

基于双环形光捕获的气溶胶单颗粒 LIBS 分析方法

程雪梅¹, 张影², 李家彦¹

(1. 西北大学 光子学与光子技术研究所, 陕西 西安 710069; 2. 武警工程大学 基础部, 陕西 西安 710086)

摘要 气溶胶对生命健康、生态环境及气候变化有着重要影响。对单个大气气溶胶颗粒的物化学组分进行原位监测是研究污染物形成和演化机制的重要手段, 对于污染物溯源以及精准防控具有重要意义。光捕获技术结合激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是近些年发展起来的有效的单颗粒分析手段, 然而受限于光捕获效率和稳定性, 目前仍然存在分析效率低, 特别是难以对透明颗粒进行分析的问题。为此, 提出“双环形光捕获+LIBS技术”的单颗粒分析方法, 利用2束反向水平传输的环形光束捕获方案, 有效克服了气相环境中光散射力过大导致的颗粒捕获效率低和稳定性差的问题, 在同一装置上实现了对透明颗粒和吸光性颗粒的稳定捕获, 进而提高了单颗粒分析效率和普适性。该方法可以广泛应用于气相环境单颗粒原位分析中, 助力大气颗粒污染物的形成机制研究以及污染物溯源。

关键词 气溶胶; 交叉相位调制; 双环形光捕获; 激光诱导击穿光谱技术

中图分类号: O433.1 **DOI:** 10.16152/j.cnki.xdxbr.2025-06-009

Single-particle LIBS analysis method for aerosol based on dual-annular beam trapping

CHENG Xuemei¹, ZHANG Ying², LI Jiayan¹

(1. Institute of Photonics & Photon-Technology, Northwest University, Xi'an 710069, China;

2. Foundation Department, Engineering University of PAP, Xi'an 710086, China)

Abstract Aerosols have significant impacts on human health, ecological environments, and climate change. In situ monitoring of the physical and chemical composition of individual atmospheric aerosol particles is crucial for studying the formation and evolution mechanisms of pollutants, playing a vital role in traceability and precise prevention and control of pollution. Optical trapping technology combined with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has emerged in recent years as an effective single-particle analysis method. However, limited by optical trapping efficiency and stability, current approaches still suffer from low analytical efficiency, particularly in analyzing transparent particles. To address this, this study proposes a single-particle analysis method based on "dual-ring optical trapping + LIBS technology". Using a trapping scheme with two counter-propagating horizontal ring-shaped beams, it effectively overcomes the issues of low trapping efficiency and poor stability caused by excessive optical scattering forces in gaseous environments. This setup enables

收稿日期: 2025-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(51927804); 陕西省基础研究计划项目(2024JC-YBMS-005)。

第一作者: 程雪梅, 女, 副教授, 从事非线性光学、气溶胶光学操纵与光谱分析研究, xmcheng@nwu.edu.cn。

stable trapping of both transparent and light-absorbing particles within the same device, thereby improving the efficiency and universality of single-particle analysis. This method can be widely applied for in situ analysis of single particles in gaseous environments, contributing to research on the formation mechanisms of atmospheric particulate pollutants and pollution traceability.

Keywords aerosol; cross phase modulation; dual-annular beam trapping; laser induced breakdown spectroscopy

气溶胶是指悬浮在气体介质中的固态或液态颗粒物(粒径在 1 nm 到 100 μm)。大气气溶胶是大气污染的主要组成部分,具有显著的健康、环境和气候效应。健康方面,气溶胶颗粒物(尤其是细颗粒物 PM_{2.5})粒径小、质量轻,可通过呼吸系统进入人体,直接或间接引发哮喘、肺癌、心血管疾病,增加出生缺陷和过早死亡的风险^[1-4]。环境方面,气溶胶是酸沉降(酸雨/酸雪)的重要来源,对土壤、水体和生态系统造成损害;显著降低大气能见度(霾),影响交通与景观;其沉降(特别是含氮化合物)可导致水体富营养化,威胁生态系统健康^[5-7]。气候方面,可溶性气溶胶通过作为云凝结核(CCN)和冰核(IN),影响云的形成、反照率、寿命以及降水模式,从而改变辐射传输和区域水循环^[8-9]。因此,为保障生命健康、保护生态环境并应对气候变化,有效控制和治理大气颗粒物污染迫在眉睫。

明确大气颗粒物的形成机制和来源对于控制和治理颗粒污染物至关重要。由于大气气溶胶具有高的比表面积,可吸附工业排放的各种有毒重金属、有害气体、有机物和微生物,并促进界面化学反应(如液液相分离后的黏度、扩散率、水含量、pH 值和形态等)产生新粒子与二次污染物^[10]。一次气态污染物向二次气溶胶转化过程是颗粒污染物形成的关键所在,而解读大气转化过程的首要任务是对颗粒物的物质组成进行实时连续观测^[11]。

现有的大气颗粒物分析方法为全样分析方法,采样时间长,只能得到一段时间内的统计平均值。大气颗粒物的来源广泛,并在空气中发生各种复杂、迅速的反应,单个颗粒之间的物理、化学性质差异很大,只有针对单个颗粒进行实时连续研究才能获取大气转化过程中的微观信息。目前,主要的单颗粒分析法分为 2 类:离线和在线分析。离线分析主要包括电感耦合等离子体质谱法^[12]、电感耦合等离子体发射光谱法^[13]、原子吸收光谱法^[14]等。这些方法都能实现对单个气溶

胶颗粒高精度的定性和定量分析,但都需要进行采样、提纯等样品预处理过程,无法用于实时监测。在线分析可直接在大气中对气溶胶进行分析,具有较高的时效性。主要包括气溶胶质谱法(aerosol mass spectrometer, AMS)^[15]和气溶胶飞行时间质谱法(aerosol time-of-flight mass spectrometer, ATOFMS)^[16]。但这 2 种方法在样品收集和多组分检测方面都存在一定缺陷,如需高真空、耗时长、易干扰^[17],AMS 无法检测重金属、难溶性矿尘以及炭黑等,ATOFMS 无法准确定量分析^[18]。

