

文章编号: 0258-7025(2008)01-0151-05

# 双光镊测量胶体微粒间相互作用势

任洪亮 庄礼辉 李银妹

(中国科学技术大学物理系,合肥微尺度物质科学国家实验室,安徽 合肥 230026)

**摘要** 分析了两个存在相互作用势的胶体微粒的布朗运动,讨论了通过微粒布朗运动的显微观测来测量胶体微粒间相互作用势的实验方法。将双光镊系统与同步斩光器相结合,建立了相应的测量系统。对 $1\ \mu\text{m}$ 直径的聚苯乙烯球悬浮液中两个小球之间的静电相互作用势进行了实验研究。实验结果和 DLVO(Derjagin-Landau-Verwey-Overbeek)理论符合较好,为 DLVO 理论提供了直接的微观实验依据。对决定实验精度和效率的一些实验因素,包括测量过程中光镊的开关切换时间、光镊打开和关闭的持续时间、样品离样品池底面高度和实验测量区间划分精度等进行了具体讨论。所建立的实验装置和方法可用于测量不同类型胶体粒子间的相互作用势,这为深入研究决定分散体系宏观性质的微观基础提供了一种有效的手段。

**关键词** 测量;相互作用势;双光镊;斩光器

**中图分类号** O 439 **文献标识码** A

## Measurement of Interaction Potential between Colloidal Particles Using Dual Optical Tweezers

Ren Hongliang Zhuang Lihui Li Yinmei

(Hefei National Laboratory for Physical Science at Micro-scale, Department of Physics,  
University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China)

**Abstract** Based on the analyses of the Brownian motion of two interactive colloidal particles, the experimental method for measuring the interaction potential between two micro-scale colloidal particles was studied by making a micro observation of Brownian motion of particles. The measuring system was constructed by dual optical tweezers and a synchronized chopper. This method was used to measure the interaction potential of a pair of  $1\ \mu\text{m}$  diameter polystyrene spheres. The consistency between the measured result and the DLVO (Derjagin-Landau-Verwey-Overbeek) theory provides direct microscopic experimental evidence to the theory. Some parameters deciding the experimental precision and efficiency, such as the switching time, the duration of the on and the off state of the optical tweezers, the distance between the sample particles and the bottom of the sample cell, and the precision of experimental measuring interval, were discussed. The apparatus and method provide an effective technique for measuring the interaction potential between particles of different colloid system and getting an insight into the microscopic foundation for the macroscopic properties of colloids.

**Key words** measurement; interaction potential; dual optical tweezers; chopper

### 1 引 言

处在一种介质中的粒子在介质分子施加的随机力作用下做布朗运动。分散体系中分散相微粒的布朗运动和扩散等动力学性质、散射等光学性质和体系稳定性,都直接和分散相微粒之间相互作用势有

关<sup>[1]</sup>。但由于缺乏纳米到微米量级微粒之间的相互作用势直接测量的有效工具,实验研究多限于测量体系的宏观性质。Ashkin 等<sup>[2]</sup>发明的光镊技术为微观层面研究分散体系性质提供了一种有效的手段。光镊可以无机械接触地操纵介质微粒,不会对

收稿日期:2007-02-28;收到修改稿日期:2007-08-06

基金项目:国家自然科学基金(10474094)和中国科学院知识创新工程(KJCX2)资助项目。

作者简介:任洪亮(1980—),男,浙江人,博士研究生,主要从事光镊在分散体系研究中的应用。

E-mail: renhongliang@ustc.edu

导师简介:李银妹(1953—),女,上海人,教授,博士生导师,主要从事光镊技术的研究。E-mail: liyinmei@ustc.edu.cn

其周围环境造成干扰,使得粒子间相互作用规律的研究能在可控的物理化学条件下进行<sup>[3,4]</sup>。Crocker等<sup>[5]</sup>首先报道了采用双光镊技术实现两个胶体粒子间相互作用势的测量。他们用双光镊分别捕获两个粒子,使之定位在设定的位置上,关闭光镊后对这两个布朗粒子的运动进行观测和统计分析,得到了微粒间的相互作用势。但这种方法中影响测量精度和效率的一些实验参数尚没有做深入的讨论。

