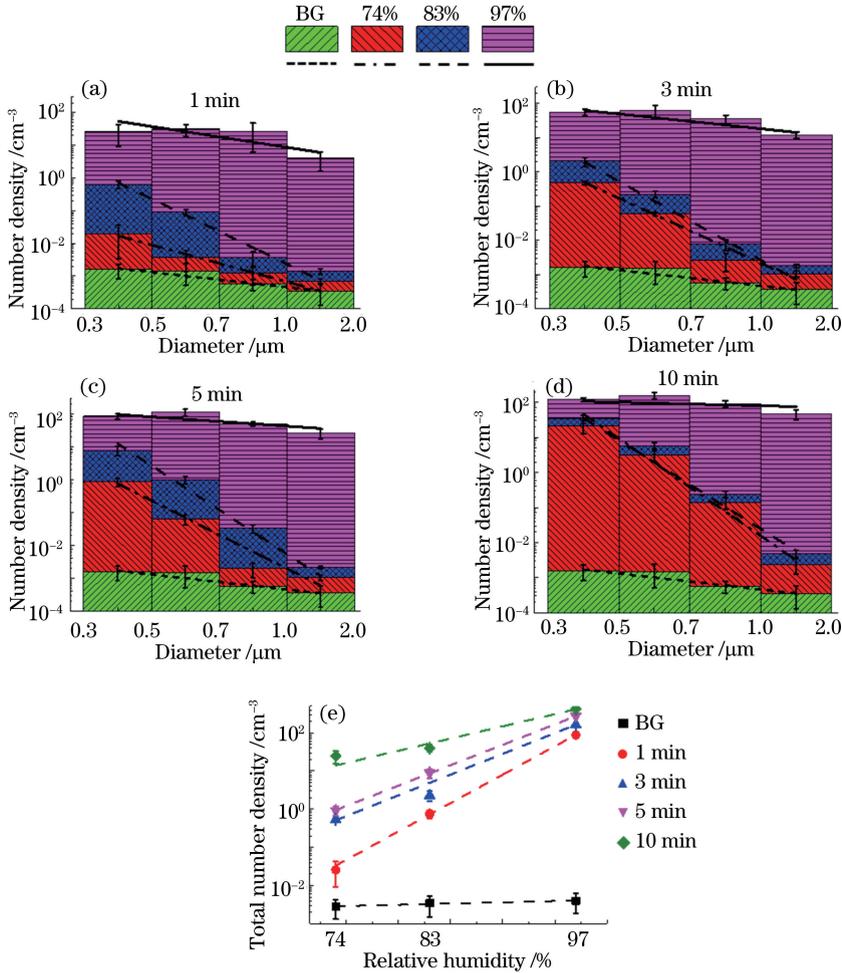


图 2 不同激光照射时间下, 环境相对湿度对气溶胶的数密度和尺寸分布的影响。

(a) 1 min; (b) 3 min; (c) 5 min; (d) 10 min; (e) 总的气溶胶数密度

Fig. 2 Effect of relative humidity on aerosol number density and size distribution under different laser irradiation duration.

(a) 1 min; (b) 3 min; (c) 5 min; (d) 10 min; (e) total aerosol number density

3.2 激光照射时间的影响

为了研究激光照射时间对飞秒激光成丝产生气溶胶数密度及尺寸分布的影响, 实验中将云室内相对湿度固定在 $H_r \approx 97\%$ 。在飞秒激光入射之前, 云室背景中直径范围为 $0.3 \sim 0.5, 0.5 \sim 0.7, 0.7 \sim 1.0, 1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 的气溶胶数密度分别为 $(1.59 \pm 0.75) \times 10^{-3}, (1.46 \pm 0.95) \times 10^{-3}, (5.74 \pm 2.20) \times 10^{-4}, (3.53 \pm 2.22) \times 10^{-4} \text{ cm}^{-3}$ [图 3(a)~(d) 中绿色斜线柱], $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 气溶胶总的数密度为

$(3.98 \pm 2.14) \times 10^{-3} \text{ cm}^{-3}$ [图 3(e) 中黑色正方形]。飞秒激光经 f 分别为 20, 30, 50, 70 cm 的聚焦透镜在云室内成丝。以 $f = 50 \text{ cm}$ 聚焦条件为例 [图 3(c)], 飞秒激光照射 1 min 后 [图 3(c) 中红色反斜线柱], 云室中 $0.3 \sim 0.5, 0.5 \sim 0.7, 0.7 \sim 1.0, 1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 气溶胶数密度增大至 $(2.52 \pm 1.51) \times 10^1, (3.12 \pm 1.57) \times 10^1, (2.72 \pm 1.99) \times 10^1, (4.00 \pm 2.41) \times 10^0 \text{ cm}^{-3}$, 分别相对背景增大约 $1.59 \times 10^4, 2.14 \times 10^4, 4.73 \times 10^4, 1.13 \times 10^4$ 倍。所