激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种利用等离子体发射光谱进行物质成份检测的技术方法^[19],即将激光脉冲聚焦于样品表面,对其表面进行烧蚀,产生高温等离子体。当等离子体中处于高能级的原子、离子向低能级跃迁时,向外辐射光子,通过测量等离子体的发射光谱得到其元素组成信息。LIBS 技术无需样品预处理,具有快速、远程、多元素同时分析等独特的优势,被广泛用于各种目标的物质组成分析中,如行星、深海、核废料、文化遗产、污染物、工业产品、土壤、食品等^[20-23]。此外,LIBS 具有很高的灵敏度,能够实现对单个微纳米气溶胶颗粒的分析^[24]。然而,气溶胶颗粒快速运动的特性给单颗粒 LIBS 分析带来很大的不确定性。为此,西班牙 Fortes 等提出将激光捕获与 LIBS 技术相结合,实现了气溶胶单颗粒的定量分析,达到阿克量级的检出限^[25]。

激光捕获的效率和稳定性对于单颗粒 LIBS 分析至关重要,显著影响着测量速度(效率)和信号的重现性。目前,单颗粒 LIBS 分析装置中所采用的激光捕获光束主要是高斯光束,能够实现对空气中具有吸收性掺杂染料的液滴^[26]、碳球^[27]、金属氧化物^[28]等的捕获。但是,对于透明颗粒,由于其在空气中具有更高的相对折射率,激光作用在颗粒上产生的散射力更大。为了产生足够强的梯度力来克服散射力,需要使用更高数值孔径

的透镜或物镜紧聚焦光束。这样就使得捕获装置工作距离很短,给样品的引入、探测装置的布置以及操作带来很大的不便。

环形光束是指光强分布呈现出环形或环状的光斑分布的光束,比如高阶贝塞尔光束、拉盖尔高斯光束、空心高斯光束等^[29-31]。将环形光束聚焦后形成的光阱能够在光束中心的暗场区域通过光泳力捕获吸光性颗粒,同时,在焦点附近的散射力较小,能够利用辐射压力捕获透明颗粒。较小的散射力降低了对梯度力的要求,因此能够使用低数值孔径的光学器件聚焦光束,增加了光阱的工作距离^[32]。然而,单个环形光束在捕获透明颗粒时,为了使得散射力、梯度力和重力三力共线平衡,通常采用竖直捕获系统,即捕获激光需通过样品池的石英底片向上传播,因此要求石英底片足够清洁来保证光阱的稳定性。然而,在测量过程中,无法避免颗粒在样品池底部的沉积,造成捕获效率和稳定下降的问题。此外,常用的环形光束产生方法为锥透镜和相位板法,这些方法虽然简单,但是所产生的环形光束中心会有光强较弱的同心圆环和亮斑,作用在颗粒上后会产生不可控的散射力,从而影响颗粒的捕获稳定性。课题组前期提出利用交叉相位调制产生环形光束,除了能有效避免了中心亮环和亮斑的出现,还能灵活调控环形光束的尺寸,达到操控颗粒位置的目的^[33]。

本文提出一种“双环形光捕获+LIBS技术”的单颗粒分析方法,采用2束反向水平传播的环形光束对颗粒进行捕获,所产生的散射力将被抵消,形成一个稳定的光泳力/梯度力三维光阱,实现了吸光性和透明颗粒的稳定捕获和分析。本方法主要有2方面的优势:首先,无需光束紧聚焦,具有较长的工作距离;其次,捕获光束水平传播,克服了颗粒沉积造成的捕获稳定性下降问题。这些优势对提高单颗粒分析的效率和普适性具有重要的实用价值。

1 实验装置和原理

1.1 实验装置

图1为实验装置示意图和关键部分实物图,主要包括环形光束产生装置、单颗粒捕获装置和LIBS光谱激发与采集装置3部分。

1) 环形光束产生装置:利用激光与非线性介

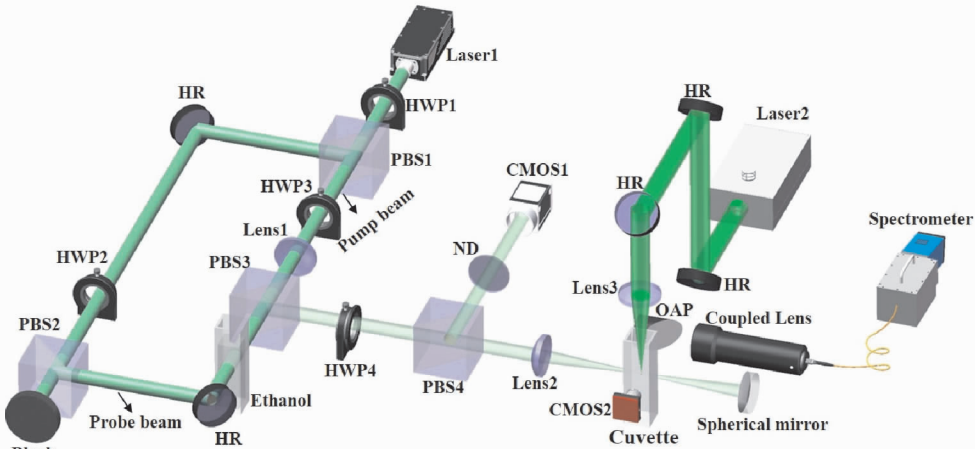
质相互作用时的交叉相位调制(cross-phase modulation, XPM)产生环形光束。激光器(Laser1)(长春新产业光电技术有限公司,MLL-U-532)输出的532 nm连续激光依次通过半波片(half-wave plate, HWP1)和偏振立方体分光镜(polarization beam splitter, PBS1)分成反射和透射2束,通过旋转HWP1调节反射/透射比。透射光束作为泵浦光,反射光束用作探测光。泵浦光依次通过HWP3、透镜(Lens1, $f=100$ mm)及PBS3后聚焦于非线性介质——乙醇水溶液(Ethanol);同时探测光经高反射镜(high reflective mirror, HR)、HWP2和PBS2后相对泵浦光反向传播进入乙醇水溶液中。泵浦光和探测光的功率可通过旋转HWP3和HWP2分别控制。由于乙醇的热致非线性效应导致的交叉相位调制作用,探测光束经过乙醇溶液后被调制成环形光束,经PBS3反射,然后被PBS4分为2束,反射的环形光束由CMOS1相机(Thorlabs, DCC 1240 M, $1\ 280\times1\ 024$)接收,用于监测环形光束的光斑形状,透射的环形光束用作捕获光束。