设计了能够精确控制光镊打开和关闭持续时间的同步斩光器。把同步斩光器整合到双光镊系统中,建立了测量微粒间相互作用的实验系统和相应的实验方法。利用该系统研究了1 μm直径聚苯乙烯小球的悬浮液中两个小球之间的相互作用势;讨论了光镊的开关切换时间、持续时间,样品离样品池底面的距离,微粒间距划分和位移测量精度等决定实验精度和效率的因素。

## 2 测量原理

假定悬浮液中的两个微粒之间的相互作用势是只与它们的球心间距  $r$  有关的定态有心场。在该定态场支配下,两个微粒的布朗运动可分为整体布朗运动和两个微粒间相对布朗运动。相对布朗运动相当于单个微粒在另一个静止微粒产生的势场  $U(r)$  作用下的布朗运动。由于  $U(r)$  为有心势,仅讨论粒子的径向运动。这种运动过程是一个马尔可夫过程<sup>[6]</sup>,布朗粒子在时间间隔  $\tau$  内从位置  $r'$  处运动到位置  $r$  的转移概率  $P(r, t + \tau | r', t) = P(r, \tau | r', 0)$  与时间  $t$  无关,可以表述为  $P(r, \tau | r', 0) = e^{L_s \tau} \delta(r - r')$ 。这里  $L_s = \left[ \frac{1}{m\gamma} \frac{\partial}{\partial r} U'(r) + \frac{K_B T}{m\gamma} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right]$  是与势场  $U(r)$  有关而与时间无关的算子,  $m$  为粒子质量,  $K_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为绝对温度,  $\gamma$  为粘滞力比例系数,  $\gamma = 6\pi\eta a$ ,  $a$  为微粒的半径,  $\eta$  为液体粘滞系数。对于本文所研究的聚苯乙烯小球,可以忽略其所受重力和浮力的合力,粒子被看作是在二粒子间的相互作用势  $U(r)$  中做布朗运动。

实验上可以通过测量微粒的转移概率来推断粒子间的相互作用势。势场中粒子在不同位置间的转移,将导致粒子在空间的概率密度达到一个平衡的分布。由转移概率得到粒子在空间的平衡概率分布  $\rho(r)^{eq}$ <sup>[6]</sup>

$$\rho(r)^{eq} = \int P(r, \tau | r', 0) \rho(r')^{eq} dr', \quad (1)$$

离散化形式为

$$\rho_i^{eq} = \sum_j^N P_{ij} \rho_j^{eq}, \quad (2)$$

这里空间被分割为  $N$  个小区,  $\rho_i^{eq}$  为粒子在第  $i$  个空间区域内出现的概率,  $P_{ij}$  表示粒子从第  $j$  个空间区域转移到第  $i$  个空间区域的转移概率,以  $P_{ij}$  为矩阵元的整个矩阵就是转移矩阵。式(2)是关于  $\rho_i^{eq}$  的一组  $N$  维线性方程组。如果测得以  $P_{ij}$  为矩阵元的转移矩阵,则可由式(2)求得  $\rho_i^{eq}$ 。因为平衡时  $\rho_i^{eq}$  满足玻尔兹曼(Boltzmann)分布<sup>[6]</sup>

$$\rho_i^{eq} = C \cdot \exp\left[-\frac{U(r_i)}{K_B T}\right], \quad (3)$$

式中  $C$  为归一化常数。把  $\rho_i^{eq}$  代入方程(3),就可以求得势场  $U(r)$ 。

要测量两个小球之间的真实球心间距,需要分别测量它们间的纵向和横向间距。考虑到光镊系统中测量横向位移较方便,也有较高的精度,实验中总是把二个小球的初始位置控制在同一水平面,所用时间间隔  $\tau$  在数十毫秒,例如  $\tau$  为 30 ms。由  $\langle \Delta r^2 \rangle_{ave} = 2K_B T\tau/\gamma = 0.025 \mu\text{m}^2$  可知,在这样的时间间隔内,小球自由布朗运动的纵向位移将明显小于两个小球中心间距。作为合理的近似,可以只测量两个微粒球心间距在水平面上的投影值,把一个空间三维运动问题简化为水平面内的二维问题。

## 3 实验和讨论

显微测量系统可以测量样品粒子经一定时间后运动到达的终点位置,即对位置转移过程进行测量,从而实现对转移矩阵的测量。

### 3.1 实验设备

在双光镊系统上配置了与 CCD 图像采集同步的机械斩光器,按要求的时序打开和关闭光镊。光镊可以操控粒子,使粒子处在一定的初始位置。观测粒子运动时则需将光镊关闭,粒子在没有光镊作用下运动。测量系统如图 1 所示。

