

## 双颗粒凝聚气溶胶的吸湿增长模型及散射特性

顾芳<sup>1\*</sup>, 张加宏<sup>2,3</sup>, 陈云云<sup>1</sup>, 赵佳佳<sup>1</sup>, 崔芬萍<sup>1</sup>, 李敏<sup>2,3</sup>, 赵静<sup>1</sup><sup>1</sup>南京信息工程大学物理与光电工程学院, 江苏 南京 210044;<sup>2</sup>南京信息工程大学江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044;<sup>3</sup>南京信息工程大学江苏省气象探测与信息处理重点实验室, 江苏 南京 210044

**摘要** 基于单颗粒气溶胶吸湿增长模型, 分别建立了亲水性和亲疏水性双颗粒凝聚气溶胶的吸湿增长模型, 并利用离散偶极子近似方法计算了不同相对湿度时两种凝聚粒子的散射特性。结果表明: 在 40%~90% 湿度范围内, 亲水性双颗粒凝聚气溶胶 [以氯化钠(NaCl)-硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)颗粒为例] 的散射系数存在两次跃变, 而散射系数跃变的位置和增幅与 NaCl-NaNO<sub>3</sub> 颗粒的体积比密切相关; 二次潮解后, 不同体积比的亲水性凝聚粒子的散射系数随相对湿度的增加均呈现出指数增长趋势, 且 NaNO<sub>3</sub> 的体积分数越大, 散射系数增长幅度越大。对于不同体积比的亲疏水性双颗粒凝聚粒子 (以 NaCl-烟尘颗粒为例), 散射系数随相对湿度的增加均呈现指数增长, NaCl 的体积比越大, 散射系数增长越快, 而潮解后亲疏水性粒子的相对位置关系对凝聚粒子散射系数的影响较小。上述结果可为进一步研究多颗粒凝聚气溶胶的吸湿散射特性提供可靠的理论基础。

**关键词** 大气光学; 光散射; 双颗粒凝聚气溶胶; 离散偶极子近似法; 吸湿性; 散射系数

中图分类号 O648.18; O436.2

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0301001

## Hygroscopic Growth Model and Scattering Characteristics of Two-Particle Agglomerated Aerosol

Gu Fang<sup>1\*</sup>, Zhang Jiahong<sup>2,3</sup>, Chen Yunyun<sup>1</sup>, Zhao Jiajia<sup>1</sup>, Cui Fenping<sup>1</sup>,  
Li Min<sup>2,3</sup>, Zhao Jing<sup>1</sup><sup>1</sup> School of Physics and Optoelectronic Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China;<sup>2</sup> Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China;<sup>3</sup> Jiangsu Key Laboratory of Meteorological Observation and Information Processing, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China

**Abstract** Based on the single particle aerosol hygroscopic growth model, the hygroscopic growth models of the hydrophilic and hydrophobic two-particle agglomerated aerosols are established, respectively. The scattering characteristics of two types of condensation particles at different relative humidity are calculated by using the discrete dipole approximation method. The results show that in the humidity range of 40%–90%, the scattering coefficient of the hydrophilic two-particle condensed aerosol (e.g., NaCl-NaNO<sub>3</sub>) has two jumps, and the position and increase of the scattering coefficient jump are closely related to the volume ratio of NaCl-NaNO<sub>3</sub> particles. After the second deliquescence, the scattering coefficients of hydrophilic agglomerated particles with different volume ratios show an exponential growth trend with the increase of relative humidity. The greater the volume fraction of NaNO<sub>3</sub>, the larger the increase in scattering coefficient. For hydrophilic and hydrophobic two-particle agglomerated

收稿日期: 2020-05-06; 修回日期: 2020-07-03; 录用日期: 2020-09-04

基金项目: 国家自然科学基金(61307113, 61306138)

\* E-mail: gfnuist@163.com

aerosols (e.g., NaCl-Soot) with different volume ratios, the scattering coefficients show an exponential growth trend with the increase of relative humidity. The larger the NaCl volume ratio, the larger the growth rate of the scattering coefficient. But the relative position relationship between hydrophilic and hydrophobic particles after deliquescence has little effect on the scattering coefficient of agglomerated particles. The above results can provide a reliable theoretical basis for further research on the hygroscopic scattering characteristics of multi-particle aggregated aerosols.

**Key words** atmospheric optics; light scattering; two-particle agglomerated aerosol; discrete dipole approximation; hygroscopicity; scattering coefficient

**OCIS codes** 010.1290; 290.5855

## 1 引言

大气环境中气溶胶颗粒物的日益增多,对人类及其生存的环境产生了诸多影响<sup>[1-3]</sup>,如:能见度下降<sup>[4-6]</sup>,引起呼吸道和肺部疾病<sup>[7-9]</sup>,造成酸雨<sup>[10-12]</sup>和气候变化<sup>[13-14]</sup>等。气溶胶颗粒的吸湿性是影响其物理性质的重要因素,随着环境相对湿度(RH)的增加,空气中的水汽会被颗粒吸收或者包覆在颗粒表面,不仅使颗粒的形貌、粒径、折射率及粒度分布等物理性质发生改变<sup>[15-16]</sup>,而且吸湿颗粒表面黏性的增加使得粒子间的碰并率显著提高,形成团聚粒子,进而影响粒子的散射特性<sup>[17]</sup>。因此,研究相对湿度对凝聚气溶胶散射特性的影响显得尤为重要,该项研究能够为大气环境监测和预测环境变化提供重要的理论依据。

