

doi:10.3788/gzxb20144312.1231002

# 磁性液体中 SiO<sub>2</sub> 小球的光学自组装

邓海东, 李海, 郭子政, 杨小红

(华南农业大学 理学院, 广州 510642)

**摘 要:**利用单光束光镊分别对水溶液及磁性液体中的 SiO<sub>2</sub> 小球进行光操纵和光学组装. 实验结果表明:在相同激光功率作用下, SiO<sub>2</sub> 小球在水溶液中只能组装成二维结构;而在磁性液体中,小球的组装从二维组装过渡到三维组装. 利用流体力学斯托克斯定律, 实验测量 SiO<sub>2</sub> 小球在不同溶液中所受切向梯度力的径向分布情况. 利用扫描电镜表征 SiO<sub>2</sub> 小球在磁性液体中组装形成的三维结构发现, 有大量的磁性纳米颗粒包覆在 SiO<sub>2</sub> 小球的表面, 磁性纳米颗粒包覆层的形成提高了 SiO<sub>2</sub> 小球在光力作用下自组装的效率、有序性和稳定性.

**关键词:**磁性液体; 光学组装; 光力; 光操纵; SiO<sub>2</sub> 小球

中图分类号: O439

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2014)12-1231002-5

## Optical Assembly of Silica Spheres Dispersed in Magnetic Fluids

DENG Hai-dong, LI Hai, GUO Zi-zheng, YANG Xiao-hong

(College of Science, South China Agricultural University, Guangzhou 510642, China)

**Abstract:** The optical trapping and the self-assembly of silica spheres suspended in the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> magnetic fluid were investigated by using a single focused laser beam. It is found that a three dimensional and ordered assembly of silica spheres can be realized in the magnetic fluid while only a two dimensional assembly can happen in aqueous solution of silica spheres with the same laser power. The transversal gradient forces exerted on the silica spheres were determined with the Stokes' law when the silica spheres dispersed in the magnetic fluid and in the water, respectively. It is shown that the transversal gradient forces acting on silica spheres suspended in the magnetic fluids are smaller than that on the silica spheres suspended in water due to the increase of the effective permittivity of surrounding medium. In addition, the morphologies of the assembling structure were investigated with SEM. It is shown that the silica spheres are covered with a layer of magnetic nanoparticles which dramatically enhances the efficiency, the ordering and the stability of the assembly.

**Key words:** Magnetic fluid; Optical assembly; Optical forces; Optical trapping; Silica spheres

**OCIS Codes:** 160.4236; 350.4855; 350.4990; 160.6050

## 0 引言

磁性液体是一种新型智能纳米流体材料. 在外磁场的作用下, 磁性液体中的磁性纳米颗粒会被磁化而产生相互作用, 在平行磁场的方向上磁性纳米颗粒会产生相互吸引而形成磁性纳米团簇或磁性的链状结构; 在垂直磁场的方向上, 磁性纳米颗粒间会表现出相互排斥的作用. 磁性液体的这种特性可以用来对悬浮其中的磁性纳米颗粒进行磁操控和三维的磁组装<sup>[1,2]</sup>.

1983年, Skeltorp 等人首次将非磁性颗粒(聚苯乙烯小球)掺入到磁性液体中, 利用磁场实现了对非磁性小球的磁操纵并组装成了二维有序的聚苯乙烯小球链状结构<sup>[1]</sup>. Yallen B B 等人在此基础上对磁性液体中不同直径、不同磁化率的小球进行了自组装, 制备了二维、有序的复合超结构<sup>[3-6]</sup>. 2009年, Yadong Yin 等人在磁性液体中加入光敏介质, 通过紫外曝光的方法将生成的磁性光子晶体结构固定在 PVA 膜中, 制备了“磁性墨水”<sup>[7-8]</sup>. 此外, Erb 等人将非磁性纳米颗粒在磁

基金项目: 广东省自然科学基金(No. S2012040007719)资助

第一作者: 邓海东(1976-), 男, 讲师, 博士, 主要研究方向为纳米光子学及其在生物分子传感方面的应用. Email: dhdong@scau.edu.cn

收稿日期: 2014-06-03; 录用日期: 2014-08-20

<http://www.photon.ac.cn>

性液体的自组装应用到材料合成领域,通过磁场来控制材料合成中磁性成分取向及结构来提高合成材料的抗压性能<sup>[9]</sup>.

