

D20

中国科学技术大学

UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA

# 博士学位论文



论文题目 光镊测量胶体粒子间及界面与  
粒子间相互作用

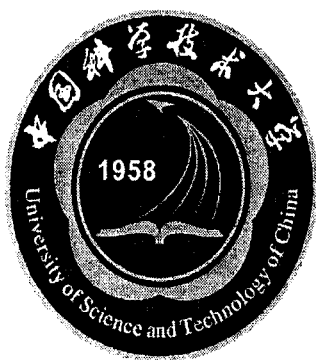
作者姓名 任 洪 亮

学科专业 光 学

导师姓名 郭光灿 院士 李银妹 教授

完成时间 二 〇 〇 八 年 五 月

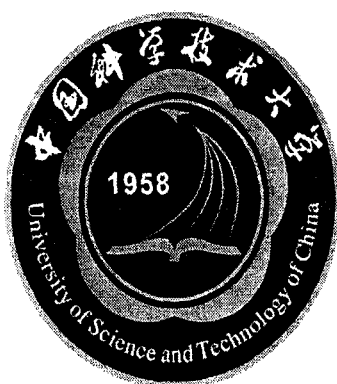
中国科学技术大学  
博士学位论文



光镊测量胶体粒子间  
及界面与粒子间相互作用

作者姓名: 任洪亮  
学科专业: 光 学  
导师姓名: 郭光灿 院士 李银妹 教授  
完成时间: 二零零八年五月四日

University of Science and Technology of China  
A dissertation for doctor's degree



**Measurement of the Interaction between  
two Colloidal Particles and the  
Hydrodynamic Interactions between  
Colloidal Particles and Interfaces**

Author: Hongliang Ren

Speciality: Optics

Supervisor: Prof. Guangcan Guo Prof. Yinmei Li

Finished time: May 4<sup>th</sup>, 2008

## 中国科学技术大学学位论文相关声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

本人授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

作者签名: 何悦

2008年 5 月 5 日

# 摘要

光镊是利用强会聚光束与微粒之间线性动量的传递实现了光对微粒的三维捕获及操控,这种操控具有非接触式操控、无机械损伤、不干扰粒子周围环境等优点。光镊的捕获力在皮牛量级,刚好处在大多数胶体粒子间作用力的量级之内,所以很适用于研究胶体粒子间相互作用。

本文设计了以机械斩光器为关键器件、以双光镊为核心的双同步闪烁光镊。该系统利用光镊实现捕获、悬浮和排布粒子,而当光镊关闭时,粒子会在热随机力和其它作用力的作用下运动,利用数字显微摄像技术可以精确的测量粒子的运动轨迹,根据统计力学对粒子运动轨迹分析可得出粒子间的相互作用。这使我们能从粒子层次直接测量胶体粒子间相互作用。由于胶体粒子之间的相互作用决定了胶体的稳定程度,光镊成为我们从微观层面研究胶体稳定性的一种实用工具。而胶体稳定性研究在各个生产和生活领域都具有极其重要的地位和意义,历来受到人们的重视。

利用胶体粒子间相互作用势测量系统及相应的实验方法测量了聚苯乙烯球悬浮液中两个小球之间的相互作用势,其结果与经典 DLVO 理论相符,直接从微观层次验证了该理论的正确性。结合实验具体讨论了影响测量精度和效率的因素。

胶体与聚合物的相互作用是胶体体系稳定性的关键问题之一。有关聚合物调控的胶体稳定和絮凝方面的研究对于食品工业、油漆生产、石油开采等领域有着重要的实用价值。稳定还是絮凝与聚合物是否在粒子表面发生吸附有关。我们利用上述设备及方法测量了聚苯乙烯小球在嵌段共聚物水溶液中的空间相互作用,结合浊度和 Zeta 电位测量系统研究了嵌段共聚物对分散体系稳定性的影响,几种实验结果都较为一致。

在很多实验研究中出现了带同种电荷胶体粒子间相互吸引的现象,科研工作者提出了很多理论去解释该现象。我们基于粒子表面双电层形变的考虑,对这种现象进行了初步的计算机模拟,模拟结果和已有的实验结果比较符合。

胶体粒子与界面之间的流体动力学相互作用会影响粒子的布朗运动和扩散特性,同时也会影响到粒子之间的碰撞过程,影响到体系的稳定性。我们利用光

与粒子之间角动量的传递产生的光致旋转效应测量了粒子在受到单平行界面限制下的扩散特性，取得了和已有的流体动力学理论相一致的结果。

本文总结了各种光镊光致旋转现象的产生方法，系统研究了利用光与粒子之间角动量传递产生的光致旋转现象，初步研究了利用光束对粒子线性动量传递导致的旋转现象。光致旋转的系统研究为微机械马达、全光学开关的研制提供了一种有效手段。

光与粒子之间角动量的传递产生的光致旋转现象研究中，波片是控制旋转方向的关键元件。本文提出用迈克尔逊干涉仪测量波片的相位延迟量及快轴方向的新方法，测量结果表明方法是可靠的。

本文的主要创新点在于：

1、 本文设计了一个可编程的同步斩光器，该机械斩光器主要由控制器、伺服电机、编码器和斩光盘等部件组成，斩光器控制器主要包括可编程控制器、伺服电机放大器及控制开关。根据粒子的布朗运动规律，研制出以机械斩光器为关键器件、以双光镊为核心的双同步闪烁光镊系统，该系统能够测量不同类型的胶体粒子间的相互作用。

2、 本文利用胶体粒子间相互作用测量系统（双同步闪烁光镊）测量了聚苯乙烯球悬浮液中两个小球间的相互作用势，其结果与经典 DLVO 理论相符，直接从微观层次验证了该理论的正确性。结合实验具体讨论了影响测量精度和效率的因素。

3、 本文利用胶体粒子间相互作用测量系统（双同步闪烁光镊）测量了聚苯乙烯小球在嵌段共聚物水溶液中的空间相互作用，结合浊度法、Zeta 电位法系统研究了嵌段共聚物对分散体系稳定性的影响，几种实验结果都较为一致。为实际胶体体系的配置提供了微观理论指导。

**关键词：** 光镊 斩光器 胶体 相互作用势 光致旋转

# Abstract

Optical tweezers are a noninvasive way to manipulate fluid suspended microscopic objects in three dimensions using a single laser beam focused by a microscope objective lens of high numerical aperture (NA). Since their invention just over 20 years ago, optical traps have emerged as a powerful tool with broad-reaching applications in biology and physics for their ability to easily measure piconewton forces and subnanometer motions of micron-sized objects. Optical techniques offer a highly controlled driving mechanism that avoids any physical contact with the outside world.

It is very important to measure the interaction potential between two micro-scale colloidal particles in the domination of scientific research and manufacture. A mechanical chopper was designed based on a programmable logic controller, servo motor amplifier, servo motor and encoder. The interaction potential measurement system is constructed by the mechanical chopper and dual optical tweezers. The programmable chopper was synchronized with a CCD camera and switch the optical tweezers on and off accurately. The apparatus was very highly automatic. The characteristic of the system such as the design of the chopper, the switching time of the blinking optical tweezers, the tuning scope, the origin position return function, the compatibility and the usability of the system was discussed. The system was used to measure the interaction potential of a pair of polystyrene spheres. The consistency between the measured result and the Darjaguin-Landau-Verwey-Overbeek theory demonstrates the reliability of DLVO theory. The apparatus provides an effective technique for measuring the interaction potential between two micro colloid particles.

In recent years, reports of an attractive pair potential of a like charged pair of colloids, a pair of dielectric plates, and a plate and a sphere embedded in an electrolyte solution have appeared. An attractive minimum has been reported at small as well as large interparticle distance in bulk solution and at large interparticle distance in a confined fluid. This paper presents a computer simulation model, for studying the regulation and equilibrium of electric double-layer while two colloidal particles approach each other. The computer results and reports of some important papers are in good agreement.

The steric stabilization, which is imparted by polymer molecules grafted onto the colloidal particles, is extensively employed. This paper attempts to study the steric stabilization of Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide)(PEO-PPO-PEO) triblock copolymers using the blinking optical tweezers, the turbidity and the zeta potential. The results of three methods are in good agreement.

A particle's hydrodynamic coupling to interfaces is an interaction existed widely in dispersion. The hydrodynamic interactions can exert an influence on the Brownian motion and diffusion of particles, which will affect the particles' collision kinetics. In this article, we investigate the diffusion of particles confined by one parallel plane interface using optical induced rotation. The experimental results are consistent with the theory on the hydrodynamic interactions of the particles with interfaces.

The methods, which are based on measuring the intensity of polarized components of the light, for determining the phase retardation and identifying the fast axis of a wave plate are discussed. It is concluded that the real phase retardation and fast axis of a wave plate cannot be determined by this kind of methods because the phase retardation of a wave plate is a multiple valued function of the light intensity. A method for measuring phase retardation and fast axis of a wave plate using Michelson Interferometer is brought forward, in which the rainbow fringe of the Michelson Interferometer could be used as an indicator for the zero optical path difference. The method was demonstrated by measuring a commercial wave plate. The influence of the optical dispersion of the wave plate material to the measurement is analyzed and the applicable scope of the method is discussed.

**Key words:** optical tweezers; chopper; colloid; interaction potential; optical induced rotation



# 目 录

第一章 绪论.....	1
1.1 光镊技术.....	1
1.1.1 光辐射压力及光镊的历史.....	1
1.1.2 光镊原理.....	3
1.1.3 光镊技术的发展及分类.....	4
1.1.4 从光镊到光扳手——光致旋转效应.....	6
1.1.5 光镊的功能、优点及典型应用.....	6
1.2 胶体研究的历史发展及现状.....	9
1.2.1 胶体简介.....	9
1.2.2 胶体稳定性.....	10
1.3 光镊用于研究胶体.....	11
1.4 本文的主要工作内容.....	12
参考文献.....	13
第二章 光镊测量胶体微粒间相互作用势的方法建立及设备研制.....	17
2.1 粒子的布朗运动.....	17
2.1.1 粒子的自由布朗运动.....	17
2.1.2 光镊中粒子的布朗运动.....	22
2.1.3 粒子对的布朗运动及相互作用势的测量原理.....	23
2.2 同步闪烁光镊的研制.....	25
2.2.1 同步闪烁光镊.....	25
2.2.2 系统特点.....	27
2.3 本章小结.....	29
参考文献.....	30
第三章 胶体稳定性的实验研究及计算机模拟.....	31
3.1 DLVO 理论.....	31
3.1.1 胶体表面电荷来源及双电层理论.....	31
3.1.2 胶体粒子间的引力——范德华引力.....	37
3.1.3 胶体粒子之间的排斥力.....	38

3.1.4	胶体粒子之间的位能曲线.....	39
3.2	DLVO 理论的微观实验验证.....	41
3.2.1	实验过程及数据采集.....	41
3.2.2	数据处理.....	42
3.2.3	测量结果.....	43
3.2.4	讨论.....	45
3.3	空间稳定理论及空位稳定理论.....	47
3.3.1	空间稳定理论.....	47
3.3.2	空位稳定理论.....	48
3.4	Pluronic 嵌段共聚物对聚苯乙烯分散体系稳定性影响的实验研究.....	48
3.4.1	实验研究.....	49
3.4.2	结论.....	55
3.5	带同种电荷胶体粒子间长程相互吸引的计算机模拟.....	56
3.5.1	长程相互吸引作用.....	56
3.5.2	计算机模拟结果及讨论.....	57
3.6	本章小结.....	64
	参考文献.....	65
第四章	光致旋转测量粒子与界面相互作用.....	67
4.1	边界对粒子扩散的影响.....	67
4.1.1	单平面对粒子扩散运动的影响.....	67
4.1.2	双平面对粒子扩散运动的影响.....	70
4.2	分散体系扩散特性的测量方法.....	72
4.2.1	动态光散射技术.....	72
4.2.2	闪烁光镊法.....	73
4.2.3	利用光致旋转效应来测量受限分散体系扩散特性.....	73
4.3	光致旋转效应用于测量受限分散体系扩散特性.....	73
4.3.1	自旋角动量引起的光致旋转.....	73
4.3.2	光致旋转效应测量受限分散体系扩散特性的实验研究.....	79
4.4	本章小结.....	83
	参考文献.....	84

第五章 光致旋转的相关研究.....	85
5.1 光致旋转的各种产生方法.....	85
5.1.1 利用自旋角动量实现的光致旋转.....	85
5.1.2 利用轨道角动量实现的光致旋转.....	86
5.1.3 轨道角动量和自旋角动量的联合作用的光致旋转.....	86
5.1.4 线性动量引起的光致旋转.....	87
5.1.5 各种光致旋转方法的比较.....	89
5.2 自旋角动量实现的光致旋转.....	90
5.2.1 光功率的影响.....	90
5.2.2 液体黏滞系数对转速的影响.....	91
5.2.3 粒子旋转方向的控制及波片延迟量的测量.....	91
5.3 线性动量引起的光致旋转.....	98
5.3.1 旋转.....	98
5.3.2 摆动.....	98
5.3.3 振动.....	99
5.3.4 不同位置下旋转方向改变的分析.....	99
5.3.5 粒子游走.....	100
5.4 本章小结.....	100
参考文献.....	102
第六章 总结及展望.....	104
6.1 总结.....	104
6.2 展望.....	104
6.2.1 光镊在胶体化学中的应用研究.....	104
6.2.2 光致旋转的潜在应用价值.....	106
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果.....	108
致谢.....	109

# 第一章 绪论

## §1.1 光镊技术

### 1.1.1 光辐射压力及光镊的历史

1986年, Bell 实验室的 Arthur Ashkin 及其同事发表了一篇开创性的研究论文, 他们发现, 当一束强会聚激光照射到微粒上时, 光场和微粒的相互作用可以形成稳定的三维光学势阱, 该势阱可以吸引微粒并把微粒束缚在光束焦点附近, 利用这一原理操控微粒的装置就被形象地称为光镊 (optical tweezers)<sup>[1]</sup> 或者称为光钳。由于光镊是用光束形成的梯度力势阱来操控粒子的, 因此光镊的正式名称为“单光束梯度力势阱” (single-beam optical gradient force trap)。

自光镊技术发明后, 光镊技术本身得到了极大的提高, 例如从微米精度的操控与探测水平发展到了纳米精度的操控与探测水平<sup>[2-3]</sup>, 另一方面从光镊技术的实际应用来看, 也随之有了质的变化, 光镊已经成为研究单个生物大分子在生命过程中的行为<sup>[4-8]</sup>、研究胶体体系稳定性<sup>[9-21]</sup>的有效工具。本章将从回顾光辐射压力及光镊历史开始, 总结光镊的各种优点、功能及应用方式。

众所周知, 光与物质之间能量的相互交换能产生热效应和光化学效应。但实际上光不仅仅具有能量, 它还有具有动量, 光与物质相互作用的过程中既有能量的传递, 也有动量的传递, 动量的传递会产生光的力学效应。

一般而言, 光照射到物体上时, 这种由于光辐射对物体产生的力常常表现为压力, 因而称之为光辐射压力或简称光压。

约在400年前, 因提出行星运动规律而闻名于世的开普勒(Kepler)提出光对物质存在机械作用, 这被用于解释彗尾为何指向远离太阳的方向。

1873年麦克斯韦 (James Clerk Maxwell) 从光的波动性角度, 根据电磁波理论论证了电磁波辐射压, 即光压的存在<sup>[22]</sup>, 并算出了垂直入射到部分反射吸收体表面的光束产生的光压为  $\frac{E}{c}(1+R)$ , 其中  $E$  为每秒垂直入射到  $1\text{m}^2$  上的能量,  $c$  为光速,  $R$  为光所照射物体的反射系数。从量子力学角度看, 光子具有动量是光的基本属性之一。光子所携带的动量为  $P = \frac{h}{\lambda} = \frac{E}{c}$ , 其中,  $h$  为普朗克常数,  $\lambda$  为光波长,  $E = h\nu$  为光子的能量,  $c$  为光速。光压就是光子把它的动量传递给吸收

壁或反射壁的结果。设单色光正入射到壁上， $N$  个光子携带能量为  $E = Nh\nu$ ， $N$  个光子传给绝对吸收壁的动量为  $N\frac{h\nu}{c}$ ，传给绝对反射壁的动量为  $2N\frac{h\nu}{c}$ 。一般情况下，被照物体的反射系数为  $R$ ，则  $N$  个光子传给物体的动量和根据电磁波理论得到的结果一致，为

$$(1-R)N\frac{h\nu}{c} + R2N\frac{h\nu}{c} = N\frac{h\nu}{c}(1+R) = \frac{E}{c}(1+R)。$$

1901年俄国人列别捷夫 (P. N. Lebedev) 用悬在细丝下的悬体实现光压的实验测量<sup>[23]</sup>。其中悬体边上固定着一些薄而轻的小翅，其中一个小翅涂黑，另一个是光亮的。悬体放在抽空了的容器里，成为极灵敏的扭秤。用光照射小翅，使扭秤偏转，从而测定光压。此后，美国物理学家尼科尔、霍尔也分别独立地在实验室测量了光压<sup>[24]</sup>。但由于普通光的动量微乎其微，其光压非常之小，几乎不能引起可觉察的宏观力学效应，因而并无多大实际应用。但是，1960年激光的发明注定将促使整个人类生活发生革命性的变化。激光自问世起就因其具有高光子密度、高亮度、高相干性和优良的方向性，使整个世界都为之兴奋，时至今日，激光的应用已经渗透到我们日常生活的每一个角落。

20 世纪 70 年代初，人们开始对激光辐射压力进行了全面和深入的研究，特别是对原子在各种不同条件下所受辐射压力的性质和机制进行了理论探索和实验观测，从而发展了原子束的激光偏转<sup>[25]</sup>、激光冷却<sup>[26]</sup>、光子粘团<sup>[27]</sup>、原子喷泉等实验技术。这些工作迄今为止已经得到了两个诺贝尔奖。1985 年，贝尔实验室的朱棣文和他的小组用激光冷却技术把 Na 原子温度降低到  $240\ \mu\text{K}$ 。激光制冷技术使朱棣文等获得了 1997 年诺贝尔物理学奖<sup>[28]</sup>。2001 年克特勒 Ketterle 由于在 Bose-Einstein 凝聚方面所作出的贡献得到诺贝尔物理学奖。与此同时，另一类有关光压的研究也在进行着，这就是激光对宏观微粒的辐射压力的研究，包括对介观微粒的光悬浮、光捕获和光操纵等研究。

通常光对物体的作用力都是推力。但是，在一定条件下光也可以对物体产生拉力或束缚力，这就牵涉到光对物体作用的梯度力。1968 年，苏联光谱学家 Letokhov 首先提出利用光场梯度力来限制原子的思想。1969 年，A. Ashkin 等人首次实现了激光驱动微米粒子的实验。1970 年，A. Ashkin 首次报道了水溶液中，乳胶微球在水平方向传播的高斯激光束中的运动情况<sup>[29]</sup>。微粒先被拉向光轴，

然后沿光束传播方向加速,达到每秒数微米的速度。用两束等强度激光相向照射,控制它们的束腰位置,可以使微粒平衡在两束腰间,实现了粒子的光捕获。1975年,他把激光的传播方向取为竖直向上,使光压与微粒本身的重力相平衡,从而用单束激光实现了光悬浮<sup>[30]</sup>。这些研究<sup>[31-37]</sup>最终导致了1986年光镊的发明。

### 1.1.2 光镊原理

典型的光镊是由一束激光束经过一个高数值孔径的物镜形成的。当一个微粒靠近焦点时,微粒会受到一个力,这个力是由于入射光子散射时动量改变引起的。这种作用引起的力通常分为两个部分:散射力和梯度力。其中散射力推动微粒沿光线传播方向运动,大小与光强成正比。而梯度力会使着微粒沿着光强的梯度方向运动,大小与光强梯度成正比。在通常情况下,散射力占有优势,但当存在一个很大的光强梯度时,梯度力将大于散射力。因此为了产生很大的光强梯度,通常使用一个高数值孔径的物镜。在焦点处,散射力和梯度力达到平衡,微粒就被束缚在此处。当粒子存在微小位移,偏离平衡位置时,梯度力大于散射力,并且梯度力正比于偏离平衡位置的距离,因此会将偏离平衡位置的微小物体拉回到焦点附近。

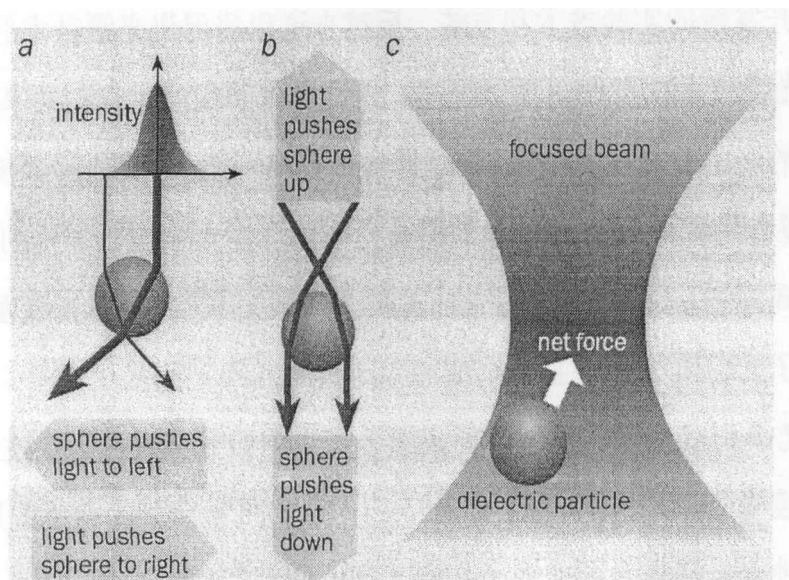


图 1.1 光镊原理图

如图1.1所示,(a)如果一个电介质粒子处于光束中心的左边,它更多地把光从右侧折射到左侧,其净效果是在这个方向上把动量传递给光束,根据牛顿第三

定律，粒子将受到一个大小相同、方向相反的力，这个力把粒子引向光束中心。(b)相同的原理，一束强会聚的光束可以把粒子引向光束会聚点。(c)从能量角度来考虑，当一个可极化的粒子放到电场中，净场将会减小。当粒子被驱向场强最高点时，系统的能量达到最低。由此可见，场强最大处会产生一个势阱。

