

飞秒激光液相烧蚀的超快观测展望(特邀)

苏子康¹, 袁世龙¹, 李祥隆^{2**}, 张学强^{1*}¹北京理工大学机械与车辆学院激光微纳制造研究所, 北京 100081;²北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029

摘要 飞秒激光液相烧蚀技术具有局部、瞬时、超快、超强等典型极端制造特点,在精密加工和纳米材料合成领域展现了独特优势。然而,飞秒激光液相烧蚀是跨多时间、空间尺度,多物理化学现象耦合的复杂过程,现阶段研究缺乏全面有效手段、对机理理解不足。简要介绍了飞秒激光液相烧蚀的基本过程和相关超快观测技术的发展历程,并进一步总结了超快观测技术在光丝、溶剂化电子、等离子体、气泡演化等过程中的应用。最后总结了飞秒激光液相烧蚀方法、观测和机理研究存在的问题,并基于现有问题对未来飞秒激光液相烧蚀中可能应用的超快观测技术进行了展望。

关键词 激光技术; 飞秒激光; 液相烧蚀; 极端制造; 泵浦探测; 超快动力学; 纳米颗粒

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231301

1 引言

现代科技和工业领域对微纳加工的需求日益增加,包括光电子器件^[1]、生物医学传感器^[2]和纳米光子学器件^[3]等应用。飞秒激光加工技术作为微纳制造^[4]和材料科学领域^[5]的创新技术,已引起广泛兴趣。这项技术以其广泛的应用前景,正在重新定义人们对材料加工和微纳制造的认识。传统加工方法常常受到分辨率、热效应和机械应力等制约,这些因素限制了材料的设计和性能。然而,飞秒激光加工技术却以其超快超强的加工能力,为精密微纳制造技术开辟了前所未有的可能性^[4]。利用超短飞秒脉冲的高精度聚焦和以光场的时域、空域和频域协同整形为代表的电子动态调控技术^[6-9],可在材料表面实现高精度、高效的微纳结构制备,包括微孔^[10-11]、光子晶体^[12]、纳米器件^[13]、生物医学^[14]等。相比于常规空气中加工,飞秒激光液相烧蚀技术涉及更复杂的加工环境和机理。加工过程中的液相环境对精密制造能力的提升具有多重关键作用,如有效消除机械应力、提高加工精度、辅助将材料从表面去除以形成所需的微纳结构、抑制材料的重新沉积等^[15]。液相烧蚀时空化气泡内部形成的不同于传统液相加工的高压微环境与飞秒激光超快、超强的特性也有助于促进偏离热力学稳态的亚稳态物相纳米颗粒的形成^[16](例如飞秒激光制备金刚石^[17])。

近年来,纳米技术及纳米科学领域的迅猛发展,已促使纳米材料在众多工业领域中得到广泛应用,特别是在电子^[18]、药物传递^[19]、能源存储^[20]等关键领域。湿法化学作为合成纳米颗粒的主流方法,对纳米科学的发展起到了重要的推动作用,然而仍然存在某些局限性,例如不可避免的环境污染、颗粒聚集导致材料活性降低等问题^[21]。鉴于这些挑战,研究人员开始探索新方法以优化纳米材料的合成。激光液相烧蚀合成技术作为一种创新途径,近年来在纳米领域获得了广泛关注^[22-23]。该技术以其独特的优势在纳米材料合成中展现出巨大潜力:首先,它独特的合成机制导致其不依赖有毒的还原剂和表面活性剂,带来了难以比拟的优势,尤其是在生物医学^[24]和催化领域^[25],常常需要额外的纯化步骤以去除表面活性剂和残余反应物;其次无需额外辅助试剂也极大减少了废物产生,符合绿色化学原则^[26];由于采用液体介质,此技术避免了有害气体胶的生成^[27],这在激光合成过程中具有显著的优势。此外,飞秒激光液相烧蚀在亚稳态材料方面也显示出独特优势^[17]。近年来,液相激光烧蚀合成纳米材料因其多功能性、低成本和易于操作而受到越来越多的关注^[28-29]。在技术发展的早期阶段,人们主要对合成产物的表征感兴趣,但现在应用于特定场景的纳米功能材料合成已成为研究热点,例如在能源^[30]、催化^[31]等领域。

一般来说,激光液相烧蚀靶材合成纳米颗粒的过

收稿日期: 2023-10-19; 修回日期: 2023-11-22; 录用日期: 2023-11-27; 网络首发日期: 2023-12-04

基金项目: 科技部重点研发计划(2022YFB4601300)、国家自然科学基金青年基金(22102009)、能源高效清洁利用全国重点实验室开放基金(ZJUCEU2021017)、航空科学基金(ASFC-2023Z049072001)

通信作者: *xueqiangzhangme@bit.edu.cn; **lixianglong@tsinghua.edu.cn

程是一个特殊的激光加工过程,主要依赖于烧蚀、破碎和熔化等物理过程。根据主导过程的不同,可以将飞秒激光液相烧蚀合成纳米颗粒分为激光烧蚀^[32]、激光碎裂^[33]和激光熔化^[34]三种方法。激光加工过程中伴随的一些化学反应在激光烧蚀过程中发挥着重要作用^[35]。特别是飞秒激光液相烧蚀还原合成金属纳米颗粒的技术,该技术利用激光诱导的非平衡化学反应,通过在液体介质中引入金属盐或配合物等分子前体,可以诱导产生与起始材料完全不同的产品^[36]。这种反应性激光合成技术结合物理过程和高瞬时温度驱动的非平衡化学反应,产生了新型复合纳米材料,这些材料通常难以通过其他方法合成^[37-38]。因此,液相烧蚀合成同时体现了物理自上而下和化学自下而上的合成特点。

尽管激光液相烧蚀合成技术在纳米材料合成方面具有巨大的应用潜力,但由于飞秒激光液相烧蚀过程非常复杂,纳米颗粒的合成机制难以理清,如何进一步调控飞秒激光液相烧蚀过程进而定向调控纳米颗粒合成是该领域的研究难点^[5]。尤其是飞秒激光液相烧蚀过程中物理化学过程的相互交织,使得这一技术的优点非常突出,但同时也带来了明显局限性,即激光烧蚀包含多个过程的耦合和复杂性的调控,对过程的深入理解和机理的揭示还存在困难。需要使用多种先进的技术和方法对其多个过程进行深入表征,并利用高时间分辨手段实现飞秒时间尺度下的观测。

本文对激光液相烧蚀合成技术的超快物理化学现象观测进行了全面综述,着重介绍了目前已知的纳米材料形成过程中的主要反应路径和机制。考虑到其他综述已经对激光合成纳米材料进行了详细讨论,我们将重点放在超快观测技术揭示的微纳结构加工机理上。我们期望通过本文为激光合成领域的研究者提供一些关于微纳结构加工机理的深入见解,从而帮助他们更加灵活地设计实验方案和制定合成策略。

2 飞秒激光液相烧蚀机理

激光液相烧蚀合成纳米颗粒利用了飞秒激光的超快、超强等卓越特性,在合成过程中加工区域形成局部瞬时的极端制造环境,深入理解激光与材料相互作用的内在机制对于充分挖掘其潜在优势和拓展其应用范围至关重要。飞秒激光液相烧蚀过程涵盖了从飞秒到秒的时间尺度和从纳米到毫米的空间尺度,涉及众多复杂的物理化学机制和相互关联的过程^[39]。激光烧蚀过程可以被概括为激光能量首先沉积到材料中,通过多光子吸收过程将光子能量传递给电子,再由电子传递给原子和晶格^[40]。上述连锁反应导致了晶格的加热和响应,最终实现了材料的烧蚀和纳米颗粒的合成。

图 1 展示了飞秒激光液相烧蚀的详细过程。在飞秒激光与靶材相互作用之前,飞秒激光在液相中传播并聚焦^[41];随后在飞秒时间尺度内,主要受到飞秒激光的高峰值功率以及强电场电离机制的影响,在非线性效应下飞秒激光与材料相互作用,在这个短暂的时间内电子吸收光子能量,导致了电子的激发;随后,在皮秒时间尺度内,发生了包括能量转移和化学键断裂等现象,同时晶格开始升温并发生相变等现象;之后,在纳秒时间尺度内,发生了材料表面的弛豫与重组,伴随着等离子体膨胀、辐射和物质喷流等现象^[42],这个阶段标志着材料表面进一步发生变化^[43];最后在更长的时间尺度范围内,液体中的等离子体向空化气泡前体转变,经历空化气泡的膨胀、收缩、溃灭等演化过程^[44],并且在演化期间纳米颗粒会在空化气泡内部大量形成,演化过程中空化气泡内的高温高压环境对纳米颗粒的大小、分布、相和结构产生巨大影响。总之,激光液相烧蚀是一种纳米制造前沿技术,在飞秒激光液相烧蚀制备纳米颗粒的过程中,飞秒激光与材料相互作用的时间序列描述对于理解其内在机制具有指导意义。通过深入了解这一过程的物理化学特性,可以进一步优化实验参数和条件,以实现纳米颗粒的可控制备和应用拓展。

2.1 脉冲在液体中的非线性传播

在飞秒激光液相烧蚀过程中,激光脉冲在到达烧蚀目标之前必须穿越液体介质,因此需要确保激光能量被有效地传递至目标,而非被液体环境吸收或散射。特别是当局部液体吸收的激光能量超过光学击穿阈值时将产生空化气泡,该过程中的折射率、反射率变化会对后续激光脉冲的传播、聚焦和加工过程产生巨大影响^[44]。飞秒脉冲激光的瞬态功率极高,很容易导致液相击穿,因此可以利用特殊聚焦手段,如时空同步聚焦技术^[49],防止击穿现象。同时,在飞秒脉冲下可观察到液相环境中的强烈非线性光学效应,因此需要控制加工液体层的厚度以保持离焦条件,使能量沉积到目标点,避免能量在传输过程中过度损失。在上述条件下,需要注意目标加工平面前的功率密度不能超过液体光学击穿的通量阈值,常见液相烧蚀使用的液体环境水、乙醇等溶液的烧蚀受多光子吸收控制,因此使用较长脉冲可以提高光学击穿通量阈值,同时也允许更多的能量传递到目标^[50]。

对于飞秒激光液相烧蚀合成纳米颗粒,普遍认为该技术综合了自上而下和自下而上的物理化学方法。其中,自上而下主要体现在宏观固体靶材破碎形成纳米颗粒的过程,而自下而上主要体现在还原前驱体离子和溶液中小型纳米颗粒发生团簇、熔融形成新纳米颗粒的过程。因此,飞秒激光能量最终作用于两个过程:一个是在材料上实现的自上而下的飞秒激光烧蚀过程,另一个是在溶液中实现的自下而上的飞秒激光合成纳米颗粒过程。

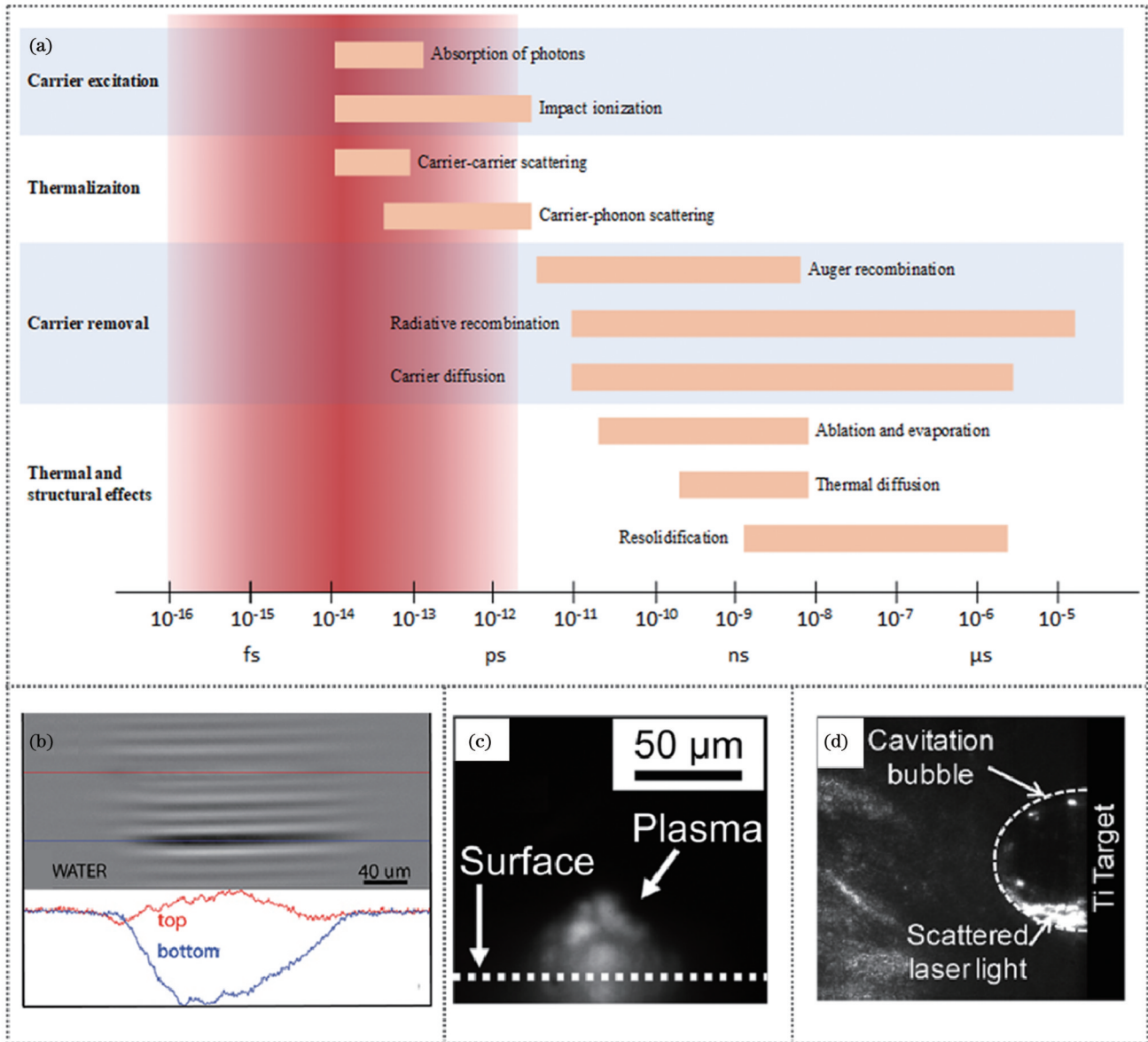


图 1 激光液相烧蚀过程示意图。(a)激光液相烧蚀过程中典型的物理化学过程^[45];激光液相烧蚀过程中的(b)光丝演化^[46]、(c)等离子体演化^[47]和(d)空化气泡演化^[48]

Fig. 1 Schematics of laser ablation in liquid. (a) Typical physical and chemical processes during laser ablation in liquid^[45]; evolutions of (b) light filaments^[46], (c) plasma^[47], and (d) cavitation bubble^[48] during laser ablation in liquid