上述的研究成果主要集中在磁性液体中非磁性颗粒的磁操纵及磁组装,而对于磁性液体中非磁性小球在聚焦激光作用下的动力学行为却未见报道.自从 Ashkin A 在 1986 年利用单光束激光操纵介质小球以来,光镊技术在微纳米颗粒的光操纵、自组装领域及微纳器件制作等领域已经得到广泛的应用<sup>[10-15]</sup>.然而,如何利用单光束光镊技术来实现多粒子的自组装并形成三维有序的微纳结构仍然是光镊研究领域的研究热点<sup>[16]</sup>.本文利用单光束光镊技术,实验观察了分散于水中和磁性液体中  $\text{SiO}_2$  小球在聚焦激光作用下的动力学过程,通过比较发现, $\text{SiO}_2$  小球在水中只能组装形成二维有序结构,而在磁性液体中可以实现三维自组装.

## 1 样品的制备和实验装置

实验中采用的磁性液体为水基四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )磁性液体(购于北京钢铁研究所),其中磁性纳米颗粒的直径约为 12 nm,质量百分比约为 25.7%,饱和磁化强度为 5.0 emu/g,质量密度为 2.89 g/cm<sup>3</sup>.水剂的  $\text{SiO}_2$  小球胶体购于美国杜克公司, $\text{SiO}_2$  小球的平均直径约为 1.5  $\mu\text{m}$ ,体积分数为 10%.组装实验中所用的样品为稀释的  $\text{SiO}_2$  小球溶液( $\text{SiO}_2$  小球的原液与去离子水按体积比为 1:3 混合)和  $\text{SiO}_2$  小球的原液与磁性液体的混合液( $\text{SiO}_2$  小球的原液与磁性液体按体积比为 1:3 混合).在研究  $\text{SiO}_2$  小球在激光作用下的受力分析的实验中, $\text{SiO}_2$  小球的原液先用去离子水稀释 200 倍,其中部分用于观察  $\text{SiO}_2$  小球在水中的动力学过程,另一部分按体积比 1:3 与磁性液体混合得到  $\text{SiO}_2$  小球与磁性液体的混合液,用于研究单个  $\text{SiO}_2$  小球在磁性液体中的受力情况.所有样品在实验前先进行超声处理,然后注入到厚度为 50  $\mu\text{m}$  的玻璃样品池(样品池是由 2 片 1.4×1.4cm 的盖玻片构成),然后置于显微镜下进行观察.

实验装置如图 1,波长为 532 nm 的激光(Mira)进入倒置荧光显微镜(Zeiss Company)经二向色镜反射后,通过 63 倍的物镜聚焦后作用在样品上. $\text{SiO}_2$  小球在激光作用下的动力学过程以及组装生成的三维有序结构的过程可以利用显微镜自带的数码相机(CCD)来观察并通过拍照的方式加以记录,单张 CCD 图片的曝光时间为 200 ms.在研究  $\text{SiO}_2$  在激光作用下受力情况的实验中, $\text{SiO}_2$  小球在激光作用下的动力学过程是通过连拍的方式来记录,整个图像的采集过程都是通过 LabView 程序来加以控制以保证激光作用和照片采集过程的同步.

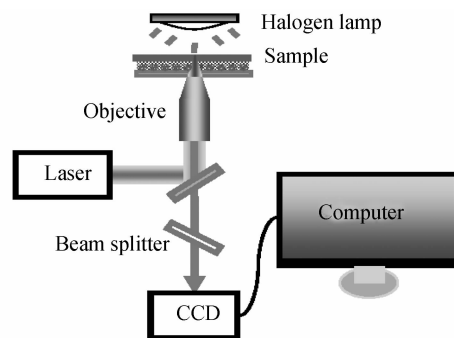


图 1 实验装置

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental set-up

## 2 实验结果及理论分析

### 2.1 磁性液体中 $\text{SiO}_2$ 小球在激光作用下的自组装

图 2 为水溶液中  $\text{SiO}_2$  小球在聚焦激光作用下的动力学过程,其中图 2(a)是激光未作用时  $\text{SiO}_2$  小球在水溶液中的分布情况.由于  $\text{SiO}_2$  小球的密度(2.3 g/cm<sup>3</sup>)较大,所以小球随机沉在样品池底部.当功率为 15 mW 的激光经 63 倍的物镜聚焦后作用在样品上时,有少量  $\text{SiO}_2$  小球被切向光梯度力聚集在光斑处,由于在该功率作用下小球受到的梯度力较小,无法完全抑制小球的布朗运动以及小球之间的静电相互排斥作用,被光力捕获的小球松散地分布在激光作用区域,无法组装成稳定的结构,如图 2(b)所示;

