

悬浮微粒的光学捕获与光谱技术研究进展

钟航¹, 陈钧^{1*}, 陈骏¹, 廖俊生^{2**}¹表面物理与化学重点实验室, 四川 绵阳 621908;²中国工程物理研究院材料研究所, 四川 绵阳 621907

摘要 光学捕获经过近几十年的发展,从光学悬浮到紧密聚焦的单光束光镊再到最近发展的多种类型的光学阱,已经可以捕获包括碳、金属氧化物、花粉、孢子、无机/有机液滴等多种不同类型的粒子,结合拉曼光谱、腔衰荡光谱或激光诱导击穿光谱可以获取悬浮微粒在原生状态下的物理和化学信息,并可以实现受控气氛环境下单粒子的化学反应研究。首先,本文根据微粒的吸光性对空气中微粒的光学捕获力的来源进行了介绍,透明微粒主要受辐射压力的作用,吸光微粒主要受光泳力的作用;然后,根据光学捕获力的不同对单光束、双光束、高斯光束和空心光束等光学捕获设计进行分类介绍;最后,综述了光学捕获与光谱技术结合起来用于单粒子研究的最新进展,并讨论了光学捕获拉曼光谱面临的挑战。

关键词 光谱学; 光镊; 光学捕获; 单颗粒; 气溶胶

中图分类号 O436 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230911

1 引 言

尺寸在几百纳米到几十微米的颗粒通常被称作微粒,在人类生活的环境中充斥着各种各样的微粒,如炭黑、灰尘、塑料、烟雾、花粉、孢子、病毒以及空气污染物等。虽然飘浮在大气中的微粒的质量与体积都很小,但由于其具有独特的物理、化学与光学性质,会对大气环境、地球气候、化学催化以及人类健康等产生很大影响^[1-4]。目前,人们认识微粒的主要途径是对样品进行离线表征或者对体相材料进行研究^[5],这对于理解微粒的性质存在着许多不足:对体相材料进行表征难以反映单个微粒的性质和时间演化过程;在大多数的微粒离线表征中,颗粒的采样、预处理和检测过程会不可避免地引入机械作用或化学污染。例如:样品通过过滤器或级联冲击器^[6]收集时会过滤掉气体,无法获得气粒的相互作用信息;微粒沉积到基片表面时可能会由于外部影响而使其性质发生改变^[7]。因此,在原始状态下对单个微粒进行检测才能更准确地获得粒子的形态、化学成分及其与其他试剂或环境的反应动力学等信息。

目前可用于分离悬浮颗粒的方法主要有电动天平(EDB)法^[8-9]、声捕获(AT)法^[10]、光学捕获(OT)法^[11-15]。电动天平法需要先对颗粒进行充电然后通过电场使粒子悬浮,这会改变颗粒的电荷状态;声捕获法通过机械波使粒子悬浮,但由于声波的波长限制,最小

只能捕获毫米尺寸的颗粒;光学捕获具有与粒子无物理接触、不改变粒子的电荷性质、可与多种表征技术结合等优势。

自从 Ashkin^[11]实现微粒的光学悬浮、捕获以来,光镊与光学捕获就被广泛应用到物理、化学、生物、材料、大气科学等不同领域^[16-19]。在过去几十年的研究中,绝大部分光镊实验都是在液体环境中进行的,其主要研究对象为生物材料^[20-23]。近些年,随着光镊技术的发展,光学捕获已经可以实现在真空^[24]以及气氛环境中^[15]对纳米到微米尺寸、透明与吸光、球形与不规则形状等多种微粒的捕获。

由于缺少液体对微粒产生的黏滞阻力与浮力,空气中的微粒更易受到振动、气流等外部扰动的影响,而且微粒的沉降速度更快,这使得捕获空气中的微粒更加困难。直到最近,空气中的光学捕获技术才逐渐发展起来。空气中微粒的光学捕获起源于光学悬浮,即通过一束竖直向上松散聚焦的激光使透明微粒悬浮起来,但微粒的稳定性较差^[25]。

1997年,Omori等^[26]基于高数值孔径物镜(数值孔径为0.95)获得的紧密聚焦的TEM₀₀激光束在空气中捕获了直径为5 μm的玻璃微粒并实现了玻璃微粒的三维移动,此后,光镊被广泛应用到空气中的液滴及透明微粒的捕获与研究中^[27-29]。对于吸光微粒,则需要使用特殊形状的光束才能实现捕获。例如:Shvedov等^[30]利用两束反向传输的涡旋光束实现了空气中单个

收稿日期: 2023-06-13; 修回日期: 2023-07-12; 录用日期: 2023-07-14; 网络首发日期: 2023-08-07

基金项目: 中国工程物理研究院统筹规划项目、国家自然科学基金(22102162)、国家重点研发计划(2017YFE0301506)

通信作者: *junchen76@163.com; **jshliao711@126.com

碳微粒的光学捕获和移动, Pan 等^[31]利用两束反向传播的空心光束形成的双空心圆锥将单个碳纳米管 (CNT) 颗粒稳定地捕获。

随着光学捕获技术的不断成熟, 现在已经能够稳定地捕获单个悬浮微粒达数小时以上, 这使得可以将光谱技术集成到光学捕获中, 表征被捕获微粒的物理、化学性质及其随时间的演化, 并且可以有效避免衬底的干扰。拉曼光谱作为一种振动光谱, 具有非侵入性和非破坏性, 与光学捕获结合后, 不仅能够用于表征单个粒子表面的化学成分^[32], 监测液滴中的相分离过程^[33], 还能够测量受控环境中微粒表面的化学反应过程^[34]。

本文主要介绍光学捕获的原理、悬浮微粒的光学捕获技术以及该技术与光谱结合用于悬浮微粒研究的最新进展。

2 光学捕获的原理

2.1 辐射压力

1619 年, 开普勒根据彗星尾巴总是背离太阳这一现象提出了光压^[35]。1873 年, 麦克斯韦根据电磁理论证明了辐射压力的存在^[36]。1970 年, Ashkin^[11]使用聚焦的激光束实现了液滴环境中透明粒子的推动和加速, 从而在实验上证实了辐射压力的存在。辐射压力来源于光子与物体间相互作用(散射、折射等)形成的动量传递, 在光学捕获透明微粒中起着主要作用。

为了方便, 通常将辐射压力分为散射力与梯度力。散射力来自光子与物体间动量的直接传递, 其方向为光束的传播方向。散射力不能独立实现对微粒的捕获, 必须要与其他力相互平衡。早期的光学悬浮实验利用松散聚焦的激光对微粒产生的散射力来平衡微粒的重力^[25]。梯度力沿着光强的梯度方向指向光强更强的区域(通常为激光焦点)。1976 年, Roosen 等^[37]认为当梯度力足够大时可以克服重力用于捕获微粒, 并通过两束反向传输的水平光束使散射力相互抵消后仅用梯度力实现了玻璃微球的捕获。1997 年, Omori 等^[26]

通过使用高数值孔径物镜获得的足够大的梯度力来抵消重力与散射力, 首次实现了空气中透明微粒的单光束捕获。

当微粒的尺寸远大于捕获激光的波长(通常为 $r > 10\lambda_0$, 其中 r 是微粒的半径, λ_0 是激光在真空中的波长)时, 可以使用射线光学模型来描述辐射压力。如图 1 所示, 单个透明微粒被放置在聚焦高斯光束中, 以两束对称的光线为例, 忽略微粒对光的散射与吸收作用, 根据动量守恒, 两束光线动量的改变量会对微粒形成反作用力 F_a 和 F_b , 其合力 F 会将微粒推向焦点位置(f 处)。

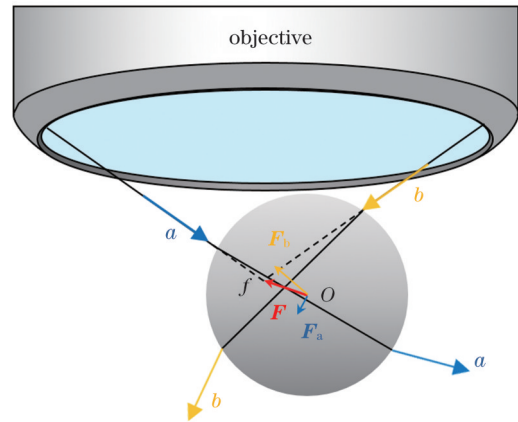


图 1 聚焦光束和梯度力的射线光学模型
Fig. 1 Ray optical model for a focused beam and gradient force

因此, 聚焦的激光在三维空间中可以形成稳定的光学阱, 但光在微粒表面反射产生的散射力会将微粒推离焦点, 如果梯度力小于散射力, 则不能实现稳定捕获。光的反射主要受微球和介质间的相对折射率的影响, 相对折射率越大, 反射越强, 捕获也就越困难, 这就是空气中微粒的捕获较溶液中难的一个重要原因。如果要更准确地描述辐射压力, 就需要考虑光在微粒内部的多次反射与折射。Roosen^[38]通过结合菲涅耳反射系数 R 与折射系数 T 首次推导出了微粒上的辐射压力。将多条射线与粒子相互作用求和, 可得到散射力与梯度力^[39-40], 其大小分别为

$$F_{\text{scat}} = \sum_{i=1}^N \frac{n_m \cdot P_i}{c} \left\{ 1 + R_i \cos(2\theta_i) - \frac{T_i^2 [\cos(2\theta_i - 2r_i) + R_i \cos(2\theta_i)]}{1 + R_i^2 + 2R_i \cos(2r_i)} \right\}, \quad (1)$$

$$F_{\text{grad}} = \sum_{i=1}^N \frac{n_m \cdot P_i}{c} \left\{ R_i \sin(2\theta) - \frac{T_i^2 [\sin(2\theta_i - 2r_i) + R_i \sin(2\theta)_i]}{1 + R_i^2 + 2R_i \cos(2r_i)} \right\}, \quad (2)$$

式中: P_i 、 θ_i 、 r_i 分别是每条射线的功率、入射角和折射角; 大括号中的项为捕获效率, 分别记为 Q_{scat} 和 Q_{grad} , 是无量纲常数, 用于解释光线到粒子的动量转移效率; n_m 为环境折射率; c 为光速。当光射向水 ($n_m = 1.33$) 中的玻璃球 ($n_p = 1.6$) 时, 捕获效率会随光线入射角的变化而改变^[39]。当入射角小于 70° 时, 梯度力占主导; 随

入射角增大, 散射力的影响逐渐增强。为了实现稳定捕获, 可以使用高数值孔径物镜对激光进行紧密聚焦, 使光束以小角度入射。

当微粒半径远小于激光波长时 ($r < \lambda_0/20$), 射线光学模型就不再适用, 此时可以使用瑞利散射模型^[41]。由于粒子很小, 所以可以认为电场的振幅在粒子所处

的空间内是不变的。将微粒近似为点偶极子,作用在微粒上的散射力和梯度力^[42-43]分别表示为

$$F_{\text{scat}} = \frac{I_0}{c} \cdot \frac{128\pi^5 r^6}{3\lambda^4} \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 \cdot n_m, \quad (3)$$

$$F_{\text{grad}} = -\frac{n_m}{2} \alpha \nabla E^2 = -\frac{n_m^3 r^3}{2} \cdot \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \cdot \nabla E^2, \quad (4)$$

式中: I_0 为作用在粒子上的激光强度; r 为微粒半径; λ 为激光波长; $m = n_p/n_m$ 为粒子的相对折射率; α 为微粒的极化率; ∇E 为光场梯度。

当粒子尺寸与捕获激光波长相当时,上述两种方法都不能较为准确地计算激光产生的作用力。由于光学捕获本质上是一个电磁散射场,因此通过计算电磁散射场可以获得光阱力的大小。对于球形微粒,可以使用广义洛伦兹米氏理论(GLMT)^[44-45]将入射照明场分解为一系列球谐函数 Y_{lm} ,由此得到该函数展开式的系数 A_{lm} 和 B_{lm} ,通过这些系数可以计算出散射场与光力。对于形状不规则的微粒,可以使用T矩阵法^[46]。T矩阵法的特点是矩阵元素仅与粒子形状、尺寸和折射率等相关,与位置及入射场无关。因此,对于特定的粒子,只要计算一次T矩阵就可以多次使用,而且能对任意方向的入射和散射进行快速计算。对于形状不规则的微粒,还可以使用时域有限差分(FDTD)法^[47],即将空间划分成网格,把含时间变量的麦克斯韦旋度方程转化为一组差分方程,并在时间轴上逐步求解电磁场。

2.2 光泳力

光泳力是粒子在激光加热作用下与周围气体分子相互作用产生的力。早在1917年,Ehrenhaft^[48]便发现了吸光微粒在光作用下会发生移动。由于大多数空气中的颗粒物都具有一定的吸光性,因此,光泳力成为实现光学捕获的另一个重要作用力。光泳力通常可以分为 ΔT 与 $\Delta\alpha$ 两种类型,它们共同导致了吸光粒子在激光作用下的复杂运动^[49-50]。

对于强吸光粒子,当激光从一侧照向粒子时,粒子的受热不均匀,迎光面温度远高于背光面;而弱吸光粒子相当于一个透镜,会将激光会聚到粒子背面,使得背光面的温度更高^[51]。粒子表面形成了温度梯度,温度较高区域周围的气体分子会以更高的速度与粒子碰撞,将粒子由温度高的一侧推向温度低的一侧,这种由温度梯度引起的作用力被称作 ΔT 。

$\Delta\alpha$ 源于颗粒表面不同的热适应系数 α , $\alpha = (T_r - T_i)/(T_s - T_i)$, T_i 和 T_r 是气体分子碰撞和离开颗粒时的温度, T_s 是颗粒表面的温度^[52]。热适应系数代表了气体分子和颗粒间的传热效率,即使颗粒被均匀加热,但如果表面的热适应系数分布不均匀,同样会导致不平衡的作用力 $\Delta\alpha$ 产生。该作用力受粒子形貌、结构、成分与气体压力等多种因素的影响,其大小和方向难以确定^[49,51-52]。