在烧蚀过程中,当激光能量密度足以克服表面能时,固体靶材表面将发生破裂并形成纳米颗粒。在这一过程中,材料的熔化、气化以及随之产生的爆炸性蒸发是导致材料表面产生破坏的主要原因。此外,当激光脉冲的能量足够高时,产生的冲击波本身也可以引起靶材的破裂。破裂的靶材随着等离子羽流喷发至溶液环境中,形成纳米颗粒。当激光聚焦在溶液中时,纳米颗粒的形成主要依赖溶液中的光化学反应。这个过程可以看作是一种自下而上的合成过程,因为它是从溶液中的微观粒子开始,通过各种物理化学作用逐渐形成宏观的纳米颗粒。

综合而言,飞秒激光液相烧蚀合成纳米颗粒的过程是一个复杂的多物理场耦合过程,涉及到固体靶材的破裂、纳米颗粒的形成,以及溶液中的各种物理化学

反应等多个相互关联的过程。因此针对不同的材料和应用场景,需要对激光参数、溶液性质、环境条件等进行精细调节以实现最优的纳米颗粒合成效果。

2.2 自上而下的材料烧蚀

根据与飞秒激光相互作用的机理不同,可以将飞秒激光液相烧蚀合成纳米颗粒的靶材分为非导电材料和以金属材料为代表的导电材料。非导电材料一般没有自由电子,需要通过光致电离、多光子电离和隧道电离的方式产生种子电子,随后通过碰撞电离,大量电子迅速升温^[45]。而金属材料的激光加工机理与非导电材料存在一定的区别,因为金属材料自身具有自由电子,所以在飞秒激光辐照时,激光能量可以直接转移给导电电子,无需经历电离过程,电子可以迅速加热到高温^[51]。

在飞秒时间尺度上,能量通过电子-电子碰撞在自由电子之间重新分布,导致电子气热化,通常可以使用 Drude 模型描述该过程^[52]。在电子吸收激光能量后,部分自由电子被加热到高温,从而使电子系统处于非平衡态。随后,电子系统通过电子-电子碰撞进行能量交换,最终形成新的平衡状态,而晶格结构则保持在较低温度。电子系统和晶格系统之间的不平衡状态以及能量弛豫导致了新的能量传递过程,其中包括能量从激发电子传递到晶格,从而使晶格温度不断升高^[52]。这一过程发生在几个皮秒的时间尺度上,最终导致了材料的去除。在这个去除过程中,辐照区域与目标其余部分之间存在显著的温度差异,因此固体目标能够高效散热。材料去除主要通过热和库仑机制发生,区域范围几乎与激光光斑一致。无论上述过程是发生在气相中还是在液相中,烧蚀材料的去除过程在皮秒到纳秒的时间尺度上几乎没有明显差异。尽管如此,去除材料的物理参数对于后续步骤,如纳米颗粒的成核、生长以及与溶液的反应具有至关重要的影响。

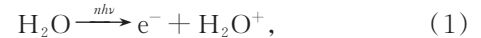
飞秒激光烧蚀的相变机制分为两种,即热相变和非热相变。热相变主要指飞秒激光通过电子-声子作用过程对晶格进行缓慢加热,从而晶格温度升至临界温度,引发了一系列热力学过程,包括熔化^[53]、分裂^[54]、相爆炸^[55]以及临界点相分离^[56];非热相变指激光辐照过程中高能电子逸出留下正离子,而正离子在库仑力排斥作用下引起爆炸,即库仑爆炸^[45]。飞秒激光辐照过程中非热相变与热相变的竞争关系较为复杂,目前尚无统一论,一般认为金属材料极易发生热相变,而非热相变普遍发生在宽禁带材料中^[57]。但是近期也有研究报道了金属、导电材料内的非热相变现象^[58]。

2.3 自下而上的材料生长

飞秒激光的高功率密度使其具有非线性能量沉积的能力。一般而言,飞秒激光电离透明溶液往往受强场电离和雪崩电离的作用,其中强场电离包括多光子电离和隧道电离。1991年,Sacchi 基于 Williams 等^[59]的概念,提出了将水作为“非晶半导体”的击穿模型,其中 Sacchi 假设水的价带和导带之间存在 6.5 eV 的能隙^[60]。此后,大多数研究者都采用该方法来设计水中光学击穿模型^[61-63]。然而,Sacchi 的方法过于简化了水的能带结构。实际只有在相当高的激发能(9.5 eV)下才能有效地将水中价带电子直接电离到导带,而之前认为的 6.5 eV 的“电离能”实际上是将价带电子直接激发成溶剂化状态所需的最小能量^[64-65]。近期的研究表明,溶剂化电子可以直接由价带电子激发产生,而不需要遵循之前的理论假设,经过中间激发进入导带,然后再进行“溶解”^[66]。同时,激光与水的相互作用会产生局部的电离等离子体。这种等离子体可能引起光学击穿、超连续光谱发

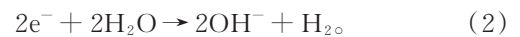
射等现象。对于脉宽小于 100 fs 的脉冲激光,超连续光谱发射可以在非常低的通量下发生,且有跨越可见-近红外范围的广谱发射。而该通量激光仅会产生低密度等离子体,其电子密度为 $1 \times 10^{18} \sim 3 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ ^[67]。具有高功率密度的激光将诱导高电子密度的等离子体,进一步导致水的光学击穿,其对应的自由电子密度阈值大约为 $1.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ^[68]。

以最常见的水溶液环境为例,在强烈的可见光或近红外激光脉冲作用下, n 个光子的吸收触发了水的直接电离,生成一个自由电子和一个水自由基阳离子:



式中: h 为普朗克常数; ν 为光的频率。

大部分激发电子在几十飞秒内弛豫,少量电子在约 300 fs 的时间尺度上转化为水合电子^[69]。水合电子的寿命可达 100 ns,通过在溶液中添加电子清除剂 N_2O 和 IO_3^- 等可以有效缩短水合电子寿命^[70-71]。水合电子是飞秒激光液相烧蚀合成金属纳米颗粒的主要还原剂^[72-73]。水合电子也可以在 1 ns 内与两个水分子重新结合,形成羟基阴离子和稳定的气体产物 H_2 ^[74]:



当飞秒激光液相烧蚀溶液环境为其他有机溶剂(R)时,电离过程与水溶液类似,产生了自由电子和自由基阳离子(R^+)^[75-76]:



然而,与快速衰变的水自由基阳离子不同,有机自由基阳离子的寿命可以在室温溶液中达纳秒甚至更长时间^[77],并且自由基在双相重组之前通常会发生多种反应,包括脱氢反应、氢转移等,产出氢气等副产物^[78]。

在飞秒激光液相烧蚀还原金属前体过程中,飞秒脉冲宽度远小于液体分子电子-原子耦合时间尺度。因此,等离子体中产生的高浓度溶剂化电子是离子前体还原的主要能量来源^[61,69]。溶剂化电子所产生的还原电势为 -2.77 V,足以还原水溶液中的大多数前体离子^[5]。在前体离子被还原后,中性原子的形成导致成核发生,纳米颗粒开始生长。激光诱导的原位监测揭示了该过程的反应动力学特性。

研究表明,激光液相烧蚀合成纳米颗粒的生长动力学遵循 Finke-Watzky 成核自催化生长速率定律,该过程的一级成核速率常数和二级自生长速率常数是影响纳米颗粒生长的关键参数。这些参数受到激光能量密度、溶液性质、温度以及催化剂和离子浓度等多种因素的影响^[73,79-81]:

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] + k_2[A][B], \quad (4)$$

式中: t 为激光液相烧蚀的时间; $[A]$ 为前驱体浓度;

$[B]$ 为纳米颗粒浓度; k_1 为成核速率常数; k_2 为纳米颗粒生长速率常数。通过对方程(4)进行积分,可以将纳米颗粒生长动力学建模为关于辐照时间和初始浓度的函数:

$$[B(t)] = 1 - \frac{k_1/k_2 + [A(0)]}{1 + \frac{k_1}{k_1[A(0)]} e^{(k_1 + k_2[A(0)])t}}, \quad (5)$$

式中: $[B(t)]$ 为 t 时刻下合成纳米颗粒的浓度; $[A(0)]$ 为前驱体的初始浓度。在特定的实验条件下,Finke-Watzky模型也给出了纳米颗粒尺寸随时间生长的理论公式:

$$[D(t)] = D_f \times \left\{ 1 - \frac{k_1/k_2 + [A(0)]}{1 + \frac{k_1}{k_1[A(0)]} e^{(k_1 + k_2[A(0)])t}} \right\}^{\frac{1}{3}}, \quad (6)$$

式中: $[D(t)]$ 为 t 时刻合成纳米颗粒的直径; D_f 为合成纳米颗粒的最终直径。

上述理论可以解释飞秒液相烧蚀过程中纳米颗粒的形成过程,但现有模型仅为理想化的动力学模型,无法详细阐述激光影响纳米颗粒合成的微观机理^[35];同时,该模型将飞秒激光液相烧蚀过程简化为稳态反应过程,忽略了激光时空限域效应对液相烧蚀过程的重要影响,因此对瞬态条件敏感激光缺乏预测能力。为了将稳态理论推广到瞬态条件下,需要发展和利用具有高时空分辨能力的表征技术以支撑相关研究。采用具有高时空分辨能力的表征技术捕捉飞秒激光作用液体环境的详细过程,为我们进一步了解飞秒激光液相烧蚀纳米颗粒的形成机理提供了有力的支撑。

3 瞬态观测技术

飞秒激光液相烧蚀是一个涉及多个时间尺度的复杂过程,需要利用时间分辨技术进行观测,以洞察瞬态发生的超快现象。这些现象涉及的时间尺度包括毫秒、微秒、纳秒、皮秒甚至飞秒。利用具有超短门宽的增强型电荷耦合器件(ICCD)相机可以实现微秒甚至纳秒时间尺度下的瞬态观测,但为了实现更快的时间分辨手段,常常需要采用泵浦探测技术。

泵浦探测技术的基本原理是将一束飞秒激光通过分束镜分成两束。这两束激光之间的延时经过精心设计,第一束激光作为泵浦光用于激发/烧蚀材料,而第二束激光则作为探针在一定延时后到达第一束激光辐照区域进行观测。通过收集飞秒激光辐照后不同延时下的探测信号,可以研究整个超快过程中的完整动力学瞬态演化。

泵浦探测技术最早由 Abraham 和 Lemoine 于 1899 年提出。1949 年, Norrish 和 Porter^[82]对泵浦探测技术

进行了改进,他们使用两个持续时间为毫秒到微秒的电子延迟闪光来测量光化学反应的瞬态中间产物。Norrish 和 Porter 的这一改进为此后的泵浦探测技术发展奠定了基础,并为他们赢得了 1967 年的诺贝尔化学奖。

自 20 世纪 60 年代激光问世以来,泵浦探测技术得到了新的发展动力,随着激光脉冲的不断缩短以及调制技术的不断提高,泵浦探测技术也在不断发展,并以空前的时间分辨率获得了广泛关注。1988 年, Zewail^[83]总结了此前的飞秒激光及泵浦探测技术的研究成果,提出了飞秒激光泵浦探测技术。这一技术的出现使得人们可以将飞秒激光泵浦探测技术应用于光驱动化学反应超快动力学研究,从而打开了材料化学反应、物理变化等瞬态过程的“黑盒子”。随着光学和成像技术的不断发展,飞秒激光泵浦探测技术演化出了多种具有不同时空分辨率和信号采集方式的探测技术,如时间分辨光谱^[84-85]、泵浦探测阴影成像技术^[86]、干涉式泵浦探测技术^[87-88]、全息泵浦探测技术^[89]等。表 1 列举了飞秒激光液相烧蚀研究中常见的的时间分辨观测手段,各类探测技术都有其自身的优点,但也存在一定的局限性。图 2 展示了飞秒激光液相烧蚀研究中时间分辨观测的发展路线,飞秒激光泵浦探测技术呈现出逐渐向超高时空分辨率、多观测角度和连续性探测方向发展的趋势。

飞秒光谱学是一种利用超快脉冲研究原子、分子、纳米结构等对象的光致动力学过程的实验技术集合,其最早与泵浦探测技术结合运用并逐步发展起来^[106]。在泵浦探测实验中,用一束泵浦光对介质材料进行激发,随后用一束探测光记录此过程中的光学响应信息。通过对探测到的信息进行反演,可以获得光致反应的超快动力学信息。在 19 世纪 70 年代,科学家们利用紫外泵浦探测技术进行了电子局部化和溶剂化的时间分辨动力学研究,首次以皮秒量级的时间分辨率直接观察到准自由电子的再弛豫^[107]。然而,受限于实验设备,观测的时间分辨率往往大于 300 fs,难以满足许多理论上预测的弛豫动力学观测需求。1998 年, Yokoyama 等^[108]利用瞬态吸收光谱对水合电子进行了第一次飞秒时间尺度观测,该研究实现了 35 fs 的时间分辨率,值得一提的是,该项工作沿用了 Barbara 首创的三激光脉冲方案,其中紫外合成脉冲用于产生溶剂中的过量电子,经过几纳秒的延迟后,近红外泵浦脉冲将基态电子激发到激发态,并使用探测脉冲监测光谱的动态变化。2001 年, Tauber 等^[91]首次尝试结合荧光光谱和共振拉曼光谱,研究了水溶液中水合电子-溶剂的耦合和弛豫。2004 年, Pshenichnikov 等^[109]实现了极短持续时间(小于 5 fs)和大光谱宽度(大于 450 nm)的飞秒分辨泵浦探测实验。2013 年,为了研究水的振动动力学, Ramasesha 等^[84]利用一种新型的亚 70 fs 宽带中红外光源,实现了二维红外、瞬态吸收和极化各向异

表 1 飞秒激光液相烧蚀研究的常见时间分辨观测手段

Table 1 Common time-resolved observation techniques for research on femtosecond laser ablation in liquid

Time-resolved characterization technique	Function	Advantage	Disadvantage	Ref.	
Time-resolved spectrum	Transient absorption spectrum	Investigating dynamics of photon-generated charge carriers	1) Pump-probe techniques enable high temporal resolution capabilities 2) Carrying abundant photophysical and photochemical information	1) It is challenging to analyze systems with complex optical responses and difficult to collect signals from systems with weak optical responses 2) Spatial resolution is challenging	[90] [91]
	Time-resolved Raman spectrum	Investigating evolution of molecular vibrations after laser irradiation			
	Laser induced breakdown spectroscopy	Observing evolution of plasma during laser ablation in liquid phase	Optical path structure is simple	Temporal resolution is relatively low	[92]
Ultrafast optical imaging	ICCD imaging	Observing cavitation bubble and plasma evolutions during laser ablation in liquid phase	Optical path structure is simple	Temporal resolution is relatively low	[93]
	Shadow pump-probe imaging				[86]
	Interferometric transient imaging	Observing evolution of refractive index/reflectivity in ablation area during laser ablation in liquid phase	1) Pump-probe techniques enable high temporal resolution capabilities 2) Possessing spatial resolution capabilities	1) Dependence on optical response properties of sample and generally requiring relatively high excitation energy 2) Carrying less information	[94] [95]
	Holographic transient imaging				
Other time-resolved characterization techniques	Time-resolved X-ray imaging	Observing ultrafast motion of nanoparticles driven by laser	Achieving spatial resolution beyond that of conventional optical imaging	Necessity to consider balance between instrument sensitivity and side reactions	[96]
	Ultrafast electron microscope	Observing ballistic dynamics of nanoparticles driven by laser			Liquid-phase observation environments pose challenges to vacuum conditions required for electron-related detection techniques
	Time-resolved photoelectron spectroscopy	Observing evolution of electronic binding energy in solutions driven by laser			[99]
	Time-resolved X-ray diffraction	Elucidating structural dynamics following laser irradiation	Providing information beyond optical dimension	1) Scattering pattern dominated by solvent 2) In solution, particle spacing is uneven and orientation is random	[100]