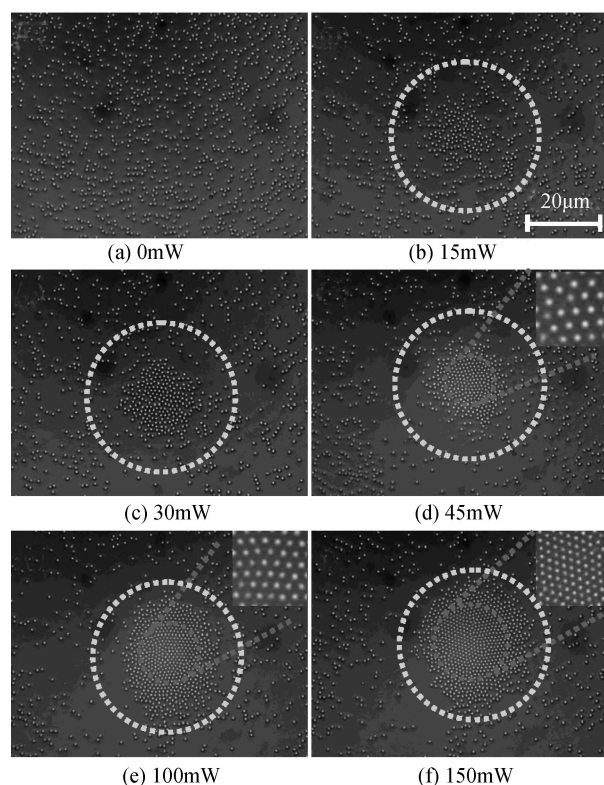


图 2  $\text{SiO}_2$  小球在水溶液中不同功率下的二维组装过程  
Fig. 2 Assembly of silica spheres suspended in water under different laser power

当激光功率增加到 30 mW,通过图 2(c)可以看到, SiO<sub>2</sub> 小球所受到的切向梯度力得到了明显地增强,更多的小球被光力捕获在光斑处并聚集在一起形成一个部分有序的二维团聚体;当激光功率增加到 45 mW 时,光斑中心(图 2(d),(e),(f)内虚线圆以内区域)的小球的布朗运动和相互排斥作用已经被完全的抑制,被捕获的小球开始形成有序的结构(如图 2(d),(e),(f)的插图所示),而外围(图 2(d),(e),(f)内虚线圆之外区域)的小球由于受到的光梯度力较弱则呈现出松散分布状态;当激光功率进一步增加到 100 mW 和 150 mW 时,通过图 2(e)和(f)可以看到,更多的小球会被捕获在光斑处,有序结构的面积进一步增加,但是在整个组装过程中并没有三维组装。

图 3 为 SiO<sub>2</sub> 小球在磁性液体中的组装过程。其中,图 3(a)为激光未作用时的小球的分布情况。当功率为 15 mW 的激光经 63 倍的物镜聚焦后作用在样品上时, SiO<sub>2</sub> 小球在光梯度力的作用下向光斑中心聚集。与水溶液中 SiO<sub>2</sub> 小球组装过程不同的是,磁性液体中 SiO<sub>2</sub> 小球在 15 mW 激光功率的作用下就能够组装成紧密有序的二维结构,即使在有序结构的边沿,小球也能够与结构紧密结合,如图 3(b)。随着激光作用的持续(10 s), SiO<sub>2</sub> 小球在磁性液体中开始出现三维的组装过程。由图 3(c)可以看到,当二维结构生长到一定的尺寸时,有部分小球爬上已经生长好的二维结构并在光斑中心聚集形成第二层有序结构,呈现出三