可见，小球在这样一个强度分布存在梯度的光场中所受到的是一个指向光最亮点的力。这种由于光场强度分布不均匀而产生的力，我们称之为梯度力。实际上，当光束入射到小球上时，除了产生梯度力外，还有光被反射而施加在小球上的力，这个力习惯上称之为散射力。光镊依赖于光场梯度力与散射力的平衡，主要靠光场梯度力作用来实现稳定捕获微粒，它的捕获条件为：光场处于强会聚状态，且光场中微粒受到的梯度力大于散射力。

### 1.1.3 光镊技术的发展及分类

光镊刚刚度过它的 22 周岁生日，正处于青年时期，在茁壮成长。现在关于光镊的理论研究、技术研究和应用研究的前进步伐也尚没有停止，光镊和其他技术手段的相互交融也将进一步促进光镊在各个领域的应用。而生命科学、胶体化学等学科的发展也在不断向数学、物理、化学等学科提出更多、更深层次的新问题，要求开发新的实验技术和方法，反过来这也将促进光镊技术的进步。

目前光镊技术的发展主要体现在：光镊操作手段的完善和效率的提高、各种特殊光镊的产生及应用、操控及测量精度的提高、光镊与其他技术灵活配合运用。

光镊操作手段的完善和效率的提高主要体现在光束控制方式的进步及样品池操控方式的进步。由于光束控制方式的进步，光镊已经从单光镊发展到双光镊，甚至出现了光镊阵列，并且从早期的固定光镊发展到扫描光镊<sup>[38]</sup>。

从单光镊到双光镊的发展主要依赖于光束的偏振分束及合束技术，当一束激光被分束棱镜分成两束后，经各自独立的光路后再耦合到显微镜中形成两个独立光镊。这种双光镊是目前大多数测量工作的主力。

现在的热门方向是阵列光镊的产生，包括分时复用法产生的扫描阵列光镊，利用空间光调制器调制激光束产生全息式的阵列光镊<sup>[39]</sup>，基于菲涅耳双棱镜的干涉式阵列光镊<sup>[40-41]</sup>，利用垂直腔面发射激光器产生阵列光镊的方法<sup>[42]</sup>，光纤束产生阵列光镊<sup>[43]</sup>的方法。

通过空间光调制器(SLM) 可实现全息动态投射和高级空间滤波,可以形成光镊阵列和特殊形式的光镊。并且实时动态控制光镊,每个光镊都可以实现真正的三维独立操控,这在光学涡旋、Bessel beams,特别是在胶体化学研究中有着独特的优点,为粒子排布和光学分选、为多粒子间相互作用的测量提供了基础。阵列光镊可以解决单光镊一次操作对象少的问题,可以进行批量的实验,可以有效解决分散体系研究需要大量统计所带来的效率问题。

扫描光镊主要是利用了声光调制器(AOD)对光束进行点对点的扫描,其扫描频率达上千赫兹。这种光镊可以实现分时复用,具有较大的灵活性。扫描光镊从功能角度看,也可以被认为是多光镊的一种。

随着光镊研究的对象越来越多样化,尺寸也越来越小,比如一些大分子和纳米材料等,对这类微小对象的定位操控精度和位置测量精度也变得越来越高,经常要求  $nm$  量级的位移测量精度和  $fN$  量级的力学量测量精度。

由于研究需要,常常把光镊与光刀、双光束干涉技术、微弱荧光检测技术、扫描共焦显微技术、电泳及光谱分析等其他工具或技术相结合<sup>[44-53]</sup>,例如常见的与拉曼光谱系统相结合的光镊系统。拉曼光谱一般用来分析研究对象内部的原子振动能量状态,并进而研究对象内部的结构,这种方法适用于研究一些生物细胞或者大分子的结构。

光镊的基本原理和基本架构是一致的,但适用于特殊研究对象和目的的光镊往往具有其特殊性,光镊的分类也因而显得丰富多彩。

光镊根据其数量的多少可以分为单光镊及多光镊,多光镊中又以双光镊为主,也有部分是三光镊和阵列光镊。

光镊根据其操控方式可分为主动光镊和被动光镊。主动光镊是光镊阱位移动,周围环境(样品池)不动。被动光镊则正好相反,光镊阱位(以及被它捕获的微粒)不动,周围环境(样品池)运动,也即对粒子而言是被动的操控。对被动光镊而言,样品池运动过程中,光场分布不变,因而光镊的性能始终保持不变,这有利于对微小力进行测量,但被动光镊不能改变多光镊间的相对位置。主动光镊拖动粒子是靠激光束偏转扫描来实现的。光镊阱位移动过程中,光场随之有相应的变化,导致光镊性能有微小变化,但在多光镊的情形下,可以灵活改变该扫描光镊与其它光镊间的相对位置。这里已经提到了另外一种光镊的分法,即根据



光镊是否可以运动，把光镊分为固定光镊和扫描光镊。

### 1.1.4 从光镊到光扳手——光致旋转效应

光镊利用强会聚光束对微粒的捕获效应实现了光束对微粒的三维操控，光扳手则利用光束对微粒的光致旋转效应在光镊三维平动操控的基础上增加了角向维度的操控，是光镊技术的新发展和新应用，光扳手光源多使用携带自旋角动量或者轨道角动量的光束。

自旋角动量是光子的固有属性，光束的偏振状态不同，光束的平均自旋角动量就不同。当光与双折射物质相互作用时，光束偏振态及其相应的自旋角动量将发生改变，即光束的角动量传递给双折射物质，一定条件下能使双折射物质旋转。Beth 首次利用这一原理实现了光致旋转。自 Beth<sup>[54]</sup>以来人们一直在不停的探索着利用光束实现物体光致旋转的方法。光镊的出现促进了光致旋转研究工作的的发展，光镊的捕获和悬浮作用就像一根无形的悬线把被作用物体悬挂起来，可以避免实际悬线带来的横向上的力，使得光致旋转成为可能。另外光镊捕获粒子后还可以操作粒子使其远离样品池底面或其它粒子，这样光镊又起到了减小粒子与底面或其它物体接触时产生的摩擦阻力的作用，因而更容易旋转。1998 年，M.E.J.Friese 在 Nature 首次报道了利用光镊的捕获光束与碳酸钙粒子之间自旋角动量的交换使得碳酸钙粒子进行旋转<sup>[55]</sup>。

光束在一定条件下还携带有轨道角动量，例如 Laguerre-Gaussian 光束（LG 模）是一种具有螺旋波前的激光本征模式，其携带有轨道角动量的特性具有重要的研究和应用价值，引起了国内外研究人员的广泛关注。当一个吸收性粒子吸收 LG 模光时，粒子如果能够克服外界的阻力矩，粒子也可以产生光致旋转。

利用光束对微粒的光致旋转可以研究光束所携带的角动量，可以作为微马达的驱动系统，这正在成为光镊研究的一个新亮点。

### 1.1.5 光镊的功能、优点及典型应用

光镊最基本的功能就是捕获介于纳米大小到微米大小的粒子，辅以其他工具或者技术，如辅以主动操控方式，光镊可以排布、驱动、旋转微粒，如辅以微针，光镊可以对细胞进行分选。由于光镊阱力在小范围（数百纳米）内表现出线性弹

簧的性质，光镊常常被用于测量体系的微小作用力。由于光镊是用“无形”的光来捕获微粒，因此光镊具有非接触式操控、无机械损伤等特点。光镊的所有机械部件离被捕获对象的距离都远大于被捕获对象的尺度，是“遥控”操作，因而几乎不干扰粒子及其周围环境。光具有穿透性，对生物样品的生命活动干扰极小，整个样品池环境可以更好地模拟生命体的原始生存环境。整个样品池可以是密封的，保证了无菌操控。光镊的一个基本部件是显微镜，配以 CCD 等录像设备，光镊可以实时动态显微观测活体细胞或者大分子的生命活动。光镊的捕获力在皮牛量级，刚好处在大多数生物细胞、生物大分子及胶体粒子间作用力的量级之内，所以常被用来研究生物样品的力学行为，用于测量胶体粒子间的作用力。

总之，光镊技术这种相对温和的操控方式在各个研究领域都表现了其突出的优越性。目前光镊技术主要在于成功地实现了微观领域内对生物大分子力学行为的测量<sup>[4-5]</sup>、分散体系稳定性<sup>[9-12]</sup>的研究。下面我们就对这两个领域中光镊的一些典型应用进行介绍。

从上世纪九十年代初开始，Nature和Nature Cell Biology杂志几次报道了Steven M. Block等人的有关kinesin马达蛋白（驱动蛋白）在微管上行走的实验研究<sup>[56-57]</sup>。在这些实验中，光镊首次被成功应用于生物大分子力学行为和运动学行为的研究，取得了一系列具有开创性意义的成果，其中的一些实验方法和思路现在仍然被许多人所借鉴运用。Kinesin是一种由ATP水解提供能量、具有双头的马达蛋白分子，它可以用这两头在微管上移动。1993年，Block等人使用光镊与双光束干涉仪结合，首次观察到了kinesin分子的运动过程。Kinesin分子在微管上以8nm的步长前进，每步的间隔在1ms的量级，这个实验证明了kinesin分子的运动过程是非连续的。1997年，Block等人进一步研究得出了kinesin分子每运动一步需要水解一个ATP分子的结论。1999年，Block等人又再一次通过实验得到了以下的结论：第一，kinesin分子运动时的负载能力具有很宽的范围；第二，具体负载的大小则由环境中的ATP分子浓度来决定；第三，分子负载越大运动的最大速度就会降低。如图1.2所示，微管被粘在样品池底的盖波片上，通过处理将kinesin分子修饰在硅小球的表面，使用光镊捕获并操纵硅小球使得kinesin分子的另一端（双头的一端）粘接到微管的表面，只要ATP水解提供能量，kinesin分子就可以在微管上移动。通过改变光镊的激光功率来改变硅球所受到的光阱力，从而改变

kinesin分子运动时所承受的负载,可以精确测量kinesin分子在运动时能承受的最大负载力。

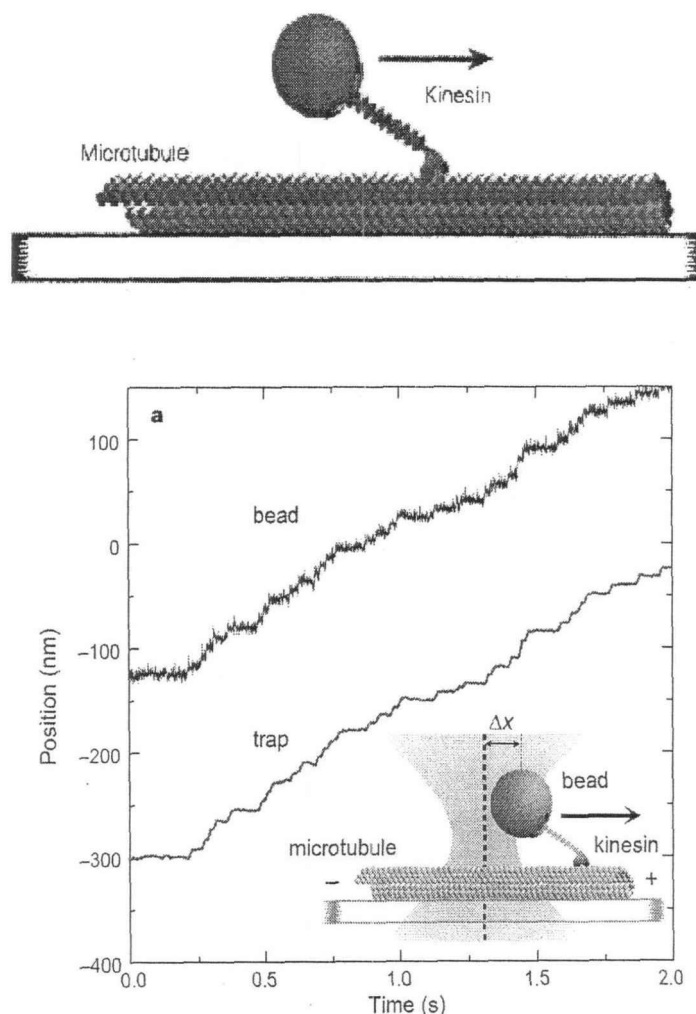


图 1.2 光镊研究 Kinesin 马达蛋白在微管上的行走。

以往的宏观研究中,一般使用光散射方法来测量分散体系的聚沉过程从而研究分散体系的稳定性。而使用光镊人工诱导体系内部胶体粒子间的碰撞<sup>[58]</sup>可以更直观地反映出粒子之间结合的过程,本实验室徐升华博士曾经在这方面进行过大量的实验和理论研究<sup>[58]</sup>。光镊同时捕获两个胶体微粒,并把它们限制在显微镜视野中,跟踪胶体粒子间的碰撞聚集过程。两个粒子是粒子碰撞聚集的最小体系,通过对这种最简单的粒子体系的碰撞过程进行统计研究,测定这些粒子对的结合几率,可以实现从粒子层次研究粒子的碰撞聚集过程的规律,并以此为基础发展粒子层次测量体系稳定率的方法。在这样的应用中,光镊的作用在于提供一个束缚范围,便于跟踪粒子对的碰撞过程,同时又要尽量减少光镊的束缚力,以免对粒子的碰撞结合几率产生影响。

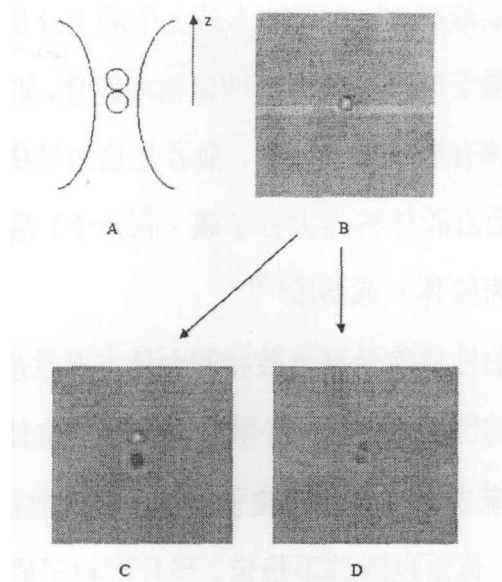


图 1.3 光镊人工诱导粒子碰撞结合的实验过程图。

A: 光镊捕获两个粒子示意图。B: 光镊捕获两个粒子的显微图像。

C: 粒子分开的图像。D: 粒子结合的图像。

在纳米技术的研究中，光镊可以用来驱动微机械装置，以及测量微系统的力学参数等。

当然光镊还可以作为一个激光与微粒相互作用的平台，而且通过功能拓展可以使用不同波长、不同脉宽的激光束与微粒相互作用，研究微粒在激光作用下的变化过程。

## §1.2 胶体研究的历史发展及现状

### 1.2.1 胶体简介

胶体是在一定分散范围内物质存在的一种状态，它的一相或多相以一定大小（通常在 $10^{-9} \sim 10^{-6} m$ 范围）分散于另一连续相中，形成具有高度分散的多相分散体系。被分散的物质称为分散相，另一种物质称为分散介质<sup>[59-63]</sup>。通常遇到的胶体例子是牛奶、烟、雾、涂料、凝胶以及骨头。

对于不同的分散体系分类，取决于分散相和连续相的性质。固体或液体分散在气体中称为“气溶胶”，烟是固体在气体中的普遍例子。液体在空气中的体系是雾。涂料和墨水是胶体溶胶或分散体，由固体粒子分散在液体中组成。

胶体还可以为两类：亲液胶体和憎液胶体<sup>[59]</sup>。明胶、蛋白质等容易与水形

成胶体的溶液叫做亲液胶体；而那些本质上不溶于介质的物质，必须经过适当处理后才能将它们分散于某种介质中的叫做憎液胶体，如金溶胶、氢氧化铝溶胶等。亲液胶体与憎液胶体有着本质的区别，前者是热力学稳定体系，后者是热力学不稳定体系。通常把亲液胶体称为大分子或（高分子）溶液，把憎液胶体称为胶体分散体系（常简称为胶体）或溶胶<sup>[59]</sup>。

胶体分散体系的性质除受到分散相和介质本身性质的影响外，物质的分散程度也是一个很重要的因素。物质的分散程度常用单位体积（或质量）物体的表面积，即比表面积<sup>[59]</sup>来表示。分散的粒子越小，即分散程度越高，比表面积越大，体系的表面能越大，体系也就越不稳定。当分散粒子成胶体粒子大小时，其比表面积和表面能激增，体系的表面特性如吸附、双电层效应化学反应能力等变得甚为明显，并且直接影响整个体系的物理化学性质。

分散程度的高低直接影响分散体系的特性。所以通常可以按分散程度的不同，把分散体系分成三类：分子分散体系、胶体分散体系和粗分散体系<sup>[59-63]</sup>。一般定义某个线度处在 $1\text{nm}$ 到 $1\mu\text{m}$ 之间的质点即为胶体，这里的质点并非纯数学上的质点，而是一个粒子。但这个界限多少是人为的。胶体化学所研究的领域与物理学、生物学、材料科学以及其他几个学科交叉重叠，是大分子与细分散多相体系的科学。在希望强调分散质点的胶体本性时，体系作为一个整体通常叫作分散体。

### 1.2.2 胶体稳定性

亲液胶体能够形成真溶液，而真溶液是溶质和溶剂放在一起时自发产生的。无化学变化或者温度变化时，溶液可以无限期地稳定存在。憎液胶体中的分散相总是会析出来。这两类体系的热力学稳定性完全不同。

谈到稳定性，我们必须时刻小心，因为在不同环境下人们所说的稳定性往往具有不同的实际意义。我们已经提到憎液胶体是热力学不稳定体系，但是许多两相分散体系在很长时间内看不出什么变化，以致其热力学不稳定性几乎没有实际意义。同样，许多胶体分散体具有动力学稳定性。可见，我们必须认真区分热力学稳定性和动力学稳定性。

只要时间充分，两相分散体总会自发地变成大的质点而质点数减少。但是，

许多大分子溶液不会自动分成两相。按照通常习惯，我们说前者是不稳定的，后者是稳定的。很多时候，我们常常将能保持原有状态的体系称为是稳定的，而体系发生变化则称为不稳定。

另外，我们在本论文中讨论的是物理化学，而非反应化学。例如，蛋白质分子可以水解以改变分子的大小、形状或者溶解度，在此情况下，分子溶液就相分离而言在热力学上是稳定的，就化学反应而言则是不稳定的。

我们知道，两相胶体就变粗过程而言是热力学上不稳定的，在该过程中，应该区分聚析和絮凝作用<sup>[59-63]</sup>。聚析指两个或者两个以上小质点熔合成大质点的过程，其主要特征是总表面积减小。絮凝是群聚在一起象一串葡萄（絮块）似的过程，但不熔成新质点，尽管小质点相接触处的一些表面位置会发生连结，但絮凝时表面不减少。作为絮凝过程的产物可以叫做絮块或者聚集体，构成絮块的单个质点称为原质点。一个体系在动力学意义上对某一个过程（如聚析）可以是相对稳定的，对另一个过程（如絮凝）却可以是不稳定的。

有时我们要考察较大的质点下沉至容器底部的趋向，这种过程就叫沉降。一个体系有可能对沉降而言是稳定的，对聚析、絮凝却是不稳定的。反之亦然。

最后，我们要指出，胶体分散体系的稳定与聚沉是胶体科学领域中的重要内容。它涉及分散体系的形成和破坏，在理论和实践上都具有重大的意义。胶体是热力学上的不稳定体系<sup>[59-63]</sup>，但是它却可以通过加入一定种类和适当数量的电解质、高聚物或聚合电解质而使它处于相对稳定状态。胶体的稳定或聚沉取决于胶粒之间的排斥力和吸引力。前者是稳定的主要因素，而后者则为聚沉的主要因素。根据这两种力产生的原因及其相互作用的情况，建立起胶体的三大稳定理论。DLVO 理论<sup>[59-63]</sup>、空间稳定理论<sup>[59-63]</sup>、空位稳定理论<sup>[59-63]</sup>。

需要注意到是有时候稳定性也用来描述小质点在整个样品中保持均匀分布的程度。

### §1.3 光镊用于研究胶体

胶体体系是由大量微观粒子组成的热力学体系，胶体宏观性质是分散相粒子间的微观相互作用等各种性质的统计体现。由于胶体粒子一直不断进行着随机热运动，很难对它进行直接的实验研究。以往一般多使用浊度法、动态光散射法等

技术研究粒子的布朗运动、粒径大小和体系稳定性等相关性质。此外，胶体粒子间的相互作用一般都很微弱，也给精确测量带来很大困难。在没有合适的手段从粒子层次进行研究的时候，很多关于粒子相互作用的工作都是从理论上建立模型来进行的<sup>[59-63]</sup>。光镊出现以后，由于光镊可以捕获和移动纳米到微米大小的粒子，还可以作为力的探针测量皮牛、亚皮牛量级的力。对于很多分散体系来说，其中粒子的大小恰好在这个范围，而粒子之间的微小作用力也可以使用光镊测量，因而光镊成为了研究分散体系性质的一个方便而有力的工具。

## §1.4 本文的主要工作内容

胶体粒子间相互作用对胶体的稳定性具有决定性贡献。本文第二章将从讨论粒子的布朗运动出发，建立利用光镊测量布朗粒子的扩散系数、利用双闪烁光镊测量胶体粒子间相互作用的实验方法。研制了同步机械斩光器，从而搭建与测量方法相匹配的双闪烁光镊。对斩光器的选择方案、整个测量系统的性能做了具体讨论。

本文第三章是利用第二章的测量工具和方法测量了静电稳定的胶体粒子间的相互作用，对胶体的稳定性理论进行了验证。在此基础上测量了 Pluronic 嵌段共聚物对聚苯乙烯分散体系稳定性的影响。对静电稳定的胶体粒子间的长程吸引力进行了计算机初步模拟。