2) 单颗粒捕获装置:捕获装置为反向传播的双环形光束系统。正向传输的环形光束经由透镜(Lens2, $f=25$ mm)聚焦于比色皿中,从比色皿出射的发散光束经球面反射镜($f=25$ mm)反射聚焦回比色皿中。通过调节聚焦透镜Lens2和球面反射镜的相对位置以调节2束环形光束焦点的相对位置,规定前向传输的环形光束的传输方向为正方向,实验中发现,前向传输的环形光束产生的焦点在反向传输环形光束的焦点之后,且二者相距约20 μm 时捕获效率和稳定性最高。这可能与颗粒的热运动有关,具体物理机制还有待深入研究。采用石英比色皿($1\text{ cm}\times1\text{ cm}\times5\text{ cm}$)目的是减少空气扰动对捕获颗粒的干扰。实验中,若样品为粉末,可使用滴管蘸取少量样品粉末,将样品喷入比色皿中;若样品为溶液,则采用气溶胶发生器将样品转化为气溶胶颗粒流,将颗粒气溶胶颗粒流通入比色皿中。颗粒在比色皿中随机移动,落入光阱后被捕获。CMOS2用于实时监测颗粒位置,若观察到稳定捕获的颗粒后可开始LIBS光谱测量。

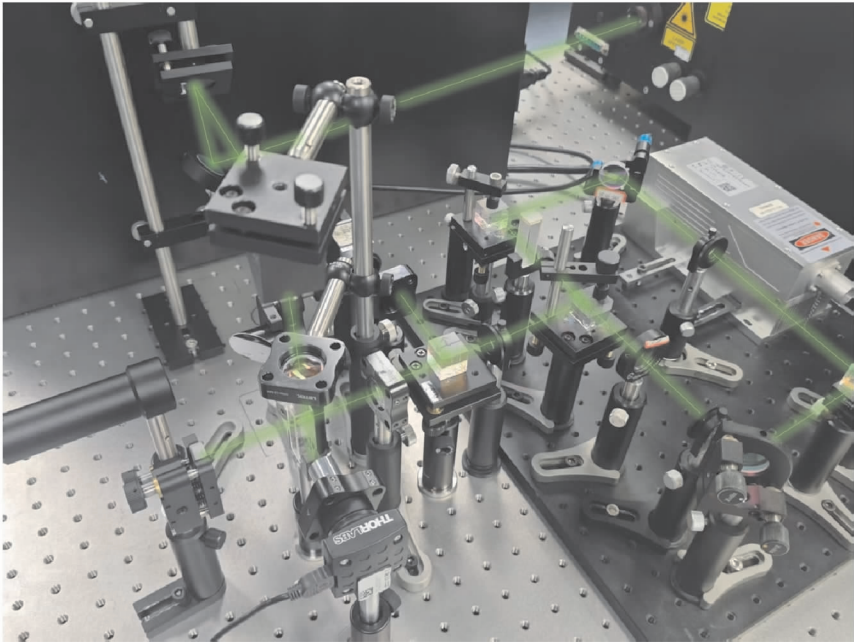
3) LIBS光谱激发与采集装置:LIBS激发光源(Laser2)为纳秒Nd:YAG激光器(Solar, LQ929B,脉宽10 ns,光斑直径10 mm@ $1/\text{e}^2$)。为了保证捕获颗粒被均匀加热,LIBS激光聚焦后的

光斑直径要远大于颗粒粒径和光阱的尺寸。因此选用透镜 Lens3 ($f = 50\text{ mm}$) 将 Laser2 输出的激光聚焦于光阱处,利用刀口法测量 LIBS 激发光的焦斑直径约 $230\text{ }\mu\text{m}$,远大于颗粒和光阱的尺寸(约 $20\text{ }\mu\text{m}$)。该激光击穿光阱中被捕获的颗粒后产生等离子体。等离子体中处于高能级的原子、离子向低能级跃迁时,产生特征辐射信号,即 LIBS 光谱信号。采用离轴抛物面镜(off-axis par-

abolic mirror, OAP) 将 LIBS 光谱信号准直后由光纤耦合透镜(Coupled Lens)收集进入光纤光谱仪(Spectrometer)(LTB, ARYELLE200, $200\sim 600\text{ nm}$,光谱分辨率: 0.01 nm),光谱信号由 EMICCD (Princeton Instrument, PI-MAX4, 门控精度 10 ns) 探测。EMICCD 门控开关由 Laser2 的 Q 开关信号触发,实验中可以通过调节门控开关与 Q 开关之间的延时以及门宽来优化 LIBS 光谱信噪比。



(a) 实验装置示意图



(b) 实物图

注:PBS 代表偏振分光立方体;HWP 代表二分之一波片;HR 代表高反射镜;ND 代表中性密度滤光片;OAP 代表离轴抛物面镜。

图 1 实验装置示意图及实物图

Fig. 1 Schematic diagram and physical diagram of the experimental setup

1.2 原理

1.2.1 环形光束产生及可调原理

考虑介质的非线性光学效应,在泵浦光和探

测光共同作用下,介质的折射率可表示为

$$n = n_0 + n_2^{\text{th}} I$$

(1)

式中: n_0 为介质的线性折射率; n_2^{th} 为介质的非线性

性折射率系数; $I = I_1 + I_2$ 为入射到介质的总光强, I_1 和 I_2 分别为泵浦光和探测光光强。本文探测光光强相对于泵浦光很弱, 可以忽略其对介质折射率的改变, 因此式(1) 可改写为 $n = n_0 + n_2^{\text{th}} I_1$ 。本文非线性效应为乙醇的热致非线性效应, 因此 n_2^{th} 为乙醇的热致非线性折射率系数。

以探测光传输方向为 z 轴正方向, 介质的入射端面为坐标原点, 则由于介质的非线性效应, 出射端面处探测光携带的附加相移为

$$\Delta\phi_{\text{th}}(r) = k_0 \int_0^L n_2^{\text{th}} I_1(r, z) dz = k_0 \int_0^L n_2^{\text{th}} I_{10} \frac{\omega_{10}^2}{\omega_{1p}^2(z)} \exp(-2r^2/\omega_{1p}^2(z)) dz \quad (2)$$

式中: $I_1(r, z)$ 为泵浦光的光强分布; I_{10} 为泵浦光中心光强; k 为波矢; ω_{10} 为泵浦光的束腰半径; ω_{1p} 为泵浦光不同位置处的光斑半径; r 为径向坐标; L 为样品池的长度。