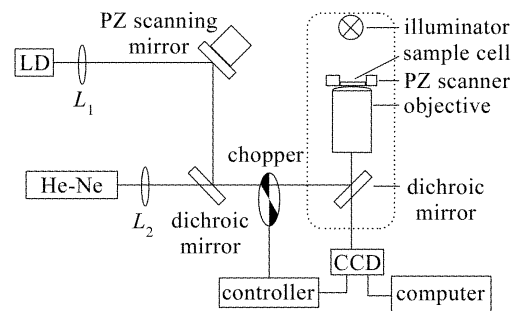


图 1 相互作用势测量系统光路图

Fig. 1 Schematic diagram of the measuring system of pairwise interaction potential

双光镊光源分别为波长 632.8 nm 的 He-Ne 激光器 (35 mW, Polarized, Coherent, USA) 和波长为 810 nm 激光二极管 (LD)。激光器出射的光束扩束后, 分别经过会聚透镜  $L_1, L_2$  和双色反射镜进入倒置显微镜 (Olympus IX70, Japan), 经过 100 倍油浸物镜 (数值孔径 (NA) = 1.35, Olympus) 会聚到样品池中, 形成两个独立光镊。两条光路中的会聚透镜  $L_1$  和  $L_2$  用于调整它们的阱位高低。利用计算机控制压电转镜 (S-330.30, PI, German), 使半导体激光器形成的光镊的阱位在水平面上横向移动, 改变两个光镊的相对距离。密封的样品池置于压电扫描平台 (P-517.3CL, PI, German) 上。实验中通过 CCD (CoolSnap-Pro cf Roper Scientific, USA) 记录不同时刻微粒的图像, 并对图像进行相关分析<sup>[7]</sup> 得到两个粒子球心间的相对距离。

机械斩光器由控制器、伺服电机和斩光盘组成。斩光盘用来实现光镊的开和关二个状态之间的切换, 定位粒子时打开光镊, 测量微粒的布朗运动时关闭光镊。斩光盘置于显微镜物平面的共轭平面上, 那里正是激光束腰所在位置, 这样光镊的开关切换时间最短。

本研究涉及的关键技术是斩光器与 CCD 的精确同步。CCD 在开始拍摄显微图像的时刻发出一个同步脉冲信号触发控制器, 控制器根据设定的程序精确驱动伺服电机。电机带动斩光盘旋转, 精确控制光镊打开的持续时间  $T_1$  和关闭的持续时间  $T_2$ , 并保证 CCD 是在光镊完全关闭并经过设定的时间后采集图像。将这段时间定义为观测延迟时间  $\tau$ 。斩光器的开关切换时间小于 0.2 ms, 即光镊从完全开启状态到被斩光器完全挡光所需要的时间不超过 0.2 ms; CCD 图像采集时间与光镊开关时间的同步精度优于 0.5 ms。

### 3.2 实验方法

样品采用悬浮于去离子水 (电导率低于  $0.083 \mu\text{S}/\text{cm}$ ) 中的聚苯乙烯小球 (直径  $0.993 \pm 0.021 \mu\text{m}$ , Duke Scientific, 4009A, USA)。小球体积分数足够小, 使被测量的两个微粒附近不存在其他微粒, 排除了多体干扰。实验在  $22^\circ\text{C}$  环境温度下进行。

实验样品池固定在压电扫描平台上, 用双光镊分别捕获一个聚苯乙烯小球。阱位的高低是由物镜的高低确定的, 可由会聚透镜  $L_1$  和  $L_2$  的轴向位置以及物镜的高低来调节。为避免样品池底面对小球运动的影响<sup>[8]</sup>, 粒子距底面不能太近。两个光镊的

阱位调整在离样品池底面高度约  $15 \mu\text{m}$  处。所用时间间隔  $\tau$  内, 粒子的纵向位移很小, 粒子离底面始终足够远, 粒子与样品池底面间的流体动力学相互作用的影响可以忽略不计。

