

黑碳团簇及具有包覆水层混合态粒子的光学特性

徐 澍¹, 白连红¹, 范 萌², 葛 强^{3*}

¹ 信阳职业技术学院数学与计算机学院, 河南 信阳 464000;

² 中国科学院遥感与数字地球研究所遥感科学国家重点实验室, 北京 100101;

³ 河南大学计算机与信息工程学院, 河南 开封 475004

摘要 基于扩散限制凝聚模型仿真生成了黑碳团簇粒子和具备核-壳结构(核为黑碳团簇,壳为包覆水层)的混合态粒子,并模拟了黑碳团簇粒子的老化过程,利用团簇 T 矩阵方法计算并研究了粒子形态结构和包覆水层对两种粒子在 550 nm 波长处的光学特性。分析表明,新生黑碳团簇粒子的光学特性参数与等体积球形黑碳粒子之间的差异最大,当分形维数 D_f 为 1.8 时,散射截面和单次散射反照率的相对偏差分别达到 61.58% 和 49.44%,随着黑碳团簇粒子的老化,差异逐渐减小。对于混合态粒子,忽略黑碳核的团簇结构会导致前向散射强度、散射截面、消光截面、单次散射反照率、不对称因子和 F_{34}/F_{11} 被低估,导致后向散射强度、吸收截面、 $-F_{12}/F_{11}$ 、 F_{33}/F_{11} 、 F_{44}/F_{11} 被高估;包覆水层厚度的增加会加剧混合态粒子散射矩阵中元素随散射角的振荡程度,且忽略黑碳核或球形黑碳核假设所引起的光学特性参数相对偏差呈逐渐减小的趋势。该工作有助于进一步减小黑碳气溶胶辐射强迫估算误差。

关键词 大气光学; 强迫估算; 黑碳团簇; 团簇 T 矩阵; 混合态

中图分类号 P401 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0201002

Optical Properties of Soot Aggregates and Mixture Particles with Water Coatings

Xu Shu¹, Bai Lianhong¹, Fan Meng², Ge Qiang³

¹ School of Mathematics and Computer Science, Xinyang Vocational and Technical College, Xinyang, Henan 464000, China;

² State Key Laboratory of Remote Sensing Science, Institute of Remote Sensing and Digital Earth, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;

³ School of Computer and Information Engineering, Henan University, Kaifeng, Henan 475004, China

Abstract Based on the diffusion-limited aggregation model, the aggregated soot and its mixture particles with water coating are generated. The aging process of soot aggregates is simulated. The effects of particle morphology and water coating on the optical properties of the two kinds of particles at the wavelength of 550 nm are studied by the cluster T -matrix method. The results show that the difference of optical property parameters between the freshly generated soot aggregate and the spherical soot with the same volume is larger than the difference between the aged soot aggregate and the spherical soot. When the fractal dimension D_f is 1.8, the relative differences of scattering cross section and single scattering albedo reach 61.58% and 49.44%, respectively. As the aging process proceeds, the differences decrease. For the mixture particles, ignoring the cluster structure of the soot core can lead to underestimation of the forward scattering intensity, scattering cross section, extinction cross section, single scattering albedo, asymmetry factor, and F_{34}/F_{11} , and overestimation of the backward scattering intensity, absorption cross section, $-F_{12}/F_{11}$, F_{33}/F_{11} , and F_{44}/F_{11} . With the increase of the water coating thickness, the scattering matrix elements of mixtures are more turbulent with scattering angle, and the relative differences of optical property parameters caused by ignoring the soot core and the aggregated morphology of soot core are both

收稿日期: 2016-06-27; 收到修改稿日期: 2016-10-12

基金项目: 国家自然科学基金(41501373,41571417)

作者简介: 徐 澍(1980—),男,硕士研究生,讲师,主要从事粒子光散射模型计算方面的研究。E-mail: xu_35216@163.com

* 通信联系人。E-mail: gq@henu.edu.cn

reduced. This study has significance for decreasing the estimation error of radiative forcing estimation due to soot aerosol.

Key words atmospheric optics; force estimation; soot aggregate; cluster T -matrix; mixture

OCIS codes 010.1290; 010.1110; 290.5850

1 引 言

由于化石和生物质燃料的不完全燃烧而产生的黑碳气溶胶,在大气、土壤、冰雪、海洋和湖泊沉积物中普遍存在。黑碳气溶胶较强的吸收性对全球气候变化产生了重要影响,同时也可作为云的凝结核来改变云的寿命、微物理和辐射性质,从而间接影响气候系统^[1]。此外,处于云层中的黑碳气溶胶吸收太阳辐射后可对云层大气进行加热,直接引起云的蒸发和减少,即黑碳的半直接辐射效应。联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)第5次报告指出:气溶胶和云的辐射强迫估算仍然存在很大的不确定性,准确量化气候模型中的气溶胶和云参数仍然面临很大的挑战^[2]。因此,黑碳气溶胶一直是近些年来研究热点之一,准确计算大气中真实存在的黑碳气溶胶粒子的光学特性将有助于进一步减小全球气候变化的估算误差。

在绝大多数气候变化和遥感应用研究中都需要进行准确的大气辐射传输计算,其中,大气气溶胶的平均光学特性参数(如体散射相函数、散射系数和消光系数等)作为辐射传输模型中最重要也是最基本的输入参数,需要在气溶胶单粒子的光学特性参数(如散射相函数、散射截面和消光截面等)的基础上进一步计算得到,同时也直接决定大气辐射传输计算结果的精度。粒子的形态结构、化学组分和尺度大小是决定其光学特性参数的三个重要因子。目前,黑碳气溶胶粒子被假设为疏水的均质球形粒子,其光学特性参数可由传统的Mie散射模型计算得到^[3-4]。然而,透射电子显微镜(TEM)的研究结果表明:大气中的黑碳气溶胶粒子,尤其是新生成的黑碳粒子,通常为具有复杂结构的链状团簇粒子^[5-6]。同时有研究表明,在环境大气中,黑碳团簇粒子形态结构的这种不规则性和复杂性使其表面更有利于水汽的附着,在水的张力作用下,新生成的链状黑碳团簇粒子会发生老化而收缩重构为结构更为紧实的团簇粒子,并最终形成包裹粒子的包覆水层^[7]。Peng等^[8]利用一种新型大气烟雾箱首次测定了在中国重污染大气背景下黑碳粒子老化过程对光学性质变化的影响,该研究对于揭示中国灰霾等重污染现象的形成机制有着重要作用。