基于此, 透过非线性介质的探测光的光电场复振幅 $E_2(r, z)$ 可表示为

$$E_2(r, z) = E_{20} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega_{2p}^2(z)}\right) \times \exp\left\{-i\left[k_0 z + k_0 \frac{r^2}{2R(z)} + \Delta\phi_{\text{th}}(r)\right]\right\} \quad (3)$$

式中: E_{20} 为入射探测光光电场的复振幅; $R(z) = z + z_R^2/z$ 为对应位置处的波前曲率半径; $z_R = \pi\omega_{2p}^2/\lambda$ 为光束的瑞利距离。从非线性介质出射的探测光在自由空间继续传输, 根据夫琅禾费近似下的菲涅尔 - 基尔霍夫衍射公式可以计算出其远场衍射光强。

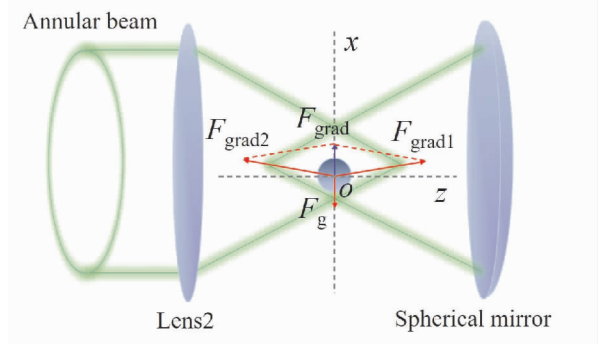
$$I(\rho) = \left| \frac{1}{i\lambda D} \right|^2 \left| \int_0^\infty \int_0^{2\pi} E_2(0, L) \exp(-ik_0 r \theta \cos \varphi) \exp\left[-i\left(\frac{k_0 r^2}{2R(L)}\right) + \Delta\phi_{\text{th}}(r)\right] r dr d\varphi \right|^2 \quad (4)$$

式中: D 为介质出射端面与接收相机之间的距离; θ 和 φ 分别为出射探测光的远场衍射角和出射面的角坐标, $\theta = \rho/D$ 。从式(4) 可以看出, 探测光的光强分布会随着非线性相移而改变; 而根据式(2) 非线性相移和泵浦光功率及非线性折射率系数有关。对于热致非线性效应而言, 非线性折射率系数和吸收系数有关^[34], 而吸收系数又受非线性介质浓度的影响。因此, 可以通过改变泵浦光功

率和样品浓度调节远场探测光的光强分布。

1. 2. 2 单颗粒捕获原理

在本装置中, 采用水平双环形光束装置来捕获颗粒, 前向传输的环形光束产生的焦点在反向传输环形光束的焦点之后, 颗粒捕获于 2 个焦点之间, 如图 2 所示。颗粒在光场中的受力机制与颗粒的吸光性密切相关。对于微米级透明颗粒, 光束照射在颗粒上会发生散射和折射, 因此光力主要表现为梯度力和散射力。梯度力始终指向光束焦点方向, 即有将颗粒拉回到光强最强区域的趋势; 散射力沿光束传播方向。梯度力与入射光的发散角密切相关, 由于本装置中采用普通的透镜聚焦光束, 梯度力较小; 而在空气中, 由于空气与颗粒的折射率差异较大, 散射力较大, 远大于梯度力。因此, 透明颗粒主要受到 2 束反向传输光束的 2 个方向相反的散射力, 二者相互抵消。此时, 2 束光产生的梯度力 F_{grad1} 和 F_{grad2} 分别指向 2 个焦点, 当二者产生的合力能够与重力 F_g 平衡时, 透明颗粒被稳定捕获, 如图 2 所示。



注: F_{grad1} 为入射环形光束产生的梯度力; F_{grad2} 为反射环形光束产生的梯度力; F_{grad} 为 2 束环形光束产生梯度力的合力; F_g 为被捕获颗粒受到的重力。

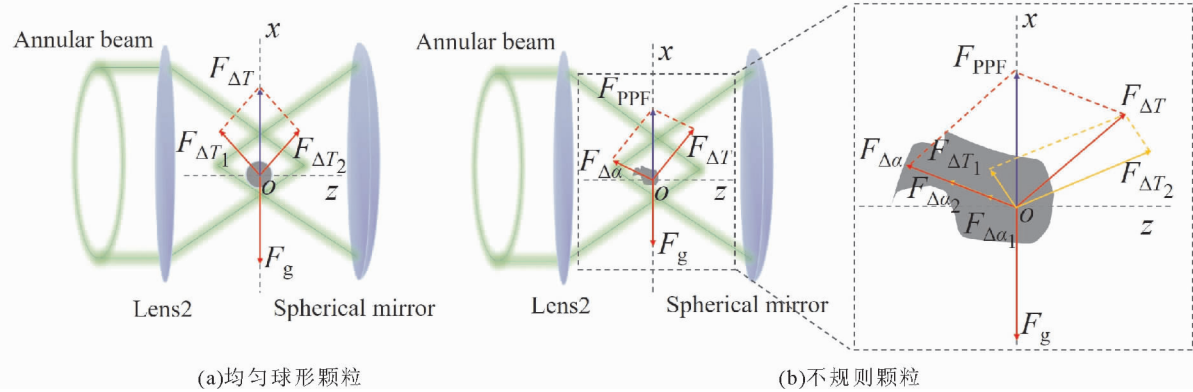
图 2 水平双环形光束装置捕获透明颗粒受力分析示意图

Fig. 2 Schematic diagram of force analysis on transparent particles captured by a horizontal counter-propagating annular beam device

对于吸光性颗粒, 颗粒对光的吸收会导致颗粒表面温度升高, 因此颗粒表面附近的空气分子运动更加剧烈, 对颗粒产生一个由高温区指向低温区的热泳力, 称为光泳力。光泳力远大于散射力和梯度力 ($10^3 \sim 10^5$ 倍^[35], 具体大小与吸光度密切相关), 因此对于吸光性颗粒, 散射力和梯度力可以忽略不计。光泳力分为 2 类: 一类表示为 $F_{\Delta T}$, 是由微粒表面不均匀加热引起的, 由高温区指向