有 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 气溶胶数密度增大至 $(8.76 \pm 4.96) \times 10^1 \text{ cm}^{-3}$ [图 3(e) 中紫色倒三角形], 相对背景增大约 2.20×10^4 倍。当激光照射时间为 5 min 时, 这 4 个直径范围内的气溶胶数密度分别相对背景增大约 5.29×10^4 , 7.73×10^4 , 8.58×10^4 , 7.41×10^4 倍。 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 气溶胶总的数密度增大为 $(2.73 \pm 0.58) \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$ [图 3(e) 中紫色倒三角形], 相对背景增大约 6.85×10^4 倍。在最长激光照射时间 10 min 条件下, 这 4 个直径范围内的气溶胶数密度分别相对背景增大约 7.67×10^4 , 1.08×10^5 , 1.60×10^5 , 1.30×10^5 倍, $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 气溶胶总的数

密度增大至 $(4.18 \pm 0.64) \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$ [图 3(e) 中紫色倒三角形], 相对背景增大约 1.05×10^5 倍。由此可见, 激光照射时间从 1 min 增加至 10 min 时, $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 气溶胶数密度不断增大, 但 4 个粒径范围增大的倍数近似, 整体尺寸分布变化不大 [图 3(c) 中黑色实线、短划线、点划线和双点划线]。将聚焦条件 $f=50 \text{ cm}$ 改变为 $f=20, 30, 70 \text{ cm}$ 时, 并没有影响激光照射时间对气溶胶数密度和尺寸分布变化的影响规律, 即 $0.3 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 气溶胶数密度及其数密度的总和始终随激光照射时间的增加而增大, 但其尺寸分布变化规律近似。

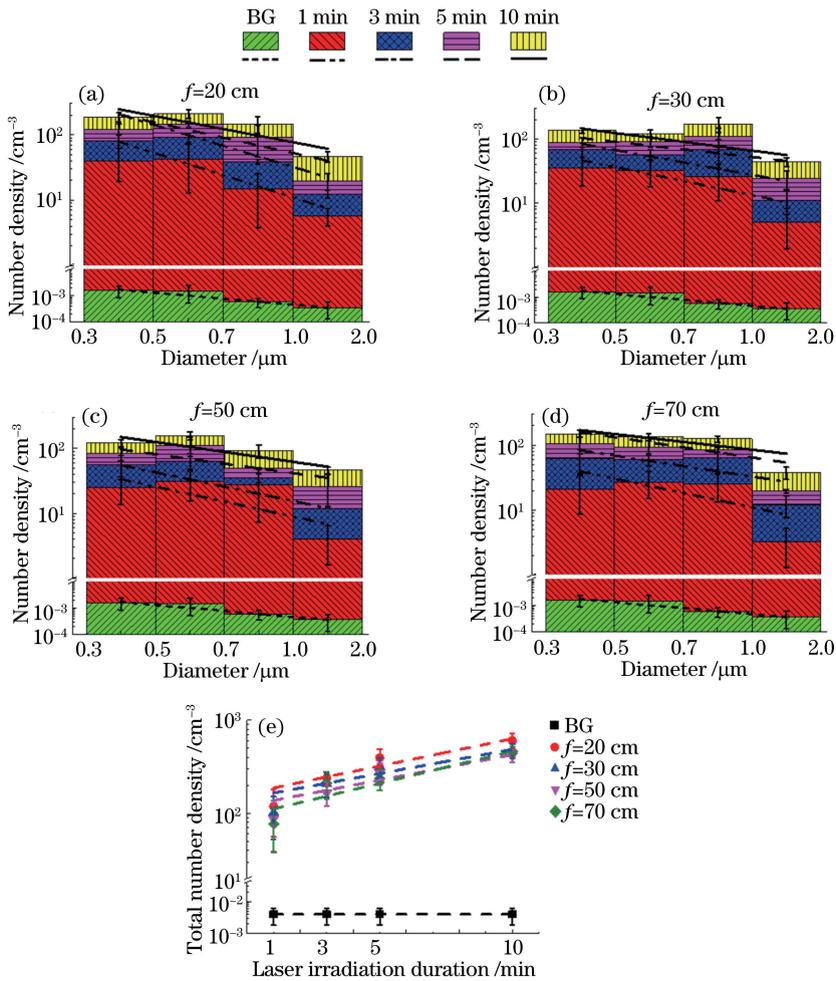


图 3 不同聚焦条件下, 激光照射时间对气溶胶的数密度和尺寸分布的影响。

(a) $f=20 \text{ cm}$; (b) $f=30 \text{ cm}$; (c) $f=50 \text{ cm}$; (d) $f=70 \text{ cm}$; (e) 总的气溶胶数密度