随着气溶胶粒子测量技术、识别技术和计算机技术的不断发展,目前已开发了多种用于计算复杂团簇粒子光学特性参数的数值求解方法和近似计算方法。其中,RGD(Rayleigh-Gans-Debye)方法计算模型简单且高效,该方法的缺点是忽略了构成团簇粒子的单体间的散射场叠加效应^[9]。离散偶极子近似(DDA)方法可以灵活地计算任意形状和组分的粒子散射,但主要适用于尺度参数和波长相差不大的粒子^[10]。Mishra等^[11]利用DDA方法研究了矿物质沙尘粒子与有机碳(OC)、棕色碳(BrC)和黑碳(BC)半外混合形成的多球/椭球粒子系统在550 nm波长处的单次散射反照率和消光效率因子等散射特性参数,并进一步研究了矿物质沙尘中的铁含量对散射特性参数的影响。基于Burning等^[12]的研究,Mackowski等^[13-14]发展出了叠加 T 矩阵方法,Xu等^[15]发展了广义多粒子米氏(GMM)方法。这两种方法最大的不同之处在于,GMM方法直接按照散射波和入射波之间严格的相位关系进行处理,而团簇 T 矩阵方法则采用将散射波和入射波进行无穷级数展开式的方式进行处理。Cheng等^[16-17]利用团簇 T 矩阵方法研究发现球形粒子可造成对大气顶层表现反射率和偏振反射率的高估。Liu等^[18]使用GMM方法与RDG方法计算黑碳团簇粒子在532 nm处的散射特性,认为与GMM方法相较而言,RDG方法虽然可以较合理地计算散射截面,但对于计算吸收截面等参数仍有较大的误差。

本文通过扩散限制凝聚模型(DLA)分别仿真模拟生成了黑碳团簇粒子和含包覆水层的混合态黑碳粒子,利用团簇 T 矩阵方法计算并分析了在550 nm波长处的散射相函数、消光截面、散射截面和单次散射反照率等光学特性参数,并着重讨论了粒子形态结构及包覆水层对其光学特性参数的影响。

2 方法与模型

2.1 团簇粒子凝聚模型

以分形理论为基础的扩散限制凝聚模型广泛应用于团簇粒子凝聚生成过程的模拟。研究表明,黑碳团

簇粒子通常具有一定的分形结构,其动力学生长遵循以下概率统计模型^[19],即

$$N = k_f \left(\frac{R}{a} \right)^{D_f}, \quad (1)$$

式中 N 为团簇粒子所包含的球形单粒子个数, k_f 为前向因子, D_f 为分形维数, a 为球形单粒子的半径, R 为团簇粒子的平均回转半径,

$$R^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_0)^2 + a^2, \quad \mathbf{r}_0 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{r}_i, \quad (2)$$

式中 \mathbf{r}_i 为第 i 个球形单粒子的质量中心, \mathbf{r}_0 为团簇粒子的质量中心。

模拟团簇粒子时采用 Filippov 提出的顺序算法^[20],即每增加一个粒子,生成的团簇粒子均满足确定的分形维数和前向因子。从第 $N-1$ 步到第 N 步,第 N 个球形单粒子的质量中心必须满足

$$(\mathbf{r}_N - \mathbf{r}_{N-1}^0)^2 = \frac{N^2 a^2}{N-1} \left(\frac{N}{k_f} \right)^{2/D_f} - \frac{N a^2}{N-1} - N a^2 \left(\frac{N-1}{k_f} \right)^{2/D_f}, \quad (3)$$

式中 \mathbf{r}_{N-1}^0 为前 $N-1$ 个粒子的质量中心。一旦新的球形单粒子附着于团簇粒子上,并保证单粒子与团簇粒子无重叠且至少有一点相切,则粒子游走过程结束。按上述过程重复,在原有团簇粒子的基础上附着新的单体粒子。

2.2 团簇 T 矩阵方法

团簇 T 矩阵方法假定团簇粒子内每个单体粒子在其局域坐标系内的 T 矩阵已知,所有局域坐标系和在原点 O 的基准坐标系拥有相同的空间方位^[14]。 N 个单体粒子的总散射场 $\mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r})$ 可以表示为每个单体散射场贡献 $\mathbf{E}_j^{\text{sca}}(\mathbf{r})$ 的叠加形式,即

$$\mathbf{E}^{\text{sca}}(\mathbf{r}) = \sum_{j=1}^N \mathbf{E}_j^{\text{sca}}(\mathbf{r}), \quad (4)$$

式中 \mathbf{r} 连接基准参考系和观察点。由于单体粒子之间的相互作用,单体粒子的入射场 $\mathbf{E}_j^{\text{inc}}(\mathbf{r})$ 可以描述为外部入射场 $\mathbf{E}_0^{\text{inc}}(\mathbf{r})$ 和被其他单体粒子散射的相关场之和,

$$\mathbf{E}_j^{\text{inc}}(\mathbf{r}) = \mathbf{E}_0^{\text{inc}}(\mathbf{r}) + \sum_{l=1, l \neq j}^N \mathbf{E}_l^{\text{sca}}(\mathbf{r}), \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (5)$$

为了获取第 j 个单体粒子的 T 矩阵,需在每个局域坐标系的原点以矢量球面波函数展开入射场和散射场。同时,将外部入射场和第 l 个单体对第 j 个单体贡献的散射场也展开为矢量球面波函数。可以得到由第 l 个局域坐标系的入射场展开系数 (a^{l0} 和 b^{l0}) 转换到第 j 个局域坐标系下散射场展开系数 (p^j 和 q^j) 的转换矩阵 \mathbf{T}^{jl} 为

$$\begin{bmatrix} p^j \\ q^j \end{bmatrix} = \sum_{l=1}^N \mathbf{T}^{jl} \begin{bmatrix} a^{l0} \\ b^{l0} \end{bmatrix}, \quad j = 1, 2, \dots, N. \quad (6)$$