吸光粒子在光照作用下同时受辐射压力与光泳力

的作用。已有研究表明,光泳力比辐射压力大3~4个数量级^[30],因此,光泳力对于吸光微粒的捕获起着关键作用。另外,激光的加热作用会导致粒子周围的气体上升,形成对流,使粒子受到向上的作用力。同时,粒子在运动时也会受到空气黏滞阻力的作用。因此,空气中的被捕获吸光微粒会同时受到多种作用力的影响,其受力较为复杂。

3 常见的光学捕获设计

针对不同的应用场景,目前已经开发了多种光学捕获设计,以捕获不同种类的微粒^[53-56]。例如,使用紧密聚焦的激光产生的光梯度力捕获透明微粒或利用激光加热产生的光泳力捕获吸光微粒。接下来将介绍几种常见的光学捕获设计。

3.1 高斯光束

高斯光束由于其光强分布的特点,经过高数值孔径物镜聚焦后,可以在较低激光功率下产生较大的梯度力。1997年,Omori等^[26]使80 mW的TEM₀₀高斯光束经过100×物镜垂直向下聚焦,实现了空气中玻璃微球的捕获。由于实验系统的配置比较简单,这种垂直方向上紧密聚焦的单光束激光便成为了较常见、使用广泛的光学捕获方案,并被应用到了液滴^[27]、聚苯乙烯微球^[57]、SiO₂微球^[58]等的捕获中。使用紧密聚焦的高斯光束可以获得较大的梯度力从而捕获透明微粒,但该方法通常需要使用高数值孔径的物镜,这些物镜的工作距离通常都不到1 mm,极短的工作距离限制了光镊与其他技术的结合,被捕获的粒子也容易与光学元件接触从而被污染。

使用反向传输的双高斯光束阱可以有效地使两束光产生的散射力互相抵消,保留下梯度力。由于不需要用大的梯度力来抵消散射力的作用,因此使用较低数值孔径的物镜就可以捕获透明微粒,如图2所示^[59]。1976年,Roosen等^[37]通过使用一组低数值孔径的透镜($f=40$ mm)将两束水平反向传输的TEM₀₀激光聚焦,实现了空气中透明玻璃微球的光学悬浮,并计算得到了将微球保持在光束轴线上的侧向力的大小。1984年,Thurn与Kiefer^[60]同样使用低数值孔径的透镜在垂直方向上实现了双光束捕获,在此基础上,他们使用500 mW的TEM₀₀激光捕获了粒径为10~30 μm的球形与非球形玻璃微粒,并使用拉曼光谱对微粒进行了表征。反向传输的双高斯光束阱中两个焦点间的距离是实现稳定捕获的一个重要参数,Isomura等^[61]在微重力条件下利用反向传输的激光对悬浮的水滴进行了光学捕获研究,并从理论与实验上证明了激光焦点位置对捕获效率的影响。稳定的捕获使得对悬浮微粒的研究成为了可能,如,Li等^[62]使用水平双光束光镊成功测得了空气中悬浮布朗粒子的瞬时速度。Logozzo等^[59]使用双光束光学阱实现了过冷气溶胶微滴长达数小时的稳定捕获,并进行了微滴尺寸与折射率关系的

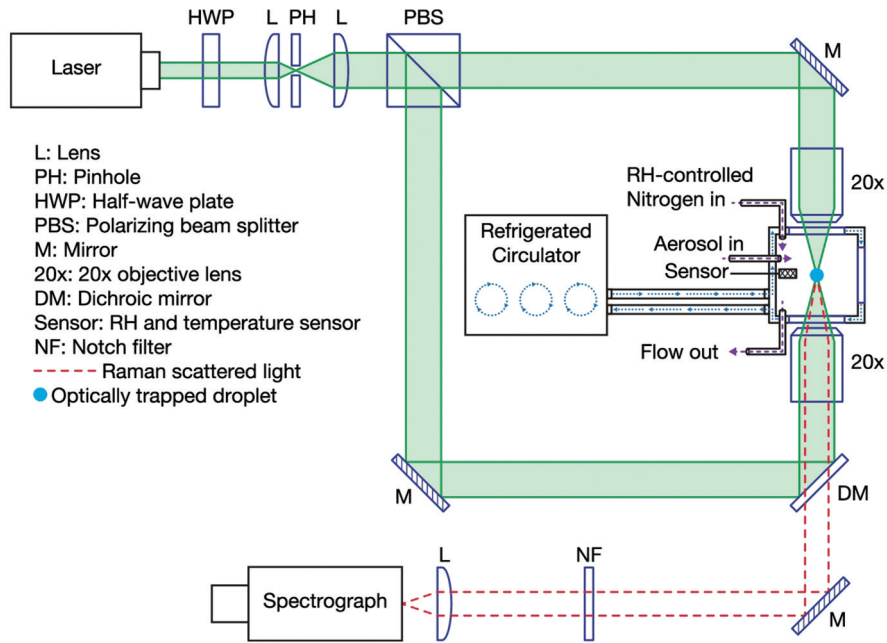


图 2 用于透明微粒的双高斯光束捕获装置示意图(引用自参考文献[59],美国化学会版权所有)

Fig. 2 Dual Gaussian beam trapping configurations for transparent particles (reprinted with permission from Ref. [59]. Copyright (2021) American Chemical Society)

研究。双高斯光束的捕获设计使得工作距离更长,为研究被捕获粒子提供了方便,已被广泛用于粉尘、液滴、气溶胶的结构表征及光化学研究等^[63-65]。

3.2 空心光束

光泳力的复杂性使得捕获吸光微粒的方案多种多样。通常,光泳力会使微粒远离激光高强度区域而向低强度区域移动,若要将吸光微粒固定在某处,在激光中构建低强度区域是较为适宜的方法。但在实际情况下,聚焦的高斯激光光强并不是绝对理想的高斯分布,焦点附近可能存在低强度区域。因此,部分研究使用低数值孔径透镜聚焦的单高斯光束也能实现碳球^[66-67]、金属^[68-69]、金属氧化物^[70]等吸光微粒的捕获,但微粒的捕获稳定性较差,在外部扰动下或光泳力变化时微粒可能会发生随机运动^[71]或旋转^[67]。Ling等^[71]使用位置探测器和锁定电路等反馈装置对单高斯光束阱的激光功率进行微调,大大降低了被捕获吸光微粒

的位置波动。

与高斯光束相比,通过人为构建的具有低强度区域的特殊光束具有更高的捕获稳定性。例如,单空心光束常被用于捕获空气中的吸光微粒,而且产生单空心光束的系统具有配置简单(使用锥透镜即可实现)、使用方便且不受聚焦透镜工作距离限制等优点。Niu等^[72]利用单空心光束捕获炭黑颗粒并使用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对其中的金属元素进行了分析,由于空心光束的捕获稳定性高,捕获粒子的位置波动仅为 $1.72\ \mu\text{m}$,远小于LIBS激光光斑在焦点处的直径,从而获得了高信噪比的LIBS。Zhang等^[73]通过旋转楔形棱镜来偏移空心光阱从而控制微粒在径向上的移动,通过改变空心光阱的尺寸来实现微粒在轴向上的移动,实现了低激光功率下粒子的三维操纵。为了从辐射压力与对流力中分离出光泳力,Redding等^[74]构建了向上与向下两种单空心光束捕获方案,如图3所示。

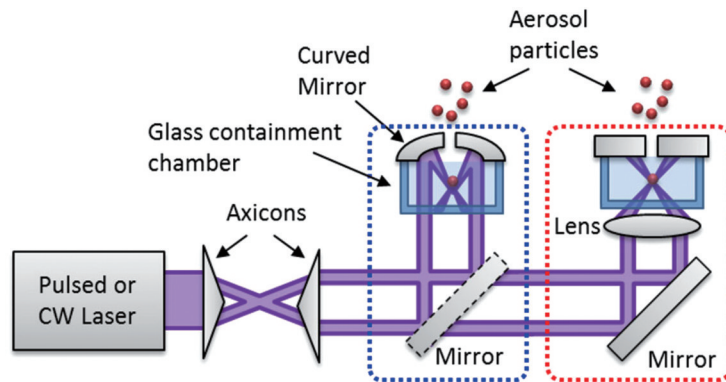


图 3 单空心光束光学捕获装置示意图(引用自参考文献[74],美国光学学会版权所有)

Fig. 3 Single hollow beam trapping configurations (reprinted with permission from Ref. [74]. Copyright (2015) The Optical Society)

他们对碳纳米管、荧光球及生物气溶胶的捕获过程进行比较后发现光泳力的方向与微粒的形状密切相关。

空心光束阱也可以采用双光束设计,如图 4 所示^[31]。这种设计除了可以获得更高的捕获稳定性外,还可以通过调节两束光焦点的间距来控制弱光强区域

的大小,从而实现对捕获微粒数量、大小的调节^[75]。通常使用偏振分束镜将空心光束分为两束光,或将高斯光束分束后再使用锥透镜将每束光变形,最后由两个长工作距离物镜对空心光束进行聚焦,便可用于碳^[76]、尘土^[77]、生物气溶胶^[78-80]等吸光微粒的捕获。

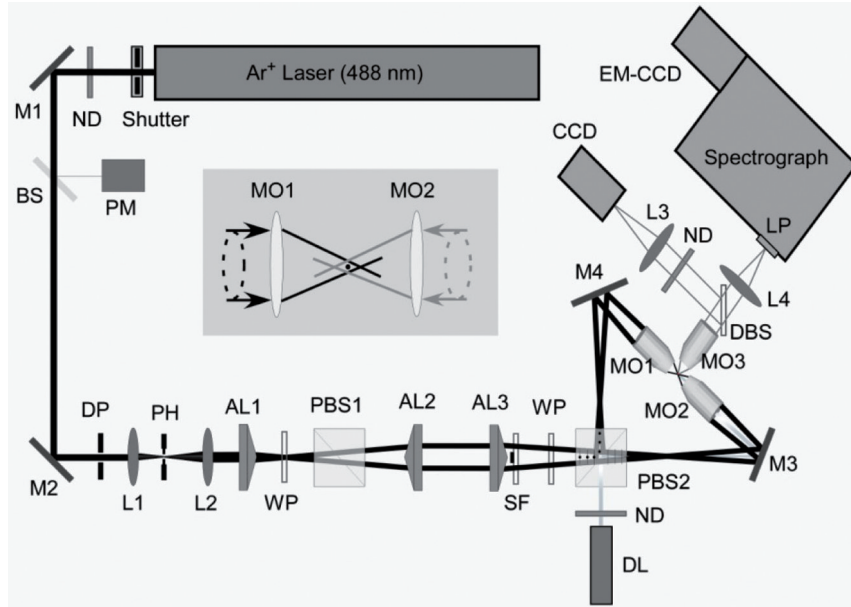


图 4 双空心光束光学捕获装置示意图(引用自参考文献[31],美国光学学会版权所有)

Fig. 4 Dual hollow beam trapping configurations (reprinted with permission from Ref. [31]. Copyright (2012) The Optical Society)

双光束阱会占用较大的空间,两束激光间的对准也比较复杂。通过在单光束焦点后放置与焦长匹配的凹面镜对空心光束进行反射形成共聚焦光束阱^[33, 76, 81-82],不仅可以获得与双光束阱相似的功能,还能将捕获效率提高一倍,如图 5 所示^[75]。

使用梯度力的高斯光束通常只能捕获透明微粒,使用光泳力的空心光束通常只能捕获吸光微粒。2015 年,Redding 等^[83]提出了一种通用光学阱(UOT),理论计算表明,当光束外环的数值孔径大于 0.55 且内环数值孔径与外环数值孔径匹配时,仅用一束空心光束便可实现透明微粒与吸光微粒的捕获,如图 6 所示。Gong 等^[84]使用反向传播的水平双空心光束构成的 UOT,实现了透明/吸光、无机/有机生物、固体/液滴、球形/不规则形状等多种微粒的捕获。UOT 与凹面镜形成的共聚焦光束同样具有高的捕获稳定性,已被用于气溶胶的位置分辨拉曼光谱研究^[32-33, 82]。Pan 等^[85]使用两个抛物面反射镜分别反射空穴光束的内外环形成了反向传输的双空心光束,其对透明微粒的捕获效率可以达到 50%,比单光束 UOT 高约 10 倍,对吸光微粒的捕获效率几乎能达到 100%。

双空心光束阱对吸光微粒的稳定捕获能够持续较长时间,因此可以与拉曼光谱^[77, 79-80]、激光诱导击穿光谱(LIBS)^[72]、光腔衰荡光谱(CRDS)^[86]、米氏散射^[87]、光学成像^[88-89]等技术结合起来对微粒进行研究。除空

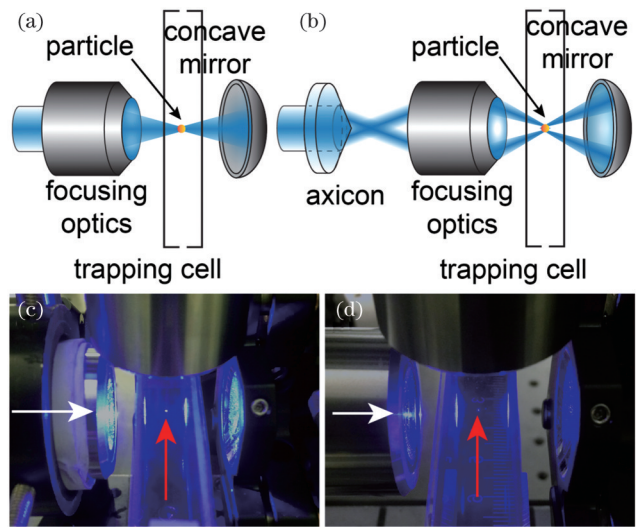


图 5 单光束共聚焦捕获方案(引用自参考文献[75],美国物理联合会版权所有)。(a)共聚焦高斯光束捕获方案;(b)共聚焦空心光束捕获方案;(c)共聚焦高斯光束捕获单个多壁碳纳米管颗粒;(d)共聚焦空心光束捕获单个多壁碳纳米管颗粒