性光谱的分析,从多个角度揭示了受激发时发生的所有频率的振动跃迁。

超快光谱探测结果是辐照区域内信号的总和,只能测量光谱信息,并没有空间分辨能力。为了获取空间分辨能力,基于瞬态吸收光谱技术的瞬态吸收显微镜技术需要在空间上进行逐点扫描以形成空间图像^[110],而液相环境测试中普遍存在稳定性和信噪比问题,这将导致类似多次叠加信号的特征手段在发展中存在困难。为了探究飞秒激光液相烧蚀过程中空间尺

度上的超快演化,采用直接光学成像方案更为普遍。2005年,Bragg等^[111]利用时间分辨光电成像技术研究了水簇阴离子的大小、同位素和同分异构体依赖的电子弛豫动力学。2006年,Centurion等^[95]搭建了一个全息系统,实现了150 fs时间分辨率和4 μm空间分辨率,全息图中的相位信息能够重建克尔非线性和等离子体形成引起的正负折射率变化,并重建三维结构,该系统具有用一次探测激光拍摄多张全息图的能力。2007年,Balciunas等^[112]结合泵浦探测技术和全息相对

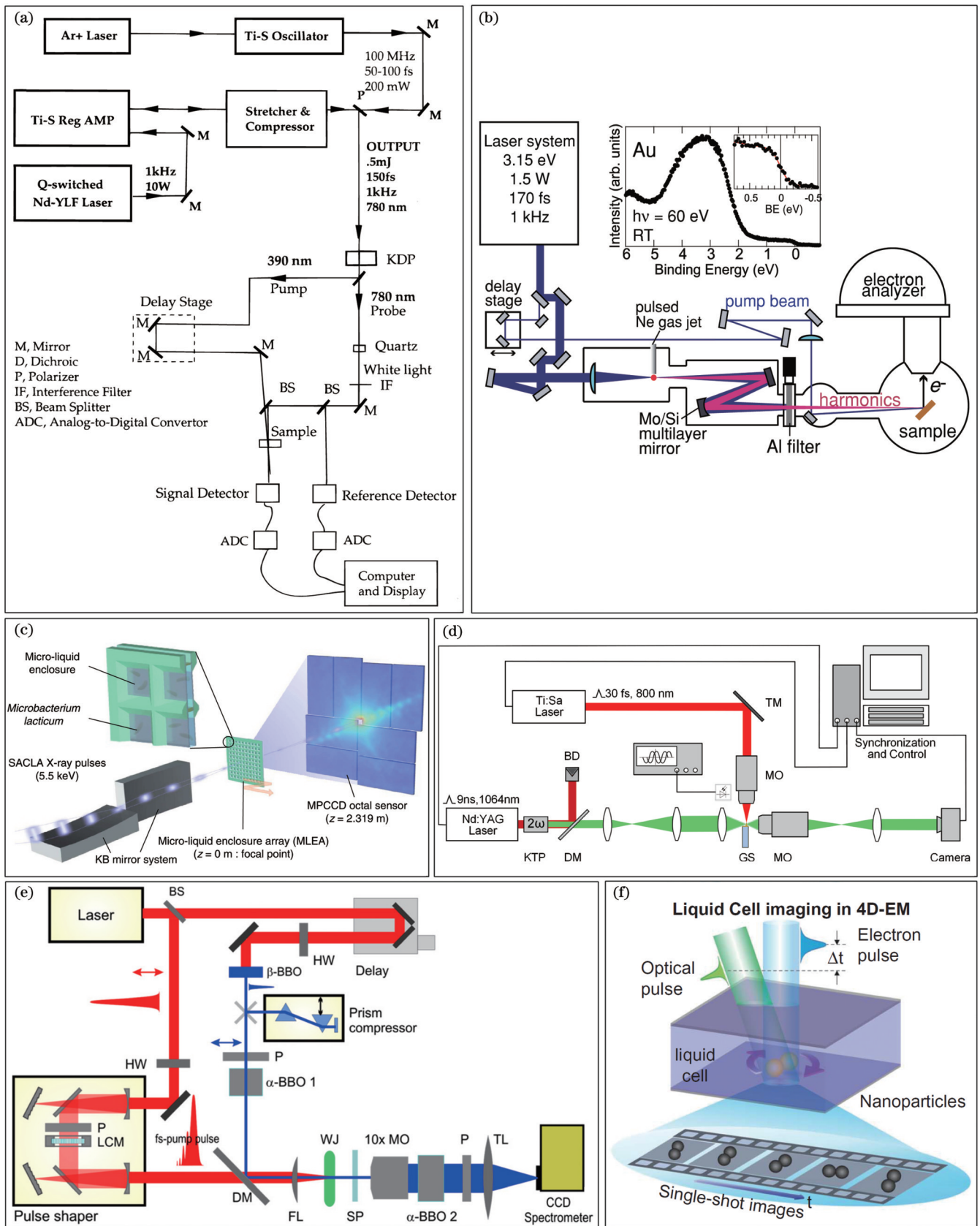


图 2 飞秒激光液相烧蚀瞬态观测技术示意图。(a)瞬态吸收光谱^[101]；(b)时间分辨液相光电电子能谱^[102]；(c)时间分辨液相 X 射线衍射光谱^[103]；(d)液相 ICCD 瞬态成像^[104]；(e)液相泵浦探测成像^[105]；(f)液相 4D 电镜^[98]

Fig. 2 Schematics of transient observation technology of femtosecond laser ablation in liquid. (a) Transient absorption spectroscopy^[101]; (b) time-resolved liquid phase photoelectron spectroscopy^[102]; (c) time-resolved liquid phase X-ray diffraction spectroscopy^[103]; (d) transient imaging of liquid phase by ICCD^[104]; (e) liquid phase pump probe imaging^[105]; (f) liquid phase 4D electron microscope^[98]

比成像的优点,提出了数字全息泵浦探测技术。该技术通过捕捉飞秒激光加工过程中的瞬时相移与振幅比得到电子密度与等离子体演化信息,时间分辨率优于 50 fs。相较于“传统”全息术,该数字全息术不需要对介质进行湿处理,能够定量测量相位信息,并且可以对全息信息进行检索,为飞秒激光液相泵浦探测技术开拓了新的探测视角。Minardi 等^[86]通过结合泵浦探测技术和时间分辨定量阴影法,首次拍摄了飞秒脉冲在水中传播的快照。2012 年,为了增强光谱干涉仪的稳定性以及拓宽干涉脉冲的时间延迟窗口, Sarpe 等^[105,113]利用双折射晶体设计了新型的共程干涉仪,提供了一个研究超快过程动力学的有力工具。超快干涉式泵浦探测技术因具有无干扰和测量效率高特点而逐渐发展起来。2019 年, Kononenko 等^[94]利用飞秒干涉显微定量技术,首次探测到激光激发水的强烈非线性性和各向异性响应。

上述两大类技术均以泵浦探测技术为基础,其中涉及的探测技术主要为光谱和阴影成像。这些技术都要求所观测的物理化学现象在探测光波段内具有显著的光学响应,以产生可供分析的信号。为了进一步拓宽探测信息的维度,近年来研究者们致力于开发一些新的超快观测技术。其中,超快光电子能谱在液体环境中的应用,使我们能够探索瞬态化学物质的电子动力学,这种技术为水溶液中的非绝热反应动力学提供了更深入的见解。2010 年, Siefertmann 等^[114]完成了超快液体射流光电子能谱测量液态水中溶剂化电子的研究,首次揭示了表面溶剂化电子的能谱特征。2019 年, Karashima 等^[99]结合光谱检索方法校正非弹性散射,利用时间分辨光电子能谱方法研究了溶剂化电子在水、甲醇和乙醇中的第一激发态超快内转换,并将时间分辨率提高至 25 fs。此外,随着光源装置性能的提高以及复杂光谱与成像技术的发展,一些具有高时间分辨的超快观测新技术也在液相环境中被不断探索,例如飞秒自由电子激光探测技术。与传统的激光相比,自由电子激光具有频率大、范围连续可调、高峰值功率、窄线宽、全相干等特点,已经被广泛应用于先进材料、分子原子物理、生物、医学等领域^[115-117]。在传统液相烧蚀表征中,受限于探测信号强度,X 射线、电子能谱、单发成像等技术存在技术瓶颈,而自由电子激光的高峰值功率为上述技术在液相环境中实现时间分辨提供了理论可能性。Vassholz 等^[118]发现,使用单 X 射线自由电子激光脉冲研究水中激光诱导的空化动力学具有独特优势。他们采用红外激光激发和 X 射线探测方案,利用红外泵浦激光在击穿后的等离子体中产生空化气泡,利用自由电子 X 射线探测被激发气泡,对水中激光诱导的空化气泡进行锥束全息闪光成像,随后引入空化气泡径向对称的相位反演方法,对膨胀空化泡周围冲击波的时空压力分布进行量化处理。

以上所述的各种技术手段,无论是基于泵浦探测技术的吸收光谱和阴影成像,还是近年来发展起来的其他超快观测技术,如超快光电子能谱和自由电子激光探测技术,都在超快科学领域提供了深入理解和控制物理化学反应过程的有效工具。这些技术的发展和应用,不仅为我们提供了更丰富的探测信息维度,也推动了科学研究的深入发展。

4 飞秒激光液相烧蚀中的瞬态研究

飞秒激光液相烧蚀的超快观测研究对于理解和控制飞秒激光液相烧蚀过程中的各种超快物理化学动态现象具有至关重要的作用。这些研究有助于揭示物质在不同时间尺度内的相互作用和变化,从而提供研究和调控这些过程的方法,进一步优化飞秒激光液相烧蚀产物的路径。尽管超快机理研究的重要性显而易见,但在液体中这方面的研究相对较少。这是因为高时空分辨率技术的进步依赖于设备性能的发展,而液相环境本身对真空表征系统造成了观测上的困难,同时液相烧蚀复杂的反应过程中多个物理化学过程往往同时发生,如何解析采集到的超快信号同样给该领域研究提出了挑战。

为了详细展示利用瞬态观测技术对飞秒激光液相烧蚀过程进行的原位研究,本文按照时间尺度将飞秒激光液相烧蚀过程拆解为四个过程:光丝原位演化、溶剂化电子演化、等离子体演化和空化气泡演化。这些过程是基于近年来利用瞬态观测手段的原位观测研究总结而来,揭示了飞秒激光液相烧蚀过程背后的光学、物理、化学机理。但需要注意的是,该分类方法只是为了简明地展示飞秒激光液相烧蚀的典型过程,一方面四个过程并不是互相独立的,它们在时空上存在交集且互相转化互相影响,另一方面还有其他的物理化学过程在同步发生。

4.1 飞秒激光液相烧蚀光丝原位演化

飞秒激光液相烧蚀的光丝原位演化研究是了解飞秒激光在溶液中传播和聚焦的重要环节。飞秒激光通过溶液时,会激发路径上的电子,受到光学 Kerr 效应和等离子体吸收增强的影响,辐照液体的原位光学响应特性发生改变。通过原位泵浦探测技术可以实现高时间分辨的空间成像,表征飞秒激光在液体中的传播过程和电子激发过程。2006 年,为了研究不同材料的光学非线性效应对激光传播的影响, Centurion 等^[95]利用全息泵浦探测成像技术对比了飞秒脉冲与空气、水、二硫化碳相互作用的直线全息图,揭示了透明介质中飞秒激光的非线性变化,并分别拟合了 Kerr 系数。为了进一步反映飞秒激光液相烧蚀过程中激光传播轨迹上的电子激发与光丝形成情况,2007 年, Minardi 等^[86]利用吸收成像阴影泵浦探测技术,研究了水介质中的光-等离子体丝状物引起的折射率变化,描述了飞秒激光液相烧蚀过程中

光纤传播的时空特征,基于Drude模型对等离子体的折射率进行拟合,观察到激发等离子体的电子密度为 $(2.1 \pm 0.4) \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$;等离子体通道的深度和宽度在 $100 \mu\text{m}$ 尺度上呈现调制现象,测量到的折射率峰传播速度为 $(0.7455 \pm 0.0016)c$ (c 为光速)。然而,直接阴影成像的泵浦探测技术只能用于接近击穿阈值激光强度的烧蚀过程观测,仅有强度信息的探测结果难以满足研究需求。通过引入干涉成像技术可以有效解决上述问题,在无法激发起高等等离子体功率密度情况下仍然可以成像。2012年,Sarpe等^[105,119]用光谱干涉测量法研究了在超短激光脉冲激励下薄水射流中产生的自由电子等离子体的早期动力学,获得了杂介电函数的实部和虚部,检测到自由电子等离子体光学性质的微小变化,并将激光电离溶液机制归因于多光子电离和雪崩电离的相互作用。2019年,Kononenko等^[94]也通过干涉式泵浦探测成像技术观测了纯水折射率的变化,详细研究了飞秒激光对纯液态水的光学极化率的影响,飞秒分辨率下的测量结果揭示了激发等离子体对外加场的强烈的各向异性瞬态响应。2021年,Kononenko等^[88]进一步研究了水在不同功率激光下的激发过程。图3展示了不同能量脉冲辐照水的超快观测结果。当激光能量为 0.3 mJ 时,介质的扰动仅在脉冲通过时出现,未观察到激发等离子体。以光速移动的白色区域是光学Kerr效应的一种表现,它导致了折射率的局部增加。在能量为 0.4 mJ 的脉冲中观察到明显的等离子体尾迹,所呈现的图像对应激光激发和随后的水弛豫过程。白色和黑色区域分别对应折射率增加和减小。该图像展示了溶剂化等离子体的复合和空化是独立的过程,在皮秒和纳秒时间尺度上依次演化。载流子是由水的本征五光子吸收激发的,然而,最终导致空化的能量沉积的主要通道是诱导吸收,这是脉冲本身产生的预水合电子等离子体的线性吸收。因此,相对低密度的等离子体促使受影响微体积内的温度显著升高。在空化区,飞秒脉冲激发的载流子浓度小于 10^{19} cm^{-3} 。在这种情况下,当离域电子不能离开母体阳离子时,根据扩散再生机制,发生了电子-离子复合,其中部分电子转化为溶剂化电子。

4.2 溶剂化电子演化

在飞秒激光液相烧蚀过程中,自由电子与溶剂分子相互作用,形成溶剂化电子。这些溶剂化电子对水介质中的化学反应^[109]和物理过程^[50]产生重要影响,成为研究飞秒激光脉冲光解的重要物质之一。在激光诱导等离子体中,自由电子可能会剧烈地改变溶剂化电子的动力学行为。溶剂化电子可在各种极性和非极性液体中被观察到,并在过去的几十年里得到了广泛研究。20世纪60年代初,人们在辐射分解研究中发现了以 720 nm 为中心的宽谱无结构吸收带,这是首次报道的溶剂化电子的光学性质。在紫外区单光子