Fig. 3 Effect of laser irradiation duration on aerosol number density and size distribution under different focusing conditions. (a) $f=20 \text{ cm}$; (b) $f=30 \text{ cm}$; (c) $f=50 \text{ cm}$; (d) $f=70 \text{ cm}$; (e) total aerosol number density

3.3 聚焦条件的影响

在环境相对湿度固定为 $H_r \approx 97\%$ 时, 研究了不同激光聚焦条件 ($f=20, 30, 50, 70 \text{ cm}$) 下, 光纤诱导气溶胶的数密度和尺寸分布的变化情况。图 4(a)~(d) 的激光照射时间依次为 1, 3, 5, 7 min。

以飞秒激光照射时间固定为 5 min 为例 [图 4(c)], 当透镜焦距最长为 70 cm 时, 飞秒激光诱导的 $0.3 \sim 0.5, 0.5 \sim 0.7, 0.7 \sim 1.0, 1.0 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 气溶胶数密度分别为 $(7.41 \pm 2.99) \times 10^1$, $(9.39 \pm 2.19) \times 10^1$, $(8.56 \pm 0.66) \times 10^1$, $(3.37 \pm 1.29) \times 10^1 \text{ cm}^{-3}$

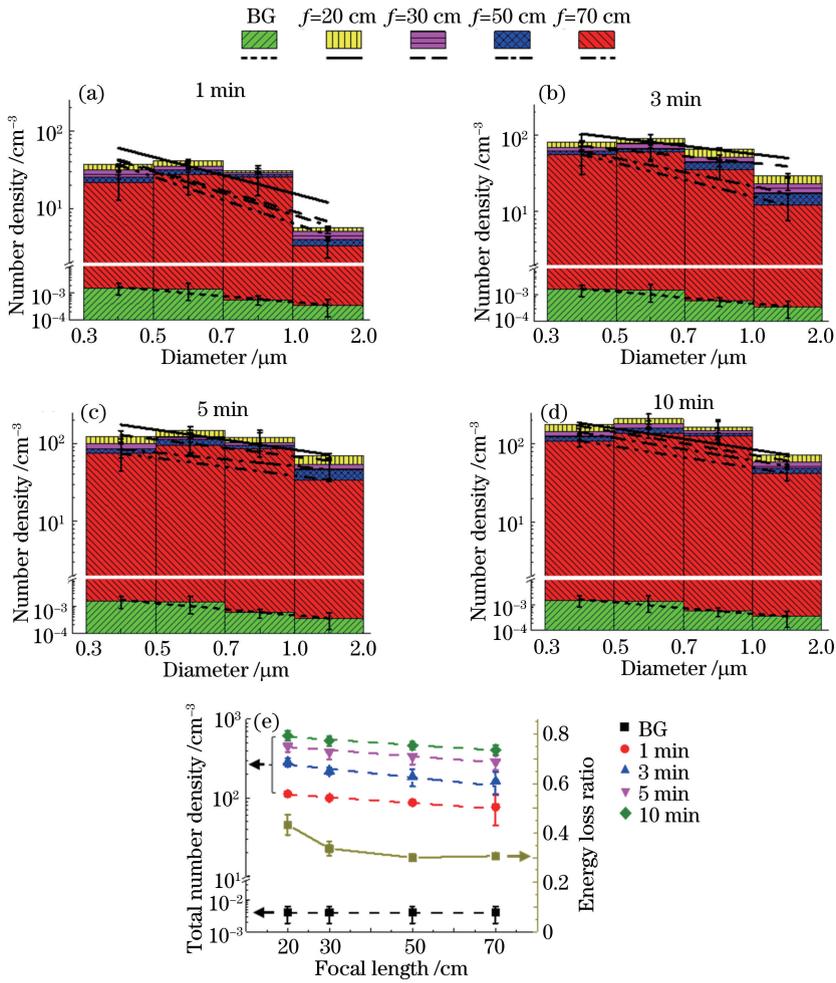


图 4 不同激光照射时间下,聚焦条件对气溶胶的数密度和尺寸分布的影响。

(a) 1 min; (b) 3 min; (c) 5 min; (d) 10 min; (e) 总的数密度以及能量损耗率

Fig. 4 Effect of focusing condition on aerosol number density and size distribution under different laser irradiation duration. (a) 1 min; (b) 3 min; (c) 5 min; (d) 10 min; (e) total aerosol number density and energy loss ratio