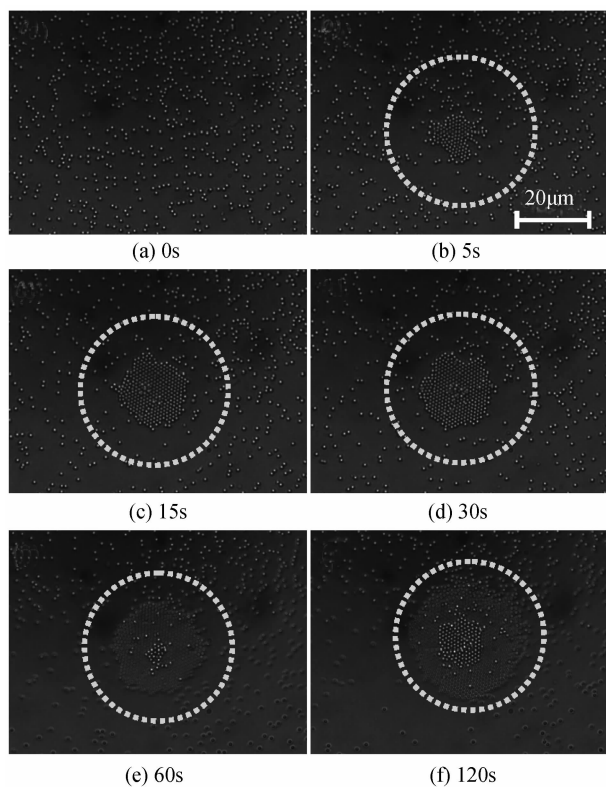


图 3 SiO<sub>2</sub> 小球在磁性液体中二维组装过程  
Fig. 3 Assembly of silica spheres suspended in water

维生长。当延长激光作用时间,随着被捕获小球数量的增加,三维有序结构的面积逐渐变大,此时有部分小球会爬上第二层有序结构并形成第三层,如图 3(d)~(f)。实验结果表明,在 SiO<sub>2</sub> 小球溶液中加入磁性液体有助于 SiO<sub>2</sub> 小球在激光作用下形成三维自组装。

## 2.2 SiO<sub>2</sub> 小球在水及磁性液体中所受切向光梯度力的比较

Askin A 在 1986 年的研究结果表明,在强聚焦高斯光束作用下,介质粒子会受到沿传播方向的散射力和指向激光焦点的梯度力(纵向梯度力和切向梯度力)的作用<sup>[11]</sup>。通过图 2 和图 3 可以看出,小球在两种液体中的组装没有受到光散射力的影响,说明小球所受到的光散射力被小球的重力以及纵向梯度力所抑制,而切向的梯度力是 SiO<sub>2</sub> 小球发生自组装的主要作用力。图 4 为低浓度下小球在光力作用下的动力学过程,在激光打开后,小球由静止(图 4(a))过渡到切向梯度力作用下的加速运动,如图 4(b)所示。当小球接近光斑中心时,由于切向光场的梯度下降导致小球所受到的切向梯度力减小,小球开始做减速并被捕获在光斑中心,如图 4(c)和(d)所示。

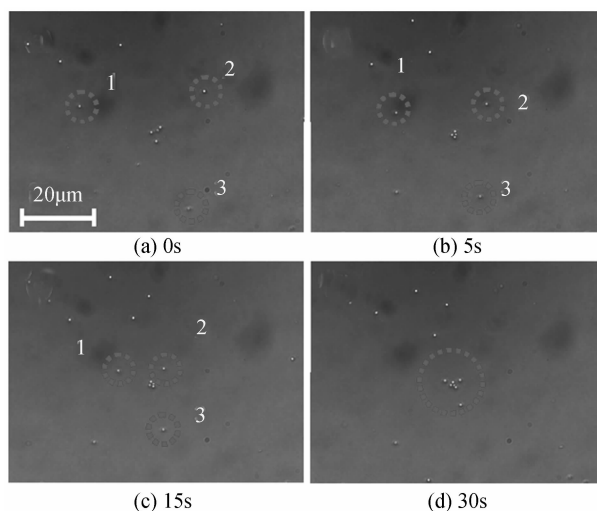


图 4 SiO<sub>2</sub> 小球在磁性在光力作用下的运动过程  
(功率为:15 mW)