本文第四章利用光镊捕获光束与碳酸钙微粒之间自旋角动量的传递产生的光致旋转效应来研究界面对粒子扩散运动的影响。本文第五章总结了光致旋转现象的几种产生方法，对一些相关问题做了一定的探讨。特别是提出和实现了利用迈克尔逊干涉仪测量波片的相位延迟量及快轴方向。

第六章总结本论文，并对相关的一些研究做一定的展望。

## 参考文献

1. A.Ashkin, J.M.Dziedzic, J.E.Bjorkholm, and S.Chu. (1986) "Observation of a single-beam gradient force optical trap for dielectric particles," *Opt.Lett.* 11, 288-290. J. B. Perrin, *Comptes Rendus.* 1908, 146: 967
2. Greenleaf, W. J., M. T. Woodside, et al: (2007). "High-resolution, single-molecule measurements of biomolecular motion." *Annual Review of Biophysics and Biomolecular Structure* 36: 171-190.
3. Buosciolo, A., G. Pesce, et al. (2004). "New calibration method for position detector for simultaneous measurements of force constants and local viscosity in optical tweezers." *Optics Communications* 230(4-6): 357-368.
4. van Oijen, A. M. (2007). "Honey, I shrunk the DNA: DNA length as a probe for nucleic-acid enzyme activity." *Biopolymers* 85(2): 144-153.
5. Healy, K. (2007). "Nanopore-based single-molecule DNA analysis." *Nanomedicine* 2(4): 459-481.
6. Hegner, M. and W. Grange (2002). "Mechanics and imaging of single DNA molecules." *Journal of Muscle Research and Cell Motility* 23(5-6): 367-375.
7. Chiou, A. (2005). *Cellular mechanics and DNA mechanics via optical manipulation*, Sydney, Australia, Institute of Electrical and Electronics Engineers Inc., Piscataway, NJ 08855-1331, United States.
8. Smith, D. E., G. J. Gemmen, et al. (2005). "Using optical tweezers to study protein-DNA interactions." *Proceedings of the SPIE - The International Society for Optical Engineering* 5930(1): 593012-1-593012-593012-10.
9. J.C.Crocker. (1997). "Measurement of the hydrodynamic corrections to the Brownian motion of two colloidal spheres," *J. Chem. Phys.* 106, 2837-2840.
10. J.C.Crocker, and D.G.Grier, (1994). "Microscopic measurement of the pair interaction potential of charge-stabilized colloid," *Phys. Rev. Lett.* 73, 352-355
11. D.G.Grier, (1997). "Optical tweezers in colloid and interface science," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2, 264-270
12. R.J.Owen, J.C.Crocker, R.Verma, and A.G.Yodh. (2001). "Measurement of long-range steric repulsions between microspheres due to an adsorbed polymer," *Phys. Rev. E.* 64, art. No.11401.
13. Z.W.Sun, Y.M.Li, S.H.Xu, L.R.Lou, G.L.Dai, and X.Q.Dong, (2001). "A direct test on the possibility of an aggregate in dispersion being disrupted by shear flow," *J.Colloid Interface Sci.* 242, 158-163
14. B.H.Lin, J.Yu, and S.A.Rice, (2000). "Direct measurements of constrained Brownian motion of an isolated sphere between two walls," *Phys. Rev. E* 62, 3909-3919
15. B.H.Lin, J.Yu, and S.A.Rice, (2000). "Diffusion of an isolated colloid sphere confined between flat plates," *Colloids Surf. A* 174, 121-131
16. J.C.Crocker, and D.G.Grier, (1996). "Methods of digital video microscopy for colloidal studies," *J. Colloid Interface Sci.* 179, 298-310
17. J.C.Crocker, and D.G.Grier, (1996). "When like charges attract: The effects of geometrical confinement on long-range colloidal interactions," *Phys. Rev. Lett.* 77, 1897-1900



18. A.D.Dinsmore, A.G.Yodh, and D.J.Pine, (1996). "Entropic control of particle motion using passive surface microstructures," *Nature* 383, 239-242
19. R.Verma, J.C.Crocker, T.C.Lubensky, and A.G.Yodh, (1998). "Entropic colloidal interactions in concentrated DNA solutions," *Phys. Rev. Lett.* 81, 4004-4007
20. J.C.Crocker, J.A.Matteo, A.D.Dinsmore, and A.G.Yodh, (1999). "Entropic attraction and repulsion in binary colloids probed with a line optical tweezers," *Phys. Rev. Lett.* 82, 4352-4355
21. K.Sasaki, M.Koshio, H.Misawa, N.Kitamura, and H.Masuhara,(1991). "Pattern-formation and flow-control of fine particles by laser-scanning micromanipulation," *Opt. Lett.* 16, 1463-1465
22. a)Maxwell, J. C. (1873) *Treatise on electricity and magnetism*. Oxford, UK: Clarendon Press;  
b)In a medium in which the waves are propagated there is a pressure in the direction normal to the wave, and numerically equal to the energy contained in unit volume.(Maxwell 1873)
23. Lebedev, P. N. (1901) Experimental examination of light pressure. *Ann. der Physik* 6, 433.
24. Nichols, E. F., and Hull, G. F., *Phys. Rev.* (1901) 13, 301
25. J.E. Bjorkholm, R.R. Freeman, D.B. Pearson. (1981), Efficient transverse deflection of neutral atomic beams using spontaneous resonance-radiation pressure. *Phys.Rev.A*, 23:491
26. W.D. Phillips, H.J. Metcalf. (1985). Laser cooling and electromagnetic trapping of neutral atoms. *J.Opt.Soc.Am,B*, 2:1751.
27. A. Aspect, J. Dalibard, A. Heidmann, et al. (1986). Cooling atoms with stimulated emission. *Phys.Rev.Lett.*, 57:1688.
28. 王义道. 激光冷却捕陷原子的方法——1997年诺贝尔物理奖介绍
29. A. Ashkin, (1970). "acceleration and trapping of particles by Radiation Pressure," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 24, p. 156,
30. Ashkin, A. & Dziedzic, J. M. (1975). Optical levitation of liquid drops by radiation pressure. *Science* 187, 1073–1075.
31. A. Ashkin,(1980). "Observation of Light Scattering from Nanospherical Particles Using Optical Levitation," *Appl. Optics*, vol. 19, p. 660.
32. Ashkin, A. & Dziedzic, J. M. (1971) Optical levitation by radiation pressure. *Appl. Phys. Lett.* 19,283
33. Ashkin, A. & Dziedzic, J. M. (1976) Optical levitation in high-vacuum. *Appl. Phys. Lett.* 28,333–335.
34. Ashkin, A., Dziedzic, J. M., Bjorkholm, J. E. & Chu, S. (1976). Observation of a single beam gradient force optical trap for dielectric particles. *Opt. Lett.* 11, 288–290.
35. Ashkin, A. & Dziedzic, J. M. (1977) Feedback stabilization of optically levitated particles. *Appl.Phys. Lett.* 30, 202–204
36. Ashkin, A. & Dziedzic, J. M. (1977) Observation of resonances in radiation pressure on dielectric spheres. *Phys. Rev. Lett.* 38, 1351–1354.
37. Ashkin, A. & Dziedzic, J. M. (1985). Observation of radiation-pressure trapping of particles by alternating light-beams. *Phys. Rev. Lett.* 54, 1245–1248.
38. Emiliani Valentina, Sanvitto Daniele, Zahid Morad, et al.(2004). Multi force optical tweezers to generate gradients of forces. [J]. *Optics Express*.12:3906-3910
39. Leach, Jonathan; Sinclair, (2005).An interactive approach to optical tweezer control. [J].*Progress in Biomedical Optics and Imaging - Proceedings of SPIE*.5736: 37-45
40. A. A. Afanas'ev, V. M. Katarkevich, A. N. Rubinov.(2002). Modulation of particle

- concentrations in the interference laser radiation field. [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*.69:782-7
41. A. N. Rubinov. (2003). Physical grounds for biological effect of laser radiation. [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*.36:2317-2330
  42. Ogura Yusuke, Kagawa Keichiro, Tanida Jun. (2001). Optical manipulation of microscopic objects by means of vertical-cavity surface-emitting laser array sources [J]. *Applied Optics*. 40:5430-5435
  43. Tam Jenny M, Biran Israel, Walt David R.(2004) An imaging fiber-based optical tweezers array for microparticle array assembly. [J]. *Applied Physics Letters*.84:4289-4291
  44. Leach, J., Sinclair, G., Jordn, P., Courtial, J., Padgett, M. J., Cooper, J. & Laczik, Z. J. (2004). 3D manipulation of particles into crystal structures using holographic optical tweezers. *Opt. Express*. 12, 220–226.
  45. Leach, J., Yao, E. & Padgett, M. J. (2004). Observation of the vortex structure of a non-integer vortex beam. *New J. Phys.* 6, 71
  46. Lee, S. & Grier, D. G. (2005) Flux reversal in a two-state symmetric optical thermal ratchet. *Phys. Rev. E* 71, 060102(R).
  47. Lee, S. & Grier, D. G. (2005) Robustness of holographic optical traps against phase scaling errors. *Opt. Express* 13, 7458–7465.
  48. Lee, S. & Grier, D. G. (2006) One-dimensional optical thermal ratchets. *J. Phys.: Condens. Matter* 17, S3685–S3695
  49. Lee, S., Ladavac, K., Polin, M. & Grier, D. G. (2005) Observation of flux reversal in a symmetric optical thermal ratchet. *Phys. Rev. Lett.* 94, 110601.
  50. Liesener, J., Reicherter, M., Haist, T. & Tiziani, H. J. (2000) Multi-functional optical tweezers using computer-generated holograms. *Opt. Commun.* 185, 77–82.
  51. MacDonald, M. P., Spalding, G. C. & Dholakia, K. (2003) Microfluidic sorting in an optical lattice. *Nature* 426, 3562.
  52. Magome, N., Kohira, M. I., Hayata, E., Mukai, S. & Yoshikawa, K. (2003) Optical trapping of a growing water droplet in air. *J. Phys. Chem. B* 107, 3988–3990.
  53. Rohrbach, A. (2005) Switching and measuring a force of 25 femtoNewtons with an optical trap. *Opt. Express* 13, 9695.
  54. R.A.Beth. (1936), Mechanical Detection and Measurement of the Angular Momentum of Light. *Phys.Rev*, 50: 115-125
  55. M.E.J.Friese, T.A.Nieminen, N.R.Heckenberg et al.(1998) Optical alignment and spinning of laser-trapped microscopic particles. *Nature*, 394:348-359
  56. K. Svoboda, C. F. Schmidt, B. J. Schnapp, and SM Block. (1993). Direct observation of kinesin stepping by optical trapping interferometry. *Nature*, 365:721-727.
  57. Y. Okada, N. Hirokawa, (1999). A Processive Single-Headed Motor: Kinesin Superfamily Protein KIF1A. *Science*, 283:1152.
  58. Zhiwei Sun, Shenghua Xu, Guoliang Dai, (2003) a Microscopic Approach to Studying Colloidal Stability. *Journal of Chemical Physics*, 119:2399.
  59. 陈宗淇, 王光信, 徐桂英 编 (2001). 《胶体与界面化学》高等教育出版社.
  60. 章莉娟, 郑忠 编著 (2006) 《胶体与界面化学》华南理工大学出版社.
  61. (美) P.C.Hiemenz 著, 周祖康, 马季铭 译 (1986) 《胶体与表面化学原理》北京大学出版社.

62. (阿根廷)Drew Myers 著 吴大诚, 朱谱新 等译. (2005)《表面、界面和胶体——原理及应用》
63. 王果庭, (1990)《胶体稳定性》 科学出版社.

## 第二章 胶体微粒间相互作用势 测量方法的建立及设备研制

胶体是由大量微观粒子组成的热力学体系,其宏观性质是必然是内部大量粒子相互作用等各种性质的总和。过去由于缺乏对纳米到微米量级微粒之间相互作用进行直接测量的有效工具,以往的实验研究侧重在利用动态光散射测量粒子的布朗运动、颗粒大小,利用电泳测量粒子的电性,利用浊度法测量体系的稳定性等方面的研究。光镊可以无机械接触地操纵微粒而不会对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,为从微观层面研究胶体提供了一种有效的手段,而不需要通过测量体系宏观性质来反推微粒间相互作用规律。由于胶体体系内部粒子间的相互作用决定了体系的稳定性,本章将从讨论测量胶体粒子间相互作用的方法出发,研制相应的设备来研究体系的稳定性。

### §2.1 布朗运动

#### 2.1.1 粒子的自由布朗运动

1827年,植物学家布朗发现,水中的花粉和其他粒子不停地作无规运动,后人称这种运动为布朗运动,这种粒子称为布朗粒子。1877年,德耳索(Delsaulx)指出,这是周围分子对粒子不平衡的碰撞引起。在此基础上,爱因斯坦于1905年发表了布朗运动的理论<sup>[1]</sup>,随后被一系列的实验所证实,其中最著名的是皮兰(Perrin)在1908~1909年的实验<sup>[2-5]</sup>。

布朗粒子的直径约为 $10^{-6}m$ ,分子的直径约为 $10^{-10}m$ 。布朗粒子的体积比分子的大很多,因此,布朗粒子将受到许多周围液体分子的碰撞,一般情况下,碰撞数约为 $10^{21}$ 次每秒。另一方面,布朗粒子又非常小,周围分子对它的碰撞所产生的力在各个不同方向上不能互相抵消,由于碰撞次数很多,碰撞在某个方向不平衡所产生的力有足够大的数值,可使布朗粒子运动。于是,在某一瞬间,布朗粒子可能在某一个方向上受到净余的作用力,而使它朝某一方向运动。在另一瞬

间,又可能在另一个方向上受到另一个净余作用力而被推向另一个方向。由于周围粒子的热运动激烈,布朗粒子所受到的碰撞力总是涨落不定的,这样,观察到的布朗粒子时东时西地作无规运动。布朗运动虽然并不直接就是分子的无规则运动,但它实际上是周围分子无规则运动的反映。并且,观测是在宏观短而微观长时间内进行,因此实际上观测到的是布朗粒子的一种平均运动。可以把布朗粒子看作是巨分子,即使在体系达到热平衡后,它仍旧在做无规则运动。

我们可以这样估算悬浮在水中的聚苯乙烯球的布朗运动的瞬时速度。由于聚苯乙烯球的密度和水的密度很接近,可以认为聚苯乙烯球在水中的重力和浮力近似相等,这样可以只考虑布朗粒子的与运动方向相反的流体阻力,以及周围分子无规则碰撞导致的随机力。对悬浮在液体中的布朗粒子用能量均分定理

$$\frac{1}{2}m\overline{v^2} = \frac{3}{2}k_B T, \quad (2.1)$$

其中  $m$  为粒子质量,  $v$  为速率,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为温度。对我们常用的聚苯乙烯球,直径在微米量级,体积为  $10^{-18} m^3$  量级,密度约  $1.05 \times 10^3 kg \cdot m^{-3}$ ,质量在  $10^{-15} kg$  量级,在常温  $T = 3 \times 10^2 K$  下,其速率估计为

$$v \sim \sqrt{\overline{v^2}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \sim 3 \times 10^{-3} m \cdot s^{-1} = 3 mm \cdot s^{-1}$$

量级。实际上,在显微镜下的布朗运动并非布朗运动的瞬时速度,而是多次瞬时运动的平均效果,实际观察到的速度也比这小的多。

下面用郎之万方法来研究布朗粒子位移的平均平方偏差(均方差)。一个质量为  $m$  的粒子所受到的作用力包括:竖直向下的重力  $mg$ ;周围分子对布朗粒子的作用力。后一种力包括:浮力,方向向上;阻力  $-\alpha \bar{v}$ ;涨落很快引起粒子做无规则运动的力  $\overline{F_{rand}} = (X, Y, Z)$ 。对上述的聚苯乙烯球,其重力和浮力几乎完全相抵消。根据斯托克斯公式,静止流体对以  $\bar{v}$  速度运动的球形粒子的阻力为:

$$\vec{F} = -\alpha \bar{v}, \quad (2.2)$$

其中  $\alpha = 6\pi a\eta$ ,  $a$  为粒子半径,  $\eta$  为流体的黏度。只考虑  $x$  方向运动时,运动方程为:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \alpha \frac{dx}{dt} = X, \quad (2.3)$$

其中  $X$  表示流体对粒子作用的随机力, 此式即为郎之万方程。在它两边同乘  $x$  得

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 x^2}{dt^2} + \frac{\alpha}{2} \frac{dx^2}{dt} - mv^2 = x \cdot X, \quad (2.4)$$

其中  $v = \frac{dx}{dt}$  为粒子沿  $x$  方向的速度, 此式即为位力定理。

布朗粒子的数目比液体分子少得多, 单个布朗粒子的质量和所有布朗粒子的总质量都比液体的质量小得多, 各布朗粒子的运动是彼此独立的, 对上式求平均得:

$$\frac{m}{2} \frac{d^2 \overline{x^2}}{dt^2} + \frac{\alpha}{2} \frac{d\overline{x^2}}{dt} - m\overline{v^2} = \overline{x \cdot X}. \quad (2.5)$$

$X$  表示随机力,  $x \cdot X$  可正可负, 对各粒子随即涨落, 这使  $\overline{x \cdot X} = 0$ 。对  $x$  自由度, 考虑能量均定理, 有  $m\overline{v^2} = k_B T$ , 使上式变为:

$$\frac{d^2 \overline{x^2}}{dt^2} + \frac{\alpha}{m} \frac{d\overline{x^2}}{dt} - \frac{2k_B T}{m} = 0. \quad (2.6)$$

其解为:

$$\overline{x^2} = 2 \frac{k_B T}{\alpha} t + c_1 e^{-\frac{\alpha}{m} t} + c_2, \quad (2.7)$$

$c_1$  和  $c_2$  为积分常数, 室温下水的黏度约为  $10^{-3} Pa \cdot s$ , 对之前所述的聚苯乙烯球而言, 可估算  $\frac{\alpha}{m}$  为  $10^7 s^{-1}$  量级, 在  $10^{-6} s$  以后, 上式的第二项便可忽略。可见  $c_2$  表示  $t=0$  时  $\overline{x^2}$  平均值。对从原点出发的布朗粒子, 该式成为:

$$\overline{x^2} = 2 \frac{k_B T}{\alpha} t = 2Dt, \quad (2.8)$$

其中  $D = \frac{k_B T}{\alpha} = \frac{k_B T}{6\pi a \eta}$ , 布朗粒子位置分布的均方差  $\overline{x^2}$  与扩散时间  $t$  成正比。测得

$\overline{x^2}$  和  $t$ , 可以推知  $a\eta$ 。如果已知  $a$  和  $\eta$  中的任何一个, 都可以由此测得另一个。

得到 (2.8) 式后, 我们可以每隔一段时间  $\tau$  测量一次布朗粒子的位移, 在  $t = \xi\tau$  时间内共测量  $\xi$  次, 设这  $\xi$  次的位移分别为  $\Delta x_1, \Delta x_2, \dots, \Delta x_\xi$ , 则在  $t$  时

间内总的位移是:

$$x = \Delta x_1 + \Delta x_2 + \cdots + \Delta x_\xi, \quad (2.9)$$

总位移的平方值是:

$$x^2 = \sum_{i=1}^{\xi} (\Delta x_i)^2 + \sum_{i \neq j} \Delta x_i \cdot \Delta x_j, \quad (2.10)$$

$$\overline{x^2} = \sum_{i=1}^{\xi} \overline{(\Delta x_i)^2} + \sum_{i \neq j} \overline{\Delta x_i \cdot \Delta x_j}. \quad (2.11)$$

如果  $\tau$  足够大, 两次相继测量得到的位移的数值可看作是完全独立, 与实践无关,

$\overline{\Delta x_i \cdot \Delta x_j} = 0$ , 上式化为:

$$\overline{x^2} = \sum_{i=1}^{\xi} \overline{(\Delta x_i)^2} = \xi \overline{(\Delta x_i)^2}, \quad (2.12)$$

即

$$\overline{(\Delta x_i)^2} = 2D\tau. \quad (2.13)$$

考虑到光镊设备中一般都配置有 CCD 等录像设备, 上式为我们测量粒子的布朗运动提供了一种方法。

下面我们将看到布朗运动实际上是布朗粒子的一种扩散, 扩散是由于粒子在空间的分布不均匀引起的, 它满足:

$$\overline{J}_n = -D\nabla n, \quad (2.14)$$

其中  $\overline{J}_n$  是扩散的粒子流密度,  $n$  是粒子的数密度,  $n = n(\vec{r}, t)$ ,  $D$  为扩散系数。

由于粒子数守恒, 连续性方程为:

$$\nabla \overline{J}_n + \frac{\partial n(\vec{r}, t)}{\partial t} = 0. \quad (2.15)$$

仅对  $x$  方向求解, 考虑初始条件是在  $t=0$  时,  $N$  个粒子全部集中在  $x=0$  处, 即

$n(x, 0) = N\delta(x)$ , 得:

$$n(x, t) = N \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (2.16)$$

由此式一样给出

$$\overline{x^2} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 n(x,t) dx}{\int_{-\infty}^{\infty} n(x,t) dx} = 2Dt. \quad (2.17)$$

从  $n(x,t)$  的表达式可以看出, 固定一个时间  $t$ , 则布朗粒子在空间的分布是高斯分布:

$$n = \frac{N}{\sqrt{2\pi x^2}} e^{-x^2/2x^2}, \quad (2.18)$$

即布朗运动实际上是无规行走问题。起始位置在原点的布朗粒子  $t$  时间后沿  $x$  方向的概率分布为:

$$P(x,t) = \sqrt{\frac{1}{4\pi Dt}} e^{-\frac{x^2}{4Dt}}. \quad (2.19)$$

$t$  时刻在  $x_0$  处的布朗粒子到  $t+\tau$  时刻沿  $x$  方向的概率分布就应为:

$$P(x_0,t; x,t+\tau) = \sqrt{\frac{1}{4\pi D\tau}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D\tau}}. \quad (2.20)$$