[图 4(c) 中红色反斜线柱], 分别相对背景增大约 4.66×10^4 , 6.44×10^4 , 1.49×10^5 , 9.55×10^4 倍。0.3~2.0 μm 气溶胶数密度的总和为 $(2.87 \pm 0.60) \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$ [图 4(e) 中紫色倒三角形], 是相应背景数值的 7.21×10^4 倍。当透镜焦距缩紧为 30 cm 时, 4 个直径范围的气溶胶数密度再次增大, 分别相对背景增大约 6.21×10^4 , 8.25×10^4 , 1.78×10^5 , 1.53×10^5 倍, 0.3~2.0 μm 气溶胶总的数密度为 $(3.86 \pm 0.76) \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$ [图 4(e) 中紫色倒三角形], 相对背景增大约 9.70×10^4 倍。当透镜焦距进一步缩紧为 20 cm 时, 飞秒光丝生成的 0.3~0.5, 0.5~0.7, 0.7~1.0, 1.0~2.0 μm 气溶胶数密度进一步增大, 依次为 $(1.22 \pm 0.23) \times 10^2$, $(1.46 \pm 0.16) \times 10^2$, $(1.19 \pm 0.27) \times 10^2$, $(6.99 \pm 0.45) \times 10^1 \text{ cm}^{-3}$ [图 4(c) 中黄色竖线柱], 分别相对背景增大约 7.66×10^4 , 1.00×10^5 , 2.07×10^5 , 1.98×10^5 倍。

0.3~2.0 μm 气溶胶数密度的总和为 $(4.57 \pm 0.71) \times 10^2 \text{ cm}^{-3}$ [图 4(e) 中紫色倒三角形], 相对背景增大约 1.15×10^5 倍。综上所述, 随着聚焦条件的不断缩紧, 0.3~2.0 μm 气溶胶数密度相对背景的增大倍数不断增加, 但由于 4 个直径范围气溶胶数密度的增大倍数几乎相同, 因此最终得到尺寸分布变化规律没有太大变化 [图 4(c) 中黑色实线、短划线、点划线和双点划线]。其他激光照射时间条件下 (1, 3, 10 min), 飞秒激光成丝生成的 0.3~2.0 μm 气溶胶数密度及尺寸分布随聚焦条件的变化规律与上述 5 min 情况类似。同时, 在不同激光照射时间条件下, 所有尺寸的气溶胶数密度的总和也随激光聚焦条件的缩紧而不断提高 [图 4(e) 中彩色虚线]。此外, 在不同聚焦条件 ($f=20, 30, 50, 70$ cm) 下, 实验中对飞秒激光在云室内成丝产生的能量消耗率 (云室内激光成丝之后消耗的能量/激光成丝之前的

能量)进行了标定,如图 4(e)中棕色曲折线所示。随着激光聚焦条件由 $f=70\text{ cm}$ 缩紧至 $f=20\text{ cm}$,成丝过程能量的消耗率由 30.6%左右上升至 43.3%左右。这一变化规律与 $0.3\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 气溶胶数密度总和的变化趋势一致[图 4(e)中彩色虚线]。飞秒光丝产生的 $0.3\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 气溶胶数密度的总和与成丝消耗的激光能量的变化也呈正比关系。