Fig. 4 Dynamics of silica spheres under the transverse gradient optical force ( $P=15\text{ mW}$ )

通过 CCD 连拍的方式可以记录下每个时刻小球的运动状态并结合斯托克斯公式可以近似地测量 SiO<sub>2</sub> 小球在水中和磁性液体中所受切向梯度力。分析中,假设小球的径向初始速度近似为零(激光未作用情况下),且认为小球在每一张照片的曝光时间(200 ms)内为匀速运动,则在每一张照片的曝光时间内小球所受到的切向梯度力  $F_g$  等于小球所受到的粘滞力  $F_v$ ,根据斯托克斯公式可知<sup>[17]</sup>

$$F_g = F_v = 6\pi\eta r v \quad (1)$$

式中: $\eta$ ,  $r$ ,  $v$  分别为液体的粘滞系数, SiO<sub>2</sub> 小球的半

径,小球的速度.通过对多个小球( $N=20$ )的速度统计,可以测量  $\text{SiO}_2$  小球在两种不同液体中所受到的切向梯度力沿径向的分布情况,如图 5.由图 5 可知, $\text{SiO}_2$  小球在水中和磁性液体中所受到的切向梯度力都是处于  $\text{pN}$  的量级<sup>[18-19]</sup>.比较  $\text{SiO}_2$  小球在两种溶液中的受力可以发现, $\text{SiO}_2$  小球在水溶液中所受到的切向梯度力要稍大于  $\text{SiO}_2$  小球在磁性液体中所受到的切向梯度力.根据文献<sup>[18]</sup>可知,在聚焦激光作用下,颗粒所受到的梯度力  $F_g$  近似为

$$\langle F_g \rangle \doteq (\text{Re}[\alpha]/4) \nabla I \quad (2)$$

式中, $I$  为电场强度, $\alpha$  表示  $\text{SiO}_2$  小球的极化率,其表达式为

$$\alpha = 3V \frac{\epsilon_s - \epsilon_m}{\epsilon_s + 2\epsilon_m} \quad (3)$$

式中, $V$  表示小球的体积, $\epsilon_s$  和  $\epsilon_m$  分别表示  $\text{SiO}_2$  小球的介电常量以及周围液体的介电常量.

从式(3)可以看出,当  $\text{SiO}_2$  小球掺入到磁性液体中,由于磁性液体的介电常量要大于水的介电常量,因此  $\text{SiO}_2$  小球在磁性液体中所受的切向梯度力应该小于在水中所受到的切向梯度力.从图 5 还可以发现,在磁性液体中  $\text{SiO}_2$  小球所受切向梯度力的波动要比在水中所受切向梯度力的波动大(图 5 中误差棒表示不同小球在相同区域所受到切向梯度力的波动).在实验中还可以发现,由于磁性纳米颗粒对入射激光存在一定的吸收,在很大程度上增强了磁性纳米颗粒的热运动.磁性纳米颗粒热运动的增强会对  $\text{SiO}_2$  小球的动力学过程产生明显的影响.当  $\text{SiO}_2$  小球聚集在二维有序结构的周围时,切向梯度力的作用只是将  $\text{SiO}_2$  小球束缚在二维结构的周围,使得二维结构随激光作用时间的延长而不断增大,类似于  $\text{SiO}_2$  小球在水中的组装;然而对于磁性液体中的  $\text{SiO}_2$  小球,由于磁性纳米颗粒在激光作用下的热运动加剧,此时  $\text{SiO}_2$

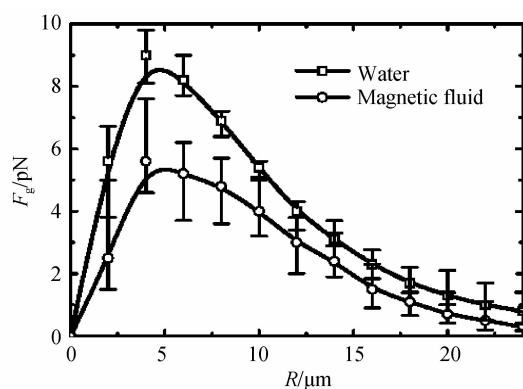


图 5  $\text{SiO}_2$  小球所受光力沿径向的分布  
(功率为:15 mW)