由于两段时空中布朗粒子的无规行走或扩散是彼此独立的事件, 起始在原点的布朗粒子  $(t+\tau)$  时间后沿  $x$  方向的概率分布应为:

$$\begin{aligned} P(x,t+\tau) &= \int_{-\infty}^{\infty} P(x_0,t) P(x_0,t; x,t+\tau) dx_0 \\ &= \frac{1}{4\pi D\sqrt{t\tau}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x_0^2}{4Dt}} e^{-\frac{(x-x_0)^2}{4D\tau}} dx_0 = \sqrt{\frac{1}{4\pi D(t+\tau)}} e^{-\frac{x^2}{4D(t+\tau)}}, \end{aligned} \quad (2.21)$$

与直接用  $P(x,t+\tau)$  一致。

在达到热平衡后, 悬浮在液体中的布朗粒子像一个大分子一样, 遵从玻尔兹曼分布。一个密度为  $\rho$ , 质量为  $m$  的布朗粒子悬浮在密度为  $\rho_0$  的液体中所受到的总势能为:

$$V = mgz \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right), \quad (2.22)$$

其中,  $mgz$  为粒子所受到的重力势能,  $z$  为垂直水平面向上的坐标。布朗粒子沿



$z$  方向的密度分布即为:

$$n(z) = n_0 e^{-V/k_B T} = n_0 \exp\left[-\frac{mgz}{k_B T} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho}\right)\right], \quad (2.23)$$

此式被皮兰用实验证实。

## 2.1.2 光镊中粒子的布朗运动

上一小结讨论了粒子的自由布朗运动, 这一小节我们分析光镊中粒子的布朗运动。在光镊线性区 (仅考虑  $x$  方向), 光镊的阱力如线形弹簧  $F = -kx$ ,  $x$  是物体偏离光镊中心的位移,  $k$  是光镊的刚度,  $X$  为随机力。朗之万方程为

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + \alpha \frac{dx}{dt} = X + kx, \quad (2.24)$$

同上节一样处理, 可得:

$$\frac{d^2 \overline{x^2}}{dt^2} + \frac{\alpha}{m} \frac{d\overline{x^2}}{dt} + 2 \frac{k}{m} \overline{x^2} = 0. \quad (2.25)$$

求解该式, 令  $\Delta = \left(\frac{\alpha}{m}\right)^2 - 8 \frac{k}{m}$ , 考虑到实验室里光镊的典型参数为  $k \sim 10^{-5} \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ ,

$\frac{\alpha}{m}$  为  $10^7 \text{ s}^{-1}$  量级,  $8 \frac{k}{m} \sim 10^{10} \text{ s}^{-2}$  量级, 可知  $\Delta > 0$ ,

$$\lambda_1 = \frac{\alpha}{2m} + \sqrt{\left[\frac{\alpha}{2m}\right]^2 - \frac{2k}{m}} \approx \frac{\alpha}{m}, \quad (2.26)$$

$$\lambda_2 = \frac{\alpha}{2m} - \sqrt{\left[\frac{\alpha}{2m}\right]^2 - \frac{2k}{m}} \approx \frac{2k}{\alpha}, \quad (2.27)$$

得到:

$$\overline{x^2} = c_1 e^{-\lambda_1 t} + c_2 e^{-\lambda_2 t}, \quad (2.28)$$

当  $t > 10^{-6} \text{ s}$  时, 上式右边的第一项相对于第二项便可以忽略, 物理意义是: 在强阻尼运动模式下, 小球的惯性运动完全被抑制掉。我们也可以看到如果消除光镊的影响,  $k = 0$ , 则上式回归到粒子的自由布朗运动的方程解。

我们取特解为

$$\overline{x^2} = \frac{k_B T}{k}, \quad (2.29)$$

则方程 (2.25) 式的通解为

$$\overline{x^2} = c_2 e^{-\lambda_2 t} + \frac{k_B T}{k}. \quad (2.30)$$

令  $t = 0s$ ,  $\overline{x^2} = 0$ , 得

$$\overline{x^2} = \frac{k_B T}{k} (1 - e^{-\frac{2k}{\alpha} t}) = \frac{k_B T}{k} (1 - e^{-\frac{t}{\tau_0}}), \quad (2.31)$$

即小球位移均方差随时间的变化关系, 其中定义弛豫时间  $\tau_0 = \frac{\alpha}{2k}$ 。从本公式可以看出, 一般光镊捕获布朗粒子所需的弛豫时间为毫秒量级。这个结论在我们光镊系统的建立和应用方面极其有用, 本文在讨论利用光镊测量粒子间相互作用的实验效率时也将用到本结论。

方差的稳态解是个常数, 即  $\overline{x^2} = \frac{k_B T}{k}$ , 且  $\overline{\dot{x}^2} = 0$ , 这说明布朗粒子偏离势中

心的位移分布服从高斯分布  $P(x) = c \cdot \exp(-\frac{x^2}{2\sigma^2})$ , 其中  $\sigma^2 = \frac{k_B T}{k}$ , 故有

$P(x) = c \cdot \exp(-\frac{E}{k_B T})$ , 其中  $E(x) = \frac{1}{2} k x^2$  就是粒子在简谐势中的势能函数, 这也说

明布朗粒子在光镊中服从玻尔兹曼分布。

### 2.1.3 粒子对的布朗运动及相互作用势的测量原理

上面已经分别讨论了单个布朗粒子自由时和处于光镊中的分布情况, 对于胶体研究而言, 我们更关心的是多个粒子存在相互作用情况下的动力学过程, 更关心的是直接测量粒子间的相互作用。但是, 处在一种分散介质中的粒子在介质分子施加的随机力作用下作布朗运动, 直接测量粒子间的相互作用是很困难的。尽管如此, 我们依然可能从对粒子间的运动过程的统计分析推断粒子间的相互作用。

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, 则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。相对布朗运动部分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, 本文仅讨论粒子的径向

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  $r$  的转移概率为

$$P(r', t; r, t + \tau) = P(r', 0; r, \tau), \quad (2.32)$$

$P(r', 0 | r, \tau)$  与时间  $t$  无关，可以表述为

$$P(r', 0; r, \tau) = e^{-L_s \tau} \delta(r - r'), \quad (2.33)$$

其中，

$$L_s = \left[ \frac{1}{m\alpha} \frac{\partial}{\partial r} U'(r) + \frac{K_B T}{m\alpha} \frac{\partial^2}{\partial r^2} \right], \quad (2.34)$$

$L_s$  是与势场  $U(r)$  有关而与时间无关的算子，其中  $m$  为粒子质量， $\alpha$  为粘滞力比例系数， $\alpha = 6\pi\eta a$ ，其中  $a$  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  $U(r)$  中作布朗运动。

基于转移概率与相互作用势的关系，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。势场中粒子在不同位置间的转移，最终将导致粒子在空间的几率密度达到一个平衡的分布，因而可以由转移概率得到粒子在空间的平衡几率分布  $\rho(r)^{eq}$ ，它们间的关系如下<sup>[6]</sup>：

$$\rho(r)^{eq} = \int \rho(r')^{eq} P(r', 0; r, \tau) dr', \quad (2.35)$$

该积分式的离散化形式为：

$$\rho_i^{eq} = \sum_j^N \rho_j^{eq} P_{ji}. \quad (2.36)$$

这里空间被分割为  $N$  个小区，式 (2.36) 中  $\rho_i^{eq}$  为粒子在第  $i$  个空间区域内出现的几率， $P_{ji}$  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  $P_{ji}$  为矩阵元的整个矩阵就是转移矩阵。式 (2.36) 是关于  $\rho_i^{eq}$  的一组  $N$  维线性方程组。如果测得以  $P_{ji}$  为矩阵元的转移矩阵，则可由式 (2.36) 求得  $\rho_i^{eq}$ 。因为平衡时  $\rho_i^{eq}$  满足 Boltzmann 分布<sup>[6]</sup>：

$$\rho_i^{eq} = C \cdot \exp\left(-\frac{U(r_i)}{k_B T}\right), \quad (2.37)$$

其中  $k_B$  是 Boltzmann 常数,  $T$  是绝对温度,  $C$  是归一化常数。把  $\rho_i^{eq}$  代入方程 (2.37), 就可以求得势场  $U(r)$ 。

从本节讨论可知, 可以利用光镊实现捕获和排布粒子, 而对光镊关闭后粒子在粒子间作用力和热随机力作用下的运动轨迹进行统计分析可得出粒子间的相互作用。下节将介绍胶体粒子间相互作用测量系统的具体原理。

## §2.2 同步闪烁光镊的研制

### 2.2.1 同步闪烁光镊

从上文分析可知, 利用同步闪烁光镊可以测量胶体微粒间相互作用势。我们自行研制的测量系统主要包括两个不同波长的光镊、一台倒置生物显微镜、一套 CCD 录像设备、一个机械斩光器以及一台计算机。图 2.1 是胶体微粒间相互作用势测量系统的原理图。

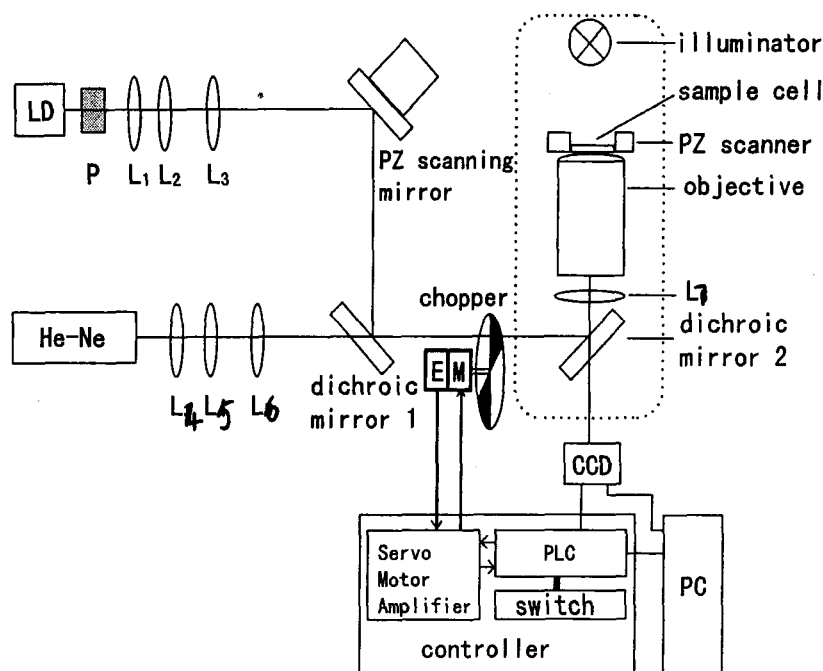


图 2.1 胶体微粒间相互作用势测量系统的原理图

图 2.1 中虚线框代表倒置生物显微镜 (IX70, Olympus, Japan)。LD 为 810nm 波长的半导体激光器, 正透镜  $L_1$  和  $L_2$  构成的扩束系统使得扩束后的激光束能够

与物镜 (objective) 后瞳相匹配, 提高光镊对粒子的捕获力<sup>[7]</sup>。在显微镜进光通道口 (左侧光口) 一定距离处存在物平面的共轭面,  $L_3$  将激光束会聚到该平面上, 即可保证激光束会聚在物平面, 使半导体光镊的阱位在显微镜的物平面上<sup>[8]</sup>。HeNe 为氦氖激光器 (35mW, Polarized, Coherent, USA), 用于构建氦氖光镊。 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$  和  $L_1$ 、 $L_2$ 、 $L_3$  所起的作用完全一致。半导体光镊光路比氦氖光镊光路多了整形棱镜 P 和压电转镜, 整形棱镜用于将半导体激光器发射光的椭圆光斑整形为圆光斑, 计算机控制压电转镜 (S-330.30, PI, German) 的偏转, 用来实现半导体光镊阱位在水平面上的二维扫描<sup>[9]</sup>, 从而改变两个光镊的相对距离, 半导体光镊阱位有效扫描范围为半径约 10 $\mu\text{m}$  的圆形区域。此两路光束在显微镜中经过辅助透镜  $L_7$ , 被 100 倍油浸物镜 (N.A.=1.35, Olympus) 会聚到样品池中, 形成两个独立光镊。密封的样品池置于压电扫描平台 (P-517.3CL, PI, German) 上。两个光镊在纵向 (或 Z 方向, 即垂直观察平面的方向) 的捕获和操作范围是从样品池底面向上约 40 $\mu\text{m}$  的高度范围内, 这个操作可以通过调节显微镜调焦手轮和压电平台的 Z 方向运动来实现。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得到两个粒子球心间的相对距离。

本测量系统中的一个关键部件是可编程的同步斩光器。机械斩光器主要由控制器 (controller)、伺服电机 (M)、编码器 (E) 和斩光盘 (chopper) 组成。斩光器控制器主要由可编程控制器 (PLC)、伺服电机放大器 (Servo Motor Amplifier) 和控制开关 (switch) 组成。可编程控制器可以与计算机连接, 利用计算机编写程序并刷入到可编程控制器。CCD 拍照时发出 TTL 同步信号触发编程控制器根据预设程序发出控制和脉冲信号到伺服电机放大器, 伺服电机放大器驱动伺服电机转动, 电机带动斩光盘转动, 斩光盘用来实现光镊的开和关二个状态之间的转换, 定位粒子时打开光镊, 测量粒子的布朗运动时关闭光镊。

由于斩光盘工作时一直旋转, 为保持转动惯量的平衡, 斩光盘为如图 2.2 所示的非对称结构, 图中红点表示激光光斑。斩光盘置于双色反射镜 1 和显微镜之间与显微镜物平面相共轭的平面上, 那里正是激光束腰所在位置。如图 2.3 时序

所示，当斩光盘角速度最大时对光斑束腰进行切割，这样，光镊的开关切换时间最短。

斩光盘切割光斑的角速度最高可达到 3000 转每分钟（RPM），斩光盘直径在 10 厘米左右，实际使用时光镊从全开启到全关闭所用典型时间，即光镊波形的下降沿时间小于 0.2ms。对单光镊关闭过程中布朗粒子扩散运动的方向性进行检测，实验数据显示单光镊关闭过程中布朗粒子扩散呈现出良好的各向同性，表明这样的光镊关闭速度是足够的，不会影响胶体粒子间相互作用势的测量。

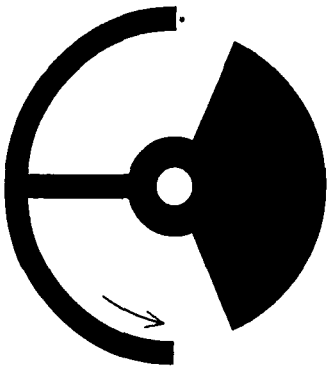


图 2.2 斩光盘

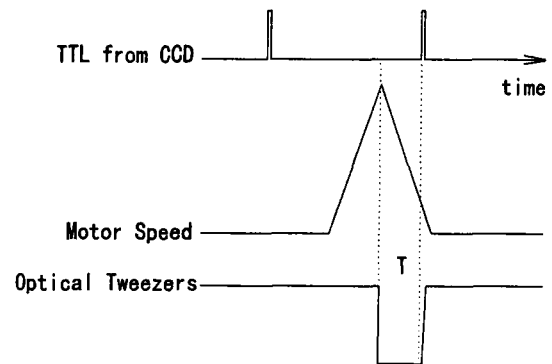


图 2.3 CCD 录像与光镊开关时序图

本系统工作时必须保证斩光器与 CCD 的精确同步运行。如图 2.3 时序图所示，CCD 在拍摄图像的同时发出一个 TTL 脉冲信号。该 TTL 脉冲信号幅值为 5 伏特，脉宽为 CCD 的曝光时间，一般选为 1ms。该 TTL 脉冲的上升沿触发斩光器控制器后，斩光器控制器根据设定的程序驱动伺服电机，电机带动斩光盘旋转，伺服电机末端配置的编码器实时地把电机轴转过的角度（也即斩光盘转过的角度）反馈到伺服电机放大器，伺服电机放大器对该角度信号和可编程控制器的输入信号进行对比，调整对电机的驱动信号，保证电机按可编程控制器的预设程序运行。其最终结果是按设定的时间顺序打开和关闭光镊，并控制光镊打开的持续时间和关闭的持续时间，保证 CCD 是在光镊完全关闭并经过设定的时间后采集下一个图像信息，我们将这段时间定义为观测延迟时间  $\tau$ 。

## 2.2.2 系统特点

下面将具体讨论本测量系统，特别是其中关键装置斩光器的各项性能和特点。

### 2.2.2.1 斩光器选择方案

本系统中没有使用速度更快的电光晶体作为斩光器，是基于以下几点考虑。

目前测量胶体粒子之间的相互作用势能主要依赖于多光镊，其中又以双光镊系统为主。为避免双光镊之间产生干涉现象，一般利用同一光源偏振分束形成的双光镊，或者是利用不同波长光源形成的双光镊。无论是哪一种构成形式的双光镊，我们都不得不使用两套电光晶体组成的两个斩光器系统分别对两个光源进行斩光。这会增加双光镊同步斩光过程中的时间误差，更增加了设备的成本、复杂性及维护难度，系统稳定性也相应下降。另外，在光镊光路中加入晶体，会增加光路的光程，准直调节也相对困难。如果光路调整不够完善，消光可能不会太好，光镊就无法完全关闭，影响实验测量。

现有的实验结果以及理论计算都表明，当小球的大小和形成光镊的激光束的束腰相近时，光镊的捕获效果最佳<sup>[13]</sup>。而且，捕获效果与光源波长有关<sup>[14-19]</sup>，这样，针对不同大小尺度和折射率的样品体系，我们应该灵活地选择光源波长以达到最佳的捕获效应，当然最好是使用可调谐波长激光器。如果本系统的测量对象是生物大分子等活体样品，激光波长的选择就显得尤为重要。科研人员总是希望充分利用光镊的非机械接触式操控的优点，而同时能尽量避免由于生物组织对激光的吸收导致样品受到的损害。因为生物组织通常是各种分子的复合体，性质过于复杂，所以很难给出确定的吸收规律，但是人们通过大量实验归纳出很多经验法则<sup>[20]</sup>，例如在紫外光范围，DNA（260nm 附近）和蛋白质（280-300nm）是主要的吸收体，生物体对红外光的吸收则主要是由水的吸收作用来决定。对比 Nd:YAG 激光与波长 700nm-1000nm 的可调谐钛蓝宝石激光对生物粒子活性的影响，表明后者更适合作为光镊光源（Berns 等人）<sup>[21]</sup>。总之，即使光源波长发生变动，本机械斩光器也无需做任何改变仍然适用，这大大增加了系统的可移植性和易用性。电光晶体则需要根据特定波长精确调节半波电压，使用相对复杂。

#### 2.2.2.2 光镊的开关频率

斩光器的斩光频率即光镊的开关频率，为电机转速和斩光盘空间周期的乘积，本系统使用的电机速度从 0RPM 到 3000RPM 可调，同时我们可以根据需要设计不同占空比的斩光盘，因此本斩光器的斩光频率在数赫兹到数千赫兹的范围内可调。本斩光器系统使用了闭环系统，具有高斩光频率稳定性。我们使用的

CCD 连续拍照时帧周期漂移不超过 0.2ms, 这样 CCD 图像采集时间与光镊开关时间的同步精度优于 0.4ms。

### 2.2.2.3 原点记忆和回归功能

本系统具有绝对位置编码器, 长时间运行无累计误差。使用人员可以把本次实验过程中机械斩光器的初始角度(位置)刷入到斩光器控制器, 下次系统开机时, 斩光器会自动转到上次实验所在的角度, 即该系统具有原点记忆和回归功能。

### 2.2.2.4 兼容性

根据实验需要, 本系统可以接受 CCD 发出的 TTL 脉冲精确开关光镊, 也可以是本斩光器开关光镊并实时输出信号去精确触发 CCD 拍照。因此本斩光器对不同类型的 CCD 等设备具有良好的兼容性和扩展性。

## §2.3 本章小结

我们基于粒子布朗运动的规律建立了测量胶体粒子间相互作用的方法及设备, 整个测量系统能根据预设程序自动运行, 包括光镊的开关、粒子运动图像连续采集, 辅以自编的图像分析软件, 能方便地直接得到两个粒子间的相互作用势。根据光镊刚度及胶体粒子布朗运动的特性, 设定恰当的光镊开关时序, 实验效率很高, 一般可以在两个小时内完成。



## 参考文献

1. A. Einstein, (1905), *Ann. Der Phys.* 17:549
2. J. B. Perrin, (1908), *Comptes Rendus.* 146: 967
3. J. B. Perrin, (1908), *Comptes Rendus.* 147: 475
4. J. B. Perrin, (1909), *Comptes Rendus.* 149: 477
5. J. B. Perrin, (1908), *Comptes Rendus.* 147: 549
6. N.G. van Kampen. (1981) *Stochastic processes in physics and chemistry*[M], Amsterdam ; North-Holland ;
7. MENG Bing-Huan(孟炳寰), ZHOU Jin-Hua(周金华), ZHONG Min-Cheng(钟敏成), LI Yin-Mei(李银妹), WU Jian-Guang(吴建光), REN Hong-Liang(任洪亮). (2008) Improvement of Transverse Trapping Efficiency of Optical Tweezers[J]. *Chinese Physics Letters.* 25(6)
8. 周城. (2007), 高斯光束经望远镜和薄透镜组合系统的聚焦特性[J]. *光学精密工程.* 15(8),1203-1207
9. 姚新程,李兆霖,郭红莲 等. (2001), 光阱位置操纵系统的研究[J]. *光学精密工程.* 9(01),55-58
10. H.T. Chen, Y.M.Li, L.R.Lou, et al. (2001) High precision measurements in an optical tweezers for studying single biomolecule motion. *C. Britton Chance, Photonics and Imaging in Biology and Medicine, Proceedings of SPIE, Vol.4536:75-81*
11. H.L. Guo, X.C Yao, Z.L Li. et al. (2002) Measuring displacement and force applied on particles in optical tweezers. *J. Science in China (A)* ,32(2):97-102
12. Jeff Gelles, B.J.Schnapp, M. P.Sheetz. (1998) Tracking kinesin-driven movements with nanometer-scale precision. *J. Nature*,331:450-453
13. Robert M.Simmons, J.T.Finer, S.Chu et al. Quantitative Measurements of Force and Displacement Using an Optical Trap. *Biophysical Journal*,1996,70:1813-1822
14. Mao, F. L., Q. R. Xing, et al. (2007). "Calculation of axial optical forces exerted on medium-sized particles by optical trap." *Optics and Laser Technology* 39(1): 34-39.
15. Xu, S. H., Y. M. Li, et al. (2006). "Systematical study of the trapping forces of optical tweezers formed by different types of optical ring beams." *Chinese Physics* 15(6): 1391-1397.
16. Im, K. B., D. Y. Lee, et al. (2002). "Calculation of optical trapping forces on microspheres in the ray optics regime." *Journal of the Korean Physical Society* 40(5): 930-933.
17. Nieminen, T. A., H. Rubinsztein-Dunlop, et al. (2001). "Numerical modelling of optical trapping." *Computer Physics Communications* 142(1-3): 468-471.
18. Sun, W., Y. Q. Wang, et al. (2000). "Construction of an optical tweezers - Calculation and experiments." *Chinese Physics* 9(11): 855-860.
19. Gussgard, R., T. Lindmo, et al. (1992). "Calculation of the Trapping Force in a Strongly Focused Laser-Beam." *Journal of the Optical Society of America B-Optical Physics* 9(10): 1922-1930.
20. Karl Otto Greulich. (1999) *Micromanipulation by light in biology and medicine* [M]. Basel: Bostonr,
21. M.W. Berns, J.B. Aist, W.H. Wright, et al. (1992,) Optical trapping in animal and fungal cells using a tunable near-infrared titanium-sapphire laser. *Exp. Cell. Res.*, 188:375-378