低温区; 另一类表示为 $F_{\Delta\alpha}$, 由颗粒热调节系数 α 差异引起, 由热调节系数高指向热调节系数低的方向, 与颗粒的形状和取向有关。对于均匀的球形吸光性颗粒, 颗粒表面的热调节系数相同, 因此只存在 $F_{\Delta T}$ 光泳力。如图 3(a) 所示, 在环形光的作用下, $F_{\Delta T}$ 光泳力沿着捕获激光聚焦光锥面的内法线方向, 当 2 个 $F_{\Delta T}$ 光泳力的合力与重力 F_g 平衡时颗粒能够被稳定捕获。对于形状不规则的颗粒, $F_{\Delta T}$ 和 $F_{\Delta\alpha}$ 光泳力同时存在。如图 3(b) 所示, 假设颗粒捕获于反向传输光的焦点附近, 则 $F_{\Delta T_2}$ 大于 $F_{\Delta T_1}$ 。为了简化计算 $F_{\Delta\alpha}$ 光泳力, 通常将被捕

获微粒划分为 2 个热调节系数不同的部分, $F_{\Delta\alpha}$ 光泳力的方向是由热调节系数高的部分指向热调节系数低的部分, 该方向通常可以近似认为由从颗粒质心指向几何中心的方向(形状不规则颗粒的质心和几何中心通常不重合)^[36]。设质心处为坐标原点, $F_{\Delta\alpha}$ 的方向为从被捕获微粒的质心指向几何中心。对于同一个颗粒, 质心和几何中心是固定的, 2 个 $F_{\Delta\alpha}$ 方向一致, 图 3(b) 右侧局部放大图为颗粒具体受力情况。当光泳力的合力与重力平衡时, 颗粒能够被捕获, 图 3(b) 中 $F_{\Delta T}$ 为 $F_{\Delta T_1}$ 与 $F_{\Delta T_2}$ 的合力, $F_{\Delta\alpha}$ 为 $F_{\Delta\alpha_1}$ 与 $F_{\Delta\alpha_2}$ 的合力。



注: $F_{\Delta T_1}$ 、 $F_{\Delta T_2}$ 为 2 环形光束产生的由微粒表面不均匀加热引起的光泳力; $F_{\Delta\alpha_1}$ 、 $F_{\Delta\alpha_2}$ 为 2 环形光束产生的由微粒热调节系数差异引起的光泳力; $F_{\Delta T}$ 为 $F_{\Delta T_1}$ 、 $F_{\Delta T_2}$ 的合力; $F_{\Delta\alpha}$ 为 $F_{\Delta\alpha_1}$ 、 $F_{\Delta\alpha_2}$ 的合力; F_{PPF} 为光泳力($F_{\Delta T}$ 、 $F_{\Delta\alpha}$ 的合力); F_g 为被捕获颗粒受到的重力。

图 3 水平双环形光束装置捕获吸光性颗粒受力分析示意图

Fig. 3 Schematic diagram of force analysis on light absorbing particles captured by a horizontal counter-propagating annular beam device

1. 2. 3 单颗粒 LIBS 激发和探测原理

气溶胶单颗粒 LIBS 光谱主要通过“等离子体颗粒”相互作用机制产生, 具体包括激光电离空气产生等离子体和等离子体电离颗粒产生 LIBS 信号 2 步^[37]。首先, 强的脉冲激光经透镜聚焦入射到比色皿中, 使空气电离产生自由电子, 自由电子在激光聚焦区域的强电场作用下加速运动, 吸收能量并与气体原子碰撞, 导致雪崩式电离, 从而产生足够多的电子击穿空气, 产生初始等离子体。然后, 初始等离子体内部具有很高的温度和压强, 从而向周围不断膨胀。随着等离子体体积的逐渐膨胀, 等离子体可以包裹颗粒, 等离子体中的自由电子与颗粒碰撞, 使得颗粒快速解离。同时等离子体可作为能量源将热量传递给颗粒, 从而实现颗粒的进一步解离和电离。被电离的颗粒可以形成等离子体, 其中处于高能级的原子、离子向低能级跃迁时, 向外辐射光子。使用光谱仪

采集 LIBS 光谱, 并对比 NIST 库, 即可获得颗粒元素的组成信息。

2 结果与讨论

2.1 环形光束特性

课题组前期研究发现, 固定探测光的功率, 然后依次增大泵浦光的功率, 在 CMOS1 上探测到的探测光斑图样如图 4(a) 所示^[33]。从中可见, 由于 XPM 效应, 探测光被调制为环形光束, 且环形光束的暗斑尺寸可通过调节泵浦光的功率调控。以泵浦光的功率为横坐标, 以环形光束暗斑半径为纵坐标作图, 如图 4(b) 所示, 环形光束中心暗斑尺寸随着泵浦光功率线性增大。这一结果符合理论预期。从式(1)可以看出介质的非线性折射率随着入射光强的增强而增大; 而由式(2)可以看出, 当泵浦光功率增强时, 非线性相移也会相应

地增大,从而导致环形光束中心暗斑尺寸增大。

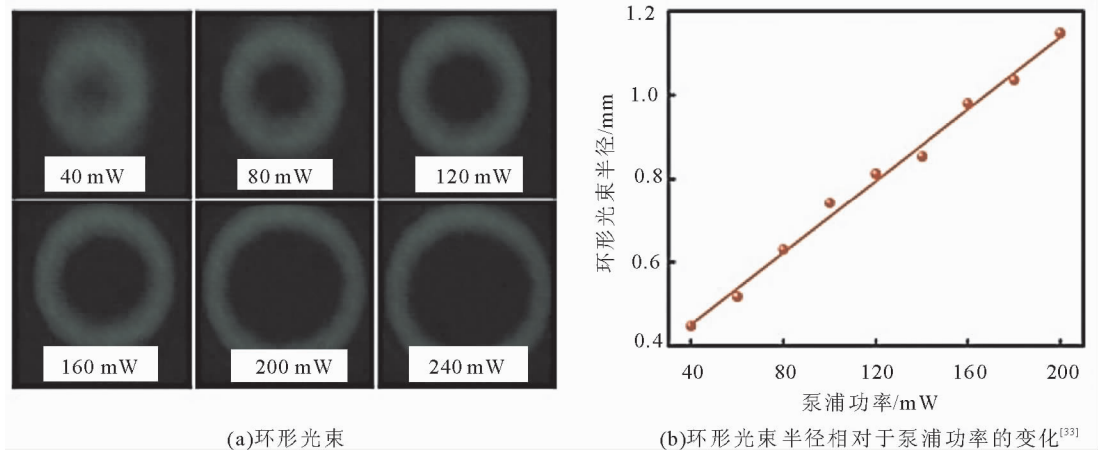


图 4 环形光束尺寸随泵浦功率的变化

Fig. 4 Variation of annular beam size with respect to the pump power

此外,介质的非线性折射率系数和吸收系数有关,吸收系数又受样品浓度的影响,样品浓度越高,吸收系数越大,介质的折射率变化越大,环形光束暗斑尺寸增加,因此也可以通过调节样品的浓度来调控环形光束暗斑尺寸^[38]。