Fig. 5 Confocal trapping scheme using a single beam (reprinted with permission from Ref. [75]. Copyright (2016) American Institute of Physics). (a) Confocal Gaussian beam trapping scheme; (b) confocal hollow beam trapping scheme; (c) a single MWCNT particle is trapped using the confocal Gaussian beam; (d) a single MWCNT particle is trapped using the confocal hollow beam

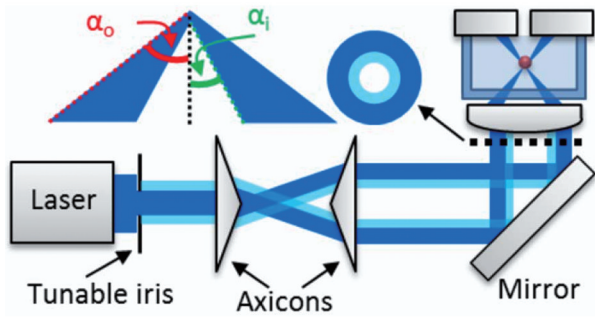


图 6 UOT 光学捕获装置示意图(引用自参考文献[83],美国光学学会版权所有)

Fig. 6 Universal optical trap (UOT) optical trapping configurations (reprinted with permission from Ref. [83]. Copyright (2015) The Optical Society)

心光束外,其他形式的光束,如光学旋涡^[90]、环形光束^[91-92]、TEM₀₁光束^[93]、瓶状光束^[94-95]等,都可以实现吸光微粒的光学捕获,其本质都是在光场内构建一个低强度的暗区用于限制吸光微粒。不同形状光束的低强度暗区也各不相同,这会导致被捕获微粒产生多种形状的排列形式,例如本课题组使用空心光束、近 TEM₀₀ 光束以及由柱面镜变形后的近 TEM₀₀ 光束分别实现了被捕获微粒的点状、线状以及圆锥状排列形式,如图 7 所示。

此外,本课题组通过反向传输的双空心光束与高斯光束分别实现了碳纳米管、钨、氧化铁、氧化铜等强吸光微粒以及氧化铈、氧化钛、氧化铝等弱吸光微粒的捕获,如图 8 所示。

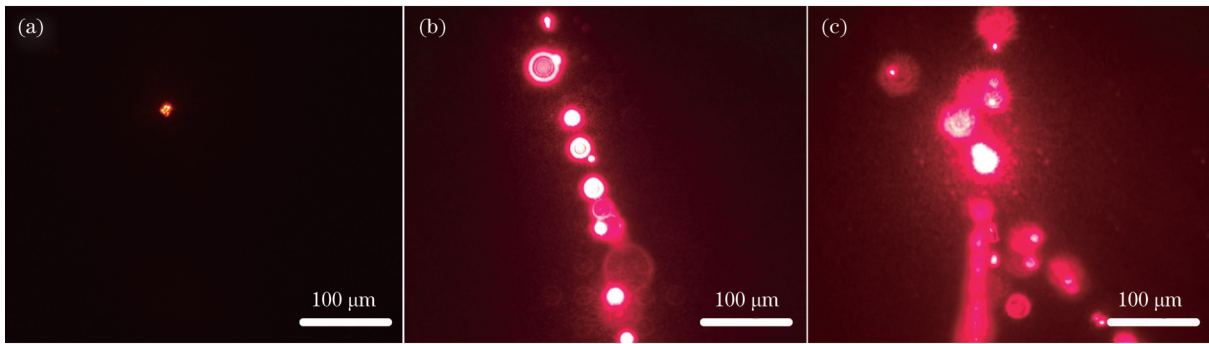


图 7 不同形状光束下的被捕获微粒。(a)空心光束捕获碳纳米管(长度:5~30 μm);(b)近 TEM₀₀ 光束捕获钨(粒径:50 nm);(c)经柱面镜变形的近 TEM₀₀ 光束捕获钨(粒径:50 nm)

Fig. 7 Trapped particles in different shape beams. (a) Carbon nanotubes (length: 5–30 μm) trapped by a hollow beam; (b) tungsten particles (particle size: 50 nm) trapped by a near TEM₀₀ beam; (c) tungsten particles (particle size: 50 nm) trapped by a near TEM₀₀ beam through cylindrical lens

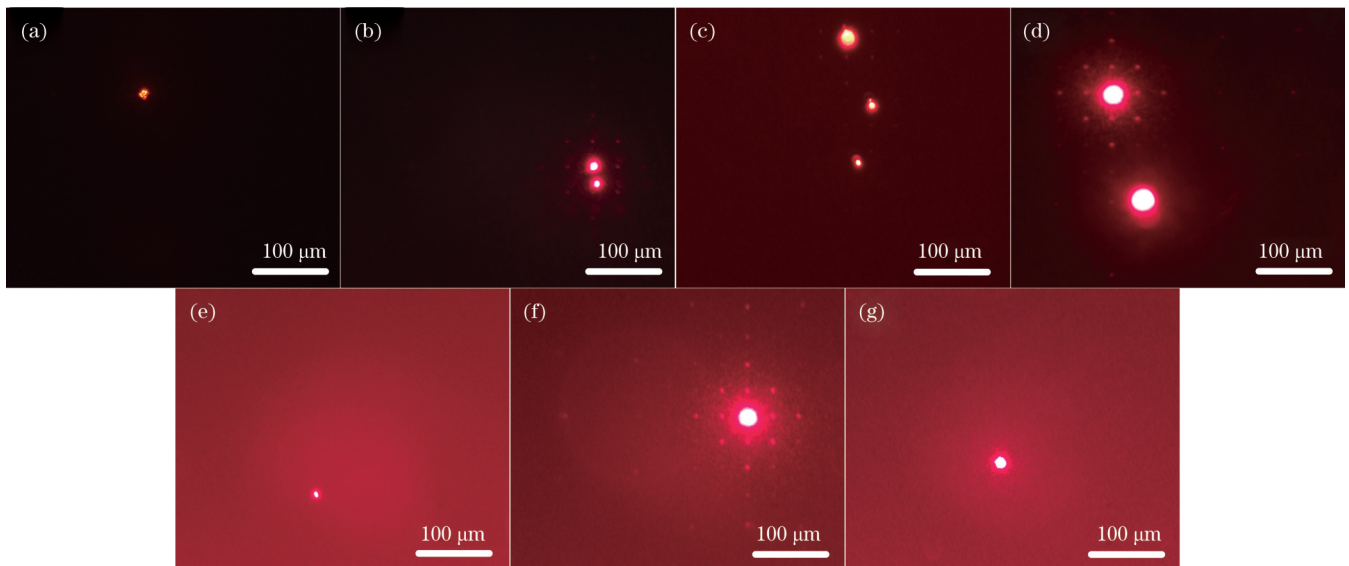


图 8 多种光学捕获微粒的光学图像。(a)碳纳米管(CNT,长度:5~30 μm);(b)钨(W,粒径:50 nm);(c)氧化铁(Fe₂O₃,粒径:1 μm);(d)氧化铜(CuO,粒径:4~18 μm);(e)氧化铈(CeO₂,粒径:1~2 μm);(f)氧化钛(TiO₂,粒径:1 μm);(g)氧化铝(Al₂O₃,粒径:500 nm)

Fig. 8 Optical images of various optical trapped particles. (a) CNT, length is 5–30 μm; (b) W, particle size is 50 nm; (c) Fe₂O₃, particle size is 1 μm; (d) CuO, particle size is 4–18 μm; (e) CeO₂, particle size is 1–2 μm; (f) TiO₂, particle size is 1 μm; (g) Al₂O₃, particle size is 500 nm

4 光学捕获拉曼检测

光学捕获与光谱技术结合后可以对悬浮微粒的物理化学性质进行研究。拉曼光谱作为一种非接触式的检测手段,已被用于光学捕获粒子的检测。早期光学捕获拉曼主要用于溶液中微粒^[96]或是光学悬浮微粒^[97-98]的研究,直到最近,光学捕获拉曼才实现了空气中被捕获液体、固体等微粒的检测。

4.1 液体微粒的光学捕获拉曼检测

2004年,King等^[99]首次将光学捕获与拉曼光谱结合起来用于非均相气粒化学反应的研究。他们采用时间分辨拉曼光谱对海水/油酸混合气溶胶在臭氧环境下的尺寸和化学成分变化进行监测,观察到了产物的形成和反应物的损失,证明了水相气溶胶表面有机膜的氧化行为对气候的重要影响。同年,Hopkins等^[27]使用单光束梯度力光学阱对气溶胶液滴进行了研究,获得了液滴的腔增强拉曼光谱,实现了水与癸烷液滴化学成分的检测与液滴尺寸的测量,并对两个液滴的合并过程进行了研究。

光镊与腔增强拉曼光谱结合后,根据回音壁模波长所提供的信息可以反演出气溶胶液滴的尺寸与折射率^[100],精度可以分别达到1 nm和 ± 0.0012 。除拉曼光谱外,米氏光谱^[101]也可以用于光镊捕获气溶胶折射率

的研究。根据这一特性,腔增强拉曼光谱不仅可以用于检测有机-无机气溶胶液滴的粒径、成分随时间的变化,从而准确反映组分蒸气压与吸湿响应^[102],还可以用于测量被捕获粒子在激光辐射压力下产生的微小变形和单个微滴的表面张力,从而有助于理解云滴的形成过程^[103]。药物气溶胶^[104]在模拟呼吸道中的吸湿性同样可以利用光镊拉曼进行研究,从而可以有效判断药物气溶胶能否到达肺部指定位置。

无机盐气溶胶与有机气溶胶是大气中常见的气溶胶类型,它们的性质强烈地影响着气候环境。Gao等^[105]通过将紧密聚焦的单高斯光束与腔增强拉曼光谱结合,研究了甘油在悬浮液滴和管壁沉积液滴之间的再分配过程,如图9所示,这项研究有助于理解大气中液滴的长大与收缩行为。Lü等^[106-108]使用相同的光镊拉曼装置研究了不同相对湿度下醋酸镁、硝酸铵、硫酸铵等常见气溶胶的吸湿性和挥发性。Chang等^[109]研究了硫酸镁气溶胶蒸发凝结过程中的传质阻力与水化脱水过程中的水分传输动力学,这对于研究大气气溶胶成云能力非常重要。Cotterell等^[110]使用水平传播的单贝塞尔光束捕获了半径为350 nm的气溶胶并对其吸湿性与蒸发过程进行了研究,这些小尺寸的气溶胶与大气环境中的光散射、消光密切相关。

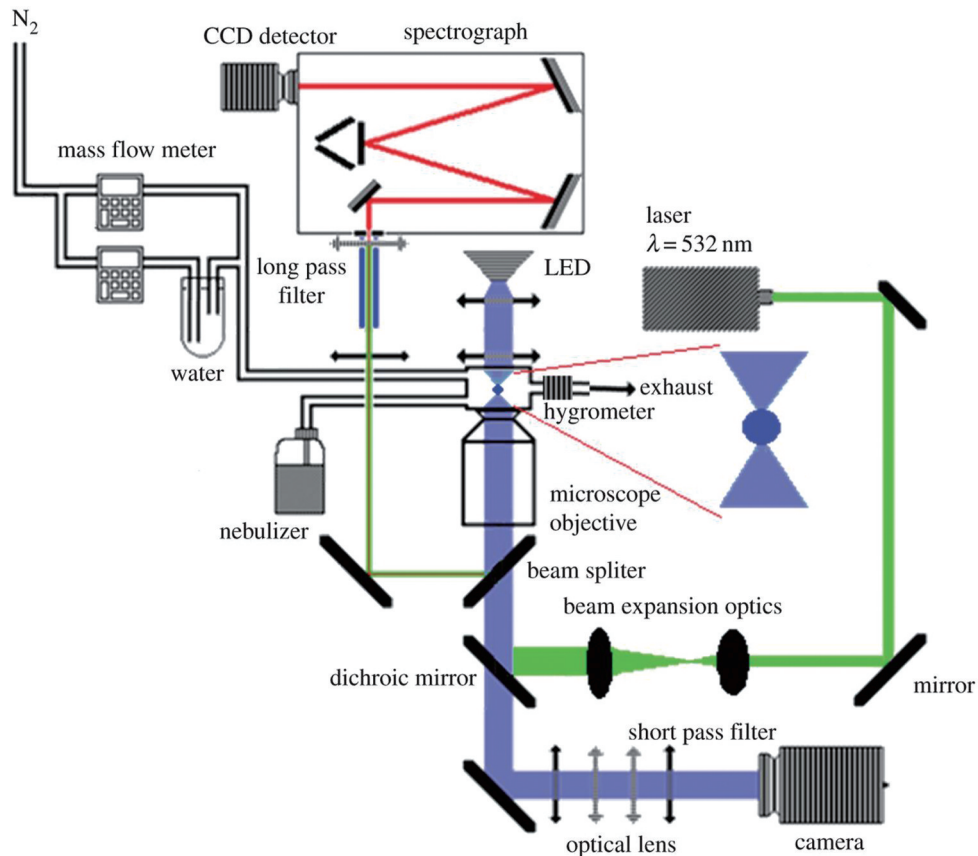


图9 单高斯光束光镊拉曼装置示意图(引用自参考文献^[105]。CC BY 4.0)

Fig. 9 Schematic of the experimental setup of the single Gaussian laser tweezers Raman spectroscopic system (reprinted with permission from Ref. ^[105]. CC BY 4.0)