进一步地,在远场区将散射场展开系数转换至基准坐标系中,将入射场和散射场按照基准坐标系的矢量球面波函数展开,基于加法定理,可得到团簇粒子的 T 矩阵为

$$\mathbf{T} = \sum_{j,l=1}^N \begin{bmatrix} \text{RgA}(k_1 \mathbf{r}_{ol}) & \text{RgB}(k_1 \mathbf{r}_{ol}) \\ \text{RgB}(k_1 \mathbf{r}_{ol}) & \text{RgA}(k_1 \mathbf{r}_{ol}) \end{bmatrix} \mathbf{T}^{jl} \begin{bmatrix} \text{RgA}(k_1 \mathbf{r}_{ol}) & \text{RgB}(k_1 \mathbf{r}_{ol}) \\ \text{RgB}(k_1 \mathbf{r}_{ol}) & \text{RgA}(k_1 \mathbf{r}_{ol}) \end{bmatrix}, \quad (7)$$

继而可以计算固定方位积聚态粒子的散射矩阵及光散射参数消光截面 C_{ext} 、散射截面 C_{sca} 、吸收截面 C_{abs} 和单次散射反照率 f_{SSA} ,

$$C_{\text{ext}} = -\frac{2\pi}{k^2} \text{Re} \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} \sum_{m=-n}^n [\mathbf{T}_{mmnn}^{11} + \mathbf{T}_{mmnn}^{12}], \quad (8)$$

$$C_{\text{sca}} = \frac{2\pi}{k^2} \sum_{n=1}^{n_{\text{max}}} \sum_{n'=1}^{n_{\text{max}}} \sum_{m=-n}^n \sum_{m'=-n'}^{n'} \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 |\mathbf{T}_{mm'n'n'}^{ij}|^2, \quad (9)$$

$$C_{\text{abs}} = C_{\text{ext}} - C_{\text{sca}}, \quad (10)$$

$$f_{\text{SSA}} = C_{\text{sca}} / C_{\text{ext}}, \quad (11)$$

式中 k 为波数。

目前, Mackowski^[21]已将团簇 T 矩阵方法发展为可以计算任意互相嵌套的多粒子系统光散射特性的散射模型, 其中, 多粒子系统中任意两个单体粒子可为包含、相切或相离关系。

3 结果与分析

3.1 黑碳团簇粒子

在环境大气中, 新生成的链状黑碳团簇粒子会发生老化而收缩重构为结构更为紧实的团簇粒子。为了研究黑碳团簇粒子老化过程对粒子光学特性参数变化的影响, 利用 DLA 模型通过改变分形维数 D_f , 模拟了由 100 个球形单体构成的黑碳团簇粒子的收缩老化的过程, 如图 1 所示, 并利用团簇 T 矩阵方法计算了黑碳团簇粒子的光学特性参数。基于已有的研究结果^[22-23], 新生黑碳团簇粒子的 k_f 和 D_f 取值分别为 1.19 和 1.80, 球形黑碳单体的半径设为 15 nm, 黑碳在 550 nm 波长处的复折射指数为 $1.75 + 0.44i$ 。老化模拟过程中, D_f 取值由 1.8 增加至 2.8。为了分析形态结构对黑碳粒子光学特性的影响, 同时计算等体积的球形黑碳粒子, 将图 1(e) 的光学特性参数作为参照。

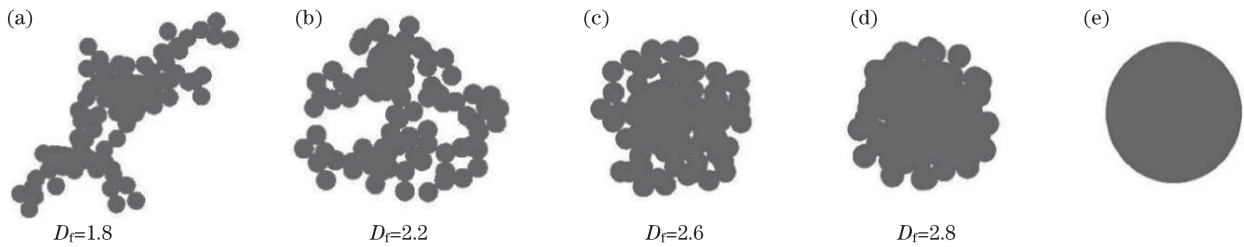


图 1 黑碳气溶胶粒子的仿真结果。(a)~(d)不同分形结构的黑碳团簇粒子

($a = 15 \text{ nm}, N = 100, k_f = 1.19$); (e)与图 1(a)-(d)中黑碳团簇粒子体积相等的球形黑碳粒子

Fig. 1 Simulated results of soot aerosol particles. (a)-(d) Different fractal soot particles, $a = 15 \text{ nm}, N = 100, k_f = 1.19$;

(e) spherical soot particle with the same volume as those in Fig. 1(a)-(d)

黑碳气溶胶粒子的散射矩阵中 6 个独立元素 F_{11} 、 F_{12} 、 F_{22} 、 F_{33} 、 F_{44} 和 F_{34} 随散射角分布的情况如图 2 所示。其中, 散射矩阵的第一个元素 F_{11} 为散射相函数, 表征入射光波被散射后在各个方向上的强度分布比例, 满足归一化条件 $\frac{1}{2} \int_0^\pi F_{11}(\Theta) d\Theta = 1$ (Θ 为散射角)。 F_{12} 为偏振相函数, 表征偏振光被散射后在各个方向上的强度分布, $-F_{12}/F_{11}$ 表示入射光为非偏振光时散射光的线偏振度。 F_{33}/F_{11} 、 F_{44}/F_{11} 和 F_{34}/F_{11} 分别表示入射光为右旋、左旋和方位为 -45° 的偏振光时, 经粒子散射后散射光的圆偏振度。从图 2 可以看出, 新生黑碳团簇粒子与等体积球形黑碳粒子的散射矩阵元素值差异性最大, 随着粒子的不断老化 (即 D_f 的不断增大), 二者之间的差异逐渐减小。对于归一化散射相函数 F_{11} , 前向散射强度随 D_f 的增加而减弱, 后相散射强度则基本呈逐渐增强的趋势。当 $D_f = 1.8$ 时, $\Theta = 0^\circ$ 处黑碳团簇粒子的散射强度为 $D_f = 2.8$ 时的 1.98 倍, 为等体积球形黑碳粒子的 2.29 倍; $\Theta = 180^\circ$ 处粒子的散射强度为 $D_f = 2.8$ 时的 76.6%, 为等体积球形黑碳粒子的 65.5%。对于 $-F_{12}/F_{11}$ 、 F_{33}/F_{11} 、 F_{44}/F_{11} 和 F_{34}/F_{11} 4 个参数, 新生黑碳团簇粒子在 $\Theta = 90^\circ$ 附近处与等体积球形粒子的差异最大。但对于 F_{22}/F_{11} , 二者差异随散射角的增大而增加, 并在 $\Theta = 180^\circ$ 处达到最大。