## 第三章 胶体稳定性的 实验研究及计算机模拟

由第二章的讨论可知, 可以通过测量转移矩阵来得到粒子间的相互作用势。光镊具有对微粒的操控和位移测量功能。光镊可以控制粒子的初始位置, 显微测量系统可以测量样品粒子在一段时间运动前后的起点和终点位置, 即对位置转移过程进行测量, 从而实现对转移矩阵的测量。本章从介绍分散体系稳定性理论开始, 利用第二章所介绍的实验装置和实验方法对  $1\mu\text{m}$  聚苯乙烯球悬浮液中两个小球之间相互作用进行了实验测量, 同时具体结合实验探讨了测量过程中决定实验精度和效率的一些因素。在此基础上研究了 Pluronic 嵌段共聚物对聚苯乙烯分散体系稳定性的影响。

绪论中已经介绍胶体是热力学不稳定体系<sup>[1-5]</sup>, 但是它却可以通过加入一定种类和适当数量的电解质、高聚物或聚合电解质而使它处于相对稳定状态。胶体的稳定或聚沉取决于胶粒之间的排斥力和吸引力。前者是稳定的主要因素, 而后者则为聚沉的主要因素。根据这两种力产生的原因及其相互作用的情况, 建立起胶体的三大稳定理论。DLVO 理论<sup>[1-5]</sup>、空间稳定理论<sup>[1-5]</sup>、空位稳定理论<sup>[1-5]</sup>。

### §3.1 DLVO 理论

DLVO 理论是 20 世纪 40 年代建立起来的静电稳定理论。该理论认为带电胶粒相互靠拢时, 由于它们的双电层重叠而产生静电排斥力, 又由于它们之间的范德华吸引力的相互作用, 而使胶体处于一个平衡状态。

#### 3.1.1 胶体表面电荷来源及双电层理论

在液-固界面处, 固体表面上与其附近的液体内通常会分别带有电性相反、电量相同的两层离子, 形成双电层。在固体表面上的带电离子称为决定电位离子, 简称定位离子; 在固体表面附近液体中、与定位离子电性相反的离子称为反离子。定位离子与反离子产生的在界面处的电位差称为双电层或界面电位<sup>[1-5]</sup>, 以  $\Psi$  表示。

### 3.1.1.1 固体表面上产生定位离子的原因可归纳为以下几个方面<sup>[1]</sup>。

(1) 电离。例如固体表面是硅酸盐类的无机物在水中电离  $H^+$  后, 则生成  $SiO_3^{2-}$ 。

(2) 吸附。固体表面对液相中电解质正、负离子的不等量吸附而获得电荷。例如, 石墨和纤维等可从水中吸附  $H^+$ 、 $OH^-$  或其他离子, 从而带电。溶胶颗粒的带电也多属于这种类型。

影响对电解质正、负离子不等量吸附的因素主要有两个。因为阳离子的水化能力一般比阴离子强, 而水化能力强的离子往往留在溶液中, 水化能力弱的离子则容易被吸附于固体表面, 所以固体表面带负电荷的可能性比带正电荷的可能性大。其次, 实验证明, 凡是与固体表面上物质具有相同元素的离子优先被吸附。这种规律称为 Fajans 规则。

(3) 离子的不等量溶解。对离子型的固体物质有两种电荷相反的离子, 如果这两种离子的溶解是不等量的, 那么固体表面上也可以获得电荷。

(4) 晶格取代。粘土有铝氧八面体和硅氧四面体的晶格组成。天然粘土中  $Al^{3+}$  (或  $Si^{4+}$ ) 的晶格点往往被一部分低价的  $Mg^{2+}$  和  $Ca^{2+}$  所取代, 结果是粘土晶格带负电。为维持电中性, 粘土表面就吸附了一些正离子, 而这些正离子在水中因水化而离开表面, 于是粘土颗粒带负电。

(5) 磨擦带电。在非水介质中, 固体表面电荷来源于固体与液体介质间的摩擦, 就像玻璃棒与毛皮摩擦可以带电一样。两相在接触时对电子有不同的亲和力, 这就使电子由一相流入另一相。一般说来, 由两个非导体构成的分散体系中, 介电常数较大的一相将带正电。

### 3.1.1.2 扩散双电层的经典理论

#### 1、扩散双电层理论——Gouy 和 Chapman 模型

由 Helmholtz (1879 年) 提出的双电层模型<sup>[1]</sup>结构类似于平行板电容器的结构。由于静电作用, 介质中的反离子被固体表面的电荷吸引, 在距表面  $\delta$  处平行且整齐排列, 形成双电层。根据此模型, 双电层内的电势随距离线性变化。

表面电荷密度  $\sigma$  与表面电位  $\psi_0$  之间的关系与平行板电容器相同:

$$\sigma = \epsilon\psi_0 / \delta, \quad (3.1)$$

$\varepsilon$  为介质介电常数。

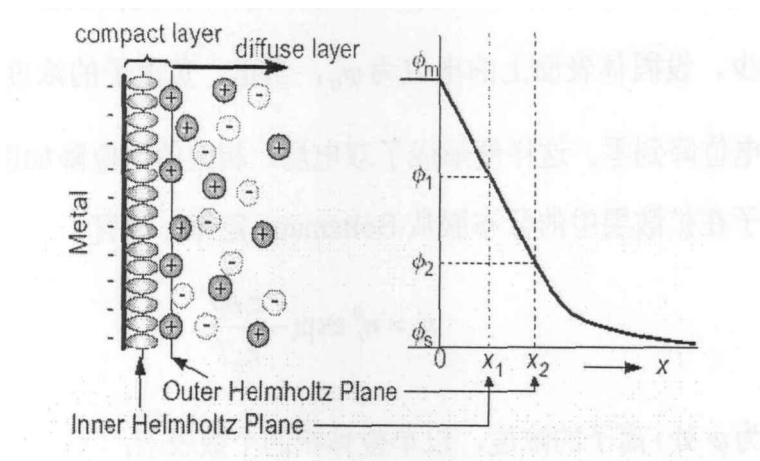


图 3.1 Helmholtz 双电层示意图

Helmholtz 双电层模型在早期的电动现象研究过程中起了一定作用，但该模型忽略了离子在溶液中的热运动，与溶胶真实情况相差甚远。在此基础上提出扩散双电层模型。

1910 年，Gouy 提出双电层的扩散模型<sup>[1]</sup>。他认为溶液中靠近固-液层的反号离子的分布不是整齐地排列在单一平面上，而是呈扩散状态分布。因为在表面层的反号离子除了受到固体带电表面的静电吸引作用外，还受到热随机力的作用。前者使反号离子靠近并固定在表面层的位置上，而后者使它离开表面层。当它们达到平衡后，则反号离子呈扩散状态分布于固体表面附近的溶液中。距离固体表面越近，静电吸引力越强，反号离子的浓度就越大；离固体表面越远，吸引力越弱，反号离子的浓度越小。

为了把问题简化，Gouy 和 Chapman 作了如下假设<sup>[1]</sup>：

(1) 固体表面看作平面， $y$  和  $z$  方向无限大，而且表面上的电荷分布是均匀的。

(2) 离子扩散只存在于  $x$  方向，而且把离子作为一个电荷质点来考虑，它们在双电层中的扩散规律服从 Boltzmann 分布。

(3) 正、负离子的电荷数目相等，整个体系为中性。

(4) 溶剂的介电常数  $\varepsilon$  在整个扩散层内都是一样的。

当固体表面带正电时，它必吸引负离子而排斥正离子。因此越靠近固体表面，负离子浓度越大，而正离子浓度越小，到一定距离时，正、负离子浓度都回复到

溶液的体相浓度。如果电解质是 1-1 型电解质, 则此时正、负离子浓度相等。由于负离子浓度随着与固体表面距离的增加而减少, 因此其表面电位也随着距离的增加而减少。设固体表面上的电位为  $\psi_0$ , 当正、负离子的浓度恢复到溶液体相浓度时, 电位降到零。这样便形成了双电层。相应的电位降如图 3.1 所示。由于正、负离子在扩散层中的分布服从 Boltzmann 定律, 故有

$$n_i = n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right), \quad (3.2)$$

$n_i$ : 电位为  $\psi$  处  $i$  离子的浓度, 以单位体积的个数表示;

$n_i^0$ : 体相电解质溶液中  $i$  离子的浓度;

$k_B$ : Boltzmann 常数;

$z_i e \psi$ : 电位能, 即一个介电数为  $z_i$  的  $i$  离子移至电位为  $\psi$  处所做的功;

$e$ : 一个电子的电量。

在电位为  $\psi$  处的体积电荷密度为:

$$\rho = \sum_i z_i e n_i = \sum_i z_i e n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right). \quad (3.3)$$

而  $\rho$  与  $\psi$  的关系可以用 Poisson 方程式来描述。当双电层为平面时, Poisson 方程式可以写成:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{\rho}{\varepsilon}, \quad (3.4)$$

式中,  $\varepsilon$  为介质的介电常数。将方程式 (3.3) 代入方程式 (3.4), 得:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i z_i e n_i^0 \exp\left(-\frac{z_i e \psi}{k_B T}\right). \quad (3.5)$$

这就使 Poisson-Boltzmann 方程式。在低电位的情况下, 即  $\frac{z_i e \psi}{k_B T} \ll 1$  时, 取一级

近似, 则方程 (3.5) 可写成:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_i z_i e n_i^0 \left(1 - \frac{z_i e \psi}{k_B T}\right). \quad (3.6)$$

考虑到整体溶液必呈电中性, 即  $\sum_i z_i e n_i = 0$ , 上式可进一步简化为:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{e^2\psi}{\epsilon k_B T} \sum_i z_i^2 n_i^0. \quad (3.7)$$

定义

$$\kappa \equiv \left( \frac{e^2 \sum_i z_i^2 n_i^0}{\epsilon k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} = \left( \frac{e^2 N_A \sum_i c_i z_i^2}{\epsilon k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (m^{-1}), \quad (3.8)$$

式中,

$N_A$ : Avogadro 常数;

$c_i$ :  $i$  离子在  $\psi$  电位处的浓度, 以  $mol \cdot m^{-3}$  表示;

$\epsilon = \epsilon_r \cdot \epsilon_0$ ,  $\epsilon_r$  为介质相对介电常数,  $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} (F \cdot m^{-1})$ ;

$k_B = 1.38 \times 10^{-23} J \cdot K^{-1}$ ;

$e = 1.6 \times 10^{-19} C$ 。

代入式 (3.7), 则有:

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \kappa^2 \psi. \quad (3.9)$$

在下面的边界条件下对式 (3.9) 进行积分: 当  $x \rightarrow 0$  时,  $\psi \rightarrow \psi_0$ ; 当  $x \rightarrow \infty$  时,

$\psi \rightarrow 0$ , 得:

$$\psi = \psi_0 \exp(-\kappa x), \quad (3.10)$$

这就是 Debye-Hückel 近似方程式<sup>[1]</sup>。

(1) 从 Debye-Hückel 方程式可见, 在低电位情况下, 电位  $\psi$  随着与表面的距离  $x$  的增大成指数次方地减小; 在高电位的情况下, Debye-Hückel 方程不适用, 但可以预料到: 电位随距离的增加将会下降。

(2) 从 Debye-Hückel 方程式中得到一个重要参数  $\kappa$ , 该参数称为“Debye 参数”。由于  $\kappa$  具有长度倒数的量纲。故  $1/\kappa$  称为“Debye 长度”。在低电位情况下, 可以把扩散层中的反离子看作是集中在与表面距离为  $1/\kappa$  的一个平面上, 此

时它所具有的电容与扩散双电层所具有的电容相同。因此 $1/\kappa$ 又称为双电层参照厚度，简称双电层厚度。

## 2、双电层的内层结构——Stern 电层<sup>[3]</sup>

Gouy 和 Chapman 对扩散层的处理中有两点假设与实际情况有出入。他们认为在扩散层内的离子是以电荷质点存在，其实离子有水化作用并具有一定的体积。另外，离子在固体表面附近的分布情况与在液体其他地方是不同的。由于固体表面上离子对反离子的静电吸引力和范德华力作用，使被吸附离子紧贴在固体表面，形成一个固定的吸附层。在固体表面上吸附了一层反离子后，吸附层的厚度将决定于离子水化半径和被吸附离子本身的大小。以被吸附的水化离子中心连成的面称为 Stern 面，从固体表面到 Stern 面之间的吸附层被称为 Stern 层。这种吸附称为特性吸附，吸附在表面上的这层离子称为特殊离子。

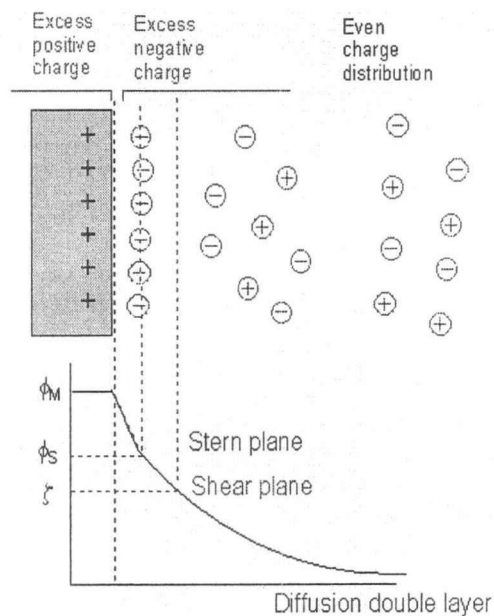


图 3.2 双电层结构示意图

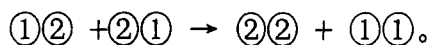
若固体表面电位为 $\psi_0$ ，Stern 面上的净电位是 $\psi_s$ ， $\psi_s$ 称为 Stern 电位。由于存在 Stern 层，在溶液中的扩散层指 Stern 面到溶液本体。这层的电位应当从 $\psi_s$ 衰减到零，电位变化如图 3.2 所示（图中以 $\phi_s$ 代表 $\psi_s$ ）。引入 Stern 层的假定后，Gouy-Chapman 的扩散双电层理论更趋完善。可以将 Stern 层中的离子看作固体表面的一部分。

### 3.1.2 胶体粒子间的引力——范德华引力

任何两粒子之间总存在着相互吸引力, 这就是范德华引力<sup>[3]</sup>。它是色散力、极性力和诱导偶极力之和, 其大小与粒子间的距离的六次方成反比, 也称为六次律。若两个球形粒子, 体积相等, 当相距分近时, 两球表面间距离为  $H_0$ ,  $H_0$  要比粒子半径  $a$  小得多, 可以近似得到两粒子相互之间的引力位能为

$$U_A = -\frac{A}{12H_0^6}, \quad (3.11)$$

$A$  为 Hamaker 常数, 与粒子性质 (如单位体积内的原子数、极化率等) 有关, 大概在  $10^{-19} \sim 10^{-20}$  J 之间。它只适用于近距离的球形粒子之间的吸引力。这是在真空条件下进行的, 没有考虑到溶剂的影响, 如果考虑溶剂和分散相之间的引力, 就要采用“拟化学反应法”<sup>[3]</sup>。若①代表溶剂, ②代表固体粒子, 那么粒子的聚沉过程可以模拟为



每个粒子都为一定数量的溶剂分子所包围, 当粒子相互接近后, 生成一对粒子和双溶剂的两个独立单元, 这个过程作为一个动力学过程来处理, 过程的位能变化为

$$\Delta U = U_{11} + U_{22} - 2U_{12}, \quad (3.12)$$

每项位能都包含相应的 Hamaker 常数, 因为每个位能的其他条件 (如距离、大小) 相同, 仅溶质与溶剂的分子性质不同, 因此位能  $U$  在指定其他条件下, 可以用 Hamaker 常数来表示位能的大小, 故

$$A_{212} = A_{11} + A_{22} - 2A_{12}, \quad (3.13a)$$

其中“212”表示两个胶体粒子为溶剂所隔开,  $A_{212}$  称为有效 Hamaker 常数, 如进行近似处理, 设

$$A_{12} = \sqrt{A_{11}A_{22}}, \quad (3.13b)$$

这种假设在溶液理论中是常见的, 故

$$A_{212} = (A_{11}^{1/2} - A_{22}^{1/2})^2, \quad (3.13c)$$

两个胶体粒子为溶剂所隔开的吸引力当然比真空条件下吸引力来得小, 实际



测得各种物质的  $A$ ，数量级均在  $10^{-20}\text{J}$  左右，所以  $A_{212}$  大概是  $10^{-21}\text{J}$  数量级。但是习惯上所用的是真空条件下 Hamaker 常数。

### 3.1.3 胶体粒子之间的排斥力

胶体粒子都带有电荷，具有相同电荷粒子之间存在着相互排斥力，其大小决定于粒子电荷数目和相互间距离。粒子间的排斥力位能对抗粒子间吸引力，使溶胶保持稳定，为了计算粒子间排斥力，首先应弄清在固体表面上的电位分布情况。

#### a、平行板之间的相互排斥力

若一固体表面电位是  $\psi_0$ ，用  $\psi(x)$  来代表电位分布曲线。当两板慢慢靠近时，电位分布曲线会重叠，因为电位不高，所以两种分布电位可以叠加。

若两板之间距离为  $2d$ ，溶液中电解质浓度为  $n_0$ ，每单位面积上的斥力位能为：

$$U_R = \frac{64n_0k_B T \gamma^2}{\kappa} \exp(-2\kappa d)。 \quad (3.14)$$

溶胶粒子间的相斥位能对电解质的浓度十分敏感。

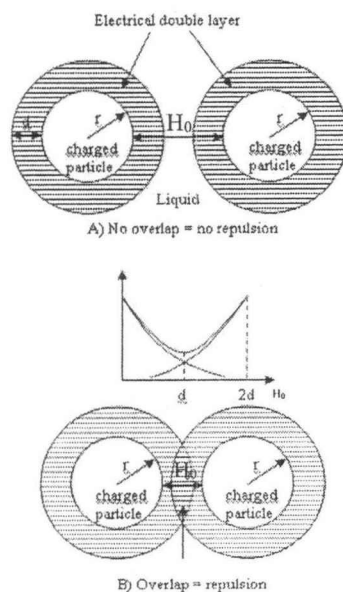


图 3.3 一对球形粒子双电层重叠

#### b、球形粒子间的斥力位能

溶胶粒子大多是球形的，当两个粒子靠近时，它们之间的双电层发生重叠，

如图 3.3 所示, 若两个球形粒子面之间最短距离为  $H_0$ , 半径为  $r = a$ , 得

$$U_R = \frac{64\pi a n_0 k_B T \gamma^2}{\kappa^2} \exp(-\kappa H_0). \quad (3.15)$$

### 3.1.4 胶体粒子之间的位能曲线

溶胶粒子之间的位能为吸引位能与相斥位能之和, 若令位能为  $U$ , 则:

$$U = U_A + U_R. \quad (3.16)$$

如果所有胶体粒子均为球形, 可将吸引力及排斥力的公式直接代入上式, 然后以  $U$  对两球表面之间的距离  $H$  做图, 如图 3.4 所示,  $U_A$  只在很短的距离内起作用,  $U_R$  的作用则稍远些。当  $H \rightarrow 0$  时,  $U_A \rightarrow \infty$  吸引力随着粒子的接近而迅速增加。 $U_R$  随着距离的接近而升高, 它的增加接近一个常数。而粒子间距离较远时,  $U_A$  和  $U_R$  均为零。当粒子逐渐接近时, 首先起作用的是相斥位能, 即有一定排斥力; 如果粒子能克服  $U_R$  并作进一步靠拢, 直到某一距离时,  $U_A$  才能起作用。随后粒子愈接近,  $U_A$  的影响越显著。所以用  $U$  和  $H$  做图所得到的曲线称为位能曲线, 曲线形状决定于  $U_A$  和  $U_R$  的相对大小。

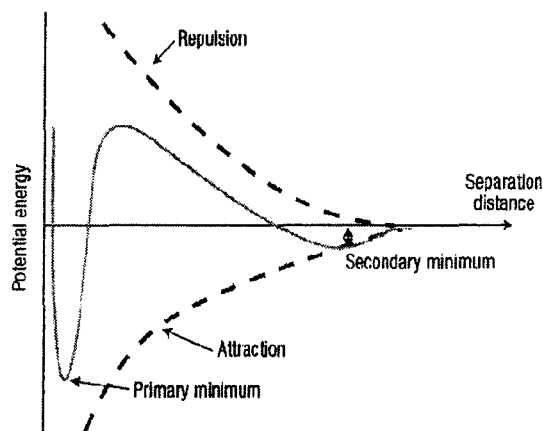


图 3.4 胶体粒子间相互作用势曲线

如图 3.4 所示的情形, 位能曲线上有一最高点, 叫斥力势垒, 只有粒子的动能超过这一点时才能聚沉, 所以势垒的高低往往标志着溶胶稳定性的大小。还有两个最低位能穴, 其中较低的那个叫第一最低位能, 另一个叫第二最低位能。现