二次有机气溶胶是复杂的有机无机混合物,是挥发性有机气溶胶氧化后的产物,占有机气溶胶质量的30%~70%^[111],其内部结构、成分和混合状态决定了吸水、吸光等性质^[112-113]。Gorkowski等^[114]设计了气溶胶光镊池用于提升捕获稳定性,并开发了一种基于核壳型液滴的回音壁模计算方法。与均匀米氏散射模型相比,该计算方法可以提供更精确和详细的回音壁模分析。对该算法的计算尺度进行优化后,其可在0.5 Hz的时间分辨率下获得高精度的核壳型液滴的尺寸和折射率^[115]。他们使用该气溶胶光镊池对二次有机气溶胶进行了捕获与分析,研究了气溶胶液滴的乳化和液液相分离等状态,并通过改进的算法确定了三种气溶胶结构,即相分离的核壳结构、部分包裹结构与均匀单相结构^[116]。随后,他们又研究了相对湿度变化时,含有不同有机相的二次有机气溶胶的混合行为^[117],分析了极性、可混合性、界面张力与形貌的相互影响,结果显示:随着氧化程度的增大,气溶胶结构由双相混合态转变为双相核壳态,最后转变成单相均匀态。

研究使用的气溶胶液滴通常由雾化器产生后流入捕获腔室被随机捕获,初始捕获的气溶胶液滴的体积、浓度会显著影响后续研究。Haddrell等^[118]首先使用气溶胶光镊捕获皮升量级的气溶胶液滴并将其体积作为初始取样体积,随后对雾化器产生的气溶胶进行吸收采样并形成累积模与粗模气溶胶,接着采用拉曼光谱对气溶胶的尺寸、折射率、成分进行了研究。结果显示:采样重复性较高,在200 s的采样时间内,尺寸与折射率标准偏差低至 $\pm 0.04\%$,自发拉曼强度标准偏差低至 $\pm 1\%$ 。Ishizaka等^[119]通过光镊拉曼研究了恒定的相对

湿度条件下硫酸铵液滴的浓度,实现了硫酸铵气溶胶液滴的原位定量测量。测量结果显示,硫酸铵气溶胶液滴的浓度与气溶胶母液浓度无关。随后,他们研究了硫酸铵液滴在捕获激光下的尺寸随温度的变化^[120]。

相比于腔增强拉曼散射,自发拉曼散射强度更低,需要更高功率的激发激光或更长的积分时间才能获得有效信号。David等^[121]使用双高斯光束阱与时间分辨原位拉曼光谱相结合,将5 W激光用于捕获与激发拉曼信号,对电子烟液滴进行监测,结果发现液滴中各成分的含量在几秒钟内会随着丙二醇的蒸发而发生指数形式的变化。Kalume等^[81]使用750 mW的488 nm激光构建的共聚焦UOT在空气中捕获了邻苯二甲酸二乙酯(DEPh)和甘油液滴,并测量了其时间相关拉曼光谱,如图10所示。随后对DEPh液滴不同位置的自发拉曼和受激拉曼进行研究^[32]。将狭缝设置为10 μm 后,消除了来自液滴不同位置信号叠加的问题,获得了200 nm \times 200 nm的位置分辨率,并在液滴边缘处观察到了由腔增强效应引起的回音壁模信号,如图11所示。他们测量了来自单个气溶胶粒子的强自发、受激和共振拉曼光谱^[82],通过记录时间分辨拉曼光谱与弹性散射光强度,监测了捕获粒子的化学性质和尺寸变化,确认了单个被捕获微粒的稳定捕获时间主要受液滴挥发性的影响。同时,他们还针对不同比例DEPh/甘油混合液滴的位置分辨时间拉曼光谱进行了研究^[33,82],结果显示:混合液滴被捕获后会快速分离,形成以甘油为中心、DEPh为壳的核壳结构,核壳液滴中物质的蒸发速率都快于纯液滴,尤其是壳相的蒸发速率更快。

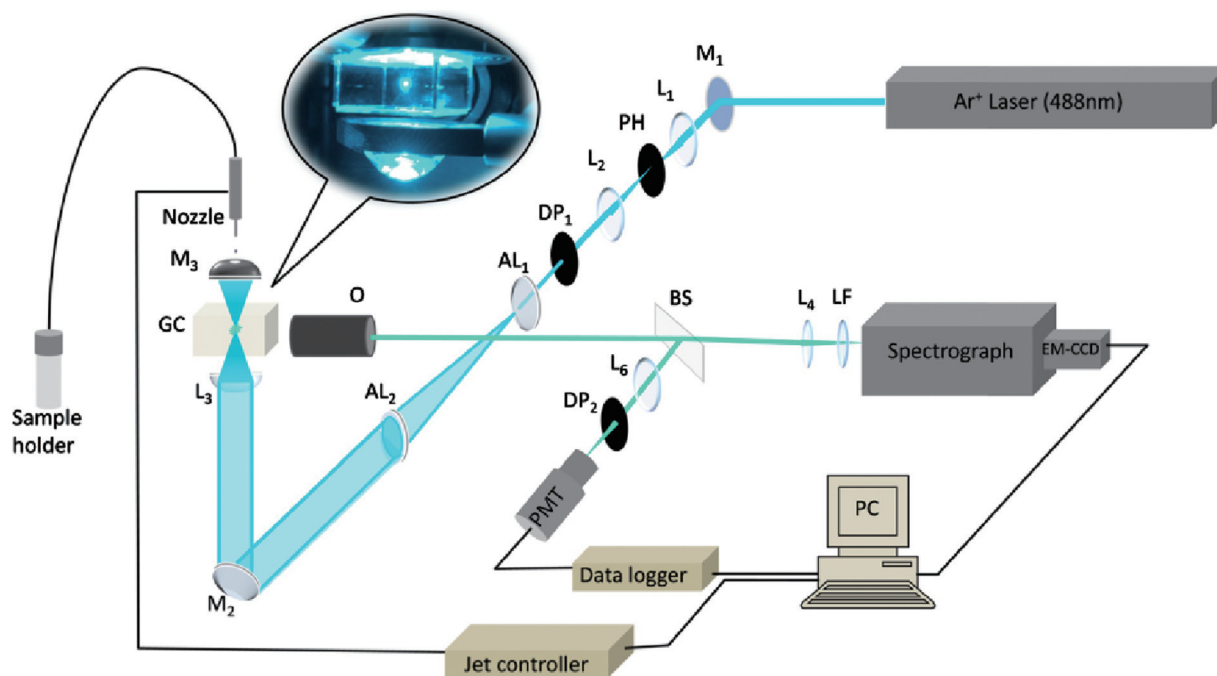


图10 共聚焦UOT光学捕获拉曼光谱装置示意图(引用自参考文献[81])

Fig. 10 Schematic of the experimental setup of the confocal UOT optical trapping Raman spectroscopic system (reprinted with permission from Ref. [81])

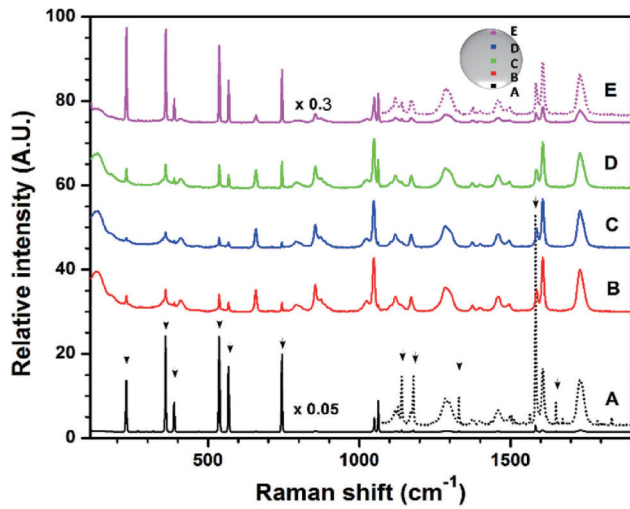


图 11 DEPh 液滴上 5 个不同位置处的光学捕获拉曼光谱(引用自参考文献[32])

Fig. 11 Optical trapping Raman spectra of the trapped DEPh droplet from the five positions (reprinted with permission from Ref. [32])

除了可以检测尺寸与成分、结构外,光镊拉曼还可以用于一些特殊的气溶胶研究,例如:用于研究气溶胶中同位素水在超黏态、玻璃态、凝胶态下的扩散系数^[122];测量浓硫酸液滴中与温度相关的 v_2/v_4 ,将被捕获液滴作为空气中的温度计^[123];结合非偏振与偏振拉曼光谱研究常温及过冷态下液滴黏度与尺寸^[124]、温度^[125]的关系。2020年,Boyer等^[126]利用气溶胶光镊对单个悬浮液滴进行了原位pH测量,其中,用自发拉曼光谱得到共轭酸碱阴离子浓度比,用腔增强拉曼光谱中的回音壁模得出折射率并推算出总溶质浓度,计算得到的pH值准确度可达 ± 0.03 。

4.2 固体微粒的光学捕获拉曼检测

相比于液体的光学捕获拉曼检测,关于固体光学拉曼检测的研究还比较少,主要是因为大多数固体颗粒的尺寸、成分、形状不均匀,给实验的重复性与稳定性带来了一定挑战。

2012年,Pan等^[31]首次利用反向传输的双空心光束通过光泳力捕获了碳纳米管并进行了拉曼光谱检测,在0.5 s内获得了可分辨的拉曼信号,图12为不同采集参数下被捕获粒子的拉曼信号。2013年,Ling等^[71]使用532 nm的聚焦单高斯光束捕获空气中的吸光微粒,通过位置探测器与反馈电路来控制激光的功率,提高了被捕获粒子的稳定性。同时,他们还测量了碳微粒与铅笔芯粉末的拉曼光谱。弱吸光的固体微粒也可以使用光梯度力来捕获。2014年,Rkiouak等^[64]使用上下反向传输的双高斯光束通过光梯度力实现了SiO₂、氧化铝、氧化钛、聚苯乙烯等微粒的长时间稳定捕获,并研究了水在SiO₂上的吸附以及硫酸在SiO₂上的碰撞与聚集行为。在实验中,他们使用1064 nm激光捕获微粒,使用514.5 nm激光激发拉曼信号;同时,控

制上物镜的捕获激光功率略高于下物镜,如此可使捕获粒子位于下物镜焦平面上,有利于通过下物镜收集拉曼信号。

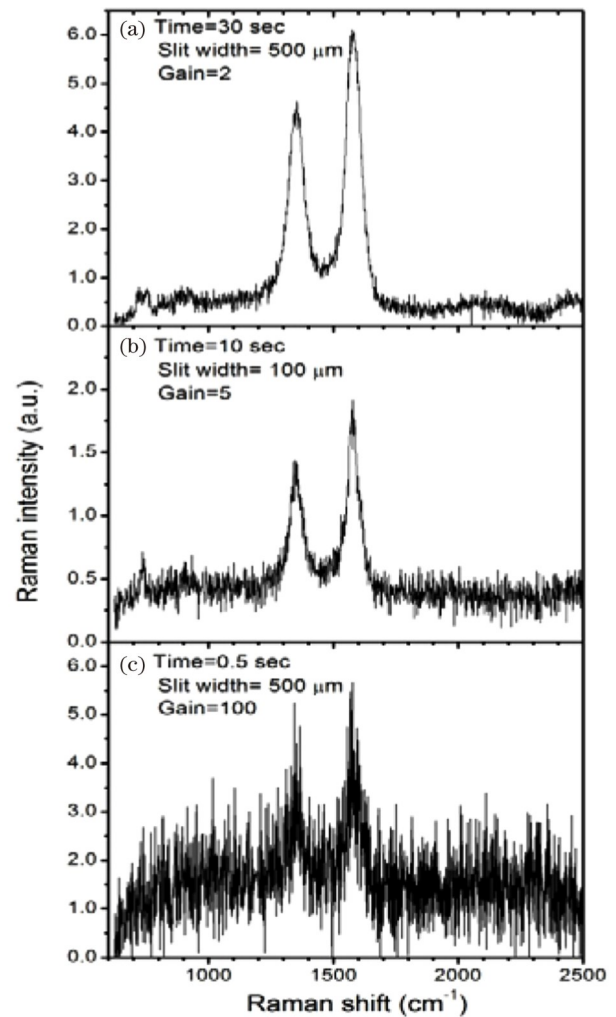


图 12 不同采集参数下碳纳米管的光学捕获拉曼光谱(引用自参考文献[31],美国光学学会版权所有)

Fig. 12 Optical trapping Raman spectra of carbon nanotubes with different acquisition parameters (reprinted with permission from Ref. [31]. Copyright (2012) The Optical Society)

2015年,Wang等^[78]在已有光学捕获设计的基础上^[31]将粒子捕获在封闭的石英池内,以降低外部空气的扰动,同时结合拉曼光谱对花粉、真菌、孢子等生物气溶胶进行了检测,获得了1600~3400 cm⁻¹范围的光谱信号,并根据2940~3030 cm⁻¹范围内几个清晰的拉曼峰实现了这几种微粒的快速鉴别。另外,低压环境也能降低空气扰动,提升捕获稳定性。Chen等^[69]在低于110 Torr(1 Torr=133 Pa)的环境中使用单束聚焦高斯激光捕获了铁粉和碳粉,并检测了其拉曼信号。

2017年,Gong等^[127]配置了反向传输UOT光学阱,它能够稳定地捕获空气中的透明与吸光粒子。他们观察了被捕获的荧光染料包覆聚苯乙烯球与花粉的

时间分辨拉曼光谱,结果显示:光谱包含强荧光信号和弱拉曼信号,荧光信号会在几秒钟内消失,留下较为干净的拉曼信号。这种条件下的荧光漂白速度远快于普通拉曼条件下的荧光漂白速度。选择合适的激光波长也可以有效避免检测过程中荧光的干扰。Gallimore 等^[128]对比了 514.5 nm 与 1064 nm 两种波长激光激发捕获粒子拉曼信号时所产生的荧光干扰,结果显示,使用 1064 nm 激光可以获得无荧光干扰的拉曼信号。他们利用该波长激光捕获分析了粒径为 1~5 μm 的三种药物气溶胶。