或多光子吸收后,人们观察到水中存在相同的光谱特征。利用双光子激发机制在纯水和氘化水中验证了 282 nm 飞秒脉冲同样能产生溶剂化电子。利用时间分辨光谱对水合电子进行光谱分析时,常常基于其独特的光谱响应与寿命相关特性。1983年,Nikogosyan等^[120]研究了液态水对强激光紫外辐射双光子吸收的影响,测量了水溶液的双光子吸收系数。结果显示,当水吸收两个 266 nm 的紫外量子时,其电离量子产率为 15% ,解离量子产率为 13% ,测定的液态水电离极限为 6.5 eV ,溶剂化电子的实测寿命为 $0.3 \mu\text{s}$ 。此后,大量类似的时间分辨光谱相关研究^[90,108-109,121-122]均测试了飞秒激光液相烧蚀水溶液过程中溶剂化电子的演化动力学。图4(a)展示了Thaller等^[122]的研究结果。

随着瞬态吸收光谱技术的日趋成熟,除了对溶剂化电子寿命这一类长寿命过程进行测定外,实验还对溶剂化过程这一超快动力学过程进行了拟合。在瞬态吸收光谱实验中,溶剂化电子通过以 720 nm 为中心的可见吸收带后被光激发到第一电子激发态,溶剂化电子的电子云瞬间从无节点的伪球形转变为单节点的电子云。电子的水合壳层迅速响应这种变化,在超短时间内稳定激发态,而基态不稳定,促进了非绝热跃迁(内转换)。尽管许多研究者使用瞬态吸收光谱解释溶剂化电子的非绝热动力学,然而该系统的瞬态吸收光谱研究极具挑战性,其难点在于基态漂白信号、激发态的受激发射和吸收以及非平衡基态的瞬态吸收在同一波长区域内重叠,使得解释不明确。2019年,Karashima等^[99]利用时间分辨光电子光谱探测水、甲醇和乙醇中溶解电子的超快内部转换过程,并使用光谱检索方法对电子的激发态和基态进行分离,以研究基态中的溶剂化动力学。如图4(b)所示,溶解电子在激发态下的核波包运动引起其垂直电子结合能快速增加,促进了非绝热跃迁(内部转换),水和 D_2O 分别在 $50 \sim 80 \text{ fs}$ 内进行了超快的内部转换。溶剂化电子在甲醇和乙醇中也表现出超快的内部转化,大约在 100 fs 内。

为了更好地理解强飞秒激光脉冲在水中产生等离子体的早期阶段与溶剂化电子之间的关系,2020年,Sakakibara等^[123]利用飞秒激光脉冲的泵浦探测技术观察了溶剂化电子的动力学。与传统的瞬态吸收光谱技术相比,这项技术增强了空间分辨能力。他们发现,与离子和自由基的快速复合过程有关的溶剂化电子湮灭的寿命比以前在脉冲光解研究中观察到的要长。这可能是由于激光诱导等离子体产生的大量自由电子额外产生了溶剂化电子。

4.3 等离子体演化

在飞秒激光液相烧蚀过程中,当激光功率密度超过阈值时,激光能量会引发材料的电离并生成高密度电子,进而形成等离子体。这种等离子体主要由这些

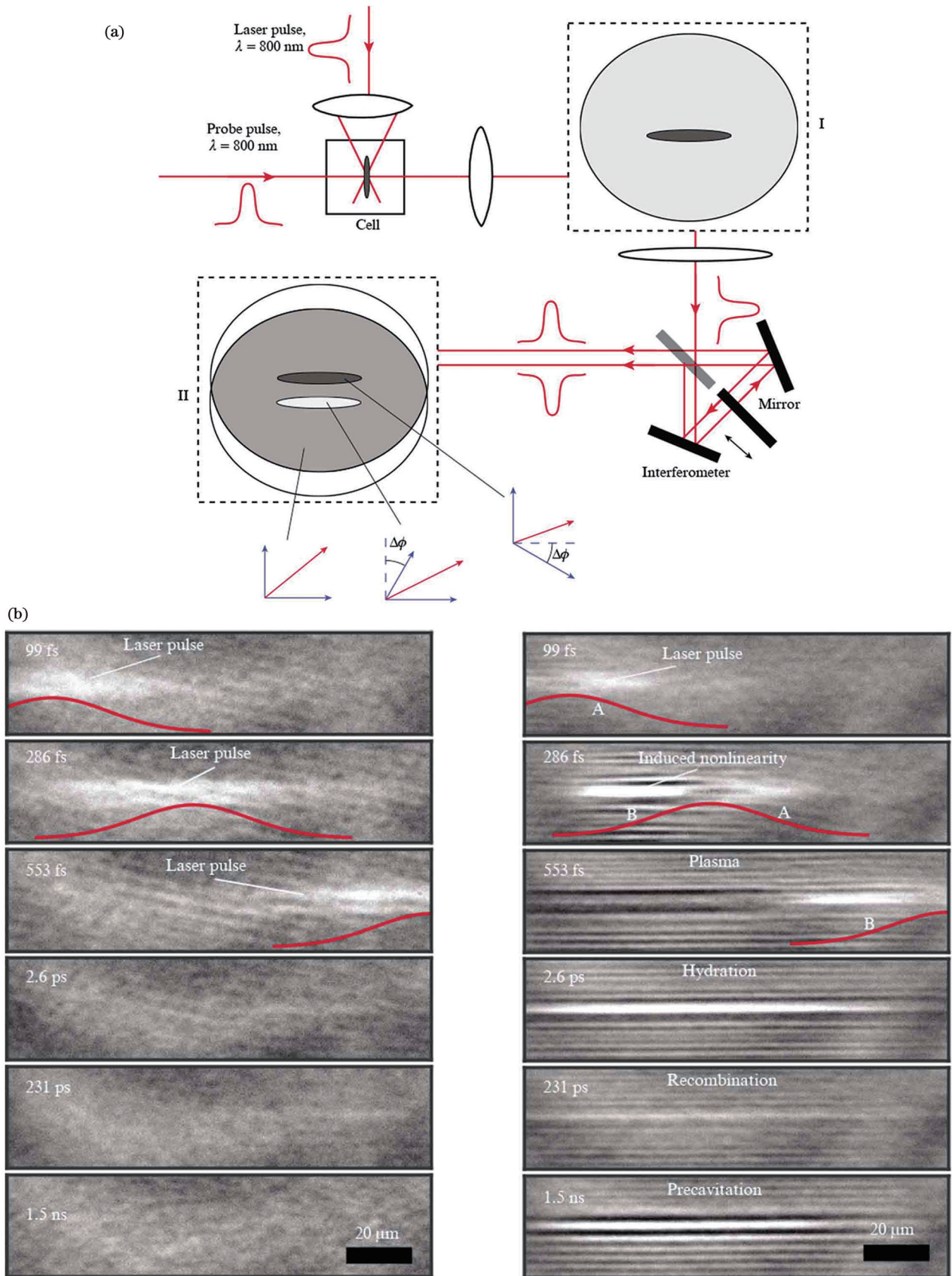


图 3 激光液相烧蚀过程中光丝演化的超快观测结果^[88]。(a) 飞秒激光液相烧蚀干涉成像光路示意图；(b) 在脉冲能量为 0.26 μJ (左) 和 0.4 μJ (右) 时, 水中激光激发区域的演化, 脉冲从左向右传播

Fig. 3 Transient observation results of light filament evolution during laser ablation in liquid^[88]. (a) Optical path diagram of interference imaging for femtosecond laser ablation in liquid; (b) evolution images of laser excitation region in water at pulse intensities of 0.26 μJ (left) and 0.4 μJ (right) with pulse propagating from left to right

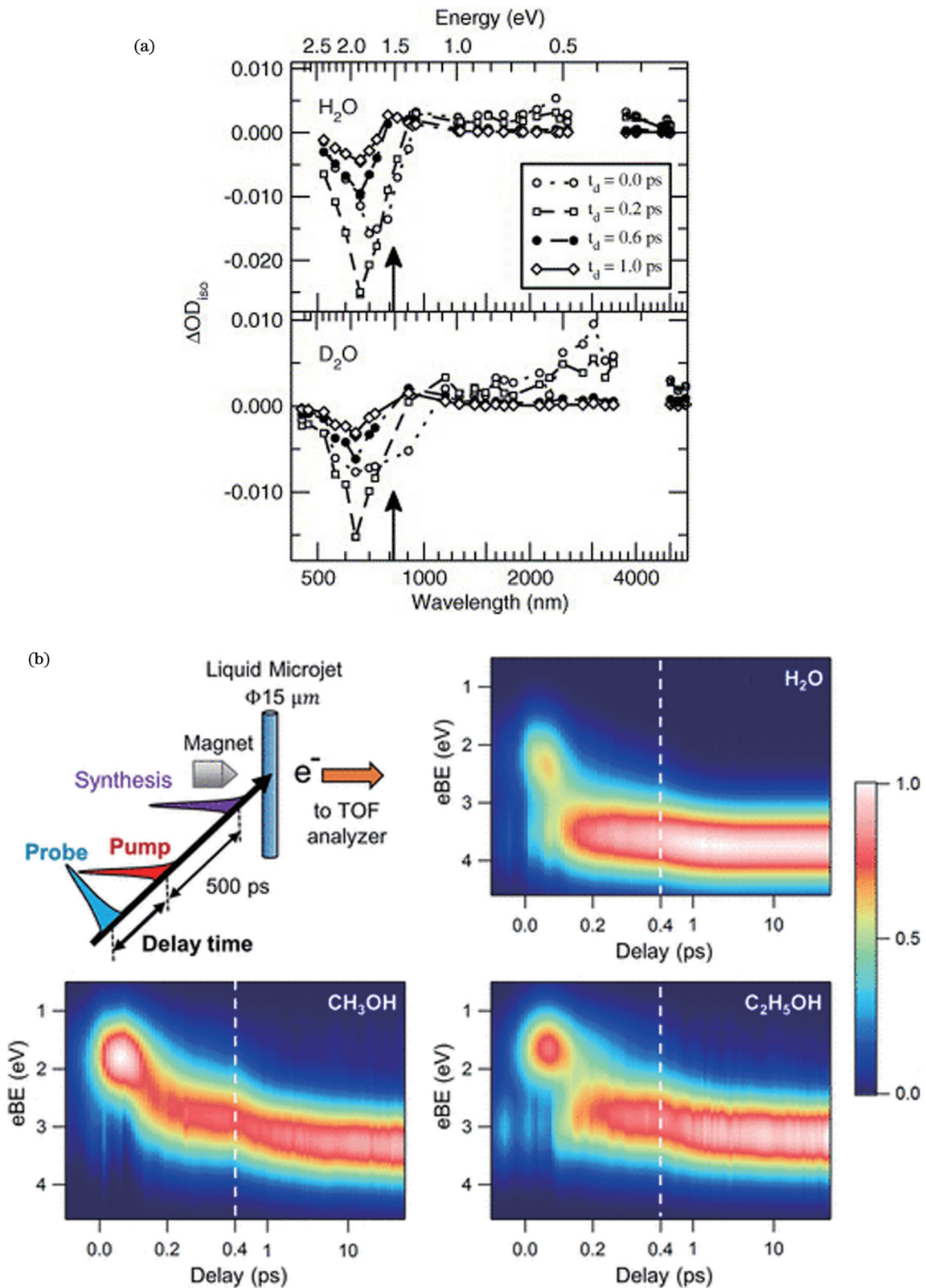


图 4 激光液相烧蚀过程中溶剂化电子演化的超快观测结果。(a)在 450 nm 到 5.5 μm 范围内,水和 D₂O 中不同延迟时间的激发溶剂化电子的瞬态吸收光谱,激发波长用垂直箭头表示^[122]; (b)左上为液体三脉冲光电子能谱示意图,其他图像为不同溶剂下使用 700 nm 泵和 270 nm 探针脉冲测量的光电子光谱,时间分辨率为 80 fs^[99]

Fig. 4 Transient observation results of solvated electron evolution during laser ablation in liquid. (a) Transient absorption spectra of excited solvated electrons in water and D₂O with different delay time in 450 nm–5.5 μm probe range, with excitation wavelengths represented by vertical arrow^[122]; (b) upper left is schematic of liquid three-pulse photoelectron spectroscopy on top left and other images are photoelectron spectra measured in different solvents using 700 nm pump and 270 nm probe pulses with time resolution of 80 fs^[99]

高密度电子或原子组成,并且其元素种类由激光辐照处的靶材物质决定。等离子体的密度受控于激光能量密度,一般在初始时刻达到 10^{20} cm^{-3} 的量级^[124]。由于等离子体的产生会伴随强烈的等离子体发光现象,故发光谱线峰的位置与强度可以有效地反映等离子体的状态。

2014年,Lam等^[92]利用时间分辨光谱技术对飞秒激光液相烧蚀 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过程中的Al和AlO谱线进行了深入研究。如图5(a)所示,在200 ns时,等离子体密度为 $10^{18}\sim 10^{19} \text{ cm}^{-3}$,到了800 ns后,等离子体密度下降了一个数量级,而到了2 μs 以后,等离子体密度进一步衰减至 10^{14} cm^{-3} 。据此,他们推断出等离子体在2 μs 后转化为热中性气体。由于当温度高于3000 K时,只有小分子才是稳定的,故认为纳米颗粒的成核不可能在激光辐照后的几微秒之内发生。2017年,Gavrilović等^[125]对比了飞秒激光液相烧蚀铝和氧化铝靶材时的等离子体光谱演化情况。他们发现,与铝靶材相比,氧化铝靶材的二次等离子体形成效率较低,其光发射仅在激光脉冲延迟400 ns时略有增加,总持续时间约为650 ns。除了对铝靶材的研究外,还有其他金属靶材的相关研究也有报道。例如,2013年,Kumar等^[126]测试了激光液相烧蚀铜靶时产生的铜烧蚀等离子体的演化过程,利用时间和空间分辨可见发射光谱对等离子体羽流参数进行了详细研究。他们通过Stark展宽法测定了等离子体的电子密度与电子温度随时间的演化情况。2019年,Chemin等^[127]利用飞秒激光液相烧蚀技术合成了Eu掺杂的 Gd_2O_3 纳米颗粒,合成过程中通过等离子体发光光谱技术观测到Eu离子穿透合成单斜 Gd_2O_3 纳米颗粒的核心过程。

随着科学技术的发展,基于有时间分辨能力的成像技术可以获取等离子体在空间上的分布随时间的演化情况,这进一步促进了人们对等离子体的形成、膨胀、喷发过程的深入了解。2008年,de Giacomo等^[128]采用光谱分辨成像技术对金属钛、铝基合金和铜基合金的液相烧蚀过程进行了对比研究。如图5(b)所示,冲击波在约100 ns内快速传播,350 ns左右它转变成一种恒定速度的声波,羽流的峰值存在一个时间上的延迟并在200 ns后停止向前传播,之后羽流向两侧扩散。