4 分析与讨论

飞秒激光在空气中传输时,当激光功率大于自聚焦的临界功率(P_{cr})时,非线性光克尔自聚焦效应会克服衍射效应,引起激光脉冲发生自聚焦,激光脉冲强度不断提高,当光强足够强时,通过多光子电离/隧穿电离或者解离,产生电子、离子、激发态原子/分子等产物^[2-4,8,29]。电子在与离子的复合过程中,会与空气中的中性原子、分子(N_2 分子和 O_2 分子)碰撞,发生一系列复杂光化学反应,生成 O_3 , NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 等光氧化产物,它们与空气中的 H_2O 分子、 NH_3 分子等结合,生成吸湿性化学产物 HNO_3 , NH_4NO_3 等^[11-12,29]。同时,飞秒光丝还可能解离空气中的 H_2O 分子,产生 H 原子和 OH 自由基^[30]。OH 自由基具有较强的氧化性,它与成丝过程中产生的 NO_2 及空气中 NH_3 分子结合,同样生成吸湿性化学产物 HNO_3 , NH_4NO_3 等^[26]。OH 自由基还可以与光氧化反应产物 O_3 一起氧化空气中的挥发性有机物,生成低挥发性的气体有机物成分(VOC)^[26]。飞秒激光成丝过程中生成的吸湿性光氧化反应产物(如 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 分子等)及低挥发性有机物(VOC)分子,与环境中的水分子(H_2O)互相碰撞,通过化学键结合形成分子簇,吉布斯自由能不断降低,最终分子簇在自身吉布斯自由能最低点达到临界稳态,形成临界分子簇或临界胚胎,即三元核化过程^[31-34]。随后,临界分子簇通过表面分子间的氢键与环境中的 HNO_3 分子和 H_2O 分子进一步结合,同时阻止内部 HNO_3 分子和 H_2O 分子的逃逸,使自身尺寸得以增大,最终形成气溶胶^[33]。因此,飞秒光丝诱导气溶胶生成的过程主要分为两步,即临界分子簇形成的核化过程及随后临界分子簇尺寸增长为气溶胶的过程。整个过程中,环境中充足的 HNO_3 分子和 H_2O 分子含量至关重要,它们不仅可以提高气溶胶的核化速率(或临界分子簇的形成速率),而且还可有效促进(基于临界分子簇的)较大尺寸气溶胶的生成。有机物分子则因疏水性而对临界分子簇生长为气溶胶的过

程贡献很小^[33,35-36]。

之前的研究还发现,在临界分子簇生长为稳定气溶胶的过程中,所需要的 HNO_3 与 H_2O 分子数目之间并非呈线性关系, H_2O 分子数目随所需 HNO_3 分子数目的增大近似呈指数增大^[37]。因此,在临界分子簇形成后,为了最终生成稳定的较大尺寸的气溶胶,相比于充足的 HNO_3 分子,更需要环境中含有充足的 H_2O 分子。本实验中,在亚饱和条件下,固定激光照射时间及聚焦条件,提高环境相对湿度, H_2O 分子含量提高,促进气溶胶的核化及尺寸增大, $0.3\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 气溶胶数密度不断增大,但均以 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 气溶胶为主。然而,在 H_2O 分子充足的近饱和条件($H_r \approx 97\%$)下,较大尺寸($D \geq 0.7\ \mu\text{m}$)的气溶胶数密度值相比于亚饱和条件下得到更加显著的提高(图 2)。 $1.0\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 气溶胶与 $0.3\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 气溶胶的数密度增大倍数可相比拟, $0.3\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 气溶胶尺寸分布向较大尺寸($D \geq 0.7\ \mu\text{m}$)方向展宽。这一结果表明,此时环境中充足的 H_2O 分子含量促进临界分子簇尺寸的增大,进而形成了较大尺寸的气溶胶。同时,由于形成的气溶胶中含有的 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 具有很强的吸湿性,此时直径 $D \geq 0.7\ \mu\text{m}$ 的气溶胶也有可能是较小尺寸($D < 0.7\ \mu\text{m}$)干气溶胶通过吸湿增大而来。这些湿气溶胶,表面含有大量的液态水,在这个液态水界面上发生的异相化学反应^[38],同样可以加快气态物质进入湿气溶胶的速率。因此, $H_r \approx 97\%$ 时,充足的水汽含量环境有效促进了气溶胶形成的尺寸增大过程。而形成的直径 $D \geq 0.7\ \mu\text{m}$ 的气溶胶,无论它们是干粒(作为巨核)还是湿粒(通过异相化学反应),后续均可能通过吸附或者碰并过程,而成长为大尺寸液滴($D > 50\ \mu\text{m}$),最终在实际应用中影响云雾内部水汽凝结甚至降水过程。

当固定云室内相对湿度 $H_r \approx 97\%$ 时,在相同激光聚焦条件下,增加激光照射时间,飞秒激光成丝产生的吸湿性化学产物在云室内不断累积,它们结合云室中高湿环境下充足的水汽分子,经三元核化过程,生成临界分子簇的数目同样得到不断累积。最终临界分子簇尺寸增大并形成稳定气溶胶的数密度也将随激光照射时间的增加而不断增大(图 3)。在相同激光照射时间条件下,缩紧聚焦条件(如 $f=20\text{ cm}$),激光成丝消耗的能量增加[图 4(e)],形成的光丝将会比松聚焦条件下(如 $f=70\text{ cm}$)形成的光丝具有更大的等离子体密度^[39],在等离子体的复合过程中,会有更多的离子/电子和中性原子、分子