将成像系统集成到反向传输 UOT 光学阱中^[84],可以实时监测被检测粒子的尺寸、形貌及捕获状态变化,同时利用时间分辨拉曼光谱可以监测粒子的化学成分变化,适用于不同类型颗粒的捕获研究。2019 年, Gong 等^[129]采用该技术对玻璃碳球与碳纳米管进行了在线表征,他们通过显微镜明场像与散射像观察了粒子的物理性质,通过拉曼光谱判断了粒子的化学结构信息,通过移动收集物镜获得了 G 峰与 D 峰拉曼强度的二维成像,说明该技术具有一定的空间分辨能力。

2020 年, Alali 等^[77]进一步拓展了反向传输 UOT

光学阱研究对象的范围,使用光学捕获拉曼光谱对火星尘模拟物、月球尘模拟物、碳球和火山灰进行了光谱表征,并使用扫描电镜(SEM)和能量色散 X 射线光谱(EDX)技术在非捕获条件下获得了粒子的形态和矿物学信息。最近, Ai 等^[80]使用反向传输 UOT 光学捕获拉曼光谱与成像系统对多种生物战剂模拟物进行了表征,分析了其拉曼光谱的异同,并利用主成分分析对检测粒子的拉曼光谱进行分类,清晰地将其与空气中的常见气溶胶区别开来,展示了该技术的生物识别能力。随后,他们在模拟大气环境中使用时间分辨光学捕获拉曼光谱对 7 种不同的真菌气溶胶颗粒进行了捕获与表征^[79],结果显示,空气环境中的样品未发生光损伤现象。接着,他们将样品暴露在臭氧中,并控制环境的相对湿度与臭氧浓度,结果发现样品的拉曼峰强与峰形会发生变化,还有新峰形成,因此可以确定真菌中的部分脂类和蛋白质与臭氧发生了反应。

本课题组通过反向传输的 532 nm 双空心光束实现了碳纳米管与氧化铁的光学捕获与拉曼检测,检测结果如图 13 所示。可以清晰地观察到碳纳米管、氧化铁以及氧气、氮气的拉曼特征峰,其中信号强度与微粒尺寸密切相关。

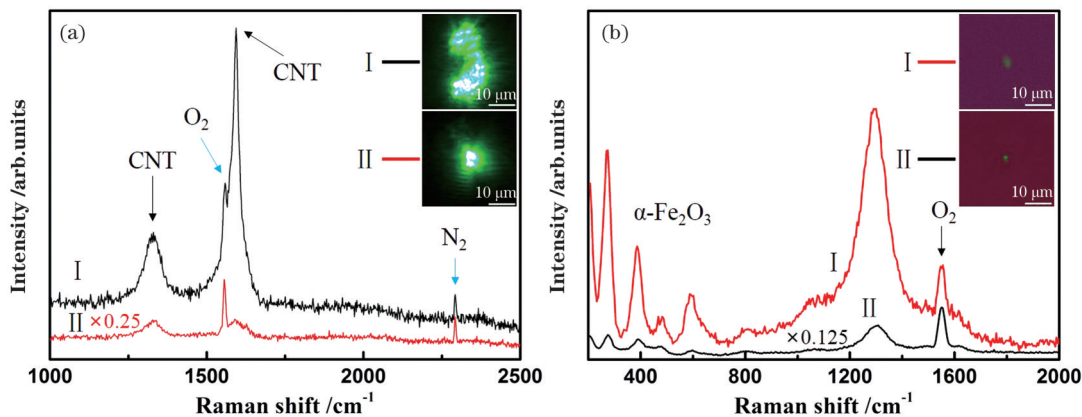


图 13 光学捕获微粒的光学图像与拉曼光谱。(a)碳纳米管(积分时间: I 300 s, II 1200 s;激光功率:150 mW);(b) α -氧化铁(积分时间:300 s;激光功率: I 50 mW, II 400 mW)

Fig. 13 Optical images and Raman spectra of optical trapped particles. (a) Carbon nanotubes (integration time: I 300 s, II 1200 s; laser power: 150 mW); (b) $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (integration time: 300 s; laser power: I 50 mW, II 400 mW)

4.3 单粒子反应的光学捕获拉曼检测

长时间的稳定捕获使得光学捕获拉曼光谱成为原位研究悬浮微粒物理化学反应过程的有效手段,例如研究粒子的吸水脱水过程、激光加热作用以及与环境气氛的反应过程等。

2004 年, King 等^[99]首次将光镊拉曼应用到非均相气粒化学反应,监测了海水-油酸混合气溶胶在臭氧作用下尺寸和化学成分的变化,并检测到了油酸氧化后的部分产物。此外,他们还在水相和有机相气溶胶的臭氧吸收系数以及其在臭氧下的氧化过程进行了研究^[130],并通过光镊拉曼对反应产物与反应动力学进行了分析。

2014 年, Rkouiak 等^[64]使用光镊拉曼研究了不同相对湿度环境中 SiO_2 微粒的吸水行为以及硫酸微滴在 SiO_2 微粒上的碰撞吸附行为,结果显示:硫酸解离度与相对湿度密切相关。同年, Tang 等^[65]使用光镊拉曼在线监测了捕获的 SiO_2 微粒与 N_2O_5 的非均相相互作用,其中相对湿度在反应中起着关键作用:当相对湿度大于 2% 时,颗粒表面会形成硝酸盐物种;当相对湿度小于 2% 时,硝酸盐物种会完全消失。这些研究证明了光镊拉曼在追踪单粒子表面反应、固体气溶胶化学反应方面的可行性。

2016 年, Athanasiadis 等^[131]对角鲨烯气溶胶在化学老化过程中的微观黏度进行了研究,并使用拉曼光

谱跟踪了其氧化过程。结果显示:气溶胶黏度显著增加且分布很不均匀,这与载玻片上液滴的氧化过程存在较大区别。2019年,Gong等^[34]使用UOT通过时间分辨拉曼光谱对单个花粉粒子的化学反应进行了研究,结果显示:在臭氧环境下,花粉的拉曼峰强度快速下降且有新峰形成。对拉曼峰进行归属后发现,脂类物质比蛋白质更容易被臭氧氧化。最近,Chang等^[132]研究了抗坏血酸气溶胶与臭氧的非均相氧化过程,分析了反应速率与臭氧压力、离子强度、pH值之间的关系。

光学捕获拉曼光谱同样适用于光化学反应研究,例如硝酸根在紫外激光照射下转变为亚硝酸根的反应^[133]。Gómez等^[133]将三种波长的激光分别用于捕获液滴、引发光化学反应和激发拉曼散射,之后通过拉曼成像发现液滴内部的反应分布不均匀,液滴对紫外激光产生了会聚作用,生成的亚硝酸根离子集中分布在液滴两端。最近,Parmentier等^[134]研究了油酸液滴在可见光作用下的光降解反应,并通过分析激光功率和波长对反应速率的影响,得到了光激发形成活性油酸分子是降解反应的主要途径这一结论。另外,在气溶胶辅助溶胶-凝胶 Ni/Al₂O₃ 催化剂合成的反应中^[135],光学捕获拉曼光谱可以对合成反应中的每一步进行光谱分析,实现原位监测,有助于研究反应机理。

4.4 光学捕获与其他技术的结合

除了拉曼光谱,光学捕获还可以与CRDS、LIBS等光谱技术结合。CRDS是一种激光吸收光谱技术,可用于探测样品的绝对光学消光,已被用于测量大气颗粒的光学特性。

2013年,Walker等^[136]首次将CRDS与OT技术结合用于单个气溶胶粒子的消光测量。他们使用偏振分束器将532 nm激光分束,其中一束用于形成贝塞尔光

束捕获气溶胶,另一束用于测量单个气溶胶粒子的消光效率,消光效率取决于粒子在环形光束内的位置。随后几年,有关气溶胶液滴的OT-CRDS研究报道逐渐增多,例如对无机和有机气溶胶^[137]、细模态和积聚模态气溶胶^[138]在蒸发收缩与吸湿生长过程中消光效率随其尺寸变化的研究,并且部分研究还实现了对气溶胶折射率的高精度测量^[138]。Cotterell等^[139]应用广义Lorenz-Mie理论评估了气溶胶折射率反演的不确定度,探讨了当粒子尺寸从粗模态减小至积聚模态时反演精度是如何降低的。随后,他们使用OT-CRDS测量了5种无机气溶胶液滴的折射率,并分析了激光波长和相对湿度对测量结果的影响^[140]。

由于空气中的固体吸光粒子主要受光泳力作用,而且被捕获的固体粒子受局部加热作用会产生小范围的运动,同时粒子的形状与内部成分不均匀,难以使用简单的理论模型来对固体粒子进行分析,因此,固体粒子的OT-CRDS研究还比较少。2015年,Wang等^[86]首次将OT-CRDS应用于碳纳米管研究。他们使用反向传输的405 nm高斯光束捕获碳纳米管,采用315 nm激光测量粒子的消光,观察到了被捕获粒子局部热平衡的振荡行为,图14为实验装置示意图。随后,Gong等^[76]改进了OT-CRDS,他们使用共聚焦的空心光学阱提升捕获稳定性,测量了多壁碳纳米管、孢子、碳微球和染黑的聚苯乙烯微球等多种微粒的消光。Alali等^[77]使用共聚焦的UOT进一步提升了捕获稳定性,并对几种行星尘埃模拟物进行了CRDS研究。更高的捕获稳定性有利于捕获粒子的操纵和控制,通过微调捕获区可以实现光阱内捕获粒子数量和尺寸的控制。上述这些研究结果一致表明单个粒子的消光受粒子尺寸、材料、形貌和激光波长等多个因素的影响。

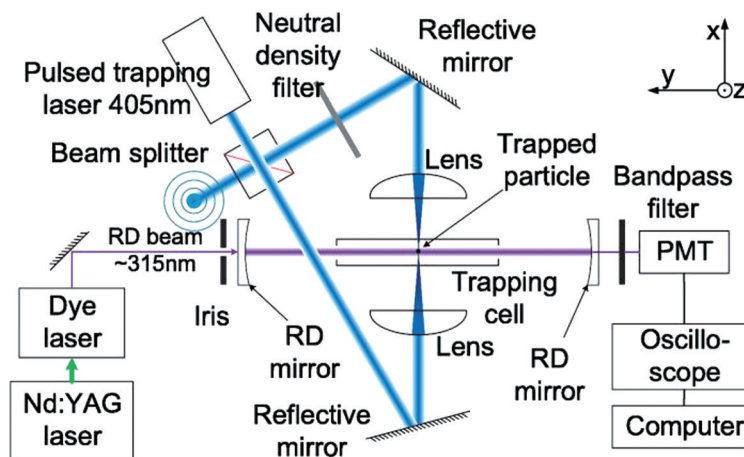


图 14 OT-CRDS装置示意图(引用自参考文献[86],美国物理联合会版权所有)

Fig. 14 Schematic of the experimental setup of the OT-CRDS system (reprinted with permission from Ref. [86]. Copyright (2015) American Institute of Physics)

LIBS是一种原子发射技术,它利用激光将物质分解后对其元素成分进行表征,与OT结合可以对单个悬浮的气溶胶粒子进行检测。2014年,Fortes

等^[68]首次将OT与LIBS结合起来用于对金属镍、氧化铝和石墨微粒的检测。他们利用脉冲激光将样品池底部的微粒弹射到光学阱中,随后单独对每个被

捕获粒子进行分析,实现了对最低 17 fg 氧化铝微粒的检测,理论检测极限可以达到 200 ag,样品质量相比于传统 LIBS 低了好几个数量级。Purohit 等^[141]通过优化 OT-LIBS 光路设计,将铜纳米颗粒的检测极限降至 58.9 ag,甚至是 37 ag^[142]。此外,他们还使用 OT-LIBS 对激光烧蚀产生的气溶胶原位捕获后进行探测,避免了传统 LIBS 检测中由样品转移可能造成

的材料损伤或污染^[143]。最近,Niu 等^[72]将空心光束用于 OT-LIBS 中(如图 15 所示),将被捕获粒子的波动限制在了约 1.72 μm 内,远小于 LIBS 激光光斑在焦点处的直径(约 20 μm),使得粒子可以均匀地受到 LIBS 激光照射,获得了高信噪比光谱。结合机器学习后,该方案实现了单个炭黑微粒中多种金属元素的同时定量分析。

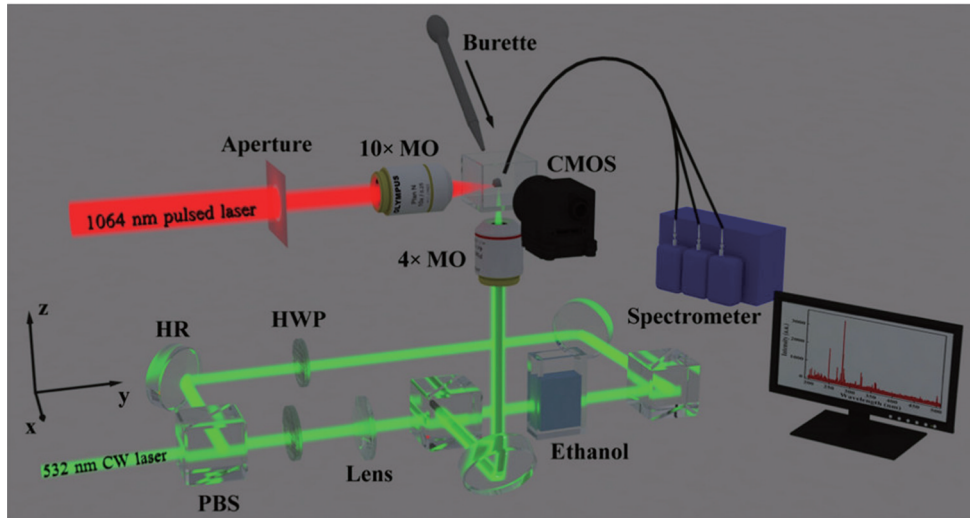


图 15 OT-LIBS 装置示意图(引用自参考文献^[72],美国化学会版权所有)