按照气溶胶的吸湿性强弱,可将其分为亲水性和疏水性两类。亲水性气溶胶包括无机盐气溶胶(包括硫酸盐、硝酸盐、铵盐和海盐等)和吸湿性有机气溶胶;疏水性气溶胶包括黑碳、非吸湿性有机气溶胶和沙尘等<sup>[17-19]</sup>。由于无机盐气溶胶含量较多<sup>[20]</sup>,无机盐气溶胶颗粒之间或者无机盐颗粒与其他气溶胶颗粒之间易形成凝聚粒子。众所周知,在吸湿过程中,由两种无机盐组成的亲水性凝聚颗粒通常会发生逐步相变,部分颗粒在相互潮解相对湿度(MDRH)时完全潮解,溶解部分的颗粒会随着RH的进一步增加而继续吸收水分,并且当RH达到对应的二次潮解相对湿度(SDRH)时,残余的固体颗粒会完全潮解,潮解相对湿度值仅取决于颗粒的组成<sup>[21]</sup>。Gupta等<sup>[22]</sup>利用电子扫描显微镜(SEM)研究了摩尔分数在0.1~0.9时氯化钠(NaCl)-硝酸钠(NaNO<sub>3</sub>)混合颗粒在3%~93%RH范围内的吸湿性能,发现在NaCl的摩尔分数大于0.38的情况下,NaCl摩尔分数的增加使得二次潮解相对湿度值趋向纯NaCl的潮解相对湿度,而富含NaNO<sub>3</sub>的情况则对应相反。上述实验规律在Li等<sup>[23]</sup>对NaCl-氯化钾(KCl)混合物吸湿性的研究中以及Gupta等<sup>[24]</sup>对NaCl-氯化镁(MgCl<sub>2</sub>)混合物吸湿性的研究

中均有体现。Shi等<sup>[25]</sup>利用吸湿串联差动分析仪研究了在10%~90%RH范围内苯甲酸和无机盐(氯化钠和硫酸铵)组成的内混合颗粒吸湿行为,发现无机盐颗粒的潮解抑制了苯甲酸在较高RH下的进一步吸湿性生长。

综上所述,目前人们对于亲水性气溶胶之间凝聚粒子的研究处于对其潮解相对湿度的测量以及吸湿现象的观察阶段,尚未对这一体系中RH所引起的散射特性变化规律进行研究;对于亲疏水性凝聚的气溶胶粒子研究则处于基础的观测阶段,并未对RH所引起的散射特性规律进行详细研究。因此,本文将分别建立亲水性和亲疏水性双颗粒凝聚气溶胶的吸湿模型,并对它们的散射特性进行研究,这为进一步研究多颗粒凝聚粒子的吸湿散射特性变化提供一定的理论基础,将有助于研究人员更好地理解气溶胶吸湿所造成的物理现象,为基于光散射技术的大气颗粒物探测研究提供一定的参考。

## 2 理论模型

### 2.1 双颗粒凝聚的亲水性气溶胶吸湿模型

考虑到高湿度的大气环境中凝聚粒子存在的普遍性<sup>[26]</sup>,且亲水性颗粒含量较多,下面将在单颗粒亲水性气溶胶吸湿模型的基础上,建立双颗粒凝聚的亲水性气溶胶吸湿模型,并讨论其散射特性随RH的变化规律。由Tang等<sup>[27]</sup>使用光学粒子计数器对不同湿度下凝聚气溶胶粒径分布的研究可知:两种不同成分的亲水性颗粒凝聚成一个粒子,随着RH的增加,凝聚粒子会产生两次潮解。因此,本文将亲水性凝聚粒子的吸湿过程分为一次潮解前、一次潮解后和二次潮解后三个阶段,并对这三个阶段分别进行建模,双颗粒凝聚的亲水性气溶胶吸湿模型如图1所示。在一次潮解前,亲水性凝聚粒子的吸湿过程如图1(a)、(b)所示,大气中的水分子会吸附在亲水性颗粒的表面,使粒子表面的水层逐渐增厚,不同RH条件下每个单粒子吸附的水的体积 $V_{\text{water}}^{[28]}$ 为

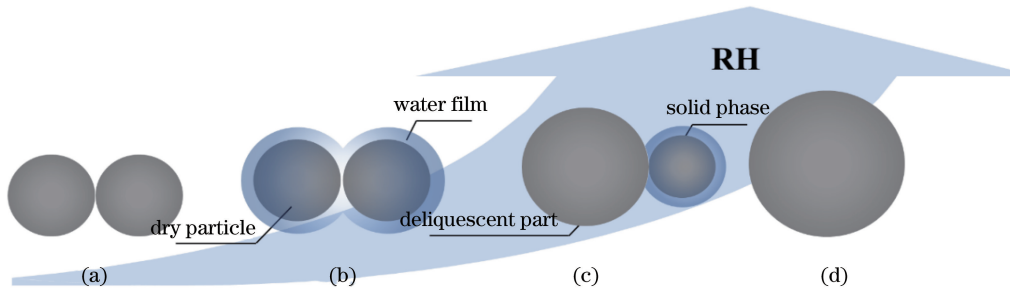


图 1 双颗粒凝聚的亲水性气溶胶的吸湿模型示意图。(a)干凝聚粒子;