通过碰撞等参与一系列光化学反应,产生吸湿性化学副产物。所以,光氧化反应生成 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$ 分子的速率更高。它们结合近饱和和高湿条件下充足的水汽分子,也会使得三元核化速率(即临界分子簇生成速率)更高,最终气溶胶的生成速率也较松聚焦条件下的高(图 4)。

当相对湿度条件一定($H_r \approx 97\%$)时,不同的激光照射时间或聚焦条件仅改变了封闭云室内飞秒激光成丝产生的光氧化副产物(如 $\text{HNO}_3/\text{NH}_4\text{NO}_3$)等的生成速率。它们积极影响了气溶胶形成的第一个过程即核化过程,或临界分子簇的生成过程。而由于气溶胶形成的第二个过程,即临界分子簇尺寸增长为气溶胶的过程中,所需要的 H_2O 分子数目随所需的 HNO_3 分子数目的增大近似呈指数增加,或者干气溶胶吸湿增长过程主要吸附的是环境中的 H_2O 分子。而此时环境相对湿度条件一定,即 H_2O 分子的含量一定,因此第二个过程无法促进气溶胶尺寸增大。最终相对湿度条件一定($H_r \approx 97\%$)时,激光参数如照射时间及聚焦条件等的变化,并没有影响较大尺寸($D \geq 0.7 \mu\text{m}$)气溶胶的形成(图 3、4 所示),气溶胶的尺寸分布也没有向大尺寸方向展宽。

综上所述,影响气溶胶生成速率的最关键因素是飞秒激光成丝过程中产生等离子体的密度及生成光化学副产物的浓度,因此,除了文中给出的缩紧激光聚焦条件外,在条件允许的情况下,还可以通过改变其他激光参数(如进一步提高单脉冲激光能量^[40])、调整脉冲宽度等方法,提高成丝过程中对介质的电离效率,从而提高光丝内光化学副产物的生成效率及最终不同尺寸气溶胶的生成效率。然而,相比于激光参数的变化,环境相对湿度条件可能是制约飞秒激光诱导较大尺寸($D \geq 1.0 \mu\text{m}$)气溶胶形成的最关键因素。

本实验中用到的激光尘埃粒子计数器,在测量较高的粒子数密度时,重合损耗^[41]等因素可能造成测量值比实际值偏小。测量值与实际值之间的关系为^[41]

$$N_0 = N \cdot \exp(-N \cdot v), \quad (1)$$

式中: N_0 为激光尘埃粒子计数器的测量值; N 为实际值; v 代表测量腔中光敏感区的体积($v \approx 10^{-9} \text{m}^3$)。偏小的测量值与实际值之间的差值随粒子数密度的增大而增大^[41]。本实验中最大的气溶胶数密度测量值为 $2.09 \times 10^8 \text{m}^{-3}$ 。对应的测量值与实际值之间的误差最大,约为 24%。而此时,

在多次重复实验时,相应测量值自身的波动变化差值约为 34%,即在测量激光诱导的不同尺寸的气溶胶数密度时,可能测量值比实际值偏小,但仍在测量值自身波动的误差范围内。而当粒子数密度很低时,由于采样体积内多一个/少一个粒子而引起的随机误差是测量误差的主要来源,重合损耗引起的误差可以忽略不计。因此,本实验中,虽然激光尘埃粒子计数器对气溶胶测量的数值可能不够精确,但并不会影响最终测得的气溶胶数密度及尺寸分布随环境及激光条件变化的大致规律。同时,本实验中,云室并不是完全密闭,激光尘埃粒子计数器对云室内气体进行抽取采样的同时,环境气体以相同的速度经缝隙进入云室。抽气速度与进气速度达到平衡所需要的时间基本可以忽略,即激光尘埃粒子计数器采样过程中,云室内气压始终保持 1 个标准大气压的稳定状态。本实验中所采用的三个环境相对湿度条件中, $H_r \approx 73\%$, 84% 代表两个亚饱和的相对湿度环境条件。由于温湿度探头对相对湿度为 90% 以上的高湿条件的测量误差比较大,因此 $H_r \approx 97\%$ 条件下,相对湿度的测量值与实际值之间的误差可能较大,但在本实验中,它仅代表了近饱和的相对湿度环境条件,具体数值没有特别的物理意义。