在让我们定性地考察一下,对于因扩散而相互接近的两个粒子来解释图 3.4 所示的势能曲线的含义:

1、如果不存在势垒,或者势垒高度与粒子动能相比可略去不计,那么净吸引力会把两个粒子拉在一起而落入主极小值位置,之后,两个粒子表现为象是一个单独的动力单位。这时出现絮凝作用。

2、若势垒高度与粒子动能相比相当的大,则可防止粒子在主极小值处絮凝。如果次极小值的深度比动能小得多,那么粒子仅仅是扩散而分开。这样的体系对絮凝而言是稳定的。

3、有可能在次极小值处出现絮凝作用,但此种情形下的絮块的拆散比起在主极小值处絮块拆散要容易得多。

4、一般而言,势垒高度决定胶体是稳定、还是发生絮凝。

决定位能曲线的形状,有三个方面。

#### (1) A 的影响

这里指的是有效 Hamaker 常数  $A_{212}$ ,是由分散相和分散介质的化学性质所决定的。当分散相很少时,溶剂对分散相的作用可以忽略不计。

#### (2) $\psi_0$ 的影响

双电层扩散部分最里面处的电势——可认为是  $\psi_0$ ,它对两个颗粒间的相斥位能起着十分重要的作用。在  $A$  和  $\kappa$  相同的情况下,曲线上的势垒高度随  $\psi_0$  的增加而升高。电动现象实验可以测量出双电层里面的电势——Zeta 电势( $\xi$  电势)<sup>[1-5]</sup>,但并不完全清楚这个电势适用于双电层里面哪一个位置上。但是,实验测出的  $\xi$  电势的确规定了  $\psi_0$  的下限。

#### (3) 电解质浓度的影响

在影响相互作用的净势能曲线形状的各个量之中,只有  $\kappa$  可以根据经验加以调节。 $\kappa$  取决于电解质的浓度和价数,在  $A$  和  $\psi_0$  固定不变时, $\kappa$  值越小,则势垒愈高,体系也就愈稳定。加入不相干电解质<sup>[3]</sup>能够引起憎液胶体出现絮凝,是很久以来就已知道的事。DLVO 理论对此提供了定量的解释。此外,某一个盐要引起絮凝需要一定的浓度,其界限相当分明。这个浓度可以叫做临界絮凝浓度。

## § 3.2 DLVO 理论的微观实验验证

### 3.2.1 实验过程及数据采集

样品采用悬浮于去离子水中的聚苯乙烯小球（直径  $0.993 \pm 0.021 \mu\text{m}$ ，Duke Scientific, 4009A, USA），小球体积分数  $\phi$  足够小，使被测量的两个微粒附近不存在其他微粒，这样就排除了多体干扰。实验在  $22^\circ\text{C}$  环境温度下进行。实验装置示意图为图 2.1。

实验样品池固定在压电扫描平台上，然后用双光镊分别捕获一个聚苯乙烯小球。调整会聚透镜  $L_3$ 、 $L_5$  和物镜来调整阱位高低，让两个粒子捕获在离样品池底面  $15 \mu\text{m}$  的水平面上。粒子距底面不能太近<sup>[6-7]</sup>。考虑到实验中所用时间间隔  $\tau$  前后粒子的纵向位移很小，粒子离底面始终较远，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 (2.36)，将所研究的粒子间距范围分成  $N$  个区间，实验时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。

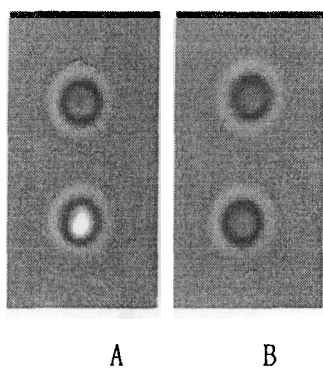


图 3.5 粒子的典型图像

A: 被光镊捕获时粒子的典型图像

B: 释放 30ms 后粒子的典型图像

图像采集设备为科研型 CCD (CoolSnapCFmono camera, USA)，灰度等级达 12bit，靶面有  $1392 \times 1040$  个有效像素，并且可作面元划分 (binning)，可任意

选择采集区域。该 CCD 的曝光速度可调（我们一般选择  $1ms$  曝光时间）。由于处理的是小球的像，因此在 CCD 之前加入滤色片，用以滤去背向散射激光。在图 3.5 中，我们滤去了半导体光镊的光斑，特意保留聚苯乙烯球对 HeNe 激光的背向散射光（图 3.5A 中的亮斑）以显示光镊的存在。

实验采集的典型图像如图 3.5 所示。图 3.5 中 A 图和 B 图分别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  $30ms$  后的典型图像。

一帧图像采集结束，光镊重新打开，光镊的关闭持续时间  $T_2$  控制在  $100ms$  以内，光镊重新开启后，这二个布朗粒子还没有足够的时间远离各自阱域时又被光镊捕获到初始位置  $r_j$ 。这样，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的采集粒子在  $\tau$  时间内转移到其它位置  $r_i$  的大量图像。

本实验中光镊打开与关闭的控制、图象采集以及  $r_i$  分布的统计分析整个循环过程完全由系统自动运行，实验具有较高的效率。实验中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，这将在后面具体讨论。

### 3.2.2 数据处理

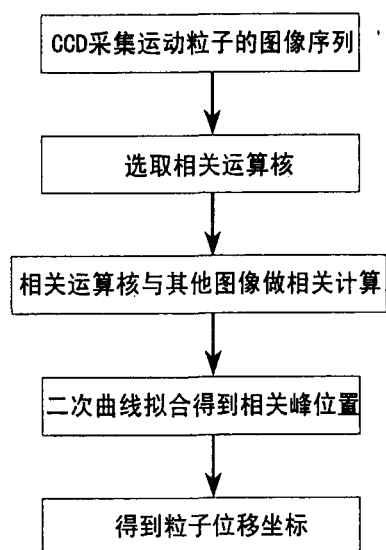


图 3.6 CCD 图像相关分析测量粒子位移流程图

在采用显微图像法测量粒子相互作用时，用 CCD 相机记录微米小球运动的过程，获得小球运动的动态图像序列，其中每一帧图像都包含了相应时刻的小球位置信息。通常利用图像测量位移是直接比较小球的图像边缘或者中心的位置变

动, 只能达到像素精度。为了实现亚像素精度的位移测量, 采用相关运算图像分析方法, 用相关图的特征位置 (如极值点或灰度重心) 来表征小球的位置, 可以明显改善测量精度。这种方法是以前整个样品像为信息来源, 充分的利用了图像所包含的位移信息, 有效地抑制了杂波信号和非目标信号的影响, 所以能够实现高精度的位移测量。CCD 所拍摄的小球图像序列的处理流程<sup>[8-12]</sup>如图 3.6 所示。

上述计算得到的小球像位置均为像素单位, 为了转换为小球的实际位置, 还必须知道每一像素对应的实际距离。可以利用显微标尺进行标定, 用 CCD 相机拍摄显微标尺的像 (图 3.7), 利用相关计算的方法, 分析显微标尺成像图中每一像素对应的实际距离, 并给出分析结果的误差。对于图片的每一行, 让其与自身作相关计算, 如果条纹的像素间隔为  $d$ , 那么相关谱上代表间隔为  $d$  处便会呈现出极大值, 利用二次曲线拟合法求出此极大值的精确位置, 便可得到距离间隔条纹所对应的像素间隔。针对图像的不同行计算多次, 并对结果求平均值与标准差, 精确得到像素间隔, 及测量误差。例如, 图 3.7 计算结果为: 100 倍物镜 $\times$ 1.5 倍情况下, 条纹间隔为  $337.09 \pm 1.48$  像素, 即每像素对应距离  $29.67 \pm 0.13 \text{ nm}$ 。

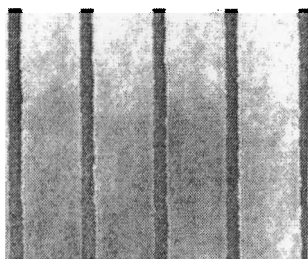


图 3.7 100 倍物镜 1.5 倍程状态下显微标尺图像 (显微标尺条纹间距为 10 微米)

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  $r_j$ , 对  $r_j$  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  $P$  中的第  $j$  行元素  $P_{ji}$ 。如此, 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 (2.36) 求解平衡几率分布  $\rho(r)^{eq}$ , 最后利用式 (2.37) 计算得到粒子间的相互作用势  $U(r)$ 。

### 3.2.3 测量结果

对于所用的聚苯乙烯球悬浮液这个实验体系, 上个世纪四十年代已经有了

DLVO 理论<sup>[1-5, 13-15]</sup>，大量的相图和流体力学的实验研究都证实 DLVO 理论的科学性，即 DLVO 与宏观实验符合。但 DLVO 是否也符合微观实验，我们从微观层面对其进行直接实验验证。

实验所用的微粒表面带电，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>[14]</sup>，并且可采用 Debye-Hückel 近似<sup>[1]</sup>，在这样的条件下，相距  $r$  的两粒子的静电能将表示为<sup>[15]</sup>：

$$U(r) = \frac{(Z^*e)^2}{\epsilon_r \epsilon_0 (1 + \kappa a)^2} \frac{\exp(-\kappa(r - 2a))}{r}, \quad (3.17)$$

式中  $a$  是粒子半径， $Z^*$  为它们的有效表面电荷， $e$  是基本电荷单位， $\epsilon_r, \epsilon_0$  为溶液的介电常数，式中的常数  $\kappa$  的倒数  $\kappa^{-1}$  称之为德拜长度。

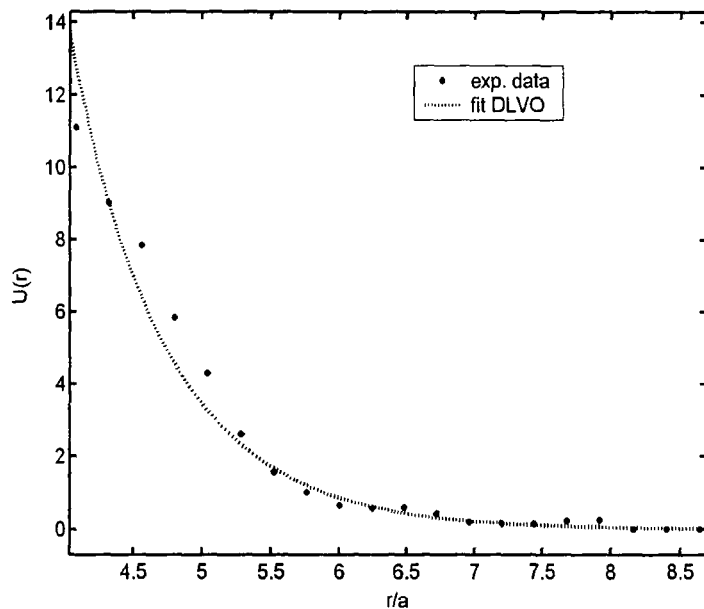


图 3.8 小球间的相互作用势

图中黑点是测量得到的势场  $U(r)$  实验值。虚线是根据 DLVO 理论拟合实验数据得到的曲线。

图 3.8 中的点是根据测量的转移矩阵  $P_{ij}$  由式 (2.36) 和 (2.37) 求得的势场  $U(r)$ ，虚线是根据 (3.17) 式用 Levenberg-Marquardt 算法拟合实验数据得到的曲线，拟合值  $Z^* = 7.676 \times 10^5$ ， $\kappa^{-1} = 0.8326 \mu\text{m}$ 。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。

### 3.2.4 讨论

如上所述,实验数据的采集和分析是基于从布朗粒子的随机运动中提取出被掩盖的与势场相关的运动信息,从而得到势场  $U(r)$ 。实验测量的这一特点要求人们更为细致的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。下面将围绕这些问题进行讨论。

实验中区间离散化是必须的,通常采用等间隔分区间,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(2.36)就越精确,实验精度就越高。虽然位置区间划分越细测量精度越高,但是出于数据采集和处理的工作量的考虑,分区无法太细,这是实验误差的来源之一。尤其是在势能变化很剧烈的区域,会引起较大的误差。在已报道的研究结果中,单元区间的典型值多在  $100nm$  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作出改进。我们设想,可以采用区间大小不等的划分方法,在势能变化剧烈的地方,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。与这样的改进设相相配的数据处理方法正在建立中。

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  $4ms$  以上,意味着这样的探测系统带宽较小,将引起位置测量的误差<sup>[16-17]</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,这样,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像素相应于物的线度  $59.34nm$ ,曝光时间可低到  $1ms$ ,相关运算给出的位置测量误差不超过  $10nm$ ,这样的空间分辨率已经满足势场测量的精度要求。

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 100ms。观测要求有  $T_2 \geq \tau + 0.5ms$ , 我们实验中用的观测延迟时间  $\tau$  常设定为 30ms, 因而设定光镊关闭的持续时间为 31ms。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,位置测量的误差就大。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>[5]</sup>。我们所用的双光镊的刚度  $k \approx 12\mu N/m$ , 对应弛豫时间  $\tau_0 = \alpha/2k \approx 4ms$ , 因而要求光镊打开的持续时间  $T_1 \geq 3\tau_0 \approx 12ms$ 。在我们的实验中,所用的 CCD 帧速率较低,采集图像帧之间的周期最小为 90ms, 设定光镊关闭的持续时间为 31ms, 光镊打开的时间 59ms 足以保证微粒能够被捕获到初始位置并达到稳定捕获。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。

另外,光镊开关的切换时间,光镊关闭后短时间内残留光场的影响,如光镊光束的热效应等都可能对实验结果带来影响。我们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 0.2ms 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。

使用相关法利用同一个小球参考图像分别得到粒子两个粒子的位置信息,当粒子纵向位置有偏差时,两个粒的图像将会不一样,从而导致最后分析结果有误

差,因此需要仔细调节两个光镊的位置,使两个粒子从光镊释放时的初始位置的纵向高度一致。另外粒子从光镊中释放后纵向高度并不一致,但是在选择适当的挡光时间的情况下粒子自由运动时间很短,产生的纵向偏差不会太大,从而误差相对较小。

## § 3.3 空间稳定理论及空位稳定理论

### 3.3.1 空间稳定理论

在聚合物稳定的水溶胶,特别是非水溶胶中,稳定的主要因素是吸附的聚合物层而不是扩散层。吸附聚合物层对胶体稳定性的影响主要有三个方面:

第一,带电聚合物被吸附会增加胶粒之间的静电斥力位能。这一点与吸附简单离子的影响相同,同样可用 DLVO 理论处理。

第二,高聚物的存在通常会减少胶粒间的 Hamaker 常数,因而也就减少了范德华吸引力位能。

第三,由于聚合物的吸附而产生一种新的斥力位能——空间斥力位能 (Steric Repulsive Energy) [1,18]。

考虑到这些情况,体系的总位能应为

$$U = U_A + U_R + U_R^S \quad (3.18)$$

式中,  $U_R^S$  为空间斥力位能。若有非离子型的表面活性剂或高聚物存在,尤其在非水溶液中,则  $U_R^S$  项对其稳定起到重要作用。这种稳定作用称为“空间稳定”,相应的理论称为“空间稳定理论”。由于它主要是靠吸附聚合物使胶体稳定,所以又称为胶体的吸附聚合物稳定理论。

假若两个胶体粒子都有亲液高分子吸附层,当它们相互靠近时,这些吸附层一定会开始相互贯穿。这样的作用可以产生两个效应:在粒子之间吸附物的局部浓度增加引起渗透效应,以及由于相互作用物的聚集,开始丧失一定的自由度而引起熵的或体积限制的效应。在这两种情况下,局部体系将经历一个熵的减小,当然这是热力学不利的,而渗透效应伴随着更紧密堆积单元的去溶剂化作用,可能引起一个不利的焓效应。为了重新得到失去的熵,粒子必须运动分开,以便得到更多的运动自由度;而溶剂要向堆积单元内部运动使它们“溶解”。其结果是

产生一个能垒妨碍粒子的靠近,为稳定化提供一个有效的机理。高分子保护剂或空间稳定剂一定要做到至少一个点,或者更好以多个点,牢固锚接在粒子表面。假若为单点附着,结果将是具有一个自由摇摆的“尾形链”伸出,进入溶液,提供保护作用。假若为两点或多点附着,结果将是形成多个环形链以及一些尾形链。在给定高分子链长时,在尾形链体系中伸到溶液中的保护层的厚度将大于环形链的体系。从这点可能会设想,这样的一个端点附着将提供较好的保护作用。

但是另一方面,对于环形链,一旦开始互相贯穿,将会有两倍多的单元受到体积限制因素的影响,导致较强的熵效应。

### 3.3.2 空位稳定理论

高分子化合物在固体表面上有两种情况,即吸附与不吸附。对胶体粒子而言,前者可以产生空间稳定,而后者也可以使胶粒稳定,即所谓空位稳定性(depletion stability)<sup>[1,18]</sup>。当高分子不吸附于固体表面,甚至是负吸附,在固体表面上的高分子浓度低于体相浓度,在表面上形成空缺的表面吸附层。这样的体系高分子浓度达到一定程度以后,也会起到稳定胶体的作用。

如果是两块平行板,设板之间为一微型容器,当两板靠近时,会将容器中溶液挤走。在此过程中有两种力:一是两板之间的范德华引力,另一种是斥力。由于是负吸附,所以在微容器内高分子浓度小于本溶液浓度。当两块平行板相互靠近时,高分子化合物从稀溶液向浓溶液转移,这是体系的吉布斯函数增大过程,不是自发过程,使两平面分离。然而,应当注意溶剂从稀溶液扩散到浓溶液是自发过程,这种溶剂的渗透压力将使两平行板靠近,导致胶体聚沉。因此高分子的浓度是决定这两种力大小的重要因素,也就是决定胶体的聚沉或稳定因素。在高浓度下,微型容器内要将较多的高分子移向溶液中去需要较多的能量,两平行板靠近比较困难,胶体呈稳定状态,名之为“空位稳定性”。

这两种稳定理论和 DLVO 理论一起,使得分散体系的稳定理论更加完善。

## § 3.4 Pluronic 嵌段共聚物对聚苯乙烯分散体系稳定性影响的实验研究

聚合物对分散体系的空间稳定作用取决于聚合物本身的结构、各嵌段溶解性能的相对大小以及聚合物在颗粒上的吸附量和吸附层厚度。Pluronic 嵌段共聚物广泛用作分散体系的空间稳定剂<sup>[19]</sup>。其中 PPO 嵌段不易溶于水, 将连接于固体质点表面, 而 PEO 段则伸入水相, 形成防止质点紧密接近的空间阻碍。空间稳定作用随伸入液体介质中的高分子链长的增加而增大, 因此分子量越大, 对分散体系稳定作用越显著。

本节利用光镊技术, 结合浊度和 Zeta 电位等方法研究了不同结构的 Pluronic 嵌段共聚物对聚苯乙烯分散体系稳定性的影响。光镊使我们能从微观上直接考察吸附的聚合物对聚苯乙烯小球相互作用势的影响, 从而更好的解释 Pluronic 共聚物对聚苯乙烯分散体系稳定性的影响。

### 3.4.1 实验研究

#### 3.4.1.1 样品

Pluronic L64、17R4、F68、F127 均为 Sigma 公司产品, 其中前三者结构式, F127 结构式为  $\text{PEO}_{99}\text{PPO}_{65}\text{PEO}_{99}$ ,  $M_w=12500 \text{ g/mol}$ 。

光镊实验所用分散体系为聚苯乙烯小球(直径  $0.993 \mu\text{m} \pm 0.021 \mu\text{m}$ )水分散体系, Duke Scientific 公司产品, 型号 4009A, 固体含量为 1 wt%;

浊度和 Zeta 电位实验为  $1 \mu\text{m}$  聚苯乙烯水分散体系(天津倍思乐色谱技术开发中心, 浓度为 5% w/v), 所有体系均用去离子水配置。将聚苯乙烯原液稀释到一定倍数后冷藏备用。

#### 3.4.1.2 仪器

- (1) 双闪烁光镊。
- (2) WGZ-200浊度仪 (上海精密科学仪器有限公司)。
- (3) JS94H微型电泳仪 (上海中晨数字技术设备有限公司)。

#### 3.4.1.3 测量方法

- (1) 样品放置24小时以上。粒子间相互作用测量方法同3.2小节。
- (2) 混合体系浊度测量方法:

将混合好并达到吸附平衡的聚苯乙烯/嵌段共聚物水溶液15 mL轻轻摇匀后倒入浊度仪的样品瓶中，其中聚苯乙烯小球的浓度为0.005%(w/v)。考察分散体系的浊度随时间的变化。

### (3) 聚苯乙烯小球Zeta电位测量方法:

首先将聚苯乙烯原液稀释一定倍数后测量单独聚苯乙烯小球的Zeta电位。其次在5 ml离心管中加入一定量的稀释好的聚苯乙烯分散体系和不同种类不同浓度的嵌段共聚物的水溶液，摇晃均匀，其中聚苯乙烯小球浓度与浊度实验中保持一致，均为0.005%(w/v)。吸附24小时后测聚苯乙烯颗粒的Zeta电位。