除了粒子的散射矩阵外, 消光截面 (C_{ext})、吸收截面 (C_{abs})、散射截面 (C_{sca})、单次散射反照率 (f_{SSA}) 和不对称因子 (g) 也是影响辐射计算的重要光学参数。表 1 中列出了不同形态结构的黑碳团簇粒子的光学参数及其与等体积球形黑碳粒子之间的相对偏差 $\Delta X(D_f) = \{ [X(\text{sphere}) - X(D_f)] / X(\text{sphere}) \} \times 100\%$, 其中, $X(D_f)$ 为分形维数为 D_f 的黑碳团簇粒子的上述 5 个光学参数之一, $X(\text{sphere})$ 为等体积球形黑碳粒子所对应的光学参数。表 1 所列结果表明, C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 和 f_{SSA} 均随 D_f 的增加而逐渐增加, 其主要原因是老化的黑碳团簇粒子的形态结构比新生黑碳团簇粒子的形态结构更为紧凑, 使得团簇粒子单体之间散射场的相互叠加效应增强, 且光子被团簇粒子吸收的概率变大。黑碳粒子的球形假设会造成对 C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 和 f_{SSA} 的低估和对 g 的高估。尤其是当 100 个黑碳单体构成的团簇粒子分形维数 $D_f = 1.8$ 时, 计算得到的 C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 依次为 $0.0116 \mu\text{m}^2$ 、 $0.0102 \mu\text{m}^2$ 、 $0.0014 \mu\text{m}^2$ 、 0.1171 和 0.3523 , 而由球形黑碳粒子计算得到的结果则依次为 $0.0152 \mu\text{m}^2$ 、 $0.0117 \mu\text{m}^2$ 、 $0.0035 \mu\text{m}^2$ 、 0.2316 和 0.1428 。除不同形态结构导致 g 具有较大差

除了粒子的散射矩阵外, 消光截面 (C_{ext})、吸收截面 (C_{abs})、散射截面 (C_{sca})、单次散射反照率 (f_{SSA}) 和不对称因子 (g) 也是影响辐射计算的重要光学参数。表 1 中列出了不同形态结构的黑碳团簇粒子的光学参数及其与等体积球形黑碳粒子之间的相对偏差 $\Delta X(D_f) = \{ [X(\text{sphere}) - X(D_f)] / X(\text{sphere}) \} \times 100\%$, 其中, $X(D_f)$ 为分形维数为 D_f 的黑碳团簇粒子的上述 5 个光学参数之一, $X(\text{sphere})$ 为等体积球形黑碳粒子所对应的光学参数。表 1 所列结果表明, C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 和 f_{SSA} 均随 D_f 的增加而逐渐增加, 其主要原因是老化的黑碳团簇粒子的形态结构比新生黑碳团簇粒子的形态结构更为紧凑, 使得团簇粒子单体之间散射场的相互叠加效应增强, 且光子被团簇粒子吸收的概率变大。黑碳粒子的球形假设会造成对 C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 和 f_{SSA} 的低估和对 g 的高估。尤其是当 100 个黑碳单体构成的团簇粒子分形维数 $D_f = 1.8$ 时, 计算得到的 C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 依次为 $0.0116 \mu\text{m}^2$ 、 $0.0102 \mu\text{m}^2$ 、 $0.0014 \mu\text{m}^2$ 、 0.1171 和 0.3523 , 而由球形黑碳粒子计算得到的结果则依次为 $0.0152 \mu\text{m}^2$ 、 $0.0117 \mu\text{m}^2$ 、 $0.0035 \mu\text{m}^2$ 、 0.2316 和 0.1428 。除不同形态结构导致 g 具有较大差

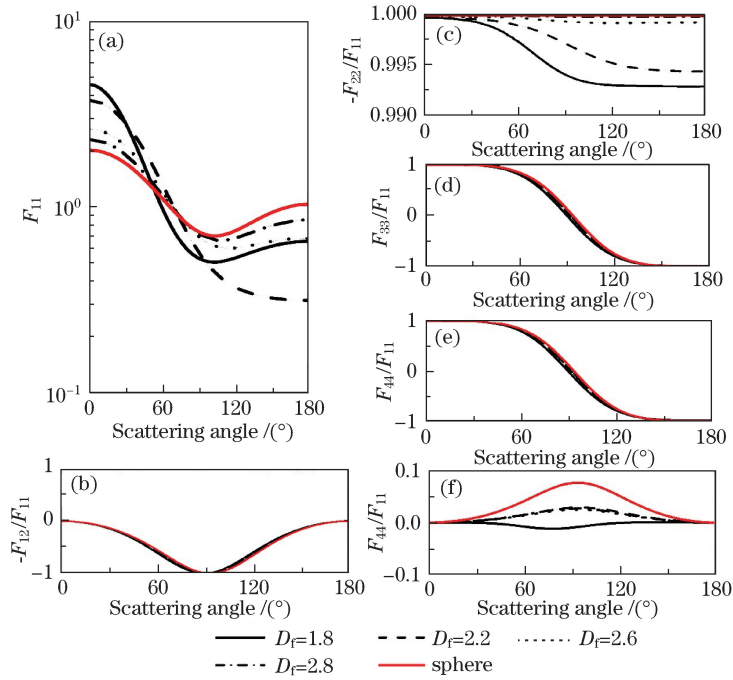


图 2 黑碳气溶胶粒子的散射矩阵元素随散射角的变化

Fig. 2 Scattering matrix elements of soot aerosol particles as a function of scattering angle