Fig. 5 Evolution of transverse gradient forces exerted on silica spheres with the distance from the laser spot center in aqueous solutions and in magnetic fluids

小球在纵向的热运动也随之增强(切向运动被光梯度力所抑制),这使得部分小球能够爬上已形成的二维结构并进行三维生长.但是通过计算  $\text{SiO}_2$  小球在不同溶液中所受切向梯度力的情况可知, $\text{SiO}_2$  小球在磁性液体中所受到的切向梯度力要小于在水中所受到的切向梯度力,所以  $\text{SiO}_2$  在磁性液体中形成的有序结构应该要比在水中生成的结构更为松散.但是通过比较图 2(b)和图 3 可以看出,在相同功率激光的作用下, $\text{SiO}_2$  小球在磁性液体中的组装要明显优于在水中的组装.

实验中,通过激光加热法将样品池中的水分蒸发掉,使磁性液体中组装形成的三维有序结构完好地沉积在样品池的底部,如图 6(c).图 6 为扫描电镜观测得到的水中  $\text{SiO}_2$  小球(滴在玻片上自然蒸干)以及磁性液体中组装成的三维晶体结构的形貌,图 6(a)为水中  $\text{SiO}_2$  小球在水分蒸发后形成的无序结构,通过局部放大(如图 6(b))可以看到,小球表面光滑;图 6(c)为磁性液体中组装形成的三维有序结构,虽然部分结构在加热过程中被损坏,但是大部分有序结构能够很好地保存下来,通过局部放大可以看到, $\text{SiO}_2$  小球形成了六角密堆的有序结构,如图 6(d).局部形貌表征反应出有大量的磁性纳米颗粒吸附在小球的表面并在小球之间形成线状的结构,这些结构将  $\text{SiO}_2$  小球彼此连在一起,增强了组装结构的稳定性,以至于在激光加热蒸发水分的过程中,该有序结构还能完好的沉积在玻片上.

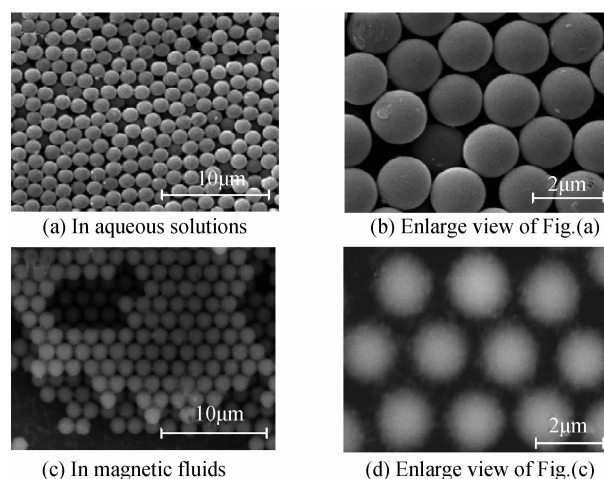


图 6 不同环境中  $\text{SiO}_2$  小球的形貌

Fig. 6 Morphologies of silica spheres in different circumstances

### 3 结论

利用单光束光镊技术,研究了  $\text{SiO}_2$  小球在水中和磁性液体中的组装过程.实验发现, $\text{SiO}_2$  小球在水溶液中和在磁性液体中会表现出不一样的组装过程.在水溶液中, $\text{SiO}_2$  小球在光镊作用下只能组装形成二维的有序结构;当  $\text{SiO}_2$  小球掺入到磁性液体中时,在相同的实验条件下  $\text{SiO}_2$  小球会组装成三维有序的六角密

堆结构. 利用连续拍照模式并结合斯托克斯流体力学公式,通过测量 SiO<sub>2</sub> 小球在两种溶液中的受力情况,并利用扫描电镜表征了三维结构的表面形貌,分析了 SiO<sub>2</sub> 小球在磁性液体中组装形成三维有序结构的物理机制.