## 3.4.1.4 结果与讨论

### 1) 吸附共聚物前后聚苯乙烯小球间的相互作用势

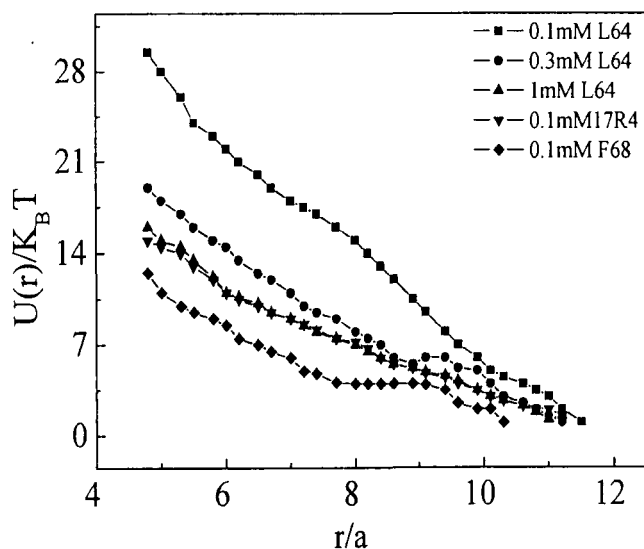


图 3.9 1  $\mu\text{m}$  聚苯乙烯小球在 Pluronic 共聚物溶液中的相互作用势

图3.9表示1  $\mu\text{m}$ 直径聚苯乙烯小球在Pluronic共聚物溶液中的相互作用势，可以看出，吸附共聚物后，聚苯乙烯小球间的排斥能函数发生了明显的变化，与在纯水中相比，势能函数整体有下降的趋势。这说明在此浓度范围内，所考察的几种共聚物对聚苯乙烯分散体系没有起到稳定作用。对于含有L64的体系，随着L64浓度的增加，排斥能逐渐减小，分散体系的稳定性逐渐变差。比较相同浓度的L64和17R4可见；17R4的势能函数明显低于L64，这说明17R4比L64更容易导致PS分散体系稳定性的破坏。对于PPO含量相同的L64和F68，随着PEO含量的增加，小球间的排斥能函数值也明显降低，这都说明在此浓度下，所选的几种聚合物对

聚苯乙烯分散体系都没有起到稳定作用。而且，与PS小球在纯水中作用的势能函数不同，吸附共聚物后，势能曲线不是按指数函数衰减，而是近似为线性降低，当两小球距离足够远时，势能函数没有表现出平台。

为此，我们又继续增大两小球之间的距离，考察了 PS 小球在吸附了 F127 后的相互作用势，如图 3.10 所示。可以看出，与 PS 在纯水中的作用势不同，吸附 F127 后，所有的排斥能函数均明显增加，这说明与其它几种聚合物不同，F127 对分散体系起到了稳定作用。在考察的距离范围内，势能函数仍然近似按线性衰减，随着 F127 浓度的增加，势能函数整体有下降的趋势。

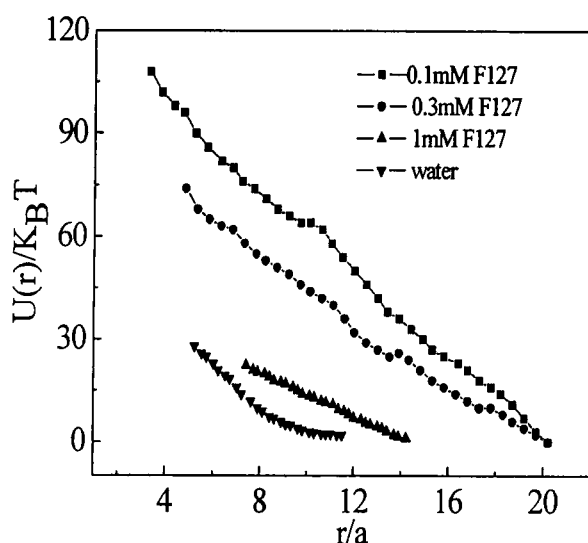


图 3.10 1  $\mu\text{m}$  聚苯乙烯小球在 F127 水溶液中的相互作用势

## 2) 聚苯乙烯/嵌段共聚物混合体系浊度变化

浊度法是考察分散体系稳定性比较直观的方法<sup>[20-22]</sup>。为了与光镊法测得的势能函数相对照，我们又利用浊度法考察了混合体系的稳定性。如图 3.11 和图 3.12 所示，可以看出，对于 L64 和 17R4，混合体系浊度降低的速率都比单独聚苯乙烯体系更快，说明 L64 和 17R4 的加入都使聚苯乙烯分散体系稳定性变差。且在所考察的浓度范围内，聚苯乙烯分散体系稳定性随着 L64 浓度的增加而变差；对于相同浓度的 L64 和 17R4，后者对聚苯乙烯体系浊度降低得更快，更易使聚苯乙烯分散体系聚沉。而对于聚苯乙烯小球/F127 混合体系，浊度随时间变化却截然不同，浊度在相当长的时间内保持不变或有微小降低，且混合体系的浊度都高于纯聚苯乙烯分散体系，这说明在此浓度范围内，F127 对聚苯乙烯分散体系起到了稳定作用。这与光镊测得的相互作用势结果相一致。

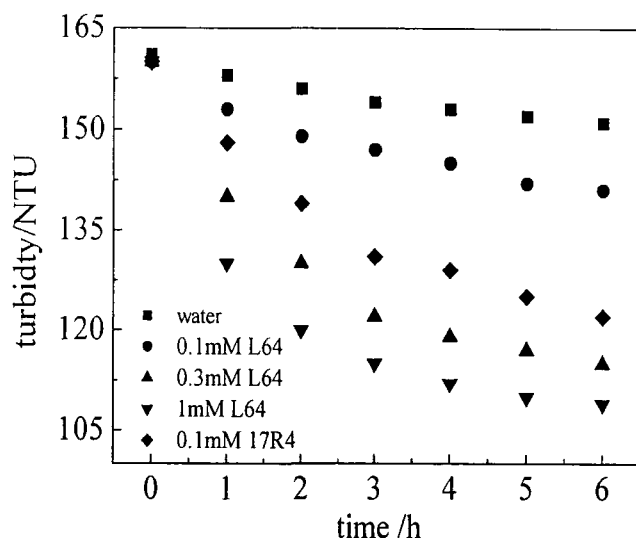


图 3.11 聚苯乙烯/L64,17R4 混合分散体系浊度变化

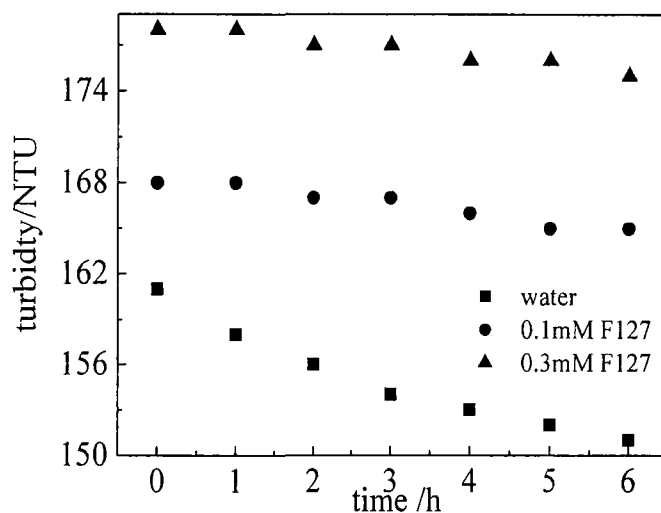


图 3.12 聚苯乙烯/F127 混合体系浊度变化

Pluronic 嵌段共聚物要对分散体系产生空间稳定作用，需满足以下条件<sup>[18]</sup>：首先粒子应当被共聚物完全覆盖，共聚物的吸附量应达到吸附等温线的平台值，赤裸的未吸附聚合物的部分会由于范德华力或桥连作用引起聚沉。其次，吸附层应该达到一定厚度对分散体系才会产生稳定作用。对于 Pluronic 嵌段共聚物在聚苯乙烯小球上的吸附已经有了大量的文献报道<sup>[23-25]</sup>，其吸附等温线为典型的 Langmuir 型，吸附量在较低共聚物浓度范围内迅速增加，随浓度增加吸附量缓慢增加并逐渐达到一平台。通常达到吸附饱和时共聚物的浓度在其临界胶束浓度以下。对于 L64 与聚苯乙烯的分散体系，可能是由于 L64 在聚苯乙烯上未吸附饱和，当两小球靠近时，由于共聚物的吸附导致静电排斥能降低，PEO 基团的

空间相互作用不足以产生对抗范德华力的排斥能,因此导致分散体系稳定性被破坏。对于 17R4,由于其疏水端在外,除了在聚苯乙烯上吸附外,疏水 PPO 段易在两个聚苯乙烯小球间产生架桥作用从而破坏其分散体系的稳定性,因此我们从浊度曲线上看出 17R4 比 L64 更易引起分散体系的聚沉。F127 由于具有较大的分子量和 EO 含量,因此可以在聚苯乙烯小球上产生较大的吸附层厚度,从而对分散体系产生稳定作用。

### 3) 聚苯乙烯/嵌段共聚物混合体系 Zeta 电位

PEO-PPO-PEO 共聚物作为  $\text{SiO}_2$  和聚苯乙烯等分散体系的空间稳定剂,其对颗粒  $\zeta$  电位和稳定性的影响与共聚物在界面的构象和位置有关。PEO 段的长度和密度对于吸附层的厚度起着关键作用。吸附层构象由共聚物结构,体相浓度和吸附机理决定。通常人们利用动态光散射 (Dynamic Light Scattering, DLS) 来考察吸附层厚度和结构,然而,对于粒径接近 1000 nm 的分散颗粒,当吸附层厚度较小时,测量误差是很大的。DLS 对于测量粒径在 100 nm 或更小的分散体系具有较好的精确度和重复性。这里我们通过聚苯乙烯小球  $\zeta$  电位的变化来估测吸附层厚度的变化。

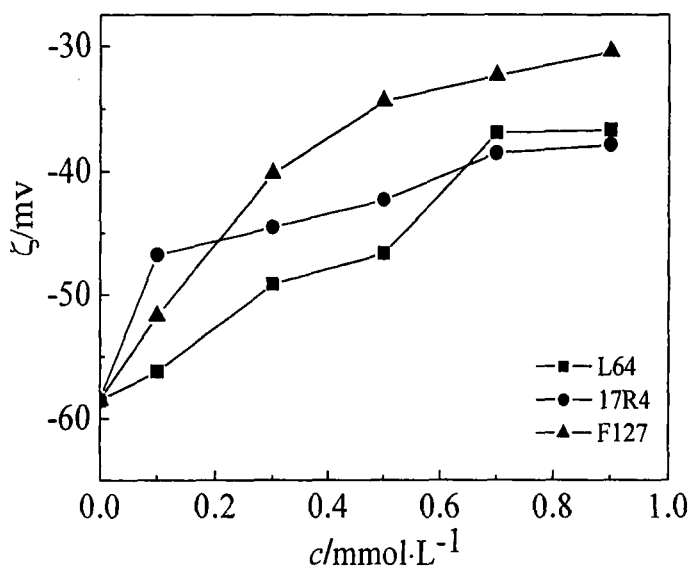


图 3.13 聚苯乙烯小球 Zeta 电位随聚合物浓度变化

图 3.13 示出了聚苯乙烯小球在不同浓度共聚物溶液中吸附平衡后 Zeta 电位的变化。可以看出,随着共聚物浓度的增加,聚苯乙烯小球 Zeta 电位逐渐增大。其中 F127 由于有较大的分子量和 PEO 含量,其在小球上的吸附对其 Zeta 电位



增加的幅度最大；而对于 L64 和 17R4，后者的吸附对小球 Zeta 电位增加的幅度较前者大，当共聚物浓度达到 0.8 mmol/L，聚苯乙烯小球 Zeta 电位基本保持不变，且数值较为接近，说明共聚物达到吸附饱和，吸附层厚度不再变化。

有许多文献<sup>[26-28]</sup>报道了利用电动力学和表面电荷测试来研究吸附聚合物层的结构。Barnes 等人<sup>[26]</sup>利用 Zeta 电位方法研究了 PEO-PPO-PEO 在 PDMS 乳液液滴表面，SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的吸附层厚度与共聚物结构的关系。Ramero 等人<sup>[27-28]</sup>通过电泳滴度的变化研究了不同氧乙烯数的 Triton X 系列非离子表面活性剂在聚苯乙烯上的吸附。他们基于的基本理论如下：当胶体粒子表面没有吸附共聚物时，其 Zeta 电位  $\xi_1$  与表面电势  $\psi_0$  的关系如下式所示<sup>[23]</sup>：

$$\tanh \frac{ze\xi_1}{4k_B T} = \tanh \frac{ze\psi_0}{4k_B T} e^{-\kappa\Delta}, \quad (3.19)$$

其中  $z$  是电势决定离子的价态， $e$  是电子电荷， $\Delta$  是表面到滑动面的距离， $\kappa^{-1}$  是 Debye 长度也即双电层厚度。当颗粒表面吸附 PEO-PPO-PEO 共聚物时，假定界面电荷、表面电势和电荷分布/扩散双电层的离子运动均没有显著改变。此时，颗粒表面 Zeta 电势  $\xi_2$  可以表示为：

$$\tanh \frac{ze\xi_2}{4k_B T} = \tanh \frac{ze\psi_0}{4k_B T} e^{-\kappa\delta}, \quad (3.20)$$

$\delta$  即为聚合物吸附层厚度，通过解上述两方程可求得吸附层厚度。

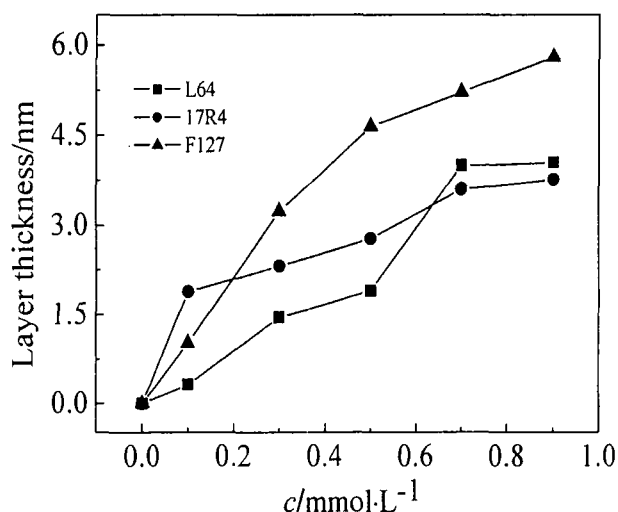


图 3.14 聚合物吸附层厚度随其浓度变化

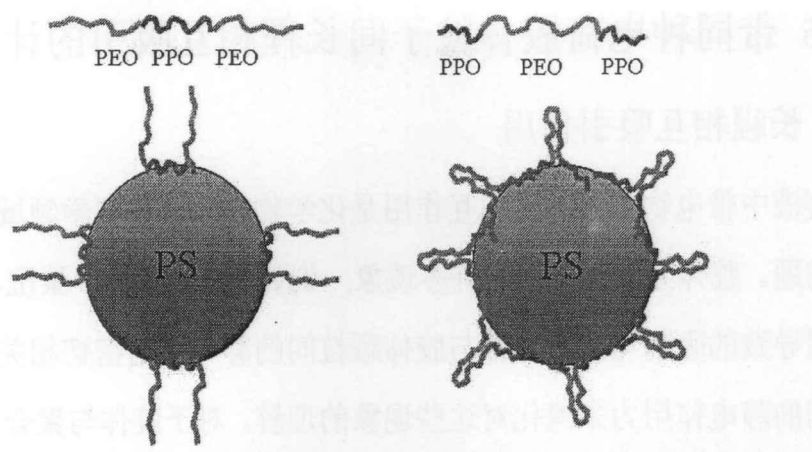


图 3.15 PEO-PPO-PEO 及 PPO-PEO-PPO 共聚物在聚苯乙烯表面的吸附构象

这里，我们利用上述理论考察了 $\zeta$ 电位与吸附层厚度 $\delta$ 的关系。图 3.14 示出了共聚物在聚苯乙烯小球上吸附层厚度随其浓度的变化。可以看出吸附层厚度关系为 $\delta_{F127} > \delta_{L64} > \delta_{17R4}$ ，对于 PEO-PPO-PEO 共聚物，吸附层厚度主要由其 PEO 嵌段长度决定。F127 因其较大的分子量和 EO 数，其吸附层厚度最大。尽管 L64 和 17R4 有近似的分子量和 PEO 嵌段，但是由于 17R4 特殊的嵌段顺序导致其在聚苯乙烯表面只能采取环式构象，而 L64 则采取尾式构象，如图 3.15 所示。这一点导致它们吸附层厚度的差异。

### 3.4.2 结论

利用双光镊装置考察了聚苯乙烯小球在嵌段共聚物水溶液中的空间相互作用，结合浊度法，Zeta 电位考察了嵌段共聚物对分散体系稳定性的影响，得到了较为一致的结果。主要结论如下：

(1) 对于聚苯乙烯分散体系，在所考察的浓度范围内，L64、17R4 都能显著降低胶体粒子间的排斥能，PPO 嵌段在两端的聚合物（如 17R4）降低排斥能的效果较 PEO 嵌段在两端的明显；而分子量和 PEO 嵌段都更大的 F127，却能显著增加聚苯乙烯小球间的排斥能，对分散体系产生稳定作用。

(2) 通过测量混合体系的浊度和聚苯乙烯 Zeta 电位的变化，发现 L64 和 17R4 在所考察浓度范围能促进聚苯乙烯分散体系的聚沉，而 F127 却能稳定聚苯乙烯分散体系，这与共聚物在聚苯乙烯上的吸附量、吸附层厚度以及吸附构象有关。

## § 3.5 带同种电荷胶体粒子间长程相互吸引的计算机模拟

### 3.5.1 长程相互吸引作用

溶液中带电物体之间的相互作用是化学物理和胶体科学领域中受到广泛关注的问题。胶体分散系统中的许多现象,例如稳定、聚集、聚沉、絮凝以及边界层作用导致的吸附与沉积等都与胶体颗粒间的静电作用密切相关。通过研究胶体粒子间的静电作用力来深化对这些现象的理解,对于胶体与聚合物科学、生物物理和许多现代技术,诸如各种分离过程,包括废水净化、膜渗透、蛋白质与细胞分离等有重大指导意义<sup>[1]</sup>。另外静电胶体悬浮液可以作为一个系统模型来研究相变结构的机制,如胶体小球可以聚集成规则的晶格排列或转化为无序的液体,通过研究胶体粒子间的静电作用就可以从本质上分析相变的原因和过程。并且胶体粒子可以被传统的光学显微镜所追踪,所以对他们的静电作用分析所预测的结果可以通过对相变的显微观察来得到证明<sup>[31]</sup>。同时这种有序态和无序态的相变过程类比与原子物质的融解和冻结过程,所以这种研究结果可以推广到原子尺度的相变研究中。对胶体粒子对静电作用研究最成熟的理论是DLVO理论<sup>[1]</sup>。

大量的证据表明,DLVO理论与实验结果十分吻合<sup>[31]</sup>。然而,80年代以来,随着新的实验仪器与实验技术的出现,人们在胶体系统中发现了一些新的用DLVO理论无法解释的“反常”现象。这些现象包括胶体溶液和胶体晶体中的稳定空位,局域有序结构与无序区域的紧密共存,高度有序胶体单晶体的存在,在确定的盐溶液浓度中随胶体粒子浓度的变化而出现的液体-固体浓缩现象,可被观察到的长期稳定的亚稳态胶体微晶体,带高电荷的聚苯乙烯悬浮液中密集非晶体区域的共存<sup>[32-33]</sup>。人们发现只有考虑存在长程吸引,才能合理解释这些实验现象。同时实验上在极稀溶液中,对胶体粒子对相互作用势的直接测量也说明了长程相互吸引作用的存在<sup>[33-35]</sup>。但单从DLVO理论出发,无法推出胶体粒子对相互吸引的结果<sup>[1]</sup>。

为了从理论上说明长程相互吸引出现的原因,十多年来人们提出几种理论来解释上述实验的结果。1. Sogami-Ise反离子理论:考虑到胶体粒子对一个胶体粒子影响另一粒子周围的反离子分布,利用吉布斯自由能函数计算电解质溶液中胶体粒子所受作用势,其等式中的吸引部分来源于反离子氛的静电吸引。因为反离子氛的中介作用使得粒子对有可能表现出相互吸引的作用,从而得名反离子理

论<sup>[29]</sup>。2. 外场存在下的Poisson-Boltzmann (PB)方程理论<sup>[33]</sup>: 限制胶体颗粒在一个壁面带电的柱形胞腔内, 用PB方程计算出存在外场限制时, 随着颗粒间距变大, 胶体粒子间排斥力逐渐减弱, 最终变为吸引, 间距进一步加大, 作用力趋向于0。

3. Ornstein-Zernike(OZ)积分方程理论: 通过近似求解OZ方程来得到粒子对的作用力势能, 会发现高浓度, 高表面电荷时有效对势能震荡。他们认为系统内能的最小化与熵最大化的竞争使得正负颗粒形成一定程度的交替排列, 胶粒间的反离子同时吸引两个胶体粒子。考虑到反离子的间接作用和熵的贡献, 总的有效对势能会表现出净库仑吸引, 即带同种电荷的颗粒互相吸引<sup>[29]</sup>。

但是过多的限制和假设使得上述理论尚有不完善之处:

(1) 低势能假设:  $z_j e \phi(r) \ll k_B T$ , 在该假设下波尔兹曼分布方程可以被线性化以代入Poisson-Boltzmann 方程  $\epsilon \nabla^2 \psi(r) = -4\pi e \sum_j z_j n_j(r)$  得到该方程的线性解。但是由于该问题所涉及的尺寸在nm量级, 在小距离的同时由于胶体表面电荷的吸引, 在靠近胶体粒子表面的区域反离子大量聚集, 这样导致一些区域  $z_j e \phi(r) \geq k_B T$ , 那么线性化的结果在这些区域就存在较大误差。

(2) 离子分布假设: 胶体粒子周围反离子数密度服从波尔兹曼分布。在空间中只有一个胶体粒子的情况下, 其周围的反离子密度分布基本满足波尔兹曼分布, 当在较小的空间内有其他胶体粒子存在时, 反离子将受到其他胶体粒子的影响而形成新的分布, 而这种分布不能用简单的波尔兹曼分布来描述。所以只用波尔兹曼分布来描述反离子分布所得到的结果存在误差。

(3) 胶体粒子带电假设: 假设胶体粒子表面能形成双电层, 双电层的形成原因包括吸附和电离, 普遍认为这两种带电原因对反离子氛稳定分布的形成没有影响, 对粒子间作用力没有影响, 所以现有的理论没有考虑到不同带电原因可能导致不同结果。