此外,新生黑碳团簇粒子的 C_{sca} 、 f_{SSA} 和等体积球形黑碳粒子之间的相对偏差分别达到 61.58% 和 49.44%。虽然随着团簇粒子的老化,团簇粒子与球形粒子间的光学参数差异逐渐减小,但当 $D_f = 2.8$ 时, C_{sca} 的相对偏差仍达到 19.75%, C_{ext} 和 f_{SSA} 的相对偏差也在 10% 左右。这意味着球形假设会在很大程度上影响黑碳粒子光学参数的模拟精度,而在链状结构的假设条件下,忽略粒子老化过程对其光学特性的影响同样会造成较大的模拟误差。

表 1 具有不同分形维数的黑碳团簇粒子及其等体积球形粒子的光学参数

Table 1 Optical parameters of soot aggregates with different D_f and spherical soot particle with same volume

	$C_{ext} / \mu\text{m}^2$	$C_{abs} / \mu\text{m}^2$	$C_{sca} / \mu\text{m}^2$	f_{SSA}	g
Spherical soot particle	0.0152	0.0117	0.0035	0.2316	0.1428
$D_f = 1.8$	0.0116	0.0102	0.0014	0.1171	0.3523
$\Delta X(D_f = 1.8) / \%$	24.0100	12.6800	61.5800	49.4400	-146.6700
$D_f = 2.0$	0.0116	0.0102	0.0014	0.1175	0.4753
$\Delta X(D_f = 2.0) / \%$	24.0200	12.7300	61.4600	49.2700	-232.7800
$D_f = 2.2$	0.0117	0.0101	0.0016	0.1388	0.4371
$\Delta X(D_f = 2.2) / \%$	22.9700	13.6600	53.8400	40.0700	-206.0100
$D_f = 2.4$	0.0123	0.0102	0.0020	0.1662	0.3330
$\Delta X(D_f = 2.4) / \%$	19.4900	12.6200	42.2400	28.2600	-133.1400
$D_f = 2.6$	0.0128	0.0104	0.0024	0.1877	0.2611
$\Delta X(D_f = 2.6) / \%$	15.9300	11.1200	31.8800	18.9700	-82.8200
$D_f = 2.8$	0.0136	0.0107	0.0028	0.2086	0.1991
$\Delta X(D_f = 2.8) / \%$	10.8900	8.2100	19.7500	9.9500	-39.4000

3.2 含包覆水层的混合态黑碳粒子

在粒子老化作用和粒子表面附着水的张力作用下,潮湿空气中的黑碳团簇粒子外部通常会形成一层包覆水层,如图 3(a)、(b)所示。虽然前人关于黑碳核影响水滴或水云粒子吸收性方面的研究已有很多,但几乎都作了黑碳核为球形的假设。本文利用 DLA 模型模拟了具备核-壳结构的混合态黑碳粒子,其中,核为不同形态的黑碳团簇,壳为包覆水层[图 3(a)、(b)],并利用团簇 T 矩阵方法计算并分析了黑碳团簇核的形态

结构和包覆水层厚度对整个混合态粒子散射矩阵 6 元素、 C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 等光学参数的影响。其中,黑碳团簇和包覆水滴粒子作为一个完整的多粒子系统参与整个叠加 T 矩阵计算,水在 550 nm 波长处的复折射指数为 $1.33+0.00i$ 。

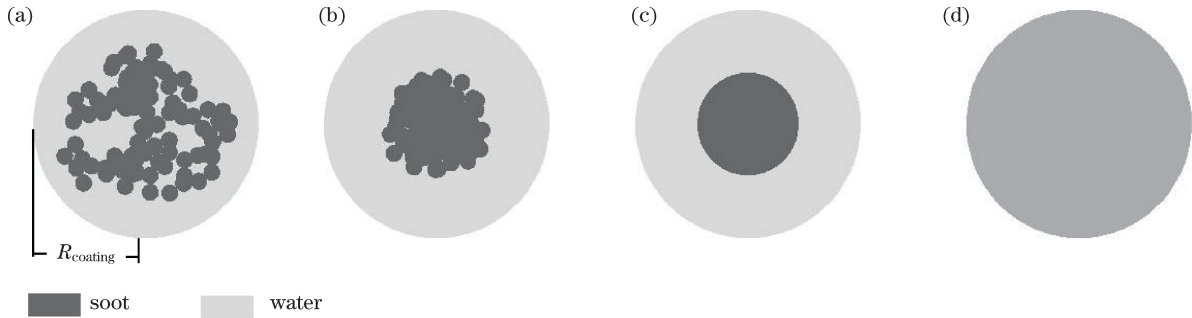


图 3 含包覆水层的混合态黑碳粒子的仿真模拟结果[图 3(a)~(c)中的黑碳核参数设置分别与图 1(b)、(d)、(e)一致]。

(a) $D_f=2.2$ 的黑碳团簇粒子;(b) $D_f=2.8$ 的黑碳团簇粒子;(c) 核为球形的黑碳团簇粒子;(d) 无核的水粒子

Fig. 3 Simulated results of soot aggregates with water coatings [parameter settings of soot core of Fig. 3(a)-(c) are same with that of Fig. 1(b), (d), (e)]. (a) Aggregated soot particles with core D_f of 2.2;

(b) aggregated soot particles with core D_f of 2.8; (c) aggregated soot particles with spherical core; (d) pure water droplet

图 4 为包覆水层半径 R_{coating} [图 3(a)] 设定为 $0.2 \mu\text{m}$ 时,黑碳核为 $N=100$ 、 $a=15 \text{ nm}$ 、 $k_f=1.19$ 、 $D_f=2.2, 2.4, 2.6, 2.8$ 的团簇粒子所构成的混合态粒子的 6 个散射矩阵元素,以及在相同包覆水层半径条件下含等体积球形黑碳核的混合态粒子[图 3(c)]和无核球形水粒子[图 3(d)]的散射矩阵元素。除 F_{22}/F_{11} 外,含球形黑碳核的混合态粒子和球形水粒子的 F_{11} 、 $-F_{12}/F_{11}$ 等其他 5 个散射矩阵元素之间的差异性最大。完全忽略黑碳核会造成对前向散射强度和 F_{34}/F_{11} 的高估,和对后向散射强度、 $-F_{12}/F_{11}$ 、 F_{33}/F_{11} 和 F_{44}/F_{11} 的低估。若忽略黑碳核的链状团簇结构,仅采用球形黑碳核假设,则会造成前向散射强度和 F_{34}/F_{11} 被低估,后向散射强度、 $-F_{12}/F_{11}$ 、 F_{22}/F_{11} 、 F_{33}/F_{11} 和 F_{44}/F_{11} 被高估,且其被低估或高估的程度与 D_f 成反比。