2.2 单颗粒捕获

以平均粒径均约为 2 μm 的二氧化硅微球、铜微球和形状不规则铜颗粒为样品,分别代表透明颗粒、形状规则吸光性颗粒和形状不规则吸光性颗粒,测试了本装置对透明和吸光性颗粒的捕获能力。图 5(a)和(b)分别表示 CMOS2 上观察到的稳定捕获的二氧化硅和铜颗粒散射图像,可以看出二者均能够被捕获。

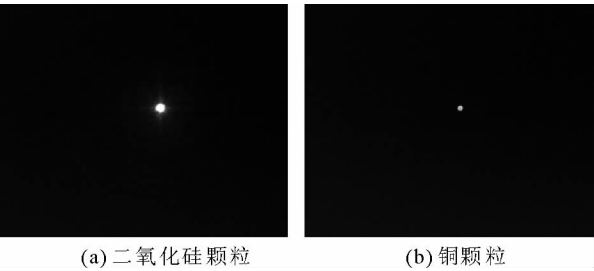


图 5 捕获颗粒的散射图像

Fig. 5 Scattering image of captured particles

为了证明双环形光束捕获装置的必要性,我们记录了单环形光束和双环形光束在二氧化硅和铜颗粒捕获中颗粒位置随时间的变化图像。实验发现,采用单个环形光束无法捕获二氧化硅颗粒,这是因为二氧化硅颗粒为透明颗粒,在光场中主要受散射力和梯度力。在空气中,由于空气与颗粒的折射率差异较大,散射力较大,而梯度力与入射光的发散角密切相关,由于本装置中采用普通

的透镜聚焦光束,无法产生足以克服散射力的梯度力,因此采用单光束无法捕获二氧化硅颗粒。而双环形光束系统中,反向的散射力相互抵消,产生的梯度力足以形成一个稳定的三维光阱,这种光阱能够稳定捕获透明颗粒。

对于铜颗粒:规则铜球在单环形光束装置中捕获效率很低,约为 1% (进样 100 次,约有 1 次能观察到稳定捕获的颗粒);不规则铜颗粒在单双环形光束装置中均能够被捕获,捕获效率接近,但是双环形光束装置中颗粒的稳定性明显高于单环形光束系统。为了研究捕获颗粒的稳定性,我们使用 CMOS 相机连续拍摄颗粒在光阱中的图像,计算了不同时刻的颗粒位置与初始捕获位置之间的距离。即设颗粒在初始时刻 t_0 的坐标为 (x_0, y_0) , t 时刻颗粒的位置坐标为 (x, y) , 则 t 时刻颗粒偏离初始位置的距离为 $r = \sqrt{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2}$ 。根据不同时刻颗粒偏离初始捕获位置的距离来评价颗粒的抖动性。图 6(a)和(b)所示分别为不规则铜颗粒在单环形光束光阱和双环形光束光阱中 60 s 内的位置变化。可以看出,铜颗粒在单个环形光束光阱中的运动范围是 15.4 μm,在双环形光束光阱中的运动范围是 2.7 μm。这种现象主要归因于散射力的影响。虽然散射力远小于光泳力,但是散射力随激光功率变化快于光泳力。在单光束光阱中,当激光器的功率发生抖动时,光泳力由于涉及热传导过程,变化较缓慢(微秒量级),因此即时变化的散射力足以破坏颗粒受力平衡条件,将颗粒推/拉远离原来的捕获位置,直到光泳力改变后使颗粒重新在某个位置受力平

衡^[39]。而在双环形光束光阱中,颗粒所受方向相反的 2 个散射力相互抵消,散射力的作用被削弱,

因此双环形光束装置中颗粒的稳定性明显高于单环形光束系统。

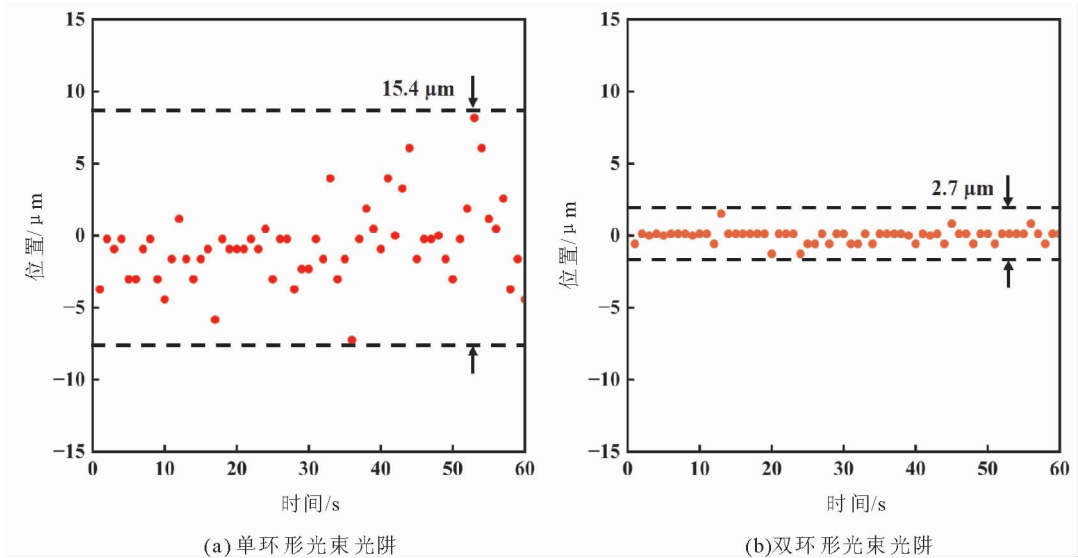


图 6 铜颗粒在单个环形光束和双环形光束光阱中的位置变化

Fig. 6 Position variation of copper particles in a single annular beam and a dual-annular beam trap