需要注意的是,等离子体的演化并非一成不变,通过施加外场可以有效调控其演化状态。2009年,Takada等^[129]利用时间分辨等离子体发光光谱测量了外加压力对液相激光烧蚀过程中等离子体发光强度的影响,进一步分析了出现等离子体演化差异的原因。如图5(c)所示,外部压力会产生两种主要影响:第一种是化学效应,周围水中溶解气体量的增加导致等离子体的光发射强度增强;第二种是物理效应,等离子体

体积在压力下被压缩。另外,2015年,Kim等^[130]研究了周围电解质和磁场对激光等离子体的影响。如图5(d)所示,随着电解质和磁场的增加,等离子体发射寿命增加,而等离子体的体积几乎保持不变。这表明电解质对韧致辐射有很强的影响。同时他们还发现,磁场作用力对延长等离子体发射寿命起着核心作用,同时还通过散射图像证实了纳米颗粒是直接等离子体内部形成的。

在飞秒激光液相烧蚀过程中,由于等离子体仅在微秒以下的时间尺度内存在,高密度等离子体会在长时间尺度下原位生成空化气泡。利用瞬态成像技术可以建立等离子体向空化气泡转化的机理模型。例如2015年,Tamura等^[47]研究了等离子体演化与空化泡形成的关系。他们发现等离子体和空化泡在早期是共存的。这个结果表明,烧蚀物质(如离子、原子和原子团簇)可能与周围的液体相互作用,并在空化泡内发生早期化学反应。其中超临界气相区最有可能是发生电替换、水分解、氧化等化学反应的地方^[131]。

4.4 气泡演化

在激光脉冲的超强作用下,材料表层发生熔化、气化,形成致密的激光烧蚀等离子体,并向材料的内部迅速扩展,进而转化为空化气泡。空化气泡在经历初步的膨胀后,会随着时间的推移而逐渐收缩,直到气泡内部的压力和温度达到极高,从而导致气泡的瞬间崩溃,产生二次高压反应场。这种高压环境对材料最终的形态塑造和性能表现起到了至关重要的作用。通过使用时间分辨成像系统,科学家们可以直观地对空化气泡的整个演化过程进行原位监测。早在2009年,Sasaki等^[132]就已经利用高速摄影技术系统性地研究了飞秒激光液相烧蚀过程中空化气泡的演化过程。他们详细地记录了空化气泡在激光脉冲作用后的不同延迟时间下的形态变化。如图6(a)所示,激光脉冲触发后,当延迟时间仅为0.7 μs 时,就可以观测到起源于烧蚀点的球形激波迅速向外传播,同时伴随着空化泡的产生。值得注意的是,除了这种由激光烧蚀引发的空化气泡外,科学家们还观察到了另一种波的传播,这种波的传播速度与声音在水中的传播速度相近,推测可能是由目标的机械振动引发的。随着延迟时间的增加,空化气泡逐渐扩大,并在延迟为90 μs 时达到了最大尺寸,如图6(c)所示。然而,随着时间的推移,空化气泡并不会持续保持这种扩张状态,而是逐渐缩小,并在延迟为186 μs 左右观察到由空化泡破裂引起的第二次激波的产生,如图6(d)所示。第二次激波的产生往往伴随着第二个空化泡的形成,如图6(e)所示。在较长的延迟时间下,气泡的形状不再是规则的球形,这表明气泡的膨胀和收缩过程已经变得非常不稳定。当延迟为2.4 ms时,气泡最终演变为一个完整球体,如图6(f)所示。这个完整球体的形状一直保持到激光作用结束,

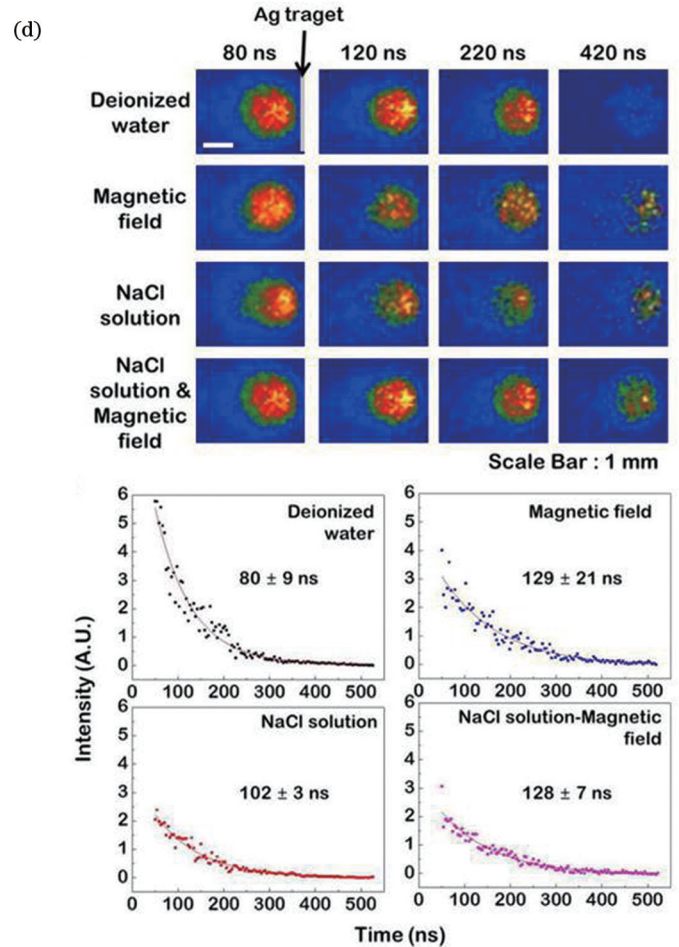
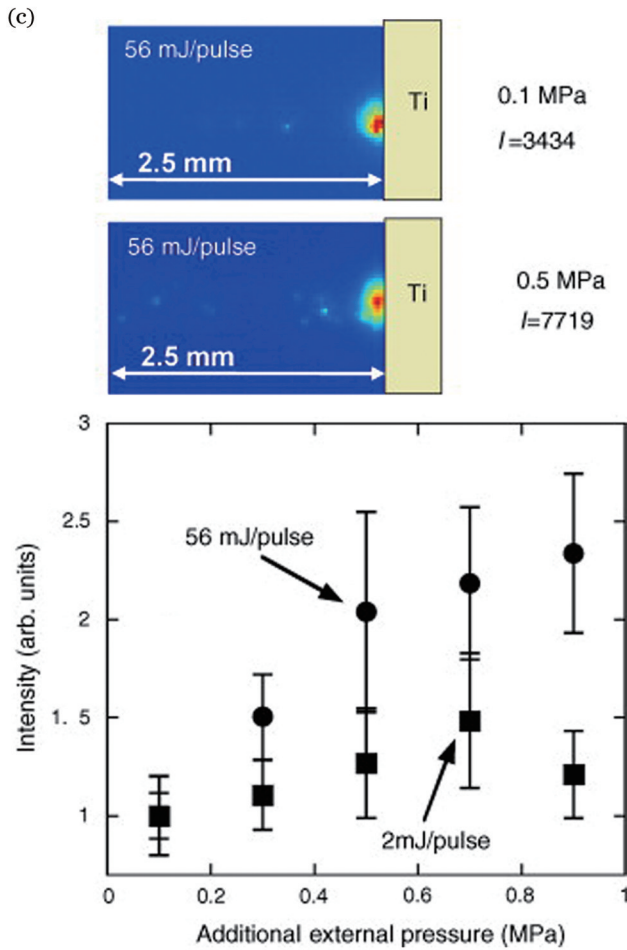
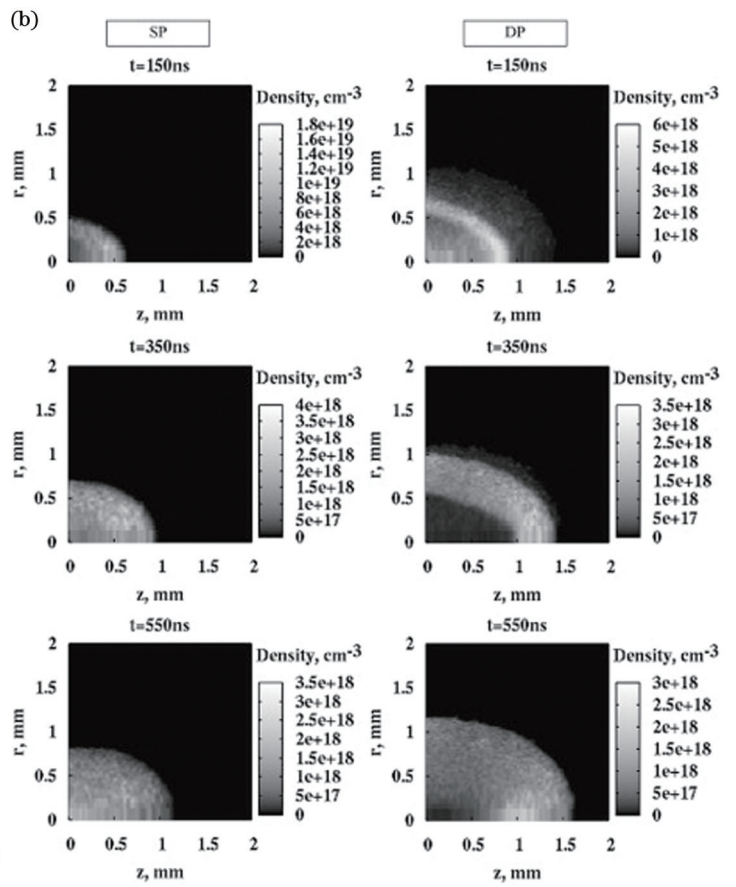
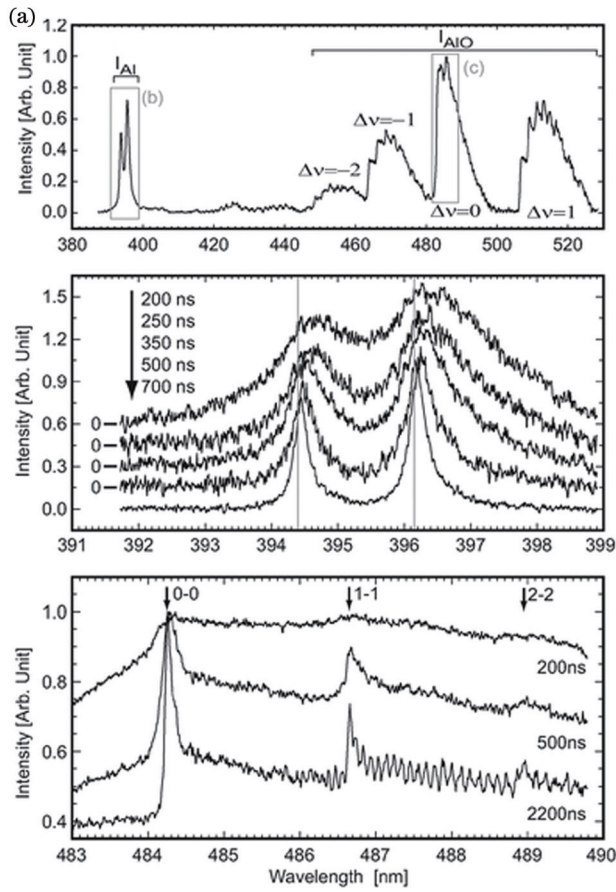


图 5 激光液相烧蚀过程中等离子体演化的瞬态观测结果。(a)时间分辨光谱探测飞秒激光液相烧蚀 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 过程中 Al 和 AlO 的谱线演化结果,上图为宽谱等离子体发射光谱,中间图为不同延迟下 Al 的高分辨率光谱,下图为不同延迟下 AlO 的高分辨率光谱^[92]; (b)基于单脉冲激光诱导击穿光谱和双脉冲激光诱导击穿光谱的激光液相烧蚀钛等离子体密度图^[128]; (c)利用 ICCD 探测激光液相烧蚀钛靶材时等离子体的发光强度图像,上图为环境压力在 0.1 MPa 环境压力下观察到的光学发射图像,中间图为在 0.5 MPa 环境压力下观察到的光学发射图像,下图为光学发射强度和外部环境压力之间的关系图^[129]; (d)上图为不同溶液和磁场条件下激光液相烧蚀的时间分辨图像,下图为不同条件下等离子体强度随时间衰变的结果^[130]

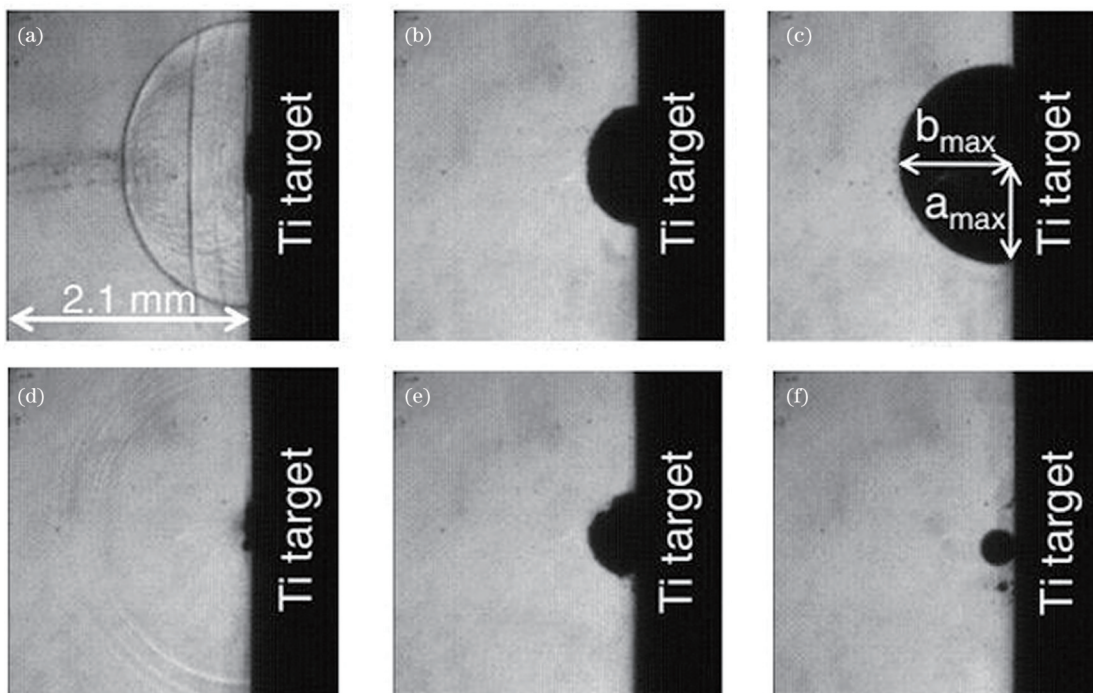
Fig. 5 Transient observation results of plasma evolution during laser ablation in liquid. (a) Spectral line evolution results of Al and AlO during femtosecond laser ablation of $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in liquid are detected by time-resolved spectroscopy, the upper picture is broad-spectrum plasma emission spectrum, the middle picture is high-resolution spectra of Al under different delays, and the lower picture is high-resolution spectra of AlO under different delays^[92]; (b) plasma density maps based on single-pulse laser induced breakdown spectrum and double-pulse laser induced breakdown spectrum for laser ablation of titanium in liquid^[128]; (c) ICCD is used to detect plasma luminescence intensity images during laser ablation of titanium target in liquid, the upper panel shows optical emission image observed at ambient pressure of 0.1 MPa, the middle panel shows optical emission image observed at ambient pressure of 0.5 MPa, and the lower panel shows relationship between optical emission intensity and external ambient pressure^[129]; (d) the upper panel shows time-resolved images of laser ablation in liquid under different solutions and magnetic field conditions, and the lower panel shows plasma intensity decay results with time under different conditions^[130]