Fig. 15 Schematic of the experimental setup of the OT-LIBS system (reprinted with permission from Ref. ^[72]. Copyright (2021) American Chemical Society)

除光谱测量外,OT 还可以用于悬浮微粒的一些独特研究,例如:捕获碳微粒后通过激光将其点燃,对其燃烧特性进行研究^[88];将悬浮微粒置于均匀电场中,测量其与衬底相互作用产生的接触电势^[144];结合高速成像技术,对粒子在光学阱内的捕获和释放轨迹进行分析,从而确定粒子的质量^[145]。被捕获粒子除了作为研究对象外还可以作为探针使用。2018 年,Li 等^[146]利用双光纤光学捕获系统捕获了硼硅酸盐微球,并将其作为探针来测量环境参数。同年,Schneider 等^[147]也提出了使用反向传输双光束捕获的 SiO_2 微粒作为探针来诊断低温等离子体的方案。

5 光学捕获拉曼光谱存在的挑战

目前,悬浮微粒的研究仍处于初级阶段,虽然已经出现了诸如光学捕获拉曼光谱等从悬浮微粒原生状态下获取信息的技术手段,但这些技术在实际应用中还存在着诸多挑战。

5.1 拉曼信号弱

拉曼散射的强度非常弱,仅为入射光的 10^{-6} ~ 10^{-9} ,而微粒的拉曼信号强度会更低,因为当粒子尺寸缩小为原来的 1/10 后,其体积会缩小为原来的 1/1000 左右,拉曼散射强度也会随着尺寸变小而急剧下降。

光学捕获拉曼光谱(OT-RS)面临的第一个挑战就是从微米尺寸的样品中获得足够强的拉曼散射信

号。提高拉曼信号强度的方法通常可以分为以下几类:1) 增大拉曼激发光功率;2) 增大样品体积;3) 延长光谱仪积分时间;4) 使用拉曼信号增强技术,例如表面增强拉曼光谱(SERS)。但对于 OT-RS 研究来说,样品的尺寸限制在了微米尺度,激光的最高功率也有限制,过高功率的激光可能会对样品造成损伤,而将 SERS 等拉曼增强技术引入光学阱中难度又太大,目前仅实现了将 SERS 引入液体环境的光学阱中^[148]。因此,延长光谱积分时间成为提高 OT-RS 信号最常见的手段,但这需要将样品稳定地捕获在固定位置并保持足够长的时间。

使用时间相关 OT-RS 研究单粒子化学反应过程时,可能会面临反应时间长达数十分钟甚至几个小时的情况^[34,132,134-135],这就要求被捕获的粒子在相当长的时间内都要处在同一位置附近。当然,也存在某些被捕获粒子反应速率过快的情况,例如液滴的吸湿和相分离过程在几秒钟内就能完成^[105,118],如此快速的反应过程,需要 OT-RS 具有足够高的时间分辨率,目前已有研究实现了 1 s 的时间分辨率^[33]。由于拉曼散射信号较弱,一旦样品产生荧光就会将拉曼信号淹没,如何去除荧光背景干扰也是 OT-RS 获得有效拉曼信号所要解决的问题^[127-128]。

5.2 捕获力复杂

捕获力的高复杂性使得稳定捕获悬浮微粒成为一

项极具挑战性的任务^[75-76,149]。除液滴外,悬浮微粒多数都具有吸光性,使用 OT-RS 对其进行研究时,光学捕获力主要来源于激光对周围环境加热形成的光泳力。光泳力会受微粒形貌、结构、成分与气体压力等多种因素的影响,其大小和方向难以确定^[49,51],导致难以控制和预测光泳力捕获的微粒在光阱内的运动,从而使得从微粒表面收集具有高空间分辨率的拉曼散射变得极具挑战性。另外,被捕获微粒还会受到来自辐射压力、对流力、黏滞阻力以及外部扰动等多种因素的影响,其受力情况会变得更加复杂。

5.3 样品引入方式

为了实现微粒的光学捕获,有效地将微粒引入光阱中也是非常关键的一项技术。微粒的加载过程高度依赖于其进入光阱的方向和速度,这是一个随机过程。

早期的研究使用注射器对准光阱位置喷射微粒,但由于喷射方向不固定,且喷射速度过大,大部分微粒会冲出捕获区域,只有少数粒子能被光学阱捕获^[150-151]。为了提高捕获效率,通常会向捕获区域内引入过量的微粒,但这会导致残留的微粒堆积在样品池内壁,造成污染。后来有研究通过超声雾化^[152-155]或机械搅拌^[156]等方式使粒子飘浮后通过载气流到捕获区域,其中雾化的使用最为广泛,但这种方法主要适用于液体样品及少部分固体样品。对于干燥的固体样品,除了从外部引入外,还可以提前将微粒放置在样品池内。但由于范德瓦耳斯力的存在,微粒会黏附在样品池表面难以脱离,此时可以通过超声换能器^[157-158]或脉冲激光^[69,142]引入冲击振动,使微粒从样品池表面脱离后被光学阱捕获。

可以看出上述这些样品加载方式存在着高度的随机性,并不适合从样本中挑选所需要的粒子。提升样品加载的重复性是提高 OT-RS 实验效率与数据可靠性的重要基础。

6 总结与展望

光学阱对微粒的捕获力主要取决于微粒的性质,透明微粒主要受辐射压力(包括散射力和梯度力)的作用,而吸光微粒主要受光泳力的作用,光泳力比辐射压力高了几个数量级但其大小和方向更为复杂。

基于这些作用力,本文综述了悬浮微粒光学捕获所使用的光学设计,包括单光束、双光束、高斯光束、空心光束和 UOT 等,它们能够捕获液体/固体、透明/吸光、球形/不规则形状等不同性质的微粒,并对其捕获稳定性、装置复杂性进行了评价。

光学捕获结合拉曼、CRDS、LIBS 等光谱技术,可以表征单个气溶胶颗粒在原生状态下的物理和化学信息(包括尺寸、成分、形态、消光、折射率、相态等),通过控制环境气氛可以实现受控条件下的非均相化学反应研究,具有较高的时间和空间分辨能力。

由于捕获力的限制,目前报道的大多数 OT-RS 研

究中微粒的粒径都在 1~50 μm 范围内。希望随着 OT-RS 技术的不断发展,能够有更多的涉及单纳米粒子的相关工作出现,不断丰富 OT-RS 的光学捕获设计并将其与实时采样装置相结合实现环境微粒的现场监测。

参 考 文 献

- [1] Facciola A, Visalli G, Pruiti Ciarello M, et al. Newly emerging airborne pollutants: current knowledge of health impact of micro and nanoplastics[J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2021, 18(6): 2997-3013.
- [2] Molina C, Toro A R, Manzano C A, et al. Airborne aerosols and human health: leapfrogging from mass concentration to oxidative potential[J]. *Atmosphere*, 2020, 11(9): 917.
- [3] Górný R L. Microbial aerosols: sources, properties, health effects, exposure assessment—a review[J]. *KONA Powder and Particle Journal*, 2020, 37: 64-84.
- [4] Bellouin N, Quaas J, Gryspeerdt E, et al. Bounding global aerosol radiative forcing of climate change[J]. *Reviews of Geophysics*, 2020, 58(1): RG000660.
- [5] Ault A P, Axson J L. Atmospheric aerosol chemistry: spectroscopic and microscopic advances[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(1): 430-452.
- [6] Hinds W C. Aerosol technology: properties, behavior, and measurement of airborne particles[M]. New York: Wiley, 1999.
- [7] Li W J, Shao L Y, Zhang D Z, et al. A review of single aerosol particle studies in the atmosphere of East Asia: morphology, mixing state, source, and heterogeneous reactions[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2016, 112: 1330-1349.
- [8] Richards D S, Trobaugh K L, Hajek-Herrera J, et al. Dual-balance electrodynamic trap as a microanalytical tool for identifying gel transitions and viscous properties of levitated aerosol particles [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(4): 3086-3094.
- [9] Price C L, Bain A, Wallace B J, et al. Simultaneous retrieval of the size and refractive index of suspended droplets in a linear quadrupole electrodynamic balance[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(9): 1811-1820.
- [10] Röthlisberger M, Schmidli G, Schuck M, et al. Multi-frequency acoustic levitation and trapping of particles in all degrees of freedom [J]. *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control*, 2022, 69(4): 1572-1575.
- [11] Ashkin A. Acceleration and trapping of particles by radiation pressure[J]. *Physical Review Letters*, 1970, 24(4): 156-159.
- [12] Mitchem L, Reid J P. Optical manipulation and characterisation of aerosol particles using a single-beam gradient force optical trap[J]. *Chemical Society Reviews*, 2008, 37(4): 756-769.
- [13] Gong Z Y, Pan Y L, Videen G, et al. Optical trapping and manipulation of single particles in air: principles, technical details, and applications[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 214: 94-119.
- [14] Wang C J, Pan Y L, Videen G. Optical trapping and laser-spectroscopy measurements of single particles in air: a review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2021, 32(10): 102005.
- [15] Alali H, Ai Y K, Pan Y L, et al. A collection of molecular fingerprints of single aerosol particles in air for potential identification and detection using optical trapping-Raman spectroscopy[J]. *Molecules*, 2022, 27(18): 5966.
- [16] Maragò O M, Jones P H, Gucciardi P G, et al. Optical trapping and manipulation of nanostructures[J]. *Nature Nanotechnology*, 2013, 8(11): 807-819.
- [17] Favre-Bulle I A, Stilgoe A B, Scott E K, et al. Optical trapping *in vivo*: theory, practice, and applications[J]. *Nanophotonics*, 2019, 8(6): 1023-1040.
- [18] Kalume A, Wang C J, Pan Y L. Optical-trapping laser techniques

- for characterizing airborne aerosol particles and its application in chemical aerosol study[J]. *Micromachines*, 2021, 12(4): 466.
- [19] Pesce G, Jones P H, Maragò O M, et al. Optical tweezers: theory and practice[J]. *The European Physical Journal Plus*, 2020, 135(12): 949.
- [20] Wang M D, Yin H, Landick R, et al. Stretching DNA with optical tweezers[J]. *Biophysical Journal*, 1997, 72(3): 1335-1346.
- [21] Zhang H, Liu K K. Optical tweezers for single cells[J]. *Journal of the Royal Society, Interface*, 2008, 5(24): 671-690.
- [22] Zhong M C, Wei X B, Zhou J H, et al. Trapping red blood cells in living animals using optical tweezers[J]. *Nature Communications*, 2013, 4: 1768.
- [23] 陈朋, 党雨婷, 钟慧, 等. 基于 LP₀₁ 和 LP₁₁ 模式共存的单光纤光镊实现生物细胞多路捕获和操纵[J]. *光学学报*, 2023, 43(4): 0406004.
- Chen P, Dang Y T, Zhong H, et al. Single-fiber optical tweezer based on coexistence of LP₀₁ and LP₁₁ modes for multiplexed capture and manipulation of biological cells[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(4): 0406004.
- [24] 韩翔, 陈鑫麟, 熊威, 等. 真空光镊系统及其在精密测量中的研究进展[J]. *中国激光*, 2021, 48(4): 0401011.
- Han X, Chen X L, Xiong W, et al. Vacuum optical tweezers system and its research progress in precision measurement[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(4): 0401011.
- [25] Ashkin A, Dziedzic J M. Optical levitation of liquid drops by radiation pressure[J]. *Science*, 1975, 187(4181): 1073-1075.
- [26] Omori R, Kobayashi T, Suzuki A. Observation of a single-beam gradient-force optical trap for dielectric particles in air[J]. *Optics Letters*, 1997, 22(11): 816-818.
- [27] Hopkins R J, Mitchem L, Ward A D, et al. Control and characterisation of a single aerosol droplet in a single-beam gradient-force optical trap[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2004, 6(21): 4924-4927.
- [28] Summers M D, Reid J P, McGloin D. Optical guiding of aerosol droplets[J]. *Optics Express*, 2006, 14(14): 6373-6380.
- [29] Caruthers A E, Walker J S, Casey A, et al. Selection and characterization of aerosol particle size using a Bessel beam optical trap for single particle analysis[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(19): 6741-6748.
- [30] 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.
- [31] Pan Y L, Hill S C, Coleman M. Photophoretic trapping of absorbing particles in air and measurement of their single-particle Raman spectra[J]. *Optics Express*, 2012, 20(5): 5325-5334.
- [32] Kalume A, Zhu E, Wang C J, et al. Position-resolved Raman spectra from a laser-trapped single airborne chemical droplet[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(24): 5113-5116.
- [33] Kalume A, Wang C J, Santarpia J, et al. Liquid-liquid phase separation and evaporation of a laser-trapped organic-organic airborne droplet using temporal spatial-resolved Raman spectroscopy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2018, 20(28): 19151-19159.
- [34] Gong Z Y, Pan Y L, Videen G, et al. Chemical reactions of single optically trapped bioaerosols in a controlled environment[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2019, 53(8): 853-859.
- [35] Nichols E F, Hull G F. The pressure due to radiation[J]. *Physical Review*, 1903, 17(1): 26-50.
- [36] Maxwell J C. *A treatise on electricity and magnetism*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2010.
- [37] Roosen G, Imbert C. Optical levitation by means of two horizontal laser beams: a theoretical and experimental study[J]. *Physics Letters A*, 1976, 59(1): 6-8.
- [38] Roosen G. La lévitation optique de sphères[J]. *Canadian Journal of Physics*, 1979, 57(9): 1260-1279.
- [39] Ashkin A. Forces of a single-beam gradient laser trap on a dielectric sphere in the ray optics regime[J]. *Biophysical Journal*, 1992, 61(2): 569-582.
- [40] Bouloumié T D, Nic Chormaic S. From far-field to near-field micro- and nanoparticle optical trapping[J]. *Applied Sciences*, 2020, 10(4): 1375.
- [41] Svoboda K, Block S M. Optical trapping of metallic Rayleigh particles[J]. *Optics Letters*, 1994, 19(13): 930-932.
- [42] Ashkin A, Dziedzic J M, Bjorkholm J E, et al. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles[J]. *Optics Letters*, 1986, 11(5): 288-290.
- [43] Neuman K C, Block S M. Optical trapping[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2004, 75(9): 2787-2809.
- [44] Barton J P, Alexander D R, Schaub S A. Theoretical determination of net radiation force and torque for a spherical particle illuminated by a focused laser beam[J]. *Journal of Applied Physics*, 1989, 66(10): 4594-4602.
- [45] Gouesbet G, Lock J A, Gréhan G. Generalized Lorenz-Mie theories and description of electromagnetic arbitrary shaped beams: localized approximations and localized beam models, a review[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2011, 112(1): 1-27.
- [46] Nieminen T A, Loke V L Y, Stilgoe A B, et al. Optical tweezers computational toolbox[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2007, 9(8): S196-S203.
- [47] Gauthier R C. Computation of the optical trapping force using an FDTD based technique[J]. *Optics Express*, 2005, 13(10): 3707-3718.
- [48] Ehrenhaft F. On the physics of millionths of centimeters[J]. *Physikalische Zeitschrift*, 1917, 18: 352-368.
- [49] Jovanovic O. Photophoresis—light induced motion of particles suspended in gas[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, 110(11): 889-901.
- [50] Wang C J, Gong Z Y, Pan Y L, et al. Laser pushing or pulling of absorbing airborne particles[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(1): 011905.
- [51] Horvath H. Photophoresis - a forgotten force?[J]. *KONA Powder and Particle Journal*, 2014, 31: 181-199.
- [52] Rohatschek H. Semi-empirical model of photophoretic forces for the entire range of pressures[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1995, 26(5): 717-734.
- [53] 陈君, 黄曾鑫, 匡登峰. 利用多轴非对称结构光束的微球光学操控[J]. *中国激光*, 2021, 48(24): 2413001.
- Chen J, Huang Z X, Kuang D F. Optical manipulation of micro-particles with multi-axis asymmetric structured beam[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(24): 2413001.
- [54] Zhang L, Cook K, Szmalenberg A, et al. Dual beam optical fiber traps for aerosols with angular deviation[J]. *Proceedings of SPIE*, 2022, 12017: 120170G.
- [55] Sil S, Pahi A, Punse A A, et al. Trapping multiple absorbing particles in air using an optical fiber by photophoretic forces[J]. *Journal of Optics*, 2022, 24(7): 074003.
- [56] Zhu X M, Li N, Yang J Y, et al. Revolution of a trapped particle in counter-propagating dual-beam optical tweezers under low pressure[J]. *Optics Express*, 2021, 29(7): 11169-11180.
- [57] Taheri S M R, Sadeghi M, Madadi E, et al. Tube length-assisted optimized aerosol trapping[J]. *Optics Communications*, 2014, 329: 196-199.
- [58] Summers M D, Burnham D R, McGloin D. Trapping solid aerosols with optical tweezers: a comparison between gas and liquid phase optical traps[J]. *Optics Express*, 2008, 16(11): 7739-7747.
- [59] Logozzo A, Preston T C. Temperature-controlled dual-beam optical trap for single particle studies of organic aerosol[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2022, 126(1): 109-118.
- [60] Thurn R, Kiefer W. Raman-microsampling technique applying optical levitation by radiation pressure[J]. *Applied Spectroscopy*, 1984, 38(1): 78-83.
- [61] Isomura A, Magome N, Kohira M I, et al. Toward the stable