2.3 单颗粒 LIBS 光谱

在能够稳定捕获颗粒的基础上,在 CMOS2 上观察到稳定捕获的颗粒后,打开 LIBS 激发光,在 EMICCD 门控开关与 Q 开关之间的延时为 500 ns,门宽为 5 μs ,得到如图 7(a)和(b)所示的 LIBS 光谱。其中:图 7(a)为二氧化硅颗粒中 Si 元素的特征光谱,包括 Si I 251.61 nm、288.15 nm 和 390.55 nm 谱线;图 7(b)为铜颗粒中 Cu 元素的特征光谱,包括 Cu I 324.75 nm 和 327.40 nm 谱线。值得注意的是,与块体样品相比^[40],单

颗粒 LIBS 光谱中几乎观察不到 Cu I 在 510 ~ 525 nm 的特征谱线,即 Cu I 510.55 nm, 515.32 nm 和 521.82 nm。这是由于 Cu I 在 515.32 nm 和 521.82 nm 处的谱线上能级(均为 6.192 eV)过高,而在单颗粒 LIBS 中,等离子体不足以将原子激发到这个能级,导致无法在光谱中观察到这 2 条谱线。Cu I 在 510.55 nm 处的谱线上能级(3.817 eV)虽然不高,但是跃迁概率($0.02 \times 10^8\ \text{s}^{-1}$)过低,所以也不能在光谱中观测到。

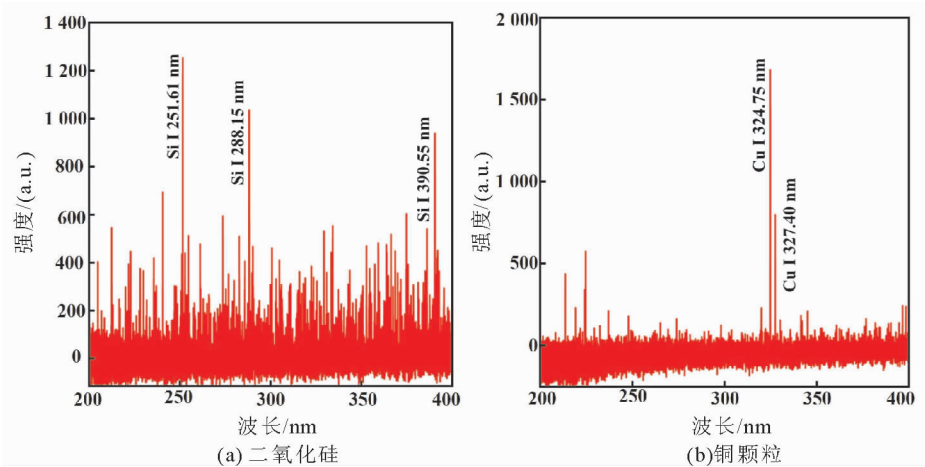


图 7 单个颗粒的 LIBS 光谱

Fig. 7 LIBS spectra of individual

3 结语

本文提出一种“双环形光捕获 + LIBS 技术”的单颗粒捕获分析方法,利用乙醇溶液的 XPM 调制获得尺寸可控的环形光束,借助球面反射镜获得 2 束反向水平传播的环形光束,实现了对二氧化硅微球(透明颗粒)、铜微球(形状规则吸光性颗粒)和形状不规则铜颗粒(形状不规则吸光性颗粒)的稳定捕获。通过对比铜颗粒在单、双环形光束装置中捕获的稳定性,发现双环形光束装置将捕获的铜颗粒运动范围从 15.4 μm 缩小到 2.7 μm ,证明了双环形光束装置中铜颗粒的稳定性明显高于单环形光束系统。此外,结合 LIBS 技术,得到二氧化硅颗粒和铜颗粒的元素特征光谱图,实现了对单颗粒中元素组成的分析。证明了该方法在大气颗粒污染物实时持续检测中的可行性,有望在污染物溯源和精准防控中做出贡献。

参考文献

- [1] KELCHTERMANS J, MENTCH F, HAKONARSON H. Ambient air pollution sensitivity and severity of pediatric asthma[J]. *Journal of Exposure Science & Environmental Epidemiology*, 2024, 34(5): 853-860.
- [2] XUE Y G, WANG L X, ZHANG Y M, et al. Air pollution: A culprit of lung cancer[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 434: 128937.
- [3] LI Z Z, LI X, LIU K J, et al. In vitro assessment of ferroptosis of cells exposed to cigarette smoke aerosol using a self-designed on-chip evaluation system based on gas-liquid dual-dimensional exposure[J]. *Talanta*, 2024, 277: 126352.
- [4] LELIEVELD J, EVANS J S, FNAIS M, et al. The contribution of outdoor air pollution sources to premature mortality on a global scale[J]. *Nature*, 2015, 525: 367-371.
- [5] MAHOWALD N M, SCANZA R, BRAHNEY J, et al. Aerosol deposition impacts on land and ocean carbon cycles[J]. *Current Climate Change Reports*, 2017, 3(1): 16-31.
- [6] XUE B, KUANG Y, XU W Y, et al. Joint increase of aerosol scattering efficiency and aerosol hygroscopicity aggravate visibility impairment in the North China Plain[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 839: 156279.
- [7] PAN D, MAUZERALL D L, WANG R, et al. Regime shift in secondary inorganic aerosol formation and nitrogen deposition in the rural United States[J]. *Nature Geoscience*, 2024, 17(7): 617-623.
- [8] QIU J, HE B S, ZHANG L S, et al. Hygroscopic behavior of sea spray aerosols in offshore waters and open sea areas investigated with aerosol optical tweezers[J]. *Atmospheric Environment*, 2024, 321: 120360.
- [9] KULMALA M, KERMINEN V M, LAAKSONEN A, et al. Overview of the biosphere-aerosol-cloud-climate interactions (BACCI) studies[J]. *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology*, 2022, 60(3): 300-317.
- [10] KULMALA M. Atmospheric chemistry: China's choking cocktail[J]. *Nature*, 2015, 526(7574): 497-499.
- [11] KULMALA M, PETÄJÄ T, KERMINEN V M, et al. On secondary new particle formation in China[J]. *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, 2016, 10(5): 8.
- [12] MONTAÑO M D, OLESIK J W, BARBER A G, et al. Single particle ICP-MS: Advances toward routine analysis of nanomaterials[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2016, 408(19): 5053-5074.
- [13] AL HEJAMI A, BEAUCHEMIN D. Effect of sheathing the sample aerosol with hydrogen, nitrogen or water vapour on the analytical performance of solid sampling electrothermal vaporisation coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(7): 1426-1432.
- [14] PANCRAS J P, ONDOV J M, ZEISLER R. Multi-element electrothermal AAS determination of 11 marker elements in fine ambient aerosol slurry samples collected with SEAS-II[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 538(1/2): 303-312.
- [15] PASSIG J, SCHADE J, OSTER M, et al. Aerosol mass spectrometer for simultaneous detection of polyaromatic hydrocarbons and inorganic components from individual particles[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(12): 6341-6345.
- [16] CAHILL J F, DARLINGTON T K, FITZGERALD C, et al. Online analysis of single cyanobacteria and algae cells under nitrogen-limited conditions using aerosol time-of-flight mass spectrometry[J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(16): 8039-8046.
- [17] GEMAYEL R, HELLEBUST S, TEMIME-ROUSSEL B, et al. The performance and the characterization of laser ablation aerosol particle time-of-flight mass spec-