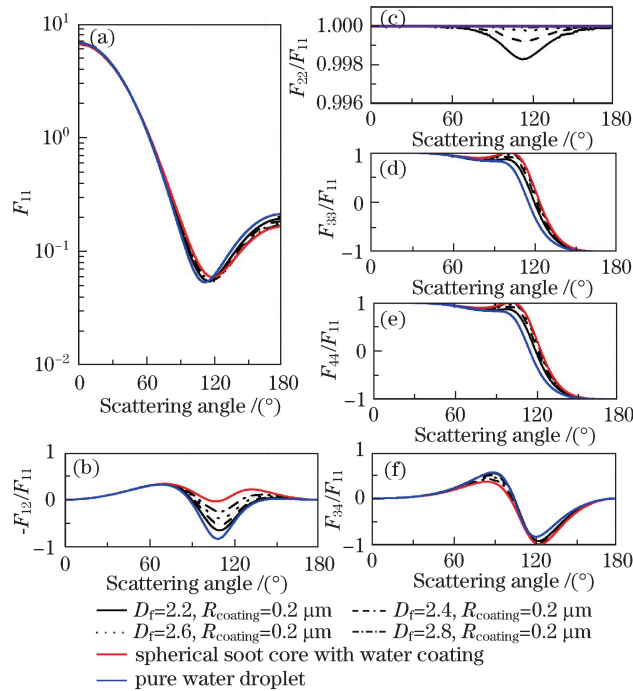


图 4 黑碳核的形态结构对含包覆水层的混合态黑碳粒子的散射矩阵元素的影响

Fig. 4 Effect of soot core morphology on scattering matrix elements of soot aggregates with water coatings

包覆水层厚度对混合态粒子散射矩阵元素的影响如图 5 所示,其中,黑碳核为 $N=100$ 、 $a=15 \text{ nm}$ 、 $k_f=1.19$ 、 $D_f=2.8$ 的团簇粒子,包覆水层厚度 R_{coating} 以 $0.04 \mu\text{m}$ 为步长由 $0.12 \mu\text{m}$ 增至 $0.28 \mu\text{m}$ 。 R_{coating} 对 F_{11} 影

响较大处主要位于前向散射部分(θ 为 $0^\circ \sim 30^\circ$),对 $-F_{12}/F_{11}$ 、 F_{33}/F_{11} 和 F_{44}/F_{11} 影响较大处则主要位于散射角中部(θ 为 $60^\circ \sim 120^\circ$),对 F_{22}/F_{11} 基本没有影响。在前向散射部分, F_{11} 、 F_{33}/F_{11} 、 F_{44}/F_{11} 和 F_{34}/F_{11} 与 R_{coating} 呈正相关关系,而与 $-F_{12}/F_{11}$ 呈负相关关系。在中部和后向散射部分,散射矩阵各元素变化虽与 R_{coating} 无明显规律,但随着 R_{coating} 的增大,受粒子尺度增大的影响,各元素随散射角的振荡变化程度会变得更加剧烈。

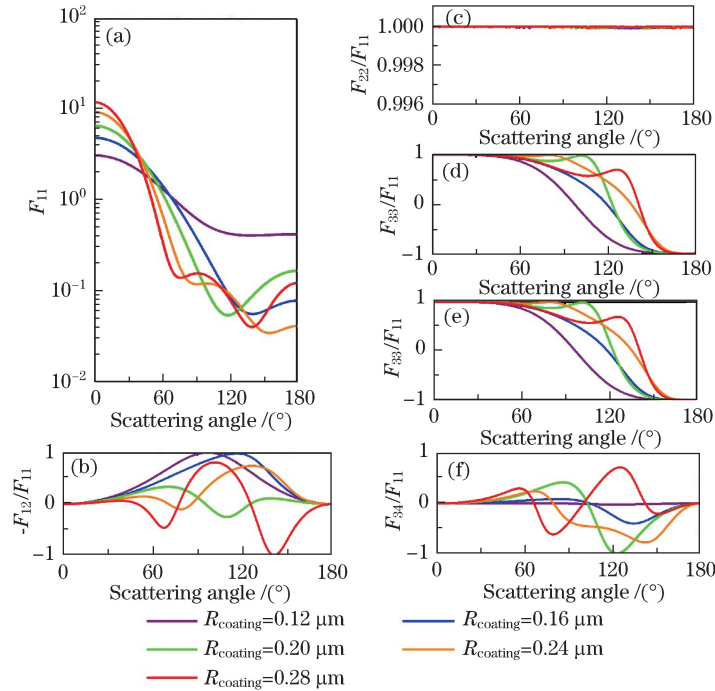


图 5 包覆水层厚度对含包覆水层的混合态黑碳粒子的散射矩阵元素的影响(团簇黑碳核的分形维数 $D_f=2.8$)
 Fig. 5 Effect of water coating thickness on scattering matrix elements of soot aggregates with water coatings (D_f of aggregated soot core is 2.8)