(b)一次潮解前的湿凝聚粒子;(c)一次潮解时的湿凝聚粒子;(d)二次潮解时的湿凝聚粒子

Fig. 1 Diagram of moisture absorption model of two-particle agglomerated hydrophilic aerosol. (a) Dry agglomerated aerosol; (b) wet agglomerated aerosol before first deliquescence; (c) wet agglomerated aerosol for first deliquescence; (d) wet agglomerated aerosol for second deliquescence

$$\frac{1}{R_{RH}} = 1 + k \frac{V_{dry}}{V_{water}}, \quad (1)$$

式中: $R_{RH}$  为 RH; $k$  为吸湿性参数<sup>[29]</sup>; $V_{dry}$  为亲水性干粒子的体积。

当环境湿度达到亲水性凝聚粒子的 MDRH 时,凝聚的亲水性粒子发生第一次潮解,一部分固态粒子与水溶解形成液滴,剩余的未溶解固相粒子仍与水层组成核壳模型,等待二次潮解,如图 1(c) 所示。采用基于热力学原理的  $k$ -Köhler 理论,可以得到已潮解部分的颗粒粒径与 RH 的关系<sup>[28]</sup> 为

$$\frac{R_{RH}}{\exp\left[\frac{A}{D_{dry}G(R_{RH})}\right]} = \frac{G(R_{RH})^3 - 1}{G(R_{RH})^3 - (1 - k)}, \quad (2)$$

式中: $D_{dry}$  为干粒子的直径; $A$  为常量, $A = \frac{4\sigma M_{water}}{RT\rho_{water}} = 2.09 \times 10^{-3}$ ,其中, $\sigma$  为液-气界面的表面张力系数, $M_{water}$  为水的摩尔质量, $R$  为普适气体常数, $T$  为温

度,本文取常温, $\rho_{water}$  为水的密度; $G(R_{RH})$  为湿度增长因子, $G(R_{RH}) = \frac{D(R_{RH})}{D_{dry}}$ ,其中  $D(R_{RH})$  为随 RH 变化的湿粒子直径。

当 RH 达到亲水性凝聚粒子的二次潮解相对湿度时,剩余粒子发生潮解,并与已潮解部分凝聚为一颗更大的液滴,如图 1(d) 所示,其粒径与 RH 的关系同样可用(2)式计算得到。

### 2.2 双颗粒凝聚的亲疏水性气溶胶吸湿模型

由于大气环境中的亲水性颗粒含量多,除了亲水性颗粒之间会凝聚成一个大颗粒外,亲水性颗粒还会与疏水性粒子发生碰并,形成亲疏水性的凝聚粒子。下面将建立双颗粒的亲疏水性凝聚粒子吸湿模型。考虑到疏水性粒子的吸湿性弱,不会发生潮解,而亲水性颗粒具有较强的吸湿性,在高湿度条件下有潮解特性,于是将亲疏水性凝聚粒子的吸湿过程分为潮解前和潮解后两个过程,如图 2 所示。

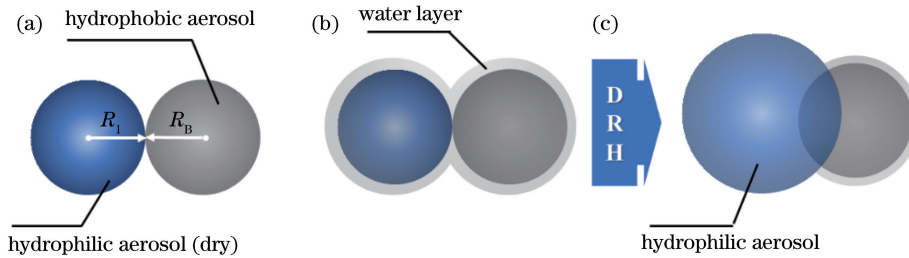


图 2 双颗粒凝聚的亲疏水性气溶胶吸湿模型示意图。(a)干凝聚粒子;(b)潮解前的湿凝聚粒子;(c)潮解后的湿凝聚粒子

Fig. 2 Diagrams of moisture absorption models of agglomerated hydrophilic particle and hydrophobic particle. (a) Dry aggregated aerosol; (b) wet aggregated aerosol before deliquescence; (c) wet aggregated aerosol after deliquescence

在潮解前,亲疏水性凝聚粒子的吸湿过程如图 2(a)、(b)所示,当 RH 未达到体系中亲水性粒子的潮解相对湿度(DRH)前,两个粒子的表面均会吸附水分,利用(1)式可计算出亲水性粒子表面吸附的水的体积  $V_{water}$ ,而疏水性粒子粒径与 RH 的关系需要

通过多层水表面吸附理论进行描述,计算公式<sup>[30-31]</sup>为

$$m = \left[ \frac{4.34}{\ln\left(\frac{1}{R_{RH}}\right) + \frac{1.08}{R_B}} \right]^{\frac{1}{3}} \times 0.4, \quad (3)$$



式中： $m$  表示疏水性粒子表面的水层厚度； $R_B$  是疏水性干粒子的半径。

当大气环境 RH 达到亲疏水性凝聚粒子中亲水性粒子的 DRH 时，亲水性粒子潮解形成饱和液滴，疏水性粒子与已潮解的液态粒子形成图 2(c) 所示的结构。此后，随着 RH 的增加，液相粒径和固相粒径分别按(2)式和(3)式的规律逐渐增长。