根据式 (2), 将所研究的粒子间距范围分成  $N$  个区间。通过压电转镜调节半导体光镊的横向位置, 使初始时刻两个被捕获的小球球心间距为某一初始值  $r_j$ , 下标表示它处在第  $j$  个小区。当斩光器同时挡住两束激光时, 两个粒子同时被释放, 其相对布朗运动只受这两个粒子间的相互作用的影响。选定观测延迟时间  $\tau$ , 用 CCD 采集两个小球的图像。实验采集的典型图像如图 2 所示。图 2(a), (b) 是两个微粒分别被两个光镊捕获时和同时被两个光镊释放 30 ms 后的典型图像。一帧图像采集结束, 光镊重新打开, 该布朗粒子被光镊捕获到初始位置  $r_j$ 。在给定初始间距  $r_j$  的条件下, 设定系统按上述实验程序连续不断地采集粒子在  $\tau$  时间内转移到其他位置  $r_i$  的大量图像。用图像相关运算法分析所采集的图像, 计算两个粒子间的横向相对距离  $r_i$ 。对  $r_i$  在  $N$  个不同区间中的分布进行统计, 归一化后就得到转移矩阵  $\mathbf{P}$  中的第  $j$  列元素  $P_{ij}$ 。对所有  $r_j$  都重复上述实验, 得到完整的转移矩阵, 进而由式 (2) 求解平衡概率分布  $\rho(r)^{\text{eq}}$ , 最后利用式 (3) 计算得到粒子间的相互作用势  $U(r)$ 。

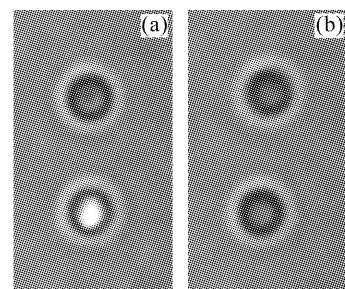


图 2 粒子的典型图像。(a) 被光镊捕获时粒子的典型图像; (b) 释放 30 ms 后粒子的典型图像

Fig. 2 Typical photos of particles. (a) capturing by optical tweezers; (b) released for 30 ms

实验中光镊打开与关闭的控制、图像采集以及  $r_i$  分布的统计分析整个循环过程完全由系统自动运行, 具有较高的效率。区间的划分要根据对空间分辨率和空间范围的要求来确定。

### 3.3 理论拟合

实验所用的聚苯乙烯小球表面带电。按照 DLVO (Derjagin-Landau-Verwey-Overbeek) 理论, 微粒之间存在范德瓦尔斯相互作用及静电排斥作用。由于实验中粒子间距足够远, 可以忽略范德瓦

尔斯短程力<sup>[9]</sup>,并且可采用德拜-修克耳(Debye-Hückel)近似<sup>[11]</sup>,相距  $r$  的两粒子的静电能将表示为<sup>[10]</sup>

$$U(r) = \frac{(Z^* e)^2}{\epsilon_r \epsilon_0 (1 + \kappa a)^2} \frac{\exp[-\kappa(r - 2a)]}{r}, \quad (4)$$

式中  $a$  为粒子半径,  $Z^*$  为有效表面电荷,  $e$  为基本电荷单位,  $\epsilon_r \epsilon_0$  为溶液的介电常数, 常数  $\kappa$  的倒数  $\kappa^{-1}$  称为德拜长度。用上述微观层次的实验, 得到了聚苯乙烯小球间的相互作用势  $U(r)$ 。实验结果如图 3 中的黑点所示, 虚线是根据 (4) 式用莱文伯-马克特(Levenberg-Marquardt)算法拟合实验数据得到的曲线。拟合值  $Z^* = 7.676 \times 10^5 e, \kappa^{-1} = 0.8326 \mu\text{m}$ 。图中横坐标表示两个粒子间中心距离与小球半径之比, 纵坐标表示粒子相互作用势, 单位为  $K_B T$ 。由图可见在实验误差范围内拟合曲线与实验数据点符合较好, 说明实验研究的体系可以很好地用 DLVO 理论来描述, 这在微观层面上为 DLVO 理论提供了直接的实验依据。