- trometry (LAAP-ToF-MS)[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2016, 9(4): 1947-1959.
- [18] LACK D A, MOOSMÜLLER H, MCMECKING G R, et al. Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: A review of techniques, their limitations and uncertainties [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406(1): 99-122.
- [19] GUO L B, ZHANG D, SUN L X, et al. Development in the application of laser-induced breakdown spectroscopy in recent years: A review [J]. *Frontiers of Physics*, 2021, 16(2): 22500.
- [20] WAN X, YUAN R J, WANG H P, et al. Elastic particle swarm optimization for MarSCoDe spectral calibration on Tianwen-1 Mars rover [J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(22): 7970-7977.
- [21] LI Q Y, TIAN Y, XUE B Y, et al. Improvement in the analytical performance of underwater LIBS signals by exploiting the plasma image information [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(2): 366-376.
- [22] EL HADDAD J, VILLOT-KADRI M, ISMAËL A, et al. Artificial neural network for on-site quantitative analysis of soils using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 79/80: 51-57.
- [23] MBESSE KONGBONGA Y G, GHALILA H, ONANA M B, et al. Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fatty acids using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Food Chemistry*, 2014, 147: 327-331.
- [24] CARRANZA J E, HAHN D W. Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(21): 5450-5454.
- [25] FORTES F J, FERNÁNDEZ-BRAVO A, JAVIER LASERNA J. Chemical characterization of single micro- and nano-particles by optical catapulting-optical trapping-laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 100: 78-85.
- [26] LEWITTES M, ARNOLD S, OSTER G. Radiometric levitation of micron sized spheres [J]. *Applied Physics Letters*, 1982, 40(6): 455-457.
- [27] PLUCHINO A B. Radiometric levitation of spherical carbon aerosol particles using a Nd:YAG laser [J]. *Applied Optics*, 1983, 22(12): 1861.
- [28] HUISKEN J, STELZER E H K. Optical levitation of absorbing particles with a nominally Gaussian laser beam [J]. *Optics Letters*, 2002, 27(14): 1223-1225.
- [29] EYYUBOGLU H T. Propagation of higher order Bessel-Gaussian beams in turbulence [J]. *Applied Physics B*, 2007, 88(2): 259-265.
- [30] LIU P S, LYU B D. Phase singularities of the transverse field component of high numerical aperture dark-hollow Gaussian beams in the focal region [J]. *Optics Communications*, 2007, 272(1): 1-8.
- [31] LIU Z J, ZHAO H F, LIU J L, et al. Generation of hollow Gaussian beams by spatial filtering [J]. *Optics Letters*, 2007, 32(15): 2076-2078.
- [32] REDDING B, PAN Y L. Optical trap for both transparent and absorbing particles in air using a single shaped laser beam [J]. *Optics Letters*, 2015, 40(12): 2798-2801.
- [33] ZHANG W D, CHENG X M, WANG X, et al. Three-dimensional optical manipulation of trapped light-absorbing particles based on a hollow beam [J]. *Europhysics Letters*, 2022, 138(5): 54001.
- [34] BOYD R W. *Nonlinear Optics* [M]. 2nd ed. New York: Academic Press, 2003: 236.
- [35] SHVEDOV V G, DESYATNIKOV A S, RODE A V, et al. Optical guiding of absorbing nanoclusters in air [J]. *Optics Express*, 2009, 17(7): 5743-5757.
- [36] JOVANOVIĆ O. Photophoresis: Light induced motion of particles suspended in gas [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, 110(11): 889-901.
- [37] WANG C, ZHANG Y, LIU T Y, et al. Energy transfer in laser-induced plasma generation on nano-aerosols [J]. *Plasma Sources Science and Technology*, 2025, 34(3): 035001.
- [38] ZHANG Q, CHENG X M, CHEN H W, et al. Diffraction-free, self-reconstructing Bessel beam generation using thermal nonlinear optical effect [J]. *Applied Physics Letters*, 2018, 111(16): 161103.
- [39] ZHU H P, CHENG X M, HE D L, et al. Measurement of the optical stiffness of photophoretic force tweezers in air [J]. *Applied Physics Letters*, 2024, 125(9): 091105.
- [40] FORTES F J, PUROHIT P, LASERNA J J. Energy transfer mechanisms in laser-induced plasmas: Variation of physical traits mediated by the presence of single optically-trapped nanoparticulate material [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 180: 106193.

作者简介



程雪梅,博士,西北大学光子学与光子技术研究所副教授,硕士生导师,陕西省青年科技新星。主要从事非线性光学、空间光场调控与应用等方面的研究与教学工作。曾在德国电子同步辐射研究所(DESY)作访问学者和博士后研究。主持和参与国家重大科研仪器研制等多项科研项目,在 *Analytical Chemistry*、*Photonics Research*、*Applied Physics Letters*、*Talanta* 等期刊发表论文 30 余篇,获授权发明专利 10 余项。