需要说明的是，对于亲疏水性的双颗粒凝聚粒子，因疏水性粒子不溶于液态粒子，潮解后两者的位置关系并不确定，可能存在部分吞没状态，也可能形成内混合状态<sup>[26-28,32]</sup>。因此，本文将通过改变疏水性粒子在内混合体中的位置，研究内部结构对亲疏水性凝聚粒子散射特性的影响，潮解后亲疏水性凝聚粒子的位置关系示意图如图 3 所示。为精确描述吞没现象的形态，加入了粒子间球心距  $M$  这一几何量，如图 3(a) 所示。利用  $M$  与潮解后亲水性颗粒半径  $R_x$ ，将潮解后亲水性颗粒体积  $V_L$  与部分被吞

没的疏水性颗粒体积  $V_{q1} + V_{q2}$  之和  $V_x$  表示为

$$V_x = V_L + V_{q1} + V_{q2} = \frac{4}{3}\pi R_L^3 + \pi h_B^2 \left( R_B - \frac{h_B}{3} \right) + \pi h_L^2 \left( R_x - \frac{h_L}{3} \right), \quad (4)$$

式中： $h_B$  为  $q1$  的球冠高度， $h_B = \frac{R_x^2 - (M - R_B)^2}{2M}$ ； $h_L$  为  $q2$  的球冠高度， $h_L = \frac{R_B^2 - (M - R_x)^2}{2M}$ ； $R_L$  为已潮解粒子原始的半径。

而  $V_x$  又可以表示为

$$V_x = \frac{4}{3}\pi R_x^3. \quad (5)$$

比较(4)式和(5)式，得到了关于  $R_x$  的方程为

$$R_x = \left[ R_L^3 + \frac{3}{4}h_B^2 \left( R_B - \frac{h_B}{3} \right) + \frac{3}{4}h_L^2 \left( R_x - \frac{h_L}{3} \right) \right]^{\frac{1}{3}}. \quad (6)$$

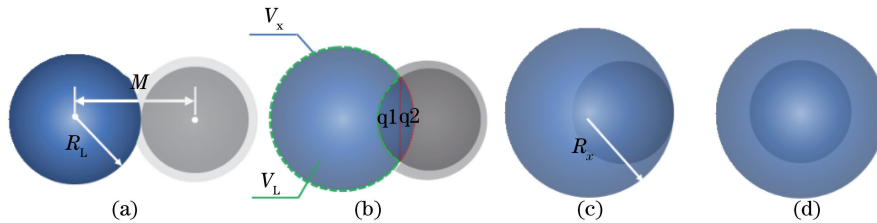


图 3 潮解后的亲疏凝聚粒子的相对位置示意图。(a)外切；(b)部分吞没；(c)内切；(d)同心

Fig. 3 Diagrams of relative positions of agglomerated hydrophilic particle and hydrophobic particle after deliquescence.

(a) External circumscribing; (b) partial engulfing; (c) internal circumscribing; (d) concentricity

### 3 散射特性的计算与讨论

#### 3.1 计算方法

离散偶极子近似 (DDA) 方法允许任意形状的模式运算，被广泛运用到了电磁散射问题的求解中。该算法的核心思想是将散射体用一群离散的偶极子替代，通过求解偶极子的极化强度，最终由散射体上所有点在远场的辐射总和构成散射场，假设  $r_j$  ( $j$  表示第  $j$  个电偶极子， $j = 1, 2, 3, \dots, N$ ,  $N$  表示电偶极子的总数) 处的电场为  $E_j$ ，入射电场为  $E_j^{inc}$ ，极化率为  $a_j$ ，则该处的偶极矩为

$$P_j = a_j E_j = a_j (E_j^{inc} - \sum_{j \neq k} A_{jk} P_k), \quad (7)$$

式中： $P_k$  为第  $k$  个电偶极子的偶极矩； $A_{jk}$  为一个  $3 \times 3$  的矩阵，若定义  $A_{jj} = a_j^{-1}$  ( $A_{jj}$  为矩阵  $A_{jk}$  的对角元素)，则偶极矩  $P_j$  满足  $3N$  个复线性方程组，即

$$\sum_{k=1}^N A_{jk} \cdot P_k = E_j^{inc}, \quad (8)$$

由(8)式可以求出偶极矩  $P_k$ ，再求解出散射截面为

$$C_{sca} = C_{ext} - C_{abs} = \frac{j^4}{|E_{inc}|^2} \times$$

$$\int d\Omega \left| \sum_{k=1}^N [P_k - n(n \cdot P_k)] \exp(-ikn \cdot r_j) \right|^2, \quad (9)$$

从而获得散射系数为

$$Q_{sca} \equiv \frac{C_{sca}}{\pi a_{eff}^2}, \quad (10)$$

式中： $C_{sca}$  为散射体的散射截面； $C_{ext}$  为消光截面； $C_{abs}$  为吸收截面； $\Omega$  为散射立体角； $n$  为散射方向的单位矢量； $r_j$  为第  $j$  个电偶极子的位置矢量大小； $a_{eff}$  为等效半径。

DDA 方法最大的优势在于允许用户自定义任何几何形状的颗粒模型，以计算出颗粒的散射、吸收和消光系数、相位滞后效率因子及 Mueller 散射强度矩阵等物理量。计算时，将颗粒用一群离散偶极子表示，设置的离散偶极子数目越多，计算结果越精确。本文在计算双颗粒凝聚粒子的散射特性时，均



采用了 50000 以上的偶极子数, 误差值设定为  $1.0 \times 10^{-5}$ 。下面将采用 DDA 方法详细计算与讨论凝聚粒子散射系数随 RH 的变化规律。