黑碳团簇核的形态结构和包覆水层厚度对混合态粒子 C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 的模拟结果的影响分别如表 2 和图 6 所示。当 $R_{\text{coating}} = 0.20 \mu\text{m}$ 时,随着黑碳团簇核 D_f 由 2.2 增至 2.8, C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 分别由 $0.1545 \mu\text{m}^2$ 、 0.8877 和 0.6883 降至 $0.1539 \mu\text{m}^2$ 、 0.8838 和 0.6867 , C_{abs} 则由 $0.0195 \mu\text{m}^2$ 升至 $0.0202 \mu\text{m}^2$ 。对于含球形黑碳核的混合态粒子,除 C_{abs} 外, C_{ext} 、 C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 均低于相应的含黑碳团簇核的混合态粒子, f_{SSA} 的差异最大。对于等体积的球形水粒子,其 C_{ext} 和 f_{SSA} 与含黑碳团簇核($D_f=2.8$)的混合态粒子的差异最为显著,其中, C_{ext} 的差异为 $-0.0246 \mu\text{m}^2$ (约 -14.1%), f_{SSA} 的差异则达到 0.1223 (约 13.9%)。如图 6 所示,包覆水层厚度对含黑碳团簇核混合态粒子和含球形黑碳核混合态粒子的 C_{abs} 等 5 个光学参数的影响都呈单调递增趋势。当 $R_{\text{coating}} = 0.12 \mu\text{m}$ 时,忽略黑碳核的链状团簇结构($D_f=2.8$)所引起的 C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 的相对偏差分别为 6.0% 、 8.7% 、 3.8% 、 -2.0% 和 -10.7% ;忽略黑碳核所引起的相对偏差则分别达到 -62.1% 、 -100% 、 -32.8% 、 77.7% 和 5.4% 。随着 R_{coating} 的增加,当 $R_{\text{coating}} = 0.28 \mu\text{m}$ 时,忽略黑碳核

表 2 含包覆水层的混合态黑碳粒子($N=100$, $a=15 \text{ nm}$, $k_f=1.19$, $R_{\text{coating}}=0.20 \mu\text{m}$)及球形等效粒子、球形水粒子的光学参数

Table 2 Optical parameters of soot aggregate with water coating ($N=100$, $a=15 \text{ nm}$, $k_f=1.19$, $R_{\text{coating}}=0.20 \mu\text{m}$), spherical equivalent particle and spherical water droplet

	$C_{\text{ext}} / \mu\text{m}^2$	$C_{\text{abs}} / \mu\text{m}^2$	$C_{\text{sca}} / \mu\text{m}^2$	f_{SSA}	g
Soot aggregate ($D_f=2.2$) with water coating	0.1740	0.0195	0.1545	0.8877	0.6883
Soot aggregate ($D_f=2.4$) with water coating	0.1743	0.0198	0.1545	0.8862	0.6880
Soot aggregate ($D_f=2.6$) with water coating	0.1743	0.0200	0.1543	0.8853	0.6876
Soot aggregate ($D_f=2.8$) with water coating	0.1742	0.0202	0.1539	0.8838	0.6867
Spherical equivalent particle	0.1734	0.0212	0.1522	0.8777	0.6842
Spherical water droplet	0.1496	0.0000	0.1496	1.0000	0.6880

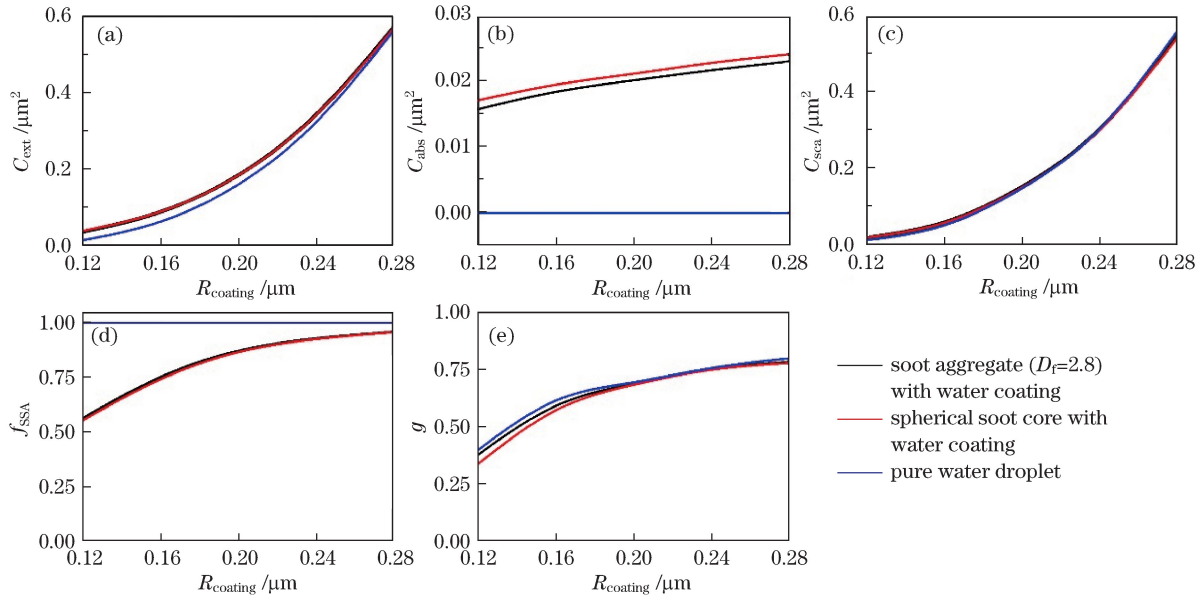


图 6 包覆水层厚度对含包覆水层的混合态黑碳粒子的光学参数影响(链状黑碳核的分形维数 $D_f=2.8$)

Fig. 6 Effect of water coating thickness on optical parameters of soot aggregates with water coatings (D_f of chain soot core is 2.8)

的链状团簇结构($D_f=2.8$)所引起的 C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 的相对偏差依次为 -0.5% 、 4.8% 、 -0.8% 、 -0.2% 和 -0.6% ；忽略黑碳核所引起的相对偏差依次为 -1.6% 、 -100% 、 2.5% 、 4.2% 和 2.0% 。由此可见,随着 $R_{coating}$ 的增加,忽略黑碳核或球形黑碳核假设所引起的光学参数相对偏差均会有所减小;忽略黑碳核比忽略黑碳核的链状团簇结构所引起的相对偏差更大。当 $R_{coating}=0.12\ \mu\text{m}$ 时,前者是后者的 10~20 倍,当 $R_{coating}=0.28\ \mu\text{m}$ 时,前者是后者的 5~10 倍。