在目标的前方形成并保持静止。上述过程可以被视为飞秒激光液相烧蚀过程中气泡演化的一般过程。

值得注意的是,外场的调控对于激发等离子体的状态至关重要。空化气泡的演化在很大程度上也会受到外场的影响。为了进一步研究这种影响,2021年, Li等^[93]研究了在不同环境压力(包括大气压力和高达 53.2 MPa 的静水压力)下激光诱导气泡的动力学特性。如图 6(g)所示,在大气压下,气泡在早期表现出非各向同性的膨胀行为。这种非各向同性的膨胀行为主要是由气泡内部等离子体的生长和膨胀导致的。当环境压力增加时,更快的演化动力学导致气泡的大小和振荡周期都急剧减小。通过时间分辨成像系统发现:在 100 ns 之前,由于气泡内部早期压力较大,外场压力的影响可以忽略不计;而随着压力的增加,气泡最

大半径和破裂时间呈非线性减小。在空化气泡产生的初期阶段,蒸汽包围了一个包含液态物质的区域。在这一区域中发生固体结晶并形成原子团簇和初级粒子,同时也会形成液滴,进而形成次级粒子。不久之后,空化泡经历了进一步膨胀和收缩的周期性演变,直到它崩溃。之后它反弹一次或多次。如果空化气泡内部被纳米粒子占据,纳米粒子的大小和结构可能会受到显著影响。

为了进一步探究空化气泡演化与形成的纳米颗粒之间的关系,利用时间分辨瞬态成像对该过程进行观测。2010年, Sasaki等^[48]利用时间分辨激光散射实验研究了纳米颗粒在空化泡内的生长。由于纳米粒子在空化泡坍塌时处于高温、高密度的反应场中,故这些纳米粒子的大小和分布情况会受到激光参数、环境压力



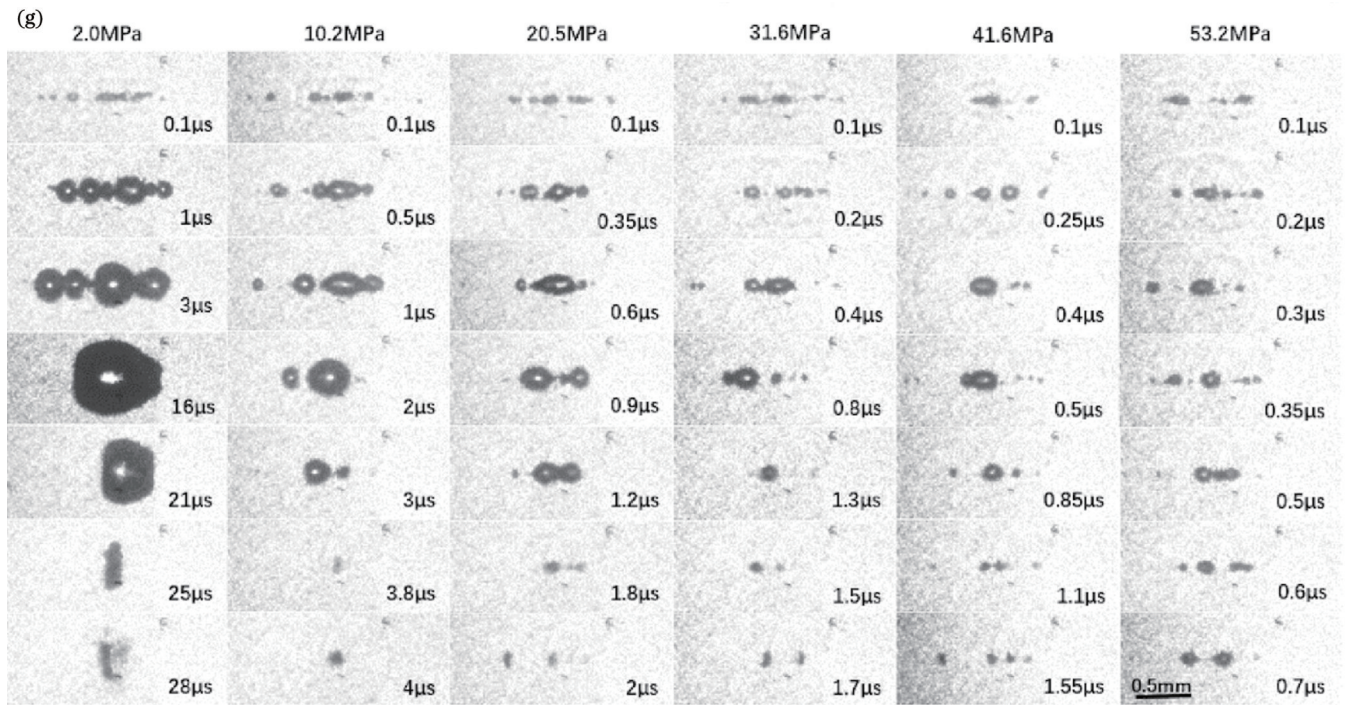


图6 激光液相烧蚀过程中气泡演化的瞬态观测结果。(a) $0.7 \mu\text{s}$, (b) $10 \mu\text{s}$, (c) $90 \mu\text{s}$, (d) $185 \mu\text{s}$, (e) $225 \mu\text{s}$, (f) $2400 \mu\text{s}$ 延迟时间后 YAG 激光脉冲液相烧蚀钛靶的阴影图像^[132]; (g) 不同静水压力下激光诱导气泡产生在水中的时间分辨影图, 对应的延迟时间在每个图的底部^[93]

Fig. 6 Transient observation results of bubble evolution during laser ablation in liquid. Shadow images of YAG pulsed laser ablation of titanium target in liquid after different delay time of (a) $0.7 \mu\text{s}$, (b) $10 \mu\text{s}$, (c) $90 \mu\text{s}$, (d) $185 \mu\text{s}$, (e) $225 \mu\text{s}$, and (f) $2400 \mu\text{s}$ ^[132]; (g) time-resolved shadowgraphs of laser-induced bubble production in water under different hydrostatic pressures with corresponding delay time at bottom of each image^[93]

等多种因素的影响。2012年, Ibrahimkuty 等^[133]通过时间分辨 X 射线衍射证实了气泡中纳米颗粒的形成。激光烧蚀水中金的时间分辨结果可以明确在激光束中没有二次颗粒破碎的情况下, 纳米颗粒的形成发生在半球形空化泡内。实验结果表明, 在飞秒激光液相烧蚀过程中会产生两种不同的纳米颗粒。小直径(8~10 nm)纳米颗粒分布在整个气泡中, 而小纳米颗粒的碰撞会产生平均直径为 45 nm 的次级粒子。这些研究结果为理解飞秒激光液相烧蚀过程中的纳米粒子生成机制提供了重要的理论依据和实验支持。

5 总结与展望

飞秒激光液相烧蚀技术作为微纳米制造和材料加工领域的一项重要技术, 展示出巨大的应用前景。这一技术在光子学、生物医学以及纳米材料合成等诸多领域中都有广泛的应用。然而, 飞秒激光液相烧蚀的机理异常复杂, 需要深入理解并精心设计一系列复杂的加工流程。特别是飞秒激光液相烧蚀合成纳米材料, 尽管在纳米材料的调控与应用方面已经取得了一定的研究成果, 但目前对飞秒激光液相烧蚀过程中的合成机理研究还远远不够。飞秒激光液相烧蚀的理论研究仍存在大片空白:

1) 跨时间尺度的不同过程缺乏联系, 例如早期纳

米颗粒生成阶段(小于 100 ns)与空化泡中后续阶段(微秒量级)之间的实质性理论联系仍然缺失;

2) 缺少公式化的定量理论模型, 对不同激光参数下的加工结果预测困难;

3) 纳米颗粒的表面化学、表面缺陷、晶相等微观结构的成型机理研究较少。

为了理解这些机理, 需要利用原位表征技术进一步对飞秒激光液相烧蚀过程中的物理化学参数变化进行更加精确的探测。这对时间分辨表征手段提出了新的要求。

飞秒激光液相烧蚀是一个微纳尺度下的超快过程, 对表征技术的时空分辨率、灵敏度、信噪比等参数都提出了极高的要求。时间分辨率的提升将有助于揭示飞秒激光激发材料在飞秒时间尺度内的超快过程的本质; 同时, 空间分辨率的提升将有助于更精准地提取材料表面的信息。由于飞秒激光液相烧蚀过程中单个脉冲的加工量小于毫克级别, 故需要高灵敏度的表征技术进行有效的探测。信噪比的增大将有助于在过程中捕捉到微弱的信号并关注烧蚀中的非主导过程。

基于泵浦探测技术的实验方法有一个基本假设, 即探测前后样品不变。然而, 液相烧蚀容易受到流体力学、液体微扰动等因素的影响, 使得演化过程难以保

证每次一致,从而导致不同时间延迟下探测结果拼接时连续性差。将单发脉冲采集的全部延迟下的信息的超快连续成像^[134]、压缩矢量光场测绘^[135]技术等引入到飞秒激光液相烧蚀的超快观测领域,将有望解决不同延迟下的数据连续性问题。

目前,时间分辨表征手段往往基于飞秒激光泵浦探测技术,一般为光子进-光子出技术,最终的结果以光谱或者成像的方式呈现,这要求材料的变化在光学上有响应。随着表征手段的发展,现在有许多以光子、X射线、电子等为工具的表征手段出现,使得液相时间分辨X射线^[136]和时间分辨能谱^[137]等技术的实现成为可能。这有助于捕捉飞秒激光液相烧蚀过程中的原子信息,实现加工过程中材料价态、原子排布的实时检测。

总结了飞秒激光液相烧蚀过程中的主要阶段,并依循它们的时间顺序进行组织,构建了关于激光烧蚀全过程的框架模型。此模型对飞秒激光液相烧蚀合成纳米材料的相、组成和结构研究提供了有价值的理论指导,有助于深层次理解飞秒激光液相烧蚀过程中的物理和化学过程。然而,应理性认识到,该研究领域仍然存在一些待解决的问题。因此,我们将目光投向了飞秒激光液相烧蚀发展中的超快观测技术,着重强调了超快观测技术对理解飞秒激光液相烧蚀过程的重要性,并从观测技术能力、单脉冲探测技术和多维度信息提取等方面,对未来可能的发展方向进行了展望。超快观测技术的持续发展将有助于我们更全面、更深入地理解飞秒激光液相烧蚀过程,并推动飞秒激光液相烧蚀技术的进一步发展。

参 考 文 献

- [1] Wang R H, Liu H M, Zhang Y H, et al. Integrated photovoltaic charging and energy storage systems: mechanism, optimization, and future[J]. *Small*, 2022, 18(31): 2203014.
- [2] Nan X L, Wang X, Kang T T, et al. Review of flexible wearable sensor devices for biomedical application[J]. *Micromachines*, 2022, 13(9): 1395.
- [3] Ma Y M, Dong B W, Lee C K. Progress of infrared guided-wave nanophotonic sensors and devices[J]. *Nano Convergence*, 2020, 7(1): 1-34.
- [4] 李佳群, 闫剑锋, 李欣, 等. 透明介质材料的超快激光微纳加工研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202019.
Li J Q, Yan J F, Li X, et al. Research advancement on ultrafast laser microprocessing of transparent dielectrics[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202019.
- [5] Batista L M F, Nag A, Meader V K, et al. Generation of nanomaterials by reactive laser-synthesis in liquid[J]. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2022, 65(7): 274202.
- [6] Jiang L, Wang A D, Li B, et al. Electrons dynamics control by shaping femtosecond laser pulses in micro/nanofabrication: modeling, method, measurement and application[J]. *Light: Science & Applications*, 2018, 7(2): 17134.
- [7] Yi P, Fu X P, Liu Y, et al. Triboelectric active pressure sensor with ultrabroad linearity range by femtosecond laser shaping based on electrons dynamics control[J]. *Nano Energy*, 2023, 113: 108592.
- [8] 吴梦楠, 李晓炜, 向志昆, 等. 飞秒激光时空整形电子动态调控加工微光学元件[J]. *中国激光*, 2022, 49(10): 1002501.
Wu M N, Li X W, Xiang Z K, et al. Machining of micro-optical elements using electrons dynamics controlled temporally/spatially shaped femtosecond laser[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(10): 1002501.
- [9] Ning Z Q, Lian Y L, Jiang L, et al. Femtosecond laser-induced anisotropic structure and nonlinear optical response of yttria-stabilized zirconia single crystals with different planes[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(34): 39591-39600.
- [10] 杜坤, 李晓炜, 杨炳东, 等. 飞秒激光非金属材料微孔加工研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(11): 111417.
- [11] Du K, Li X W, Yang B D, et al. Research progress of femtosecond laser microhole drilling on non-metallic materials[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(11): 111417.
- [12] Qiu Z L, Jiang L, Hu J, et al. High-quality micropore drilling by using orthogonally polarized femtosecond double-pulse bursts[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 613: 156033.
- [13] 黎隆富, 张乐然, 徐力群, 等. 飞秒激光制备非线性光子晶体研究进展[J]. *中国激光*, 2023, 50(8): 0802401.
Li L F, Zhang L R, Xu L Q, et al. Research progress on femtosecond laser fabrication of nonlinear photonic crystals[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(8): 0802401.
- [14] 王翼猛, 管迎春. 飞秒激光诱导医用金属材料表面功能微纳结构的研究进展[J]. *中国激光*, 2022, 49(10): 1002601.
Wang Y M, Guan Y C. Progress in preparation of medical functional surfaces by femtosecond laser-induced micro/nanostructures[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(10): 1002601.
- [15] Ma Y L, Jiang L, Hu J E, et al. Developing a versatile multiscale therapeutic platform for osteosarcoma synergistic photothermochemotherapy with effective osteogenicity and antibacterial capability[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(39): 44065-44083.
- [16] Wang H J, Yang T. A review on laser drilling and cutting of silicon[J]. *Journal of the European Ceramic Society*, 2021, 41(10): 4997-5015.
- [17] Lasemi N, Rupprechter G. Chemical and laser ablation synthesis of monometallic and bimetallic Ni-based nanoparticles[J]. *Catalysts*, 2020, 10(12): 1453.
- [18] Tan D Z, Zhou S F, Xu B B, et al. Simple synthesis of ultra-small nanodiamonds with tunable size and photoluminescence[J]. *Carbon*, 2013, 62: 374-381.
- [19] Tan H W, An J, Chua C K, et al. Metallic nanoparticle inks for 3D printing of electronics[J]. *Advanced Electronic Materials*, 2019, 5(5): 1800831.
- [20] Nicol J R, Dixon D, Coulter J A. Gold nanoparticle surface functionalization: a necessary requirement in the development of novel nanotherapeutics[J]. *Nanomedicine*, 2015, 10(8): 1315-1326.
- [21] Amirjani A, Amlashi N B, Ahmadiani Z S. Plasmon-enhanced photocatalysis based on plasmonic nanoparticles for energy and environmental solutions: a review[J]. *ACS Applied Nano Materials*, 2023, 6(11): 9085-9123.
- [22] Jiang Z, Shangguan W F. Rational removal of stabilizer-ligands from platinum nanoparticles supported on photocatalysts by self-photocatalysis degradation[J]. *Catalysis Today*, 2015, 242: 372-380.
- [23] Stratakis E. Nanomaterials by ultrafast laser processing of surfaces[J]. *Science of Advanced Materials*, 2012, 4(3): 407-431.
- [24] González-Rubio G, Guerrero-Martínez A, Liz-Marzán L M. Reshaping, fragmentation, and assembly of gold nanoparticles assisted by pulse lasers[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(4): 678-686.
- [25] Bonamy C, Pesnel S, Ben Haddada M, et al. Impact of green gold nanoparticle coating on internalization, trafficking, and efficiency for photothermal therapy of skin cancer[J]. *ACS Omega*, 2023, 8(4): 4092-4105.