### 3.2 双颗粒凝聚的亲水性粒子吸湿散射特性

根据双颗粒凝聚的亲水性气溶胶吸湿模型, 采用 DDA 算法, 以 NaCl 和  $\text{NaNO}_3$  气溶胶不同体积比形成的凝聚粒子为例, 详细计算了凝聚粒子散射系数  $Q_{\text{sca}}$  随 RH 的变化关系。在计算过程中, 干燥状态时, NaCl 和  $\text{NaNO}_3$  气溶胶的折射率分别为 1.5480 和 1.4497, 它们的总体积始终保持不变, 为  $5.236 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ , 当体积比为 1:1 时, 两者的直径均为  $1 \mu\text{m}$ 。潮解前, 亲水性粒子的表面包裹一层水膜, 此时分别采用干粒子折射率 and 水的折射率计算干粒子的体积与水层区域的体积; 根据文献[33], 潮解后粒子的折射率是利用与湿度相关的溶解度和粒子折射率计算得到, 两种亲水性粒子的折射率  $n_{\text{NaCl}}(R_{\text{RH}})$ 、 $n_{\text{NaNO}_3}(R_{\text{RH}})$  的计算公式分别为

$$n_{\text{NaCl}}(R_{\text{RH}}) = -0.0019R_{\text{RH}} + 1.5237, \quad (11)$$

$$n_{\text{NaNO}_3}(R_{\text{RH}}) = -0.002R_{\text{RH}} + 1.5246. \quad (12)$$

计算过程中, 首先通过气溶胶无机-有机混合物官能团活性系数模型<sup>[34]</sup> 计算出 NaCl 和  $\text{NaNO}_3$  气溶胶凝聚粒子的一次和二次潮解相对湿度, 计算结果如图 4 所示。从图中可以看出, 两次潮解相对湿度的计算值与实验结果<sup>[22]</sup> 吻合得较好, 将 MDRH 和 SDRH 代入双颗粒凝聚的亲水性气溶胶吸湿模型, 计算出不同湿度时凝聚粒子的粒径和折射率。

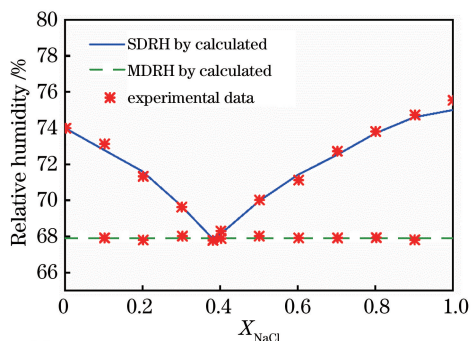


图 4 MDRH 和 SDRH 的计算值与实验值

Fig. 4 Calculated and experimental values of MDRH and SDRH

当入射光的波长为  $0.55 \mu\text{m}$  时, 利用 DDA 算法计算了不同体积比时, NaCl- $\text{NaNO}_3$  双颗粒凝聚粒子散射系数  $Q_{\text{sca}}$  与 RH 的关系, 如图 5 所示。可以发现: RH 较低且  $X_{\text{NaCl}}$  为  $0.1 \sim 0.9$  时, NaCl 和  $\text{NaNO}_3$  凝聚粒子的  $Q_{\text{sca}}$  增长缓慢; RH 达到第一次潮解相对湿度时, 不同体积比凝聚粒子的  $Q_{\text{sca}}$  值均

发生了跃变; 当  $X_{\text{NaCl}}$  在  $0.1 \sim 0.5$  之间时, 小粒径区间内  $Q_{\text{sca}}$  跃变增量为正值, 而在  $0.5 \sim 0.9$  的范围内,  $Q_{\text{sca}}$  的跃变增量为负值, 且增量随着  $X_{\text{NaCl}}$  的增加而明显增大。一次潮解后, 不同体积比凝聚粒子的  $Q_{\text{sca}}$  值随着 RH 的增加基本保持不变。当 RH 达到第二次潮解相对湿度时, 不同体积比凝聚粒子的  $Q_{\text{sca}}$  值均发生了较显著的跃变, 且跃变增量为正值。二次潮解后, 不同体积比凝聚粒子的  $Q_{\text{sca}}$  值都呈现指数增长趋势, 且  $X_{\text{NaCl}}$  越小, 即  $\text{NaNO}_3$  的体积分数越大,  $Q_{\text{sca}}$  增长幅度越大。

上述结果表明, 双颗粒凝聚的亲水性气溶胶散射系数  $Q_{\text{sca}}$  随 RH 的变化规律与两颗单粒子的体积比密切相关, 体积比不同,  $Q_{\text{sca}}$  产生跃变时的相对湿度值及其增长倍数存在较大差异, 特别是在亲水性凝聚粒子两次潮解的区间内时, 该现象更明显。

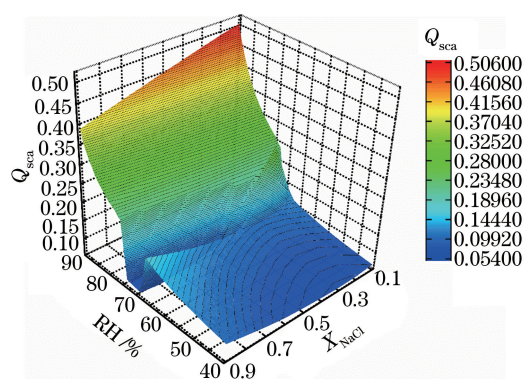


图 5 NaCl 的体积分数不同时, RH 对 NaCl- $\text{NaNO}_3$  亲水性凝聚粒子散射系数的影响

Fig. 5 Effects of RH on scattering coefficient of NaCl- $\text{NaNO}_3$  hydrophilic aggregated particles under different NaCl volume fraction