- optical trapping of a droplet with counter laser beams under microgravity[J]. *Chemical Physics Letters*, 2006, 429(1/2/3): 321-325.
- [62] Li T C, Kheifets S, Medellin D, et al. Measurement of the instantaneous velocity of a Brownian particle[J]. *Science*, 2010, 328(5986): 1673-1675.
- [63] Fukuyama Y, Yasuda N, Kimura S, et al. Anomalous lattice shrink of a single CeO₂ submicrometer particle in an optical trap[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*, 2013, 82(11): 114608.
- [64] Rkiouak L, Tang M J, Camp J C J, et al. Optical trapping and Raman spectroscopy of solid particles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(23): 11426-11434.
- [65] Tang M J, Camp J C J, Rkiouak L, et al. Heterogeneous interaction of SiO₂ with N₂O₅: aerosol flow tube and single particle optical levitation - Raman spectroscopy studies[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2014, 118(38): 8817-8827.
- [66] Zhang Z, Cannan D, Liu J J, et al. Observation of trapping and transporting air-borne absorbing particles with a single optical beam [J]. *Optics Express*, 2012, 20(15): 16212-16217.
- [67] Lin J D, Li Y Q. Optical trapping and rotation of airborne absorbing particles with a single focused laser beam[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(10): 101909.
- [68] 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.
- [69] Chen G H, He L, Wu M Y, et al. Optical trapping, pulling, and Raman spectroscopy of airborne absorbing particles based on negative photophoretic force[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10347: 103472A.
- [70] 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.
- [71] Ling L, Li Y Q. Measurement of Raman spectra of single airborne absorbing particles trapped by a single laser beam[J]. *Optics Letters*, 2013, 38(4): 416-418.
- [72] Niu C, Cheng X M, Zhang T L, et al. Novel method based on hollow laser trapping-LIBS-machine learning for simultaneous quantitative analysis of multiple metal elements in a single micro-sized particle in air[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(4): 2281-2290.
- [73] 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.
- [74] Redding B, Hill S C, Alexson D, et al. Photophoretic trapping of airborne particles using ultraviolet illumination[J]. *Optics Express*, 2015, 23(3): 3630-3639.
- [75] Gong Z Y, Pan Y L, Wang C J. Optical configurations for photophoretic trap of single particles in air[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(10): 103104.
- [76] Gong Z Y, Pan Y L, Wang C J. Characterization of single airborne particle extinction using the tunable optical trap-cavity ringdown spectroscopy (OT-CRDS) in the UV[J]. *Optics Express*, 2017, 25(6): 6732-6745.
- [77] Alali H, Gong Z Y, Videen G, et al. Laser spectroscopic characterization of single extraterrestrial dust particles using optical trapping-cavity ringdown and Raman spectroscopy[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2020, 255: 107249.
- [78] Wang C J, Pan Y L, Hill S C, et al. Photophoretic trapping-Raman spectroscopy for single pollens and fungal spores trapped in air[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 153: 4-12.
- [79] Ai Y K, Wang C J, Pan Y L, et al. Characterization of single fungal aerosol particles in a reactive atmospheric environment using time-resolved optical trapping-Raman spectroscopy (OT-RS) [J]. *Environmental Science: Atmospheres*, 2022, 2(4): 591-600.
- [80] Ai Y K, Alali H, Pan Y L, et al. Single-particle optical-trapping Raman spectroscopy for the detection and identification of aerosolized airborne biological particles[J]. *Measurement Science and Technology*, 2021, 32(5): 055207.
- [81] Kalume A, Beresnev L A, Santarpia J, et al. Detection and characterization of chemical aerosol using laser-trapping single-particle Raman spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2017, 56(23): 6577-6582.
- [82] Kalume A, Wang C J, Santarpia J, et al. Study of single airborne particle using laser-trapped submicron position-resolved temporal Raman spectroscopy[J]. *Chemical Physics Letters*, 2018, 706: 255-260.
- [83] 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.
- [84] Gong Z Y, Pan Y L, Videen G, et al. Optical trapping-Raman spectroscopy (OT-RS) with embedded microscopy imaging for concurrent characterization and monitoring of physical and chemical properties of single particles[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1020: 86-94.
- [85] Pan Y L, Kalume A, Lenton I C D, et al. Optical-trapping of particles in air using parabolic reflectors and a hollow laser beam[J]. *Optics Express*, 2019, 27(23): 33061-33069.
- [86] Wang C J, Gong Z Y, Pan Y L, et al. Optical trap-cavity ringdown spectroscopy as a single-aerosol-particle-scope[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(24): 241903.
- [87] Jones S H, King M D, Ward A D. Atmospherically relevant core-shell aerosol studied using optical trapping and Mie scattering[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(23): 4914-4917.
- [88] Li S J, Huang X F. The manipulation and combustion of carbon-based micro particles by optical tweezers[J]. *International Journal of Optomechatronics*, 2015, 9(1): 35-47.
- [89] Ghimire C, Koirala D, Mathis M B, et al. Controlled particle collision leads to direct observation of docking and fusion of lipid droplets in an optical trap[J]. *Langmuir*, 2014, 30(5): 1370-1375.
- [90] Shvedov V G, Rode A V, Izdebskaya Y V, et al. Giant optical manipulation[J]. *Physical Review Letters*, 2010, 105(11): 118103.
- [91] Liu F R, Zhang Z G, Wei Y F, et al. Photophoretic trapping of multiple particles in tapered-ring optical field[J]. *Optics Express*, 2014, 22(19): 23716-23723.
- [92] Liu F R, Zhang Z G, Fu S H, et al. Manipulation of aerosols revolving in taper-ring optical traps[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(1): 100-103.
- [93] Roosen G, Imbert C. The TEM₀₁ mode laser beam—a powerful tool for optical levitation of various types of spheres[J]. *Optics Communications*, 1978, 26(3): 432-436.
- [94] Shvedov V G, Hnatovsky C, Rode A V, et al. Robust trapping and manipulation of airborne particles with a bottle beam[J]. *Optics Express*, 2011, 19(18): 17350-17356.
- [95] Zhang P, Zhang Z, Prakash J, et al. Trapping and transporting aerosols with a single optical bottle beam generated by moiré techniques[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(8): 1491-1493.
- [96] Lankers M, Popp J, Urlaub E, et al. Investigations of multiple component systems by means of optical trapping and Raman spectroscopy[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1995, 348: 265-268.
- [97] Thurn R, Kiefer W. Structural resonances observed in the Raman spectra of optically levitated liquid droplets[J]. *Applied Optics*, 1985, 24(10): 1515-1519.
- [98] Esen C, Kaiser T, Schweiger G. Raman investigation of photopolymerization reactions of single optically levitated microparticles[J]. *Applied Spectroscopy*, 1996, 50(7): 823-828.
- [99] King M D, Thompson K C, Ward A D. Laser tweezers Raman study of optically trapped aerosol droplets of seawater and oleic acid reacting with ozone: implications for cloud-droplet properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(51):

- 16710-16711.
- [100] Miles R E H, Walker J S, Burnham D R, et al. Retrieval of the complex refractive index of aerosol droplets from optical tweezers measurements[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(9): 3037-3047.
- [101] Shepherd R H, King M D, Marks A A, et al. Determination of the refractive index of insoluble organic extracts from atmospheric aerosol over the visible wavelength range using optical tweezers[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(8): 5235-5252.
- [102] Cai C, Stewart D J, Reid J P, et al. Organic component vapor pressures and hygroscopicities of aqueous aerosol measured by optical tweezers[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 119(4): 704-718.
- [103] Rafferty A, Gorkowski K, Zuend A, et al. Optical deformation of single aerosol particles[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2019, 116(40): 19880-19886.
- [104] Davidson N, Tong H J, Kalberer M, et al. Measurement of the Raman spectra and hygroscopicity of four pharmaceutical aerosols as they travel from pressurised metered dose inhalers (pMDI) to a model lung[J]. *International Journal of Pharmaceutics*, 2017, 520(1/2): 59-69.
- [105] Gao X Y, Cai C, Ma J B, et al. Repartitioning of glycerol between levitated and surrounding deposited glycerol/ $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ droplets [J]. *Royal Society Open Science*, 2018, 5(1): 170819.
- [106] Lü X J, Wang Y, Cai C, et al. Investigation of gel formation and volatilization of acetate acid in magnesium acetate droplets by the optical tweezers[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2018, 200: 179-185.
- [107] Lü X J, Zhang Y H. Volatility of ammonium nitrate in ultraviscous aerosol droplets by optical tweezers[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2020, 78(4): 326-329.
- [108] Lü X J, Chen Z, Ma J B, et al. Evaporation of mixed citric acid/ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ particles: volatility of organic aerosol by using optical tweezers[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 226: 117552.
- [109] Chang P P, Gao X Y, Cai C, et al. Effect of waiting time on the water transport kinetics of magnesium sulfate aerosol at gel-forming relative humidity using optical tweezers[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 228: 117727.
- [110] Cotterell M I, Mason B J, Carruthers A E, et al. Measurements of the evaporation and hygroscopic response of single fine-mode aerosol particles using a Bessel beam optical trap[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(5): 2118-2128.
- [111] Hallquist M, Wenger J C, Baltensperger U, et al. The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(14): 5155-5236.
- [112] Prather K A, Hatch C D, Grassian V H. Analysis of atmospheric aerosols[J]. *Annual Review of Analytical Chemistry*, 2008, 1: 485-514.
- [113] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols[J]. *Nature*, 2001, 409(6821): 695-697.
- [114] Gorkowski K, Beydoun H, Aboff M, et al. Advanced aerosol optical tweezers chamber design to facilitate phase-separation and equilibration timescale experiments on complex droplets[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2016, 50(12): 1327-1341.
- [115] Gorkowski K, Donahue N M, Sullivan R C. Emerging investigator series: determination of biphasic core-shell droplet properties using aerosol optical tweezers[J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2018, 20(11): 1512-1523.
- [116] Gorkowski K, Donahue N M, Sullivan R C. Emulsified and liquid-liquid phase-separated states of α -pinene secondary organic aerosol determined using aerosol optical tweezers[J]. *Environmental Science & Technology*, 2017, 51(21): 12154-12163.
- [117] Gorkowski K, Donahue N M, Sullivan R C. Aerosol optical tweezers constrain the morphology evolution of liquid-liquid phase-separated atmospheric particles[J]. *Chem*, 2020, 6(1): 204-220.
- [118] Haddrell A E, Miles R E H, Bzdek B R, et al. Coalescence sampling and analysis of aerosols using aerosol optical tweezers[J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(4): 2345-2352.
- [119] Ishizaka S, Yamauchi K, Kitamura N. *In situ* quantification of ammonium sulfate in single aerosol droplets by means of laser trapping and Raman spectroscopy[J]. *Analytical Sciences*, 2013, 29(12): 1223-1226.
- [120] Ishizaka S, Ma J, Fujiwara T, et al. Near-infrared laser-induced temperature elevation in optically-trapped aqueous droplets in air [J]. *Analytical Sciences*, 2016, 32(4): 425-430.
- [121] David G, Parmentier E A, Taurino I, et al. Tracing the composition of single e-cigarette aerosol droplets *in situ* by laser-trapping and Raman scattering[J]. *Scientific Reports*, 2020, 10: 7929.
- [122] Davies J F, Wilson K R. Raman spectroscopy of isotopic water diffusion in ultraviscous, glassy, and gel states in aerosol by use of optical tweezers[J]. *Analytical Chemistry*, 2016, 88(4): 2361-2366.
- [123] Hunt O R, Ward A D, King M D. Laser heating of sulfuric acid droplets held in air by laser Raman tweezers[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(42): 19448-19454.
- [124] Nakajima R, Miura A, Abe S, et al. Optical trapping-polarized Raman microspectroscopy of single ethanol aerosol microdroplets: droplet size effects on rotational relaxation time and viscosity[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(12): 5218-5224.
- [125] Miura A, Nakajima R, Abe S, et al. Optical trapping-microspectroscopy of single aerosol microdroplets in air: supercooling of dimethylsulfoxide microdroplets[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2020, 124(43): 9035-9043.
- [126] Boyer H C, Gorkowski K, Sullivan R C. *In situ* pH measurements of individual levitated microdroplets using aerosol optical tweezers [J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(1): 1089-1096.
- [127] Gong Z Y, Pan Y L, Videen G, et al. The temporal evolution process from fluorescence bleaching to clean Raman spectra of single solid particles optically trapped in air[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 689: 100-104.
- [128] Gallimore P J, Davidson N M, Kalberer M, et al. 1064 nm dispersive Raman microspectroscopy and optical trapping of pharmaceutical aerosols[J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(15): 8838-8844.
- [129] Gong Z Y, Pan Y L, Videen G, et al. Online characterization of single airborne carbon nanotube particles using optical trapping Raman spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(8): 910-916.
- [130] King M D, Thompson K C, Ward A D, et al. Oxidation of biogenic and water-soluble compounds in aqueous and organic aerosol droplets by ozone: a kinetic and product analysis approach using laser Raman tweezers[J]. *Faraday Discussions*, 2008, 137: 173-192.
- [131] Athanasiadis A, Fitzgerald C, Davidson N M, et al. Dynamic viscosity mapping of the oxidation of squalene aerosol particles[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(44): 30385-30393.
- [132] Chang Y P, Wu S J, Lin M S, et al. Ionic-strength and pH dependent reactivities of ascorbic acid toward ozone in aqueous micro-droplets studied using aerosol optical tweezers[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2021, 23(16): 10108-10117.
- [133] Gómez Castaño J A, Boussekey L, Verwaerde J P, et al. Enhancing double-beam laser tweezers Raman spectroscopy (LTRS) for the photochemical study of individual airborne microdroplets[J]. *Molecules*, 2019, 24(18): 3325.
- [134] Parmentier E A, David G, Arroyo P C, et al. Photochemistry of single optically trapped oleic acid droplets[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2021, 151: 105660.
- [135] Davies G, Driver J, Ward A, et al. *Operando* studies of aerosol-assisted sol-gel catalyst synthesis via combined optical trapping and