#### 参考文献

- [1] SKJELRORP A T. One-and two-dimensional crystallization of magnetic holes[J]. *Physical Review Letters*, 1983, **51**(25): 2306-2309.
- [2] SKJELRORP A T, MEAKIN P. Fracture in microsphere monolayers studied by experiment and computer simulation [J]. *Nature*, 1988, **335**: 424-426.
- [3] ERB R M, SON H S, SAMANTA B, *et al.* Magnetic assembly of colloidal superstructures with multipole symmetry [J]. *Nature*, 2009, **457**: 999-1002.
- [4] YELLEN B B, HOVORKA O, FRIEDMAN G. Arranging matter by magnetic nanoparticles assemblers[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2005, **102**(25): 8860-8864.
- [5] YELLEN B B, FRIEDMAN G. Programmable assembly of heterogeneous colloidal particle arrays [J]. *Advanced Materials*, 2004, **16**(2): 111-115.
- [6] KHALIL K S, SAGASTEGUI A, LI Y, *et al.* Binary colloidal structures assembled through ising interactions[J]. *Nature communications*, 2012, **3**: 794-1-8.
- [7] KIM H, GE J, KIM J, *et al.* Structural colour printing using a magnetically tunable and lithographically fixable photonic crystal[J]. *Nature Photonics*, 2009, **3**: 534-540.
- [8] GE J, HE L, GOEBL J, YIN Y. Assembly of magnetically tunable photonic crystals in nonpolar solvents[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, **131**(10): 3484-3486.
- [9] ERB R M, LIBANORI R, ROTHFUCHS N, *et al.* Composites reinforced in three dimensions by using low magnetic fields[J]. *Science*, 2012, **335**(6050): 109-204.
- [10] 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.
- [11] ASHKIN A, DZIEDZIC J M, YAMANE T. Optical trapping and manipulation of single cells using infrared laser beams [J]. *Nature*, 1987, **330**: 769-771.
- [12] PENG Fei, YAO Bao-li, MING Lei, *et al.* Fabrication of micro devices by use of optical tweezers[J]. *Chinese Journal of Laser*, 2010, **37**(5): 1245-1252.  
彭飞,姚保利,雷铭,等. 利用光镊系统制作微型器件[J]. *中国激光*, 2010, **37**(5): 1245-1252.
- [13] LIU Zhi-hai, GUO Cheng-Kai, WU Zhong-fu, *et al.* Numerical analysis and experiment of single fiber optic tweezers used in cell manipulation [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(4): 900-904.  
刘志海,郭成凯,吴忠福,等. 一种用于细胞操作的单光纤光镊研究[J]. *光子学报*, 2009, **38**(4): 900-904.
- [14] WANG Yan-jun, QIN Zong-ding, YAO Hui-lu, *et al.* Laser-tweezer Raman spectroscopy study of single rat fetal liver stem cell[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(6): 0630004-1-5.  
王雁军,覃宗定,姚辉路,等. 单个大鼠胎肝干细胞的激光光镊喇曼光谱[J]. *光子学报*, 2014, **43**(6): 90630004-1-5.
- [15] CHEN Xiu-li, LIU Jun-xian, SHEN Wei-dong, *et al.* Probing into the oxygen carrying capacity of red blood cells using Raman tweezers[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, **39**(5): 907-912.  
陈秀丽,刘军贤,申卫东,等. 喇曼光镊分析血红细胞的携氧能力[J]. *光子学报*, 2014, **43**(6): 90630004-1-5.
- [16] MACDONALD M P, PATERSON L, VOLKE-SEPULVEDA K, *et al.* Creation and manipulation of three-dimensional optically trapped structures[J]. *Science*, 2002, **296**(5570): 1101-1103.
- [17] LING L, GUO H L, HUANG L, *et al.* The measurement of displacement and optical force in multi-optical tweezers[J]. *Chinese Physics Letters*, 2012, **29**(1): 014214.
- [18] NOVOTNY L, HECHT B. Principles of nano-optics[M]. 2012(New York: Cambridge University Press) .
- [19] PENG Fei, YAO Bao-li, MING Lei, *et al.* Measurement of optical trapping force and stiffness of micro-particles with the drag-force method[J]. *Journal of Opto-electronics Laser* , 2010, **21**(1): 78-82.  
彭飞,姚保利,雷铭,等. 拖曳法测量微粒光阱力和光阱刚度的实验研究[J]. *光电子·激光*, 2010, **21**(1): 78-82.