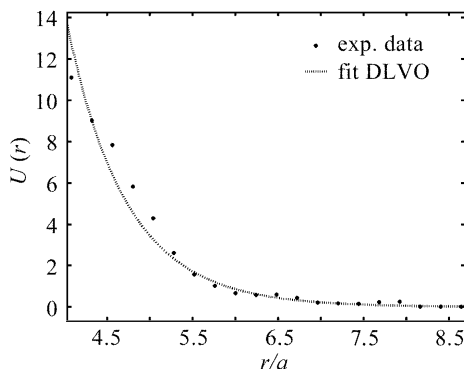


图 3 小球间的相互作用势

Fig. 3 Interaction potential between two particles

### 3.4 讨论

如上所述, 实验数据的采集和分析是基于布朗粒子的随机运动的测量, 从中提取出被掩盖的与势场相关的运动信息, 从而得到势场  $U(r)$ 。这一特点要求人们更为细致地分析实验的各个环节, 找出尽可能合适的实验参数, 以提高实验的精度。另一方面, 粒子的运动信息是通过它们运动过程的图像来获得的, 大量图像的采集能否有效地进行, 决定了实验的效率。

实验中区间离散化是必须的, 通常采用等间隔分区, 单元区间的大小代表了空间分辨率。位置区间分得越细, 离散化后的式(2)就越精确, 实验精度就越高。但是出于数据采集和处理的工作量的考虑, 分区无法太细, 会引起较大的误差, 尤其是在势能变化很陡的区域。这是实验误差的来源之一。单

元区间的典型值多在 100 nm 左右, 这些工作中的分区都不够细, 为提高精度, 还应在实验方法和数据处理上做出改进。设想可以采用区间大小不等的划分方法, 在势能变化陡的地方, 分区密一些, 对势能变化不大的地方, 分区疏一些。这样就可以提高实验精度, 而不过分增加数据采集和处理的工作量。

实验中要采集大量图像信息, 因而提高实验的采集效率具有重要意义。本研究设计的方法是恰当选择光镊打开和关闭的持续时间, 使系统能自行连续不断地采集图像, 提高实验效率。

确定光镊关闭的持续时间  $T_2$  和观测延迟时间  $\tau$  非常重要。光镊关闭的持续时间不能太长, 有一上限。这是为了保证光镊重新打开后, 微粒的布朗运动还没有使它跑出阱域, 能够被重新捕获到初始位置。通常光镊的阱域为数微米, 室温下粒子的自由布朗运动需要上百毫秒才会逃离阱域, 这意味着光镊的关闭持续时间的上限约为 100 ms。考虑到光镊开关切换时间约为 0.5 ms, 因而要求  $T_2 \geq \tau + 0.5$  ms。实验中用的观测延迟时间  $\tau$  常设定为 30 ms, 因而设定光镊关闭的持续时间为 31 ms。原则上选取的时间间隔  $\tau$  越小, 在 CCD 帧速较高的情况下, 实验所需要的时间也越短, 也就提高了实验效率。但是,  $\tau$  太小, 布朗粒子的位移太小, 位置测量误差的影响就大。此外, 如果时间间隔  $\tau$  减小到可以和光镊开关切换时间相近时, 光镊关闭速度的影响将不能忽略。

光镊打开的持续时间应足够长, 以便重新捕获的粒子能完全消耗微粒在被捕获回来的过程中获得的定向初始动量, 达到稳定的捕获状态, 即保证微粒位置的弛豫和动量的弛豫得以完成<sup>[11]</sup>。我们所用的双光镊的刚度  $K \approx 12 \mu\text{N/m}$ , 对应弛豫时间  $\tau_0 = \gamma/K \approx 9$  ms, 因而要求光镊打开的持续时间  $T_1 \geq 3\tau_0 \approx 30$  ms。在满足稳定捕获的条件下, 光镊打开的持续时间越短, 实验效率越高。然而  $T_1$  还受实验条件的限制, 实验中, 所用 CCD 采集图像的帧速率较低, 相邻两帧之间的时间间隔大于 90 ms, 设定光镊关闭的持续时间为 31 ms, 那么光镊打开的时间至少 59 ms。显然这足以保证微粒能够被捕获到初始位置并达到稳定捕获。

另外, 光镊开关的切换时间, 光镊关闭后短时间内残留光场, 如光镊光束的热效应等都可能对实验结果带来影响。通过观测光镊关闭后原本捕获在光镊中的单个布朗粒子运动的方向性, 来评估光镊开关切换时间长短对实验结果的影响。发现光镊从完