### 3.3 双颗粒凝聚的亲疏水性粒子吸湿散射特性

利用上文建立的亲疏水性凝聚粒子的吸湿模型, 根据 DDA 算法, 详细计算亲疏水性双颗粒凝聚气溶胶散射系数  $Q_{\text{sca}}$  与 RH 的变化规律。以氯化钠和烟尘凝聚粒子体系 (NaCl-Soot) 为例, 在入射光波长为  $0.55 \mu\text{m}$  的干燥状态下, 两粒子的总体积始终不变, 为  $5.236 \times 10^{-3} \mu\text{m}^3$ , 两者的折射率取 1.548 和  $1.75 - 0.04i$ 。

图 6 分别给出了 NaCl-Soot 亲疏水性凝聚粒子在外切、部分吞没、内切和同心时的散射系数  $Q_{\text{sca}}$ 、RH 及  $X_{\text{NaCl}}$  的关系。从图中可以看出, 4 种相对位置关系下,  $Q_{\text{sca}}$ 、 $Q_{\text{sca}}$ 、RH 和  $X_{\text{NaCl}}$  的变化规律基本相似, 下面将重点分析图 6(a)。在图 6(a) 中, 当  $X_{\text{NaCl}}$  小于 0.5 时, 散射系数  $Q_{\text{sca}}$  随 RH 的增加而小幅度增长, 且  $X_{\text{NaCl}}$  占比越小,  $Q_{\text{sca}}$  随 RH 增加的增长幅

度越小,其变化规律越接近单颗粒的烟尘粒子<sup>[36]</sup>。当  $X_{\text{NaCl}}$  大于 0.5 时,随 RH 的增加, $Q_{\text{sca}}$  增长幅度明显变大,且  $X_{\text{NaCl}}$  越大, $Q_{\text{sca}}$  随 RH 增加而增长的幅度越大,其变化规律越接近单颗粒的 NaCl 粒子<sup>[35]</sup>。当  $X_{\text{NaCl}}=0.1$  时, $Q_{\text{sca}}$  在 75%~90% 的 RH 范围内仅增长了 0.029;而当  $X_{\text{NaCl}}=0.9$  时, $Q_{\text{sca}}$  在 75%~90% 的 RH 范围内增长了 0.207。通过对比

图 6(a)~(d) 可以发现,NaCl 和 Soot 颗粒的相对位置不同仅使得亲疏水性凝聚粒子散射系数的绝对值有较小的差异,其中 NaCl 和 Soot 颗粒处于内切位置时,如图 6(c) 所示,凝聚粒子的  $Q_{\text{sca}}$  值最大。由此可见,NaCl 和 Soot 颗粒的体积比是影响凝聚粒子  $Q_{\text{sca}}$  的主要因素,而潮解后两颗粒子的相对位置关系对亲疏水性凝聚粒子  $Q_{\text{sca}}$  的影响较小。