- [25] Lopez-Sanchez J A, Dimitratos N, Hammond C, et al. Facile removal of stabilizer-ligands from supported gold nanoparticles[J]. *Nature Chemistry*, 2011, 3(7): 551-556.
- [26] Khairani I Y, Minguez-Vega G, Donate-Buendia C, et al. Green nanoparticle synthesis at scale: a perspective on overcoming the limits of pulsed laser ablation in liquids for high-throughput production[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(29): 19380-19408.
- [27] Amendola V, Meneghetti M. Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(20): 3805-3821.
- [28] 陈永义, 鲍立荣, 汪辉, 等. 激光液相烧蚀法制备纳米粒子研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(6): 0600002.
Chen Y Y, Bao L R, Wang H, et al. Research progress in preparation of nanoparticles by laser ablation in liquid[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(6): 0600002.
- [29] 李双浩, 赵艳. 激光液相烧蚀法制备金核银壳纳米结构及其性能的研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(7): 0706001.
Li S H, Zhao Y. Fabrication and properties of Au/Ag core/shell nanostructures prepared by laser ablation in liquid solutions[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(7): 0706001.
- [30] Tarasenko N N, Kornev V G, Urmanov B D, et al. Laser synthesis and optical properties of hybrid silicon nanostructures for photothermal conversion of solar radiation[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2023, 90(2): 346-357.
- [31] Donadelli J A, Aiello M B R, Aparicio F, et al. Comparison of the (photo)catalytic efficiency of Ag/Fe nanocomposites prepared by polyol synthesis and laser ablation[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2022, 24(3): 58.
- [32] Barcikowski S, Menéndez-Manjón A, Chichkov B, et al. Generation of nanoparticle colloids by picosecond and femtosecond laser ablations in liquid flow[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91(8): 083113.
- [33] Schnoor A, Petersen S, Barcikowski S. Laserfragmentierung von anorganischen und organischen mikropartikel-suspensionen zu nanopartikel-kolloiden[J]. *Chemie Ingenieur Technik*, 2010, 82(3): 317-326.
- [34] Li L, Zhou L, Shan Y G, et al. Analysis of rapid melting and resolidification in femtosecond laser interaction with nanoparticle [J]. *Numerical Heat Transfer, Part A: Applications*, 2016, 69(8): 859-873.
- [35] Alvarez C, Garcia V, Cuando N, et al. Antibacterial studies of ZnO nanoparticle coatings on nanocrystalline YSZ irradiated with femtosecond laser light[J]. *Proceedings of SPIE*, 2018, 10469: 104691E.
- [36] Chen L J, Ma H H, Chen K C, et al. Synthesis and assembly of gold nanoparticle-doped polymer solid foam films at the liquid/liquid interface and their catalytic properties[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2011, 362(1): 81-88.
- [37] Gruzdev V E, Gruzdeva A S. Nonthermal effects in femtosecond laser damage of transparent materials[J]. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4423: 295-306.
- [38] 田梦瑶, 左佩, 梁密生, 等. 飞秒激光加工低维纳米材料及应用[J]. *中国激光*, 2021, 48(2): 0202004.
Tian M Y, Zuo P, Liang M S, et al. Femtosecond laser processing of low-dimensional nanomaterials and its application[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(2): 0202004.
- [39] Zhang D S, Gökce B, Barcikowski S. Laser synthesis and processing of colloids: fundamentals and applications[J]. *Chemical Reviews*, 2017, 117(5): 3990-4103.
- [40] Gao G Q, Jiang L, Xue B F, et al. Unconventional shrinkage of hot electron distribution in metal directly visualized by ultrafast imaging[J]. *Small Methods*, 2023, 7(2): 2201260.
- [41] 张克瑾, 刘磊, 曾庆伟, 等. 不同散射介质对飞秒脉冲激光传输特性影响研究[J]. *物理学报*, 2019, 68(19): 194207.
Zhang K J, Liu L, Zeng Q W, et al. Influence of different scattering medium on propagation characteristics to femtosecond laser pulses[J]. *Acta Physica Sinica*, 2019, 68(19): 194207.
- [42] Lian Y L, Jiang L, Sun J Y, et al. Ultrafast quasi-three-dimensional imaging[J]. *International Journal of Extreme Manufacturing*, 2023, 5(4): 045601.
- [43] Sarpe-Tudoran C, Assion A, Wollenhaupt M, et al. Plasma dynamics of water breakdown at a water surface induced by femtosecond laser pulses[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(26): 261109.
- [44] Aglyamov S R, Karpouk A B, Bourgeois F, et al. Ultrasound measurements of cavitation bubble radius for femtosecond laser-induced breakdown in water[J]. *Optics Letters*, 2008, 33(12): 1357-1359.
- [45] 姜玺阳, 王飞飞, 周伟, 等. 飞秒激光与材料相互作用中的超快动力学[J]. *中国激光*, 2022, 49(22): 2200001.
Jiang X Y, Wang F F, Zhou W, et al. Ultrafast dynamics of femtosecond laser interaction with materials[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(22): 2200001.
- [46] Gololobov V M, Kononenko V V, Kononenko T V, et al. Femtosecond laser interferometry of microsized absorptive plasma [J]. *Laser Physics Letters*, 2021, 18(1): 016001.
- [47] Tamura A, Matsumoto A, Fukami K, et al. Simultaneous observation of nascent plasma and bubble induced by laser ablation in water with various pulse durations[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(17): 173304.
- [48] Sasaki K, Takada N. Liquid-phase laser ablation[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2010, 82(6): 1317-1327.
- [49] 井晨睿, 王朝晖, 程亚. 基于飞秒激光时空聚焦技术的三维微纳加工[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(4): 040005.
Jing C R, Wang Z H, Cheng Y. Three-dimensional micro-and nano-machining based on spatiotemporal focusing technique of femtosecond laser[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(4): 040005.
- [50] Linz N, Freidank S, Liang X X, et al. Wavelength dependence of femtosecond laser-induced breakdown in water, and implications for laser surgery (Conference Presentation) [J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10094: 1009409.
- [51] Rethfeld B, Kaiser A, Vicanek M, et al. Ultrafast dynamics of nonequilibrium electrons in metals under femtosecond laser irradiation[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(21): 214303.
- [52] Rethfeld B, Ivanov D S, Garcia M E, et al. Modelling ultrafast laser ablation[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2017, 50(19): 193001.
- [53] Rethfeld B, Sokolowski-Tinten K, von der Linde D, et al. Ultrafast thermal melting of laser-excited solids by homogeneous nucleation[J]. *Physical Review B*, 2002, 65(9): 092103.
- [54] Shugaev M V, Wu C P, Armbruster O, et al. Fundamentals of ultrafast laser-material interaction[J]. *MRS Bulletin*, 2016, 41(12): 960-968.
- [55] Cheng J, Liu C S, Shang S, et al. A review of ultrafast laser materials micromachining[J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 46: 88-102.
- [56] Cheng C R, Xu X F. Mechanisms of decomposition of metal during femtosecond laser ablation[J]. *Physical Review B*, 2005, 72(16): 165415.
- [57] Polyakov D S, Yakovlev E B. Ultrafast electron transfer through a silicon-vacuum interface induced by the action of an intense femtosecond laser pulse[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2020, 53(5): 055305.
- [58] Ionin A A, Kudryashov S I, Makarov S V, et al. Electron emission and ultrafast low-fluence plasma formation during single-shot femtosecond laser surface ablation of various materials[J]. *JETP Letters*, 2015, 101(5): 308-312.
- [59] Williams F, Varma S P, Hillenius S. Liquid water as a lone-pair amorphous semiconductor[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1976, 64(4): 1549-1554.
- [60] Feng Q, Moloney J V, Newell A C, et al. Laser-induced breakdown versus self-focusing for focused picosecond pulses in

- water[J]. *Optics Letters*, 1995, 20(19): 1958-1960.
- [61] Vogel A, Noack J, Hüttman G, et al. Mechanisms of femtosecond laser nanosurgery of cells and tissues[J]. *Applied Physics B*, 2005, 81(8): 1015-1047.
- [62] Jiao J, Guo Z. Modeling of ultrashort pulsed laser ablation in water and biological tissues in cylindrical coordinates[J]. *Applied Physics B*, 2011, 103(1): 195-205.
- [63] Milián C, Jarnac A, Brelet Y, et al. Effect of input pulse chirp on nonlinear energy deposition and plasma excitation in water[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2014, 31(11): 2829-2837.
- [64] Elles C G, Jailaubekov A E, Crowell R A, et al. Excitation-energy dependence of the mechanism for two-photon ionization of liquid H₂O and D₂O from 8.3 to 12.4 eV[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(4): 044515.
- [65] Bartels D M, Crowell R A. Photoionization yield vs energy in H₂O and D₂O[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(15): 3349-3355.
- [66] Linz N, Freidank S, Liang X X, et al. Wavelength dependence of nanosecond infrared laser-induced breakdown in water: evidence for multiphoton initiation via an intermediate state[J]. *Physical Review B*, 2015, 91(13): 134114.
- [67] Couairon A, Mysyrowicz A. Femtosecond filamentation in transparent media[J]. *Physics Reports*, 2007, 441(2/3/4): 47-189.
- [68] Linz N, Freidank S, Liang X X, et al. Wavelength dependence of femtosecond laser-induced breakdown in water and implications for laser surgery[J]. *Physical Review B*, 2016, 94(2): 024113.
- [69] Pommeret S, Gobert F, Mostafavi M, et al. Femtochemistry of the hydrated electron at decimolar concentration[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(51): 11400-11406.
- [70] Janata E, Schuler R H. Rate constant for scavenging e_{aq}⁻ in N₂O-saturated solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1982, 86(11): 2078-2084.
- [71] Rahn R O. Potassium iodide as a chemical actinometer for 254 nm radiation: use of iodate as an electron scavenger[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 1997, 66(4): 450-455.
- [72] Nakashima N, Yamanaka K I, Saeki M, et al. Metal ion reductions by femtosecond laser pulses with micro-Joule energy and their efficiencies[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2016, 319/320: 70-77.
- [73] Meader V K, John M G, Rodrigues C J, et al. Roles of free electrons and H₂O₂ in the optical breakdown-induced photochemical reduction of aqueous[AuCl₄]⁻ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(36): 6742-6754.
- [74] LaVerne J A, Pimblott S M. New mechanism for H₂ formation in water[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2000, 104(44): 9820-9822.
- [75] Baxendale J H, Wardman P. Direct observation of solvation of the electron in liquid alcohols by pulse radiolysis[J]. *Nature*, 1971, 230(5294): 449-450.
- [76] Saeki A, Kozawa T, Yoshida Y, et al. Adjacent effect on positive charge transfer from radical cation of *n*-dodecane to scavenger studied by picosecond pulse radiolysis, statistical model, and Monte Carlo simulation[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2004, 108(9): 1475-1481.
- [77] Saeki A, Yamamoto N, Yoshida Y, et al. Geminate charge recombination in liquid alkane with concentrated CCl₄: effects of CCl₄ radical anion and narrowing of initial distribution of Cl⁻ [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2011, 115(36): 10166-10173.
- [78] Shkrob I A, Sauer M C. Electron localization in liquid acetonitrile [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(39): 9120-9131.
- [79] Belmouaddine H, Shi M H, Karsenti P L, et al. Dense ionization and subsequent non-homogeneous radical-mediated chemistry of femtosecond laser-induced low density plasma in aqueous solutions: synthesis of colloidal gold[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017, 19(11): 7897-7909.
- [80] Rodrigues C J, Bobb J A, John M G, et al. Nucleation and growth of gold nanoparticles initiated by nanosecond and femtosecond laser irradiation of aqueous[AuCl₄]⁻ [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(45): 28465-28475.
- [81] Meader V K, John M G, Batista L M F, et al. Radical chemistry in a femtosecond laser plasma: photochemical reduction of Ag⁺ in liquid ammonia solution[J]. *Molecules*, 2018, 23(3): 532.
- [82] Norrish R G W, Porter G. Chemical reactions produced by very high light intensities[J]. *Nature*, 1949, 164(4172): 658.
- [83] Zewail A H. Laser femtochemistry[J]. *Science*, 1988, 242(4886): 1645-1653.
- [84] Ramasesha K, De Marco L, Mandal A, et al. Water vibrations have strongly mixed intra- and intermolecular character[J]. *Nature Chemistry*, 2013, 5(11): 935-940.
- [85] Ashfold M, Chergui M, Fischer I, et al. Time-resolved ultrafast spectroscopy: general discussion[J]. *Faraday Discussions*, 2021, 228: 329-348.
- [86] Minardi S, Gopal A, Tatarakis M, et al. Time-resolved refractive index and absorption mapping of light-plasma filaments in water[J]. *Optics Letters*, 2007, 33(1): 86-88.
- [87] Palianov P, Martin P, Quéré F, et al. Ultrafast formation of hydrated electrons in water at high concentration: experimental evidence of the free electron[J]. *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2014, 118(3): 489-493.
- [88] Kononenko V V, Gololobov V M, Kononenko T V, et al. Comparative study of the dynamics of laser breakdown in water and hexane using interference microscopy[J]. *Quantum Electronics*, 2021, 51(2): 169-174.
- [89] Hayasaki Y, Isaka M, Takita A. Pump-probe digital holography for observation of femtosecond laser induced phenomena[C]//2009 Conference on Lasers & Electro Optics & The Pacific Rim Conference on Lasers and Electro-Optics, August 30-September 3, 2009, Shanghai, China. New York: IEEE Press, 2009.
- [90] Alfano J C, Walhout P K, Kimura Y, et al. Ultrafast transient-absorption spectroscopy of the aqueous solvated electron[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5996-5998.
- [91] Tauber M J, Mathies R A. Fluorescence and resonance Raman spectra of the aqueous solvated electron[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105(49): 10952-10960.
- [92] Lam J, Amans D, Chaput F, et al. γ-Al₂O₃ nanoparticles synthesised by pulsed laser ablation in liquids: a plasma analysis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(3): 963-973.
- [93] Li D, Jia Z W, Tian Y, et al. Investigation of laser-induced bubble dynamics in water at high hydrostatic pressures[J]. *Optics Express*, 2021, 29(26): 44105-44117.
- [94] Kononenko V V, Gololobov V M, Konov V I. Dynamics of optical polarizability of liquid water exposed to intense laser light [J]. *Optics Letters*, 2019, 45(1): 256-259.
- [95] Centurion M, Pu Y, Psaltis D. Holographic capture of femtosecond pulse propagation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2006, 100(6): 063104.
- [96] Sun Y G. Watching nanoparticle kinetics in liquid[J]. *Materials Today*, 2012, 15(4): 140-147.
- [97] Fu X W, Chen B, Tang J, et al. Photoinduced nanobubble-driven superfast diffusion of nanoparticles imaged by 4D electron microscopy[J]. *Science Advances*, 2017, 3(8): e1701160.
- [98] Fu X W, Chen B, Tang J, et al. Imaging rotational dynamics of nanoparticles in liquid by 4D electron microscopy[J]. *Science*, 2017, 355(6324): 494-498.
- [99] Karashima S, Yamamoto Y I, Suzuki T. Ultrafast internal conversion and solvation of electrons in water, methanol, and ethanol[J]. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2019, 10(16): 4499-4504.
- [100] Ki H, Oang K Y, Kim J, et al. Ultrafast X-ray crystallography and liquidography[J]. *Annual Review of Physical Chemistry*, 2017, 68: 473-497.