5 结 论

在室温条件($T = 21 \text{ }^\circ\text{C}$)下的云室中,研究了影响 1 kHz/7.5 mJ/27 fs/800 nm 飞秒激光成丝生成 0.3~0.5, 0.5~0.7, 0.7~1.0, 1.0~2.0 μm 气溶胶的参数情况。实验结果表明,亚饱和条件下,随着环境中相对湿度的提高,不同尺寸的气溶胶数密度均得到有效提高,尺寸分布以 0.3~0.5 μm 为主, $D \geq 1.0 \mu\text{m}$ 的气溶胶较少。但在提高环境相对湿度至近饱和的高湿条件下($H_r > 90\%$), $D \geq 0.7 \mu\text{m}$ 的气溶胶数密度明显增大,最终 1.0~2.0 μm 气溶胶与 0.3~0.5 μm 气溶胶的数密度可相比拟。此时,延长激光照射时间及缩紧激光聚焦条件,不同尺寸的气溶胶数密度同等程度地增大,尺寸分布规律基本保持不变。理论分析表明,相比激光参数的变化,环境中充足的水汽含量促进气溶胶尺寸增大,是决定飞秒激光成丝诱导较大尺寸($D \geq 0.7 \mu\text{m}$)气溶胶生成的最关键因素。

参 考 文 献

- [1] Fork R L, Greene B I, Shank C V. Generation of optical pulses shorter than 0.1 psec by colliding pulse

- mode locking[J]. *Applied Physics Letters*, 1981, 38(9): 671-672.
- [2] Marburger J H. Self-focusing: theory[J]. *Progress in Quantum Electronics*, 1975, 4: 35-110.
- [3] Chin S L. Femtosecond laser filamentation[M]. New York: Springer, 2010.
- [4] Couairon A, Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media[J]. *Physics Reports*, 2007, 441(2/3/4): 47-189.
- [5] Nishioka H, Odajima W, Ueda K I, *et al.* Ultrabroadband flat continuum generation in multichannel propagation of terrawatt Ti:sapphire laser pulses[J]. *Optics Letters*, 1995, 20(24): 2505-2507.
- [6] Bergé L, Skupin S, Méjean G, *et al.* Supercontinuum emission and enhanced self-guiding of infrared femtosecond filaments sustained by third-harmonic generation in air[J]. *Physical Review E*, 2005, 71: 016602.
- [7] Talebpour A, Abdel-Fattah M, Bandrauk A D, *et al.* Spectroscopy of the gases interacting with intense femtosecond laser pulses[J]. *Laser Physics*, 2001, 11(1): 68-76.
- [8] Xu H L, Azarm A, Bernhardt J, *et al.* The mechanism of nitrogen fluorescence inside a femtosecond laser filament in air[J]. *Chemical Physics*, 2009, 360(1/2/3): 171-175.
- [9] Aközbek N, Iwasaki A, Becker A, *et al.* Third-harmonic generation and self-channeling in air using high-power femtosecond laser pulses [J]. *Physical Review Letters*, 2002, 89(14): 143901.
- [10] Yang H, Zhang J, Zhang J, *et al.* Third-order harmonic generation by self-guided femtosecond pulses in air [J]. *Physical Review E*, 2003, 67: 015401.
- [11] Petit Y, Henin S, Kasparian J, *et al.* Production of ozone and nitrogen oxides by laser filamentation[J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(2): 021108.
- [12] Rohwetter P, Kasparian J, Wöste L, *et al.* Modelling of HNO₃-mediated laser-induced condensation: a parametric study[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 135(13): 134703.
- [13] Point G, Thouin E, Mysyrowicz A, *et al.* Energy deposition from focused terawatt laser pulses in air undergoing multifilamentation [J]. *Optics Express*, 2016, 24(6): 6271-6282.
- [14] Kasparian J, Rodriguez M, Méjean G, *et al.* White-light filaments for atmospheric analysis[J]. *Science*, 2003, 301(5629): 61-64.
- [15] Chin S L, Xu H L, Luo Q, *et al.* Filamentation “remote” sensing of chemical and biological agents/pollutants using only one femtosecond laser source [J]. *Applied Physics B*, 2009, 95(1): 1-12.
- [16] Hauri C P, Kornelis W, Helbing F W, *et al.* Generation of intense, carrier-envelope phase-locked few-cycle laser pulses through filamentation[J]. *Applied Physics B*, 2004, 79(6): 673-677.
- [17] Couairon A, Biegert J, Hauri C P, *et al.* Self-compression of ultra-short laser pulses down to one optical cycle by filamentation[J]. *Journal of Modern Optics*, 2006, 53(1/2): 75-85.
- [18] Tzortzakis S, Méchain G, Patalano G, *et al.* Coherent subterahertz radiation from femtosecond infrared filaments in air[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(21): 1944-1946.
- [19] D'amico C, Houard A, Franco M, *et al.* Conical forward THz emission from femtosecond-laser-beam filamentation in air [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(23): 235002.
- [20] Pépin H, Comtois D, Vidal F, *et al.* Triggering and guiding high-voltage large-scale leader discharges with sub-joule ultrashort laser pulses [J]. *Physics of Plasmas*, 2001, 8(5): 2532-2539.
- [21] Kasparian J, Ackermann R, André Y B, *et al.* Electric events synchronized with laser filaments in thunderclouds [J]. *Optics Express*, 2008, 16(8): 5757-5763.
- [22] Rohwetter P, Kasparian J, Stelmaszczyk K, *et al.* Laser-induced water condensation in air [J]. *Nature Photonics*, 2010, 4(7): 451-456.
- [23] Ju J J, Liu J S, Wang C, *et al.* Laser-filamentation-induced condensation and snow formation in a cloud chamber[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(7): 1214-1216.
- [24] Henin S, Petit Y, Rohwetter P, *et al.* Field measurements suggest the mechanism of laser-assisted water condensation[J]. *Nature Communications*, 2011, 2: 456.
- [25] Saathoff H, Henin S, Stelmaszczyk K, *et al.* Laser filament-induced aerosol formation[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(9): 4593-4604.
- [26] Mongin D, Slowik J G, Schubert E, *et al.* Non-linear photochemical pathways in laser-induced atmospheric aerosol formation[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 14978.
- [27] Guo X L. Atmospheric physics and weather modification[M]. Beijing: China Meteorological Press, 2010.
郭学良. 大气物理与人工影响天气[M]. 北京: 气象出版社, 2010.
- [28] Li D S. The current situation and prospects of weather modification[M]. Beijing: China