- Raman spectroscopy[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2021, 125(41): 22591-22602.
- [136] Walker J S, Carruthers A E, Orr-Ewing A J, et al. Measurements of light extinction by single aerosol particles[J]. The Journal of Physical Chemistry Letters, 2013, 4(10): 1748-1752.
- [137] Mason B J, Cotterell M I, Preston T C, et al. Direct measurements of the optical cross sections and refractive indices of individual volatile and hygroscopic aerosol particles[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2015, 119(22): 5701-5713.
- [138] Cotterell M I, Mason B J, Preston T C, et al. Optical extinction efficiency measurements on fine and accumulation mode aerosol using single particle cavity ring-down spectroscopy[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2015, 17(24): 15843-15856.
- [139] Cotterell M I, Preston T C, Orr-Ewing A J, et al. Assessing the accuracy of complex refractive index retrievals from single aerosol particle cavity ring-down spectroscopy[J]. Aerosol Science and Technology, 2016, 50(10): 1077-1095.
- [140] Cotterell M I, Willoughby R E, Bzdek B R, et al. A complete parameterisation of the relative humidity and wavelength dependence of the refractive index of hygroscopic inorganic aerosol particles[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2017, 17(16): 9837-9851.
- [141] Purohit P, Fortes F J, Laserna J J. Spectral identification in the attogram regime through laser-induced emission of single optically trapped nanoparticles in air[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2017, 56(45): 14178-14182.
- [142] Purohit P, Fortes F J, Laserna J J. Subfemtogram simultaneous elemental detection in multicomponent nanomatrices using laser-induced plasma emission spectroscopy within atmospheric pressure optical traps[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(11): 7444-7449.
- [143] Purohit P, Fortes F J, Laserna J J. Optical trapping as a morphologically selective tool for *in situ* LIBS elemental characterization of single nanoparticles generated by laser ablation of bulk targets in air[J]. Analytical Chemistry, 2021, 93(4): 2635-2643.
- [144] Park H, LeBrun T W. Contact electrification of individual dielectric microparticles measured by optical tweezers in air[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2016, 8(50): 34904-34913.
- [145] Carlse G, Borsos K B, Beica H C, et al. Technique for rapid mass determination of airborne microparticles based on release and recapture from an optical dipole force trap[J]. Physical Review Applied, 2020, 14(2): 024017.
- [146] Li W Q, Li N, Shen Y, et al. Dynamic analysis and rotation experiment of an optical-trapped microsphere in air[J]. Applied Optics, 2018, 57(4): 823-828.
- [147] Schneider V, Kersten H. An optical trapping system for particle probes in plasma diagnostics[J]. Review of Scientific Instruments, 2018, 89(10): 103505.
- [148] 荣升, 刘洪双, 钟莹, 等. 基于光力捕获金纳米立方体的拉曼光谱增强[J]. 光学学报, 2021, 41(17): 1730003.
- Rong S, Liu H S, Zhong Y, et al. Enhancement of Raman spectra based on optical trapping of gold nanocubes[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(17): 1730003.
- [149] He B, Cheng X M, Zhan Y J, et al. Investigation on the laser trapping mechanism of light-absorbing particles in air[J]. EPL (Europhysics Letters), 2019, 126(6): 64002.
- [150] Guillon M, Stout B. Optical trapping and binding in air: imaging and spectroscopic analysis[J]. Physical Review A, 2008, 77(2): 023806.
- [151] Porfirev A P, Skidanov R V. Dark-hollow optical beams with a controllable shape for optical trapping in air[J]. Optics Express, 2015, 23(7): 8373-8382.
- [152] Horstmann M, Probst K, Fallnich C. An integrated fiber-based optical trap for single airborne particles[J]. Applied Physics B, 2011, 103(1): 35-39.
- [153] Power R, Reid J P, Anand S, et al. Observation of the binary coalescence and equilibration of micrometer-sized droplets of aqueous aerosol in a single-beam gradient-force optical trap[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(35): 8873-8884.
- [154] Jauffred L, Taheri S M R, Schmitt R, et al. Optical trapping of gold nanoparticles in air[J]. Nano Letters, 2015, 15(7): 4713-4719.
- [155] Jiang M A, Ishizaka S, Fujiwara T, et al. A laser trapping-spectroscopy study on mass transfer processes across a single micro-droplet/air interface[J]. Procedia Engineering, 2015, 102: 1212-1217.
- [156] Pan Y L, Wang C J, Hill S C, et al. Trapping of individual airborne absorbing particles using a counterflow nozzle and photophoretic trap for continuous sampling and analysis[J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(11): 113507.
- [157] Xiao G Z, Kuang T F, Xiong W, et al. A PZT-assisted single particle loading method for dual-fiber optical trap in air[J]. Optics & Laser Technology, 2020, 126: 106115.
- [158] Fukuyama Y, Yasuda N, Sugimoto K, et al. X-ray diffraction measurement of a single nanometre-sized particle levitated in air by an optical-trap sample holder[J]. Journal of Synchrotron Radiation, 2020, 27(1): 67-74.

Progress in Optical Trapping and Spectroscopic Measurements of Airborne Particles

Zhong Hang¹, Chen Jun^{1*}, Chen Jun¹, Liao Junsheng^{2**}

¹Science and Technology on Surface Physics and Chemistry Laboratory, Mianyang 621908, Sichuan, China;

²Institute of Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621907, Sichuan, China

Abstract

Significance Since Arthur Ashkin first demonstrated the ability to optically levitate and trap particles, optical tweezers and optical trapping have been applied in the physical, chemical, biological, material, and atmospheric sciences. Optically trapped microparticles in air are more likely to be affected by external disturbances, such as vibration or airflow, than those in liquid, which makes them difficult to trap in air. Recently, technology for optical trapping in air was developed. The gradient force generated by a high-focus laser and the photophoretic force resulting from thermal processes play dominant roles in the optical trapping of particles in air. When the particles are trapped, their physical and chemical properties can be studied using spectroscopic techniques. In this paper, the principles and experimental devices of the optical trapping of airborne particles are introduced, and the applications, progress, and challenges of optical trapping and laser spectroscopy are reviewed.

Progress When a photon interacts with a particle, the partial momentum of the photon is transferred to the particle, which forms the scattering and gradient forces, where the gradient force is used to trap the particle. For $r \gg \lambda$ (particle radius, r ; laser wavelength, λ), the ray optics model can be used to calculate the two forces (Fig. 1). For $r \ll \lambda$, the Rayleigh scattering model is often used. In addition, the absorbing particles will also be trapped by the photophoretic force, which results from thermal processes.

A single-Gaussian-beam trap using a tightly focused single beam can trap a particle in three dimensions. It employs a high numerical aperture (NA) objective, which provides a strong gradient force at low laser power. However, the single-Gaussian-beam trap has a very short working distance, which limits its compatibility with other measuring techniques. The two counter-propagating beams can balance the scattering force and retain the gradient force so that the dual-Gaussian-beam trap can obtain a longer working distance (Fig. 2). A single-beam photophoretic trap uses only a single laser beam that contains low intensity regions to trap absorbing particles. For instance, a hollow beam, usually formed using axicons, has the advantages of a simple configuration and long working distance (Fig. 3). A dual-hollow-beam trap has stronger trapping robustness than a single-hollow-beam trap, and the number and size of trapping particles can be controlled by adjusting the distance between the two focal points (Fig. 4). However, the two foci must be aligned with each other at a precision of sub-micrometers. Fortunately, confocal-beam traps integrate the simplicity of single-beam traps and the robustness of dual-beam traps (Fig. 5). Among the above optical traps, none were able to trap both transparent and absorbing particles until the universal optical trap was developed (Fig. 6). In our experiments, particles were trapped with different arrangements using different shape laser beams (Fig. 7), and we realized a variety of particles trapped by dual-hollow-beam and dual-Gaussian-beam traps (Fig. 8).

The combination of optical trapping and spectroscopic measurements can be used to investigate the physical and chemical properties of airborne particles. Optical trapping Raman spectroscopy (OT-RS) is mainly used to study droplets; therein, the size and refractive index of aerosol droplets can be obtained from the stimulated Raman spectroscopy (Fig. 9). Because the spontaneous Raman scattering intensity is weak, a higher power laser is required (Fig. 10). By optimizing the slit setting, the problem of signal superposition from different positions of the droplets can be eliminated, and a high spatial resolution can be obtained (Fig. 11).

Compared to OT-RS of droplets, fewer studies have been reported on OT-RS of solid particles. Most solid airborne particles have arbitrary size, composition, and morphology, which introduce challenges in the repeatability of experiments. In 2012, OT-RS of carbon nanotubes was investigated for the first time using a dual-hollow-beam trap (Fig. 12). Researchers have improved the trapping robustness of solid airborne particles using a variety of means and have realized OT-RS detection and rapid identification of various oxides and bioaerosols. Combined with an imaging system, it can also monitor changes in particle size and morphology.

Stable trapping enables us to measure the temporal evolution processes of airborne particles *in situ* for a sufficiently long time. For example, the hydration and dehydration of trapped particles, the reactions of particles with the ambient atmosphere, and photochemical reactions can be investigated with OT-RS. In addition to Raman spectroscopy, optical trapping can also be combined with other laser spectroscopic techniques, such as cavity ringdown spectroscopy (Fig. 14) and laser-induced breakdown spectroscopy (Fig. 15).

At present, research on optically trapped airborne particles is still in its infancy. Although a variety of methods, such as OT-RS, have been developed to retrieve fundamental information from airborne particles in their native states, there are still many problems in practical applications, such as weak spectral signals, complex trapping forces, and inappropriate particle introduction methods.

Conclusions and Prospects In recent years, the optical trapping and spectroscopic measurement of airborne particles have been improved. In this review, optical trapping forces are briefly introduced. Diverse optical configurations used in the optical trapping of airborne particles are discussed, and the configuration simplicity and trapping robustness are evaluated. Optical trapping combined with spectroscopic techniques can characterize the physicochemical properties of a single airborne particle in its native state, and the study of heterogeneous chemical reactions under controlled environments can be realized with high temporal and spatial resolution ability. However, owing to the limitation of the trapping force, most particles reported to date are approximately 1–50 μm . It is hoped that with the development of optical trapping, there will be more research involving single nanoparticles, and the on-site monitoring of environmental particles can be realized in combination with real-time sampling apparatus.

Key words spectroscopy; optical tweezers; optical trapping; single particle; aerosol