- [101] Zhang J Z. Interfacial charge carrier dynamics of colloidal semiconductor nanoparticles[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2000, 104(31): 7239-7253.
- [102] Ishizaka K, Kiss T, Yamamoto T, et al. Femtosecond core-level photoemission spectroscopy on 1T-TaS₂ using a 60-eV laser source [J]. *Physical Review B*, 2011, 83(8): 081104.
- [103] Kimura T, Joti Y, Shibuya A, et al. Imaging live cell in micro-liquid enclosure by X-ray laser diffraction[J]. *Nature Communications*, 2014, 5: 3052.
- [104] Unger C, Koch J, Overmeyer L, et al. Time-resolved studies of femtosecond-laser induced melt dynamics[J]. *Optics Express*, 2012, 20(22): 24864-24872.
- [105] Sarpe C, Köhler J, Winkler T, et al. Real-time observation of transient electron density in water irradiated with tailored femtosecond laser pulses[J]. *New Journal of Physics*, 2012, 14(7): 075021.
- [106] Maiuri M, Garavelli M, Cerullo G. Ultrafast spectroscopy: state of the art and open challenges[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(1): 3-15.
- [107] Rentzepis P M, Jones R P, Jortner J. Relaxation of excess electrons in a polar solvent[J]. *Chemical Physics Letters*, 1972, 15(4): 480-482.
- [108] Yokoyama K, Silva C, Son D H, et al. Detailed investigation of the femtosecond pump-probe spectroscopy of the hydrated electron [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1998, 102(35): 6957-6966.
- [109] Pshenichnikov M S, Baltuška A, Wiersma D A. Hydrated-electron population dynamics[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 389(1/2/3): 171-175.
- [110] Deng Y M, Jiang L, Huang L B, et al. Energy flow in hybrid organic/inorganic systems for triplet-triplet annihilation upconversion[J]. *ACS Energy Letters*, 2022, 7(2): 847-861.
- [111] Bragg A E, Verlet J R R, Kammrath A, et al. Electronic relaxation dynamics of water cluster anions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(43): 15283-15295.
- [112] Balciunas T, Melninkaitis A, Tamosauskas G, et al. Time-resolved off-axis digital holography for characterization of ultrafast phenomena in water[J]. *Optics Letters*, 2007, 33(1): 58-60.
- [113] Winkler T, Sarpe C, Jelzow N, et al. Probing spatial properties of electronic excitation in water after interaction with temporally shaped femtosecond laser pulses: experiments and simulations[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 374: 235-242.
- [114] Siefermann K R, Liu Y X, Lugovoy E, et al. Binding energies, lifetimes and implications of bulk and interface solvated electrons in water[J]. *Nature Chemistry*, 2010, 2(4): 274-279.
- [115] O'Shea P G, Freund H P. Free-electron lasers: status and applications[J]. *Science*, 2001, 292(5523): 1853-1858.
- [116] Edwards G S, Allen S J, Haglund R F, et al. Applications of free-electron lasers in the biological and material sciences[J]. *Photochemistry and Photobiology*, 2005, 81(4): 711-735.
- [117] Couprie M E, Ortéga J M. Free-electron lasers sources for scientific applications[J]. *Analisis*, 2000, 28(8): 725-736.
- [118] Vassholz M, Hoeppe H P, Hagemann J, et al. Pump-probe X-ray holographic imaging of laser-induced cavitation bubbles with femtosecond FEL pulses[J]. *Nature Communications*, 2021, 12: 3468.
- [119] Winkler T, Haahr-Lillevang L, Sarpe C, et al. Laser amplification in excited dielectrics[J]. *Nature Physics*, 2018, 14(1): 74-79.
- [120] Nikogosyan D N, Oraevsky A A, Rupasov V I. Two-photon ionization and dissociation of liquid water by powerful laser UV radiation[J]. *Chemical Physics*, 1983, 77(1): 131-143.
- [121] Silva C, Walhout P K, Yokoyama K, et al. Femtosecond solvation dynamics of the hydrated electron[J]. *Physical Review Letters*, 1998, 80(5): 1086-1089.
- [122] Thaller A, Laenen R, Laubereau A. Femtosecond spectroscopy of the hydrated electron: novel features in the infrared[J]. *Chemical Physics Letters*, 2004, 398(4/5/6): 459-465.
- [123] Sakakibara N, Ito T, Terashima K, et al. Dynamics of solvated electrons during femtosecond laser-induced plasma generation in water[J]. *Physical Review E*, 2020, 102(5): 053207.
- [124] Sakka T, Iwanaga S, Ogata Y H, et al. Laser ablation at solid-liquid interfaces: an approach from optical emission spectra[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(19): 8645-8653.
- [125] Gavrilović M R, Lazic V, Jovičević S. Influence of the target material on secondary plasma formation underwater and its laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) signal[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(2): 345-353.
- [126] Kumar B, Thareja R K. Laser ablated copper plasmas in liquid and gas ambient[J]. *Physics of Plasmas*, 2013, 20(5): 053503.
- [127] Chemin A, Lam J, Laurens G, et al. Doping nanoparticles using pulsed laser ablation in a liquid containing the doping agent[J]. *Nanoscale Advances*, 2019, 1(10): 3963-3972.
- [128] de Giacomo A, Dell'Aglio M, Bruno D, et al. Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(7): 805-816.
- [129] Takada N, Nakano T, Sasaki K. Influence of additional external pressure on optical emission intensity in liquid-phase laser ablation [J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(24): 9572-9575.
- [130] Kim K K, Roy M, Kwon H, et al. Laser ablation dynamics in liquid phase: the effects of magnetic field and electrolyte[J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 117(7): 074302.
- [131] Maatz G, Heisterkamp A, Lubatschowski H, et al. Chemical and physical side effects at application of ultrashort laser pulses for intrastromal refractive surgery[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2000, 2(1): 59-64.
- [132] Sasaki K, Nakano T, Soliman W, et al. Effect of pressurization on the dynamics of a cavitation bubble induced by liquid-phase laser ablation[J]. *Applied Physics Express*, 2009, 2(4): 046501.
- [133] Ibrahimkutty S, Wagener P, Menzel A, et al. Nanoparticle formation in a cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid studied with high time resolution small angle X-ray scattering[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(10): 103104.
- [134] Zhang T Y, Guo B S, Jiang L, et al. Single-shot multi-frame imaging of femtosecond laser-induced plasma propagation[J]. *Materials*, 2023, 16(8): 3264.
- [135] Tang H C, Marquez M, Men T, et al. Temporal resolution of ultrafast compressive imaging using a single-chirped optical probe [J]. *Optics Letters*, 2023, 48(23): 6080-6083.
- [136] Lee J H, Ihee H. Advantages of time-resolved difference X-ray solution scattering curves in analyzing solute molecular structure[J]. *Structural Chemistry*, 2010, 21(1): 37-42.
- [137] Jordan I, Huppert M, Hartweg S, et al. Ultrafast time-resolved photoelectron spectroscopy of solvated systems[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2015, 635(11): 112127.

Prospects for Ultrafast Observation of Femtosecond Laser Ablation in Liquid (Invited)

Su Zikang¹, Yuan Shilong¹, Li Xianglong^{2**}, Zhang Xueqiang^{1*}

¹*Laser Micro/Nano-Fabrication Laboratory, School of Mechanical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;*

²*College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China*

Abstract

Significance Femtosecond (fs) laser is an emerging technology with immense potential for precision processing, addressing limitations that constrain conventional laser-based techniques, such as low spatial resolution, uncontrollable thermal effects, and induced mechanical stress. Femtosecond lasers enable the precise processing of micro-nanostructures, including the drilling of micro-holes, fabrication of photonic crystals, construction of nano-/micro-devices, and applications in biomedicine. Laser ablation in liquids operates in intricate environments, with the liquid phase playing multiple crucial roles, including stress mitigation, enhancement of manufacturing precision, material removal, and prevention of material redeposition. A liquid environment also results in the creation of a transient high-pressure microenvironment inside gas bubbles formed by ultrafast, high-intensity laser pulses, facilitating the production of metastable material phases such as diamond, which often requires a physicochemical environment deviating from thermodynamic equilibrium.

In the context of the rapidly emerging nanotechnology society, laser-based techniques are gaining momentum in various industrial sectors, including electronics, drug delivery, and energy storage. Conventional wet chemistry methods have limitations, such as contamination, material deactivation, and difficulties in the fabrication of metastable phases. Laser-based synthesis and material processing offer a flexible and powerful approach to micro/nanofabrication, addressing challenges that limit the applicability of conventional techniques in manufacturing and contributing to the growth of nanotechnology in various applications.

Despite the immense potential of femtosecond laser ablation in liquids for nanomaterial synthesis, the intricacies of the process, intertwined with the physical and chemical reactions taking place hand-in-hand, present challenges in mechanistic understanding and controllable fabrication. A comprehensive understanding of the advantages and complexities of femtosecond laser-liquid media interactions requires advanced high spatial and temporal microscopy/spectroscopy. This review offers a critical overview of ultrafast physicochemical phenomena in laser-induced liquid-phase ablation, where the established reaction pathways and mechanisms governing the formation of micro/nanostructures are outlined and cataloged. Meanwhile, by laying out the current status of femtosecond laser liquid ablation, the limitations and future directions of the field are also discussed, leading to insights into promising future directions and significance for a broader scientific community.

Process Femtosecond laser ablation in a liquid covers a wide range of temporal and spatial scales and involves complex physical and chemical events. Figure 1 qualitatively illustrates the distribution of various processes, including laser propagation, focusing, and the generation of nanostructures in cavitation bubbles, where the timescales range from milliseconds to femtoseconds. Various techniques, such as time-resolved spectroscopy, shadow imaging, interference methods, and holographic detection, are used to capture ultrafast events occurring upon light-matter interactions (Table 1). To better elucidate the mechanistic details, the femtosecond laser ablation probe has shifted towards higher temporal and spatial resolutions, multi-angle observations, and continuous/single-shot probing techniques (Fig. 2). These advancements have enabled a deeper understanding of the micro/nano fabrication process, leading to improved controllability and large-scale production.

Research in transient observation of femtosecond laser ablation is crucial for understanding and controlling rapid physical and chemical dynamics during manufacturing. These studies reveal how materials interact and evolve over different time scales, offering insights into the optimization of femtosecond laser ablation products. However, such research in liquid environments is often tool-driven, with challenges posed by the liquid phase environment for high temporal and spatial resolution measurements and the characterization of complex physicochemical processes. To provide an in-depth analysis using transient observation techniques, the current study divides femtosecond laser liquid ablation into four stages based on time scales: generation and evolution of laser filament (Fig. 3), generation and evolution of solvated electrons (Fig. 4), generation and evolution of plasma (Fig. 5), and generation and evolution of cavitation bubbles (Fig. 6). These stages are underpinned by recent ultrafast studies that reveal the optical, physical, and chemical mechanisms underlying femtosecond laser ablation. Note that these processes are not mutually exclusive, with interactions and transformations occurring across both time and space alongside other concurrent physical and chemical events. Research on ultrafast laser ablation in liquid offers richer information regarding the physicochemical details and propels the controllability and progress of precision manufacturing in micro/nano science.

Conclusions and Prospects While femtosecond laser liquid ablation technology shows great promise in micro/nano-

manufacturing, photonics, and biomedicine, understanding its intricate mechanisms is crucial for its wide application and mass production. For example, a knowledge gap persists between the early nanoparticle generation and cavitation bubble stages in the theoretical study of femtosecond-laser-induced nanostructure fabrication. Owing to the complexity of the system involved, quantitative models predicting the outcome of laser ablation are scarce, and the exploration of microstructural manufacturing mechanisms remains limited. Advanced time-resolved characterization techniques with the following capabilities are indispensable to track the evolution of physicochemical properties during femtosecond laser liquid ablation and represent future trends.

Because of the ultrafast nature of femtosecond laser liquid ablation at the micro/nanoscale, characterization techniques must offer high temporal and spatial resolutions with reasonable signal-to-noise ratios. An enhanced time resolution can reveal fundamental aspects within femtoseconds of laser excitation, whereas an improved spatial resolution can provide more accurate surface information. Owing to the limited time and space requirements of the probe, a high signal-to-noise ratio is essential for the effective capture of transient events.

Traditional techniques, which are largely pump-probe-based, presuppose consistent sample attributes before and after detection. However, in liquid-phase ablation, the fluid dynamics and external factors can disrupt data collection. Innovations such as ultrafast continuous imaging address these challenges and collect data across all delays from one laser pulse. Such progress, previously observed in femtosecond laser ablation in air, has now been incorporated into the study of liquid-phase ablation, paving the way for the real-time monitoring of femtosecond laser fabrication processes.

In the realm of multidimensional information extraction, current methods largely rely on femtosecond laser pump detection. This photon input-output system typically yields data in spectroscopy or imaging formats, contingent on materials exhibiting an optical response. However, emerging characterization tools, including photon-, X-ray-, and electron-based instruments, are unlocking the potential of techniques such as time-resolved X-rays and energy spectroscopy. These results provide real-time insights into the atomic details, valence states, and configurations during femtosecond-laser-driven liquid-phase ablation.

This review delineates the principal stages of femtosecond laser ablation in liquids and presents a comprehensive model framework. However, it is imperative to recognize persistent ambiguities within this domain. Attention is now directed towards the promise of transient observation techniques for forthcoming developments in femtosecond laser ablation in liquids. These methodologies offer profound insights that can drive future progress in this field.

Key words laser technique; femtosecond lasers; ablation in liquid; extreme manufacturing; pump probing; ultrafast dynamics; nanoparticles