- Meteorological Press, 2002.
- 李大山. 人工影响天气现状与展望[M]. 北京: 气象出版社, 2002.
- [29] Kossyi A, Kostinsky A Y, Matveyev A A, *et al.* Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures[J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 1992, 1(3): 207-220.
- [30] Yuan S, Wang T J, Teranishi Y, *et al.* Lasing action in water vapor induced by ultrashort laser filamentation[J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(22): 224102.
- [31] Kurtén T, Loukonen V, Vehkamäki H, *et al.* Amines are likely to enhance neutral and ion-induced sulfuric acid-water nucleation in the atmosphere more effectively than ammonia[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(14): 4095-4103.
- [32] Zhao J, Khalizov A, Zhang R Y, *et al.* Hydrogen-bonding interaction in molecular complexes and clusters of aerosol nucleation precursors[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(4): 680-689.
- [33] Zhang R, Wang L, Khalizov A F, *et al.* Formation of nanoparticles of blue haze enhanced by anthropogenic pollution[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, 106(42): 17650-17654.
- [34] Zhang R Y, Khalizov A, Wang L, *et al.* Nucleation and growth of nanoparticles in the atmosphere[J]. *Chemical Reviews*, 2012, 112(3): 1957-2011.
- [35] Wang L, Khalizov A F, Zheng J, *et al.* Atmospheric nanoparticles formed from heterogeneous reactions of organics[J]. *Nature Geoscience*, 2010, 3(4): 238-242.
- [36] Yu H, McGraw R, Lee S H. Effects of amines on formation of sub-3 nm particles and their subsequent growth[J]. *Geophysical Research Letters*, 2012, 39(2): L02807.
- [37] Yu F Q. Quasi-unary homogeneous nucleation of $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(7): 074501.
- [38] Seinfeld J H, Pandis S N, Noone K. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change[J]. *Physics Today*, 1998, 51(10): 88-90.
- [39] Théberge F, Liu W W, Simard P T, *et al.* Plasma density inside a femtosecond laser filament in air: strong dependence on external focusing[J]. *Physical Review E*, 2006, 74(3): 036406.
- [40] Petrarca M, Henin S, Stelmaszczyk K, *et al.* Multijoule scaling of laser-induced condensation in air[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(14): 141103.
- [41] Jaenicke R. The optical particle counter: Cross-sensitivity and coincidence[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1972, 3(2): 95-111.