4 结 论

对黑碳气溶胶粒子光学特性的准确模拟,是降低黑碳气溶胶辐射强迫评估不确定性的必要条件。黑碳气溶胶粒子与水溶性盐、沙尘等气溶胶粒子在形态结构上的不同之处在于,黑碳粒子一般为由几十至几百个单体构成的链状团簇粒子,且在老化过程中粒子结构可以发生收缩重构。模拟了黑碳团簇粒子和具备核-壳结构的混合态黑碳粒子(核为黑碳团簇粒子,壳为包覆水层)两种复杂黑碳粒子的光学特性参数,并重点讨论了粒子形态结构和包覆水层对散射矩阵 6 元素、 C_{ext} 、 C_{abs} 、 C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 等光学特性参数计算结果的影响。新生黑碳团簇粒子($D_f=1.8$)与等体积球形黑碳粒子的光学特性参数差异程度最大,其中, C_{sca} 、 f_{SSA} 的相对偏差分别达到 61.58% 和 49.44%。虽然随着粒子的不断老化, D_f 不断增大,二者之间光学特性参数的差异逐渐减小,但当 $D_f=2.8$ 时, C_{sca} 、 f_{SSA} 的相对偏差仍分别达到 20% 和 10% 左右。对于核-壳结构的混合态黑碳粒子,在包覆水层厚度一定的条件下,球形黑碳核假设可导致前向散射强度、 F_{34}/F_{11} 、 C_{ext} 、 C_{sca} 、 f_{SSA} 和 g 被低估,而后向散射强度、 $-F_{12}/F_{11}$ 、 F_{33}/F_{11} 、 F_{44}/F_{11} 和 C_{abs} 被高估,且其被低估或高估的程度与混合态粒子中黑碳团簇核的 D_f 几乎成反比。此外,当混合态粒子黑碳团簇核 $D_f=2.8$ 时,完全忽略黑碳核可导致 C_{ext} 和 f_{SSA} 被低估程度均高于 10%。包覆水层厚度 $R_{coating}$ 的增大可加剧核-壳结构混合态黑碳粒子散射矩阵各元素随散射角的振荡程度。忽略黑碳核比忽略黑碳核的链状团簇结构所引起的相对偏差更大,随着 $R_{coating}$ 的增大,因忽略黑碳核或球形黑碳核假设所引起的光学特性参数相对偏差呈逐渐减小的趋势。

参 考 文 献

- [1] Chung S H, Seinfeld J H. Climate response of direct radiative forcing of anthropogenic black carbon[J]. Journal of Geophysical Research, 2005, 110: D11.
- [2] Stocker T F, Qin D, Plattner G K, *et al.* Climate Change 2013: The physical science basis[C]. Working Group I:

Contribution to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2013.

- [3] Buseck P R. Atmospheric-particle research: Past, present, and future[J]. *Elements*, 2010, 6(4): 208-209.
- [4] Kaufman Y J, Tanré D, Remer L A, *et al.* Operational remote sensing of tropospheric aerosol over land from EOS moderate resolution imaging spectroradiometer[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1997, 102 (D14): 17051-17067.
- [5] Li W J, Shao L Y, Buseck P R, *et al.* Haze types in Beijing and the influence of agricultural biomass burning[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(17), 8119-8130.
- [6] Wentzel M, Gorzawski H, Naumann K H, *et al.* Transmission electron microscopical and aerosol dynamical characterization of soot aerosols[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2003, 34 (10): 1347-1370.
- [7] Zhang R, Khalizov A F, Pagels J, *et al.* Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing[J]. *Proceeding of the National Academy of Sciences of USA*, 2008, 105(30): 10291-10296.
- [8] Peng J, Hu M, Guo S, *et al.* Markedly enhanced absorption and direct radiative forcing of black carbon under polluted urban environments[J]. *Proceedings of National Academy of Sciences of USA*, 2016, 113(16): 4266-4271.
- [9] Nelson J. Test of a mean field theory for the optics of fractal clusters[J]. *Journal of Modern Optics*, 1989, 36(8): 1031-1057.
- [10] Draine B T, Flatau P J. Discrete-dipole approximation for scattering calculations[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1994, 11(4): 1491-1499.
- [11] Mishra S K, Tripathi S N, Aggarwal S G, *et al.* Optical properties of accumulation mode, polluted mineral dust: Effects of particle shape, hematite content and semi-external mixing with carbonaceous species[J]. *Tellus B*, 2012, 64: 18536.
- [12] Bruning J, Lo Y. Multiple scattering of EM waves by spheres part I-Multipole expansion and ray-optical solutions[J]. *IEEE Transactions on Antennas and Propagation*, 1971, 19(3): 378-390.
- [13] Mackowski D W, Mishchenko M I. Calculation of the T matrix and the scattering matrix for ensembles of spheres[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1996, 13(11): 2266-2278.
- [14] Mackowski D W, Mishchenko M I. A multiple sphere T-matrix Fortran code for use on parallel computer clusters[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2011, 112(13): 2182-2192.
- [15] Xu Y L, Khlebtsov N G. Orientation-averaged radiative properties of an arbitrary configuration of scatterers [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2003, 79: 1121-1137.
- [16] Cheng T, Gu X, Wu Y, *et al.* Effects of atmospheric water on the optical properties of soot aerosols with different mixing states[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, 147: 196-206.
- [17] Cheng T, Wu Y, Gu X, *et al.* Effects of mixing states on the multiple-scattering properties of soot aerosols[J]. *Optics Express*, 2015, 23(8): 10808-10821.
- [18] Liu C, Panetta R L, Yang P. The influence of water coating on the optical scattering properties of fractal soot aggregates[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, 46(1): 31-43.
- [19] Forrest S R, Witten T A Jr. Long-range correlations in smoke-particle aggregates[J]. *Journal of Physics A*, 1979, 12(5): L109.
- [20] Filippov A V, Zurita M, Rosner D E. Fractal-like aggregates: Relation between morphology and physical properties [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2000, 229(1): 261-273.
- [21] Mackowski D W. A general superposition solution for electromagnetic scattering by multiple spherical domains of optically active media[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, 133: 264-270.
- [22] Hess M, Koepke P, Schult I. Optical properties of aerosols and clouds: The software package OPAC[J]. *Bulletin of the American Meteorological Society*, 1998, 79(5): 831-844.
- [23] Sorensen C M, Roberts G C. The prefactor of fractal aggregates[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1997, 186(2): 447-452.