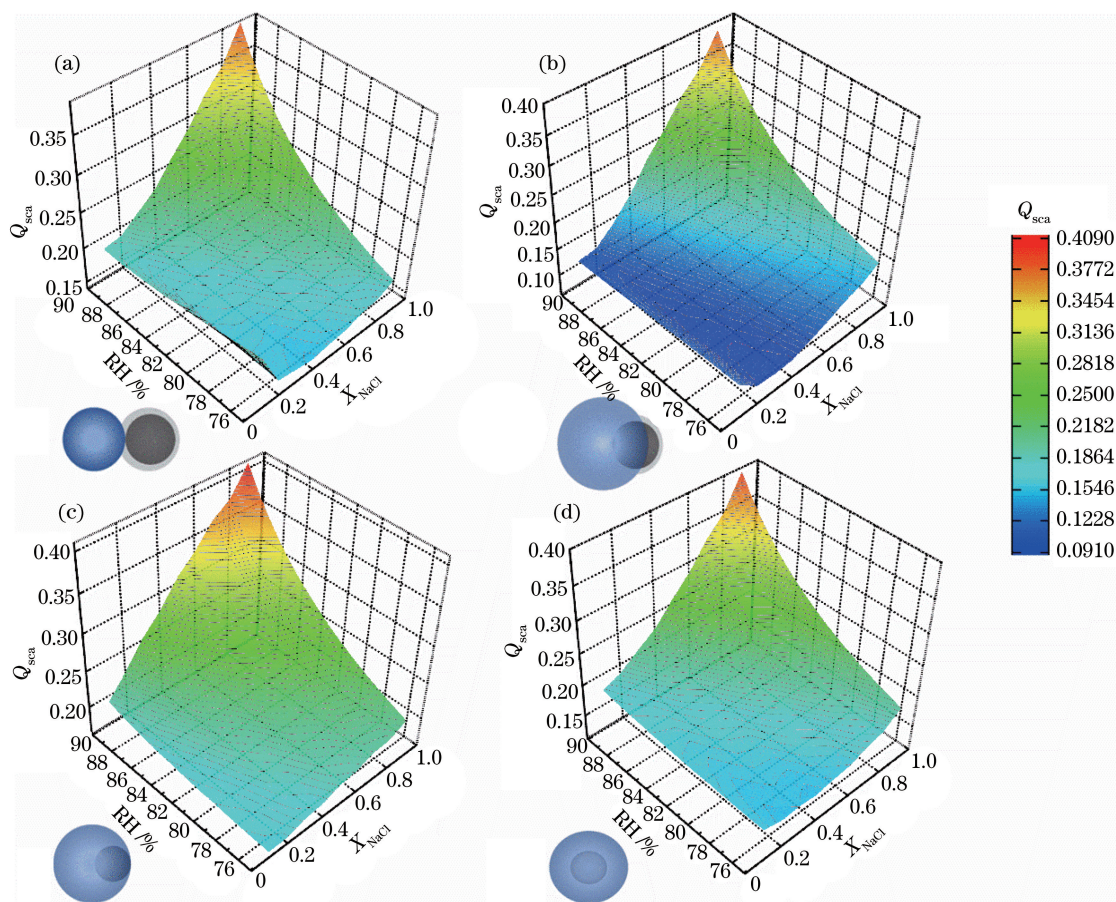


图 6 在不同的相对位置条件下,NaCl 的体积分数和 RH 对 NaCl-Soot 亲疏水性凝聚粒子散射系数的影响。(a) 外切;(b) 部分吞没;(c) 内切;(d) 同心

Fig. 6 Effects of NaCl volume fraction and RH on scattering coefficient of NaCl-Soot hydrophobic agglomerated aerosols under different relative position conditions. (a) External circumscribing; (b) partial engulfing; (c) internal circumscribing; (d) concentricity

综上所述,在入射光波长和凝聚粒子体积不变的条件下,不同成分颗粒的体积比是影响亲水性和亲疏水性双颗粒凝聚气溶胶散射系数与 RH 的变化规律的主要因素。

## 4 结 论

运用热力学原理与表面吸附理论,建立了两种双颗粒凝聚气溶胶的吸湿模型。采用离散偶极子近似方法,计算了不同相对湿度时两种气溶胶凝聚粒子的散射特性。结果表明:在 40%~90% 相对湿度

范围内,当入射光波长为  $0.55 \mu\text{m}$ ,两颗干粒子的总体积不变时,不同体积比的亲水性双颗粒凝聚气溶胶(以 NaCl-NaNO<sub>3</sub> 颗粒为例)的散射系数存在两次跃变,分别发生在两次潮解相对湿度的位置处,而散射系数跃变的位置和增幅与 NaCl-NaNO<sub>3</sub> 颗粒的体积比密切相关;二次潮解后,不同体积比亲水性凝聚粒子的散射系数随相对湿度的增加均呈现出指数增长趋势,且 NaNO<sub>3</sub> 的体积分数越大,散射系数的增长幅度越大。对于亲疏水性双颗粒凝聚气溶胶(以 NaCl-烟尘颗粒为例),不同体积比凝聚粒子的



散射系数随相对湿度的增加均呈现出指数增长趋势,NaCl 的体积分数越大,散射系数的增长速度越快,即 NaCl 和 Soot 颗粒体积比也是影响该凝聚粒子散射特性的主要因素;此外,结果还表明潮解后亲疏水性两粒子的相对位置关系对凝聚粒子散射系数的影响较小。上述结果能够为气溶胶浓度和大气能见度的精确测量、正确认识大气能见度衰减规律及全球气候变化提供重要的理论基础。

**致谢** 特别感谢美国普林斯顿大学的 Dranie 教授提供 DDA 计算程序。

### 参 考 文 献

- [1] Jia R, Luo M, Liu Y Z, et al. Anthropogenic aerosol pollution over the eastern slope of the Tibetan Plateau [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2019, 36(8): 847-862.
- [2] Feng Y, Chen D M, Zhang X H. Atmospheric aerosol pollution across China: a spatiotemporal analysis of satellite-based aerosol optical depth during 2000—2016 [J]. *International Journal of Digital Earth*, 2019, 12(7): 843-857.
- [3] Yu M M, Yuan X L, He Q Q, et al. Temporal-spatial analysis of crop residue burning in China and its impact on aerosol pollution [J]. *Environmental Pollution*, 2019, 245: 616-626.
- [4] Wang B, Chen Y, Zhou S Q, et al. The influence of terrestrial transport on visibility and aerosol properties over the coastal East China Sea [J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 649: 652-660.
- [5] Fei Y, Fu D S, Song Z J, et al. Spatiotemporal variability of surface extinction coefficient based on two-year hourly visibility data in mainland China [J]. *Atmospheric Pollution Research*, 2019, 10(6): 1944-1952.
- [6] Li X, Huang L, Li J Y, et al. Source contributions to poor atmospheric visibility in China [J]. *Resources, Conservation and Recycling*, 2019, 143: 167-177.
- [7] Martins V, Cruz Minguillón M, Moreno T, et al. Deposition of aerosol particles from a subway microenvironment in the human respiratory tract [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2015, 90: 103-113.
- [8] Kwok P C L, Wallin M, Dolovich M B, et al. Studies of radioaerosol deposition in the respiratory tract [J]. *Seminars in Nuclear Medicine*, 2019, 49(1): 62-70.
- [9] Oduber F, Castro A, Calvo A I, et al. Summer-autumn air pollution in León, Spain: changes in aerosol size distribution and expected effects on the respiratory tract [J]. *Air Quality, Atmosphere & Health*, 2018, 11(5): 505-520.
- [10] Wei H R, Vejerano E P, Leng W N, et al. Aerosol microdroplets exhibit a stable pH gradient [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2018, 115(28): 7272-7277.
- [11] Craig R L, Nandy L, Axson J L, et al. Spectroscopic determination of aerosol pH from acid-base equilibria in inorganic, organic, and mixed systems [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2017, 121(30): 5690-5699.
- [12] Shi G, Xu J, Peng X, et al. pH of aerosols in a polluted atmosphere: source contributions to highly acidic aerosol [J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(8): 4289-4296.
- [13] Gustafsson Ö, Ramanathan V. Convergence on climate warming by black carbon aerosols [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2016, 113(16): 4243-4245.
- [14] Najafi M R, Zwiers F W, Gillett N P. Attribution of arctic temperature change to greenhouse-gas and aerosol influences [J]. *Nature Climate Change*, 2015, 5(3): 246-249.
- [15] Zhang H, Tao Z M, Ma X M, et al. Fitting of hygroscopic factor between PM<sub>2.5</sub> mass concentration and aerosol backscattering coefficient in Hefei area [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(7): 0704006.  
张辉, 陶宗明, 麻晓敏, 等. 合肥地区 PM<sub>2.5</sub> 质量浓度与气溶胶后向散射系数之间吸湿因子的拟合 [J]. *中国激光*, 2018, 45(7): 0704006.
- [16] Zhang X H, Dai C M, Zhang X, et al. Effect of relative humidity and particle shape on the scattering properties of sea salt aerosols [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(8): 253-260.  
张学海, 戴聪明, 张鑫, 等. 相对湿度和粒子形态对海盐气溶胶粒子散射特性的影响 [J]. *红外与激光工程*, 2019, 48(8): 253-260.
- [17] Yin J Y, Zheng Y N, Yang H Y, et al. Effect of relative humidity of atmospheric aerosol on radiation properties of soot aggregate [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(5): 0529001.  
殷金英, 郑宇浓, 杨洪艳, 等. 大气气溶胶相对湿度影响碳黑团聚物辐射特性分析 [J]. *光学学报*, 2017, 37(5): 0529001.
- [18] Textor C, Schulz M, Guibert S, et al. Analysis and quantification of the diversities of aerosol life cycles