全开启状态到被斩光器完全挡光的时间小于 0.2 ms 时, 粒子各向同性地随机逃逸。表明在这种情况下光镊开关切换时间对结果没有影响。

由于实验所用 CCD 的量子效率有限, 如果 CCD 的每个像素代表一个图像单元, 为了得到较好的信号强度, 曝光时间要求在 4 ms 以上。这样的探测系统带宽较小, 将引起位置测量的误差<sup>[12]</sup>; 考虑布朗运动的影响, 曝光时间长了图像会模糊, 相关运算给出的小球位置的误差也将相应增加。因此实验中是将  $2 \times 2$  个像素组合为一个单元, 要得到同样的信号强度和信噪比, 就可以用较短的曝光时间, 即以牺牲空间分辨率来换取较高的带宽。在这样的条件下, 系统测得的图像每个单元相应于物的线度 60 nm, 曝光时间可低到 1 ms, 相关运算给出的位置测量误差不超过 5 nm, 这样的空间分辨率已经满足势场测量的精度要求。

## 4 结 论

基于微粒布朗运动规律, 设计了一个整合到双光镊系统中的斩光器, 使得该斩光器与 CCD 同步精度达毫秒级。实验上测量了 1  $\mu\text{m}$  聚苯乙烯球悬浮液中两个聚苯乙烯小球之间的静电相互作用势, 实验结果与 DLVO 理论符合较好, 这在微观层面上为 DLVO 理论提供了直接的实验依据。为提高实验精度和效率, 还研究了实验装置和方法中光镊打开的持续时间和关闭的持续时间、样品与样品池底面的距离等参数对实验的影响。建立的装置和方法可望用于对不同类型胶体粒子间相互作用势进行测量, 为深入研究决定分散体系宏观性质的微观基础提供了一种有效的手段。

**致谢** 感谢中国科学技术大学楼立人教授在我们的工作中给予很多有益的讨论和帮助。

## 参 考 文 献

- 1 Paul C. Hiemenz. Principles of Colloid and Surface Chemistry [M]. New York: M. Dekker, 1986
- 2 A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm *et al.*. Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles [J]. *Opt. Lett.*, 1986, **11**(5):288~290
- 3 Zhang Wenjing, Li Yinmei, Lou Liren *et al.*. New method of measuring temperature of liquid micro-area by using technology of optical tweezers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(5):663~666  
张文静, 李银妹, 楼立人 等. 应用光镊技术测量液相微区温度 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(5):663~666
- 4 Sun Yufen, Li Yinmei, Lou Liren. Optical rotation of crystal  $\text{CaCO}_3$  micro-particle in optical tweezers [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(3):315~318  
孙玉芬, 李银妹, 楼立人. 光阱中的  $\text{CaCO}_3$  晶体微粒的光致旋转 [J]. *中国激光*, 2005, **32**(3):315~318
- 5 John C. Crocker, David G. Grier. Microscopic measurement of the pair interaction potential of charge-stabilized colloid [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**(2):352~355
- 6 N. G. van Kampen. Stochastic Processes in Physics and Chemistry [M]. Amsterdam: North-Holland, 1981
- 7 Chen Hongtao, Li Yinmei, Lou Liren *et al.*. Detection of nanometer displacement in optical-tweezers and its related measuring errors [J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(6):729~734  
陈洪涛, 李银妹, 楼立人 等. 光镊技术中的纳米位移探测及其测量误差讨论 [J]. *中国激光*, 2004, **31**(6):729~734
- 8 Binhua Lin, Jonathan Yu, Stuart A. Rice. Direct measurements of constrained Brownian motion of an isolated sphere between two walls [J]. *Phys. Rev. E*, 2000, **62**(3):3909~3919
- 9 B. A. Pailthorpe, W. B. Russel. The retarded Van der Waals interaction between spheres [J]. *J. Colloid Interface Sci.*, 1982, **89**(2):563~566
- 10 Luc Belloni. Electrostatic interaction in colloidal solutions: Comparison between primitive and one-component models [J]. *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**(1):519~526
- 11 John Bechhoefer, Scott Wilson. Faster, cheaper, safer optical tweezers for the undergraduate laboratory [J]. *Am. J. Phys.*, 2002, **70**(4):393~400
- 12 Zan Gong, Hongtao Chen, Shenghua Xu *et al.*. Monte-Carlo simulation of optical trap stiffness measurement [J]. *Opt. Commun.*, 2006, **263**:229~234