- within AeroCom [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2006, 6(7): 1777-1813.
- [19] Zhu Q, He L Y, Huang X F, et al. Atmospheric aerosol compositions and sources at two national background sites in northern and Southern China[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(15): 10283-10297.
- [20] Zhang Z C, Ni C J, Tang J Y, et al. Correlation between equivalent complex refractive index of "dry" aerosol and its mass concentration index [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(5): 0501002.  
张智察, 倪长健, 汤津赢, 等. "干"气溶胶等效复折射率与其质量浓度指标的相关性研究[J]. *光学学报*, 2019, 39(5): 0501002.
- [21] Wexler A S, Seinfeld J H. Second-generation inorganic aerosol model [J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991, 25(12): 2731-2748.
- [22] Gupta D, Kim H, Park G, et al. Hygroscopic properties of NaCl and NaNO<sub>3</sub> mixture particles as reacted inorganic sea-salt aerosol surrogates [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(6): 3379-3393.
- [23] Li X, Gupta D, Eom H J, et al. Deliquescence and efflorescence behavior of individual NaCl and KCl mixture aerosol particles [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 82: 36-43.
- [24] Gupta D, Eom H J, Cho H R, et al. Hygroscopic behavior of NaCl-MgCl<sub>2</sub> mixture particles as nascent sea-spray aerosol surrogates and observation of efflorescence during humidification[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(19): 11273-11290.
- [25] Shi Y J, Ge M F, Wang W G. Hygroscopicity of internally mixed aerosol particles containing benzoic acid and inorganic salts [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 60: 9-17.
- [26] Pandis S N, Wexler A S, Seinfeld J H. Secondary organic aerosol formation and transport: II. Predicting the ambient secondary organic aerosol size distribution[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1993, 27(15): 2403-2416.
- [27] Tang I N, Munkelwitz H R, Davis J G. Aerosol growth studies: IV. Phase transformation of mixed salt aerosols in a moist atmosphere [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1978, 9(6): 505-511.
- [28] Petters M D, Kreidenweis S M. A single parameter representation of hygroscopic growth and cloud condensation nucleus activity [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(8): 1961-1971.
- [29] Feistel R, Lovell-Smith J W. Defining relative humidity in terms of water activity. Part 1: definition [J]. *Metrologia*, 2017, 54(4): 566-576.
- [30] Popovicheva O B, Persiantseva N M, Tishkova V, et al. Quantification of water uptake by soot particles [J]. *Environmental Research Letters*, 2008, 3(2): 025009.
- [31] Berezin G I, Vartapetyan R S, Voloshchuk A M, et al. A model of the two-stage condensation mechanism of water adsorption on nonporous carbon adsorbents[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1998, 47(10): 1879-1885.
- [32] Reid J P, Dennis-Smith B J, Kwamena N O, et al. The morphology of aerosol particles consisting of hydrophobic and hydrophilic phases: hydrocarbons, alcohols and fatty acids as the hydrophobic component [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2011, 13(34): 15559-15572.
- [33] William M H. *CRC handbook of chemistry and physics*[M]. 95th ed. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2014: 123-133.
- [34] Ganbavale G, Zuend A, Marcolli C, et al. Improved AIOMFAC model parameterisation of the temperature dependence of activity coefficients for aqueous organic mixtures [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2015, 15(1): 447-493.
- [35] Zhao J J, Gu F, Zhang J H, et al. Hygroscopic growth model and scattering characteristics of single-particle aerosols [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(5): 0501001.  
赵佳佳, 顾芳, 张加宏, 等. 单颗粒气溶胶的吸湿增长模型及散射特性研究 [J]. *光学学报*, 2020, 40(5): 0501001.