### 3.5.2 计算机模拟

我们模拟溶液中表面带电的胶体粒子周围反离子氛的重新分布, 以及在这种情况下粒子间作用力的变化。

### 3.5.2.1 模型中涉及的基本假设和主要参量

1. 假设两个距离很远的胶体粒子在初始假设下形成各自的稳定反离子分布后,再靠近形成最终复合的稳定反离子氛分布情况,与两个固定并且靠近的胶体粒子在相同的初始假设下形成的稳定反离子氛分布情况相同。所以模拟过程中将胶体粒子固定,让反离子自由移动。

2. 实验中胶体粒子的尺寸常为几百纳米到几微米,一般带电离子如氯离子半径为0.181nm,由于离子尺度小于胶体粒子的1/1000,所以模拟过程中不考虑离子大小对离子排布(分布)的影响,将离子作为点离子(质点)考虑。

3. 假设胶体粒子表面决定电位离子不可移动。若从胶体粒子表面电离从而带电的角度考虑,由于电离后的离子固定在高分子链上所以决定电位离子不移动。若从胶体粒子表面吸附从而带电的角度考虑,由于聚苯乙烯小球的电导率较小,所以表面极化的程度较小可以不予考虑。

4. 溶剂作为各向同性介质其介电常数处处相等。

5. 体系电中性。

为使得模拟更具有说服力,按以往实验的数据来假定基本参量。模拟中的空间为200\*200的正方网格,每个网格边长为50nm,胶体粒子直径为20个网格,即 $1\mu\text{m}$ ,其表面带电荷为 $1.2 \times 10^5$ 个单位电荷,平均分布在胶体粒子表面。

### 3.5.2.2 算法描述

通过假定胶体粒子表面决定电位离子和溶液中反离子的初始分布,采用库仑公式计算出在该分布下的空间势场,在该势场作用下反离子移动而形成新的离子氛分布,再计算出新的电荷分布下的空间势场和该势场下的胶体粒子间作用力,对此进行迭代模拟。

电离和吸附在模拟过程中的体现。由于吸附过程是带电胶体粒子在溶液中将原本平均分布的反离子吸引到周围形成稳定的反离子氛,所以在模拟中假设初始时空间平均分布反离子。而电离过程是胶体粒子在溶液中电离,原本基本聚集在粒子表面的反离子在溶液中扩散开而形成稳定的反离子氛,所以在模拟中假设初始时反离子平均分布在距离胶体粒子表面一个格点处。

### 3.5.2.3 模拟结果

图3.16表示的是从吸附角度出发形成反离子氛的情况下两个半径为500nm的胶体粒子间的相互作用力。图中相互作用力是粒子间距的函数。横坐标表示粒子间距，单位为 $2a$ ( $a$ 为粒子半径)，纵坐标为粒子间相互作用力，单位为 $10\text{fN}$ 。从图3.16中可以看出粒子对间距较小(小于两倍直径)时相互作用力表现为排斥力，随距离增大排斥力大幅减小。在间距为2.1倍直径时相互作用力表现为吸引，而后随间距增大，吸引力随之增大，在间距为3倍直径时吸引力达到极大值。在3.4倍直径处相互作用力表现为排斥力，而后排斥力随间距变大而不断减小，最终作用力趋向于零。总体来说，粒子间距在2.1到3.3倍直径处带同号电荷的胶体粒子间互相吸引。该曲线直观地表现了长程吸引的存在和出现吸引的区间。

图3.17表示的是图3.16中粒子间作用力对粒子间距积分，得到的胶体粒子间的相互作用势与粒子间距的曲线图。横坐标表示粒子间距，单位为 $2a$ ( $a$ 为粒子半径)，纵坐标为粒子间相互作用势，单位为 $k_B T$ 。在粒子间距为1.5倍直径到3.2倍直径间，作用势为负，最后随间距增大而作用势趋向于零。该曲线形状与作用势为负的区间与前人文献中报道的一致。即在1.5到3倍直径间相互作用势为负。

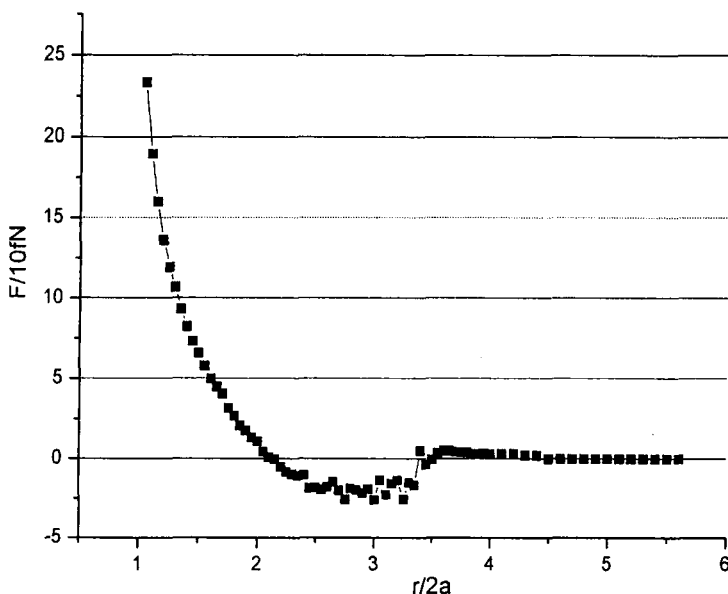


图 3.16 胶体粒子间作用力(吸附角度)

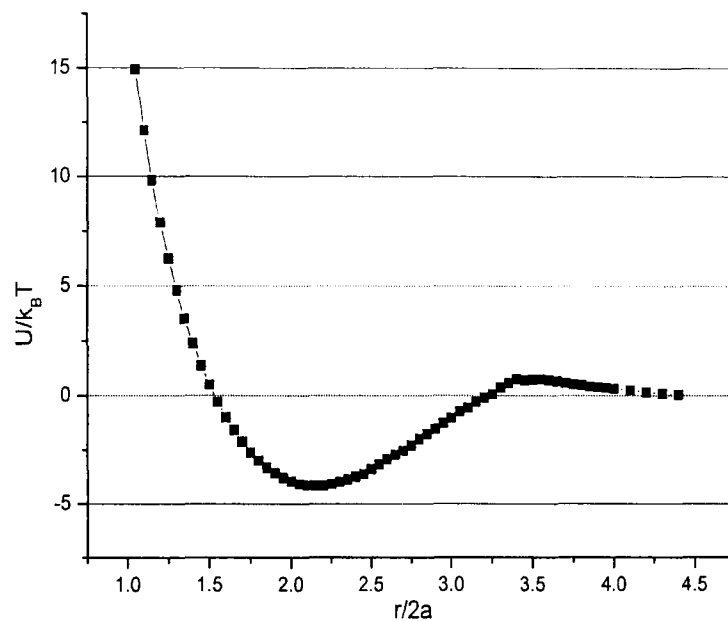


图 3.17 胶体粒子间作用势（吸附角度）

图3.18 表示的是从电离角度出发形成反离子氛的情况下两个半径为500nm的胶体粒子间的相互作用力。图中相互作用力是粒子间距的函数。横坐标表示粒子间距，单位为 $2a$ ( $a$ 为粒子半径)，纵坐标为粒子间相互作用力，单位为 $10\text{fN}$ 。从图3.18中可以看出粒子对间距较小（小于1.4倍直径）时相互作用力表现为排斥力，随距离增大排斥力大幅减小。在间距为1.4倍直径时相互作用力表现为吸引，而后随间距增大，吸引力随之增大，在间距为1.6倍直径时吸引力达到极大值。而后吸引力大小随间距的加大而不断抖动，最终趋向于零。总体来说，粒子间距在1.4倍直径处带同号电荷的胶体粒子对互相吸引而后吸引力大小随间距的加大而不断抖动。该曲线直观地证明了长程吸引的存在和出现吸引的区间。

图3.19表示胶体粒子间相互作用势与粒子间距的曲线图。横坐标表示粒子间距，单位为 $2a$ ( $a$ 为粒子半径)，纵坐标为粒子间相互作用势，单位为 $k_B T$ 。图3.19作用势曲线与部分前人文献中的实验结果中的曲线形状类似。总体的曲线形状和趋势与文献中的结果一致，势能曲线先降后升，最低势能点在1.3倍直径附近，最终势能曲线趋向于零。所得模拟结果在曲线极值点位置与文献结果有一定不同，其原因可能在于胶体粒子表面离子数量和粒子周围电离离子的扩散速度的假设与具体实验中的变量不同导致。

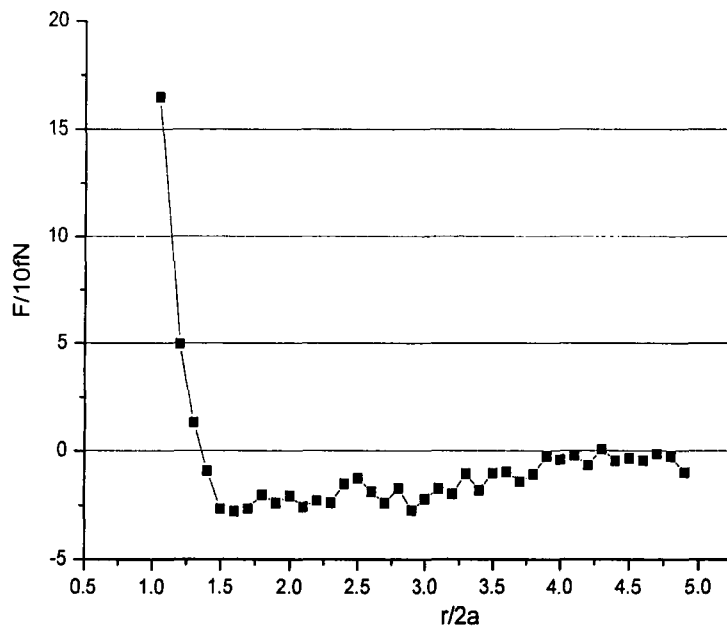


图 3.18 胶体粒子间相互作用力（电离角度）

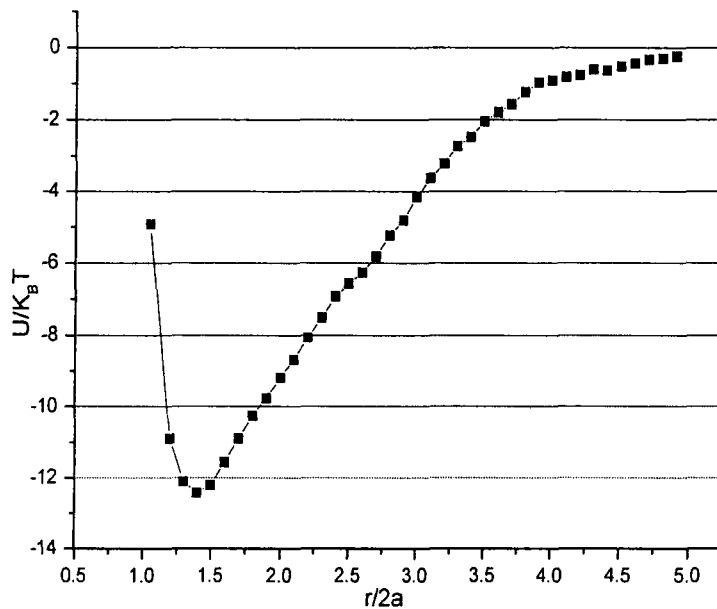


图 3.19 胶体粒子间相互作用势（电离角度）

对比上面两组图（图3.16、图3.17与图3.18、图3.19），可以发现从无论从吸附还是电离角度考虑，胶体粒子在一定间距时，胶体粒子间都会互相吸引。并且在间距很小时，排斥力随间距增大会大幅下降。最终随着粒子间距增大，相互作用力趋向于零。但是由于不同的带电原因导致吸引力曲线表现不同。电离角度考



虑则会在更短的距离内出现吸引。吸附的角度粒子间作用力最终仍转为排斥力最后趋向于零。电离角度上粒子间作用力在更大的范围内出现吸引,不过吸引力随间距变化而在不断变化(抖动)。

胶体粒子间存在两种作用力,胶体粒子间由于带同种电荷而产生的静电排斥力和胶体粒子间的反离子氛对胶体粒子的吸引。大体上当粒子间距较小时,排斥力大于吸引力,而使得胶体粒子间表现出排斥力。当粒子间距较大时,吸引力大于排斥力,而使得粒子间表现出吸引力。同时距离较近时,处于中间的反离子氛由于相互间的静电排斥而限制了作为中介的反离子总数,随距离拉大,虽然决定电位离子对反离子的吸引有所降低但是由于有更多的空间让反离子充入,从而胶体粒子间的相互吸引在一定距离内会随着粒子间距增大而相应增大,但过了这个区间段后,吸引力就会随着距离的增大而大幅减小,从而使得在吸附角度中出现的吸引力在一定区间内的下凹,而不是静电排斥力曲线的简单下移。

而两种不同的带电原因所导致的不同在于最终形成的反离子氛的稳定的空间排布不同。从电离的角度出发,胶体粒子周围反离子氛最终形成较理想的玻尔兹曼分布。从吸附的角度出发,最终在胶体粒子对周围形成一个反离子的包围圈。反离子氛的结构分布决定了最终的粒子间作用力的大小和变化过程。由于吸附角度中能形成反离子氛的负离子少于电离角度中形成反离子氛的负离子,所以随距离增大,吸引力增加的程度小于电离角度中的程度,而最终吸引力小于排斥力表现为粒子对互相排斥,同时在电离角度中也因此吸引力存在的区间较大。

#### 3.5.2.4 讨论

该理论模型避免了引言中提到的现有理论的缺陷。首先,模拟过程只涉及最基本的公式——库仑定律,其中对势能的计算和作用力的计算没有过多限制,避免了指数的展开因忽略高阶项所带来的误差。其次,模拟中对反离子氛的分布没有做过多要求,只有最基本的电中性假设和初始的电荷分布假设,所以模拟的结果更加接近物理事实。第三,模拟中考虑不同带电原因所产生的影响。模拟结果显示,胶体表面电荷来源不同,反离子氛的分布确实不同,同时这也影响胶体粒子间的相互作用力。从这个角度来分析胶体粒子带电原因尚未在以往的文献中讨论过。

然而在过去的许多实验中人们只测出胶体粒子对间的排斥力,这是由于当反离子氛浓度太小而根本不足以抵消静电排斥力时,胶体粒子对间就只表现出排斥力。而导致粒子间反离子浓度太小的原因包括:

1. 实验中利用去离子树脂不断去除溶液中的带电离子,导致在溶液中游离的反离子被不断地处理。但决定电位离子被吸附在表面或因电离固定在表面而较少地被处理,所以吸引力大幅减少的同时排斥力却无较大变化,所以综合效果是只测出粒子间的排斥力。
2. 实验中胶体粒子的浓度较低,使得电离出来的反离子和溶液中反离子存在较大浓度差,反离子在不断的热运动中在溶液中扩散开,使得胶体粒子对周围缺乏足够的反离子来产生吸引力。至于在边界上的胶体粒子对,由于器壁对离子的吸引使得在边界处离子浓度较大而使胶体粒子间产生吸引力,而在距离边界较远处则只表现出排斥力。当然,我们现在模拟的空间相对较小,可能已经包括了边界的限制效应。这需要进一步的计算机模拟及实验验证。

利用这种理论框架还可以进一步研究分散体系的其他性质。通过改变胶体粒子表面带电量来研究带胶体粒子表面电量对粒子间相互作用大小的影响。通过改变胶体粒子的密度来研究粒子浓度对相互作用的影响。通过改变反离子的价位来研究溶液中离子价位对粒子间相互作用大小的影响。通过改变胶体粒子大小来研究粒子大小对相互作用的影响。通过增加胶体粒子数来研究多体问题,计算各个胶体粒子的受力情况。通过让胶体粒子在粒子间相互作用力下移动,再加入其他条件以模拟相变过程和最终形成的晶体结构。通过使用不同电导率的胶体材料,在其他条件一致的情况下,研究因表面极化程度不同而导致粒子间作用力的变化,并与具体实验数据比较以深入了解吸附电荷在表面电荷中的比例。

这个模型尚有一些细节需要完善。首先,无论是吸附还是电离,反离子不可能一次性电离出来,胶体粒子的电离或者吸附是渐变过程,该过程与其周围溶液离子浓度等因素有关。即便如此,第一轮电离出来的反离子(从电离角度考察)也许占据了总反离子数量的大部分,这种近似带来的误差可能并不大。其次,为避免数据量过大,该算法中将反离子的移动速度均匀化。但考虑到反离子分布由势场决定,虽然因平均化考虑放大了部分反离子的移动速度,使得在一些区域反离子聚集变快,但同时该区域势场变小而使得反离子散开,即形成负反馈过程抵

消了速度放大的部分，所以这种平均化的近似带来的误差可能对结论影响不大。总之，我们正在对该模型进行改进以更符合物理实际。

### § 3.6 本章小结

本章我们利用双闪烁光镊测量了 $1\mu\text{m}$ 直径聚苯乙烯球悬浮液中两个小球之间静电排斥作用，在此基础上研究了 Pluronic 嵌段共聚物对聚苯乙烯分散体系稳定性的影响。对带同种电荷胶体粒子间长程相互吸引进行了计算机模拟，模拟结果与已有的实验结果非常一致。

## 参考文献

1. 陈宗淇, 王光信, 徐桂英 编 (2001)《胶体与界面化学》高等教育出版社
2. 章莉娟, 郑忠 编著 (2006)《胶体与界面化学》华南理工大学出版社.
3. (美) P.C.Hiemenz 著, 周祖康, 马季铭 译 (1986)《胶体与表面化学原理》北京大学出版社.
4. (阿根廷)Drew Myers 著 吴大诚, 朱谱新 等译. (2005)《表面、界面和胶体——原理及应用》
5. 王果庭, (1990)《胶体稳定性》 科学出版社.
6. Lin, B. H., J. Yu, et al. (2000). "Direct measurements of constrained Brownian motion of an isolated sphere between two walls." *Physical Review E* 62(3): 3909-3919.
7. Lin, B. H., J. Yu, et al. (2000). "Diffusion of an isolated colloidal sphere confined between flat plates." *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* 174(1-2): 121-131.
8. Dreyer, J. K., K. Berg-Sorensen, et al. (2004). "Improved axial position detection in optical tweezers measurements." *Applied Optics* 43(10): 1991-1995.
9. Chen, H.-T., Y.-M. Li, et al. (2004). "Detection of nanometer displacement in optical-tweezers and its related measuring errors." *Zhongguo Jiguang/Chinese Journal of Lasers* 31(6): 729-734.
10. Chen, H. D., K. K. Ge, et al. (2007). "Application of optical tweezers in the research of molecular interaction between lymphocyte function associated antigen-1 and its monoclonal antibody." *Cellular & Molecular Immunology* 4(3): 221-225.
11. Chen, H. D., L. Y.M., et al. (2002). "High Precision Measurements in Optical Tweezers." *Chinese Journal of Lasers* A29: 672-674.
12. Chen, H. T., Y. M. Li, et al. (2002). "Single molecules detection system of optical tweezer." *Proceedings of SPIE* 4923: 98-105.
13. Paul C. Hiemenz, (1986.) *Principles of colloid and surface chemistry*[M], New York : M. Dekker
14. B.A. Pailthorpe, W.B. Russel. (1982,) The retarded van der Waals interaction between spheres, *J. Colloid Interface Sci.* 89,563 ~566
15. Luc Belloni. (1986) Electrostatic interaction in colloidal solutions: Comparison between primitive and one-component models[J]. *J.Chem.Phys.*, 85(1): 519~526
16. Gong, Z., H. Chen, et al. (2005). Influence of the bandwidth of an acquisition system on the trap stiffness measurement. *Proc. of SPIE, Beijing, China, International Society for Optical Engineering, Bellingham, WA 98227-0010, United States.*
17. Gong, Z., H. T. Chen, et al. (2006). "Monte-Carlo simulation of optical trap stiffness measurement." *Optics Communications* 263(2): 229-234.
18. Tharwat F.Tadros; (2007) *Colloids and interface Science Series Volume 1:Colloid Stability The role of surface forces-Part I Chapter 10* Wiley-Vch
19. 赵国玺; 朱步瑶; (2003) 表面活性剂作用原理[M], 中国轻工业出版社
20. Zhiwei Sun; Jie Liu; Shenghua Xu; (2006,) Study on Improving the Turbidity Measurement of the Absolute Coagulation Rate Constant. *Langmuir* 22, 4946-4951

21. Aylin S; kar-Deliormanli; Synergistic effect of polymer-surfactant mixtures on the stability of aqueous silica suspensions. *Journal of the European Ceramic Society* 2007, 27, 611–618
22. J. N. Smith; J. Meadows; P. A. Williams; (1996) Adsorption of Polyvinylpyrrolidone onto Polystyrene Latices and the Effect on Colloid Stability. *Langmuir*, 12, 3773-3778
23. James A. Baker; John C. Berg; (1988) Investigation of the Adsorption Configuration of Poly(ethylene oxide) and Its Copolymers with Poly(propylene oxide) on Model Polystyrene Latex Dispersions. *Langmuir*, 4, 1055-1061
24. S. Stolnik; N.C. Felumb; C.R. Heald; M.C. Garnett; L. Ilium; S.S. Davis; (1997) Adsorption behaviour and conformation of selected poly(ethyleneoxide) copolymers on the surface of a model colloidal drug carrier. *Colloids Surfiwes A.* 122, 151-159
25. M. Bohner; T. A. Ring; K. D. Caldwell; (2002) Studies on the Effect of Particle Size and Copolymer Polydispersity on the Adsorption of a PEO/PPO/PEO Copolymer on PS Latex Particles. *Macromolecules* 35, 6724-6731
26. Timothy J. Barnes; Clive A. Prestidge; (2000,) PEO-PPO-PEO Block Copolymers at the Emulsion Droplet-Water Interface. *Langmuir* 16, 4116-4121
27. M.S.Romero-Cano; A. Martin-Rodriguez; G. Chauveteau; F. J. de las Nieves; (1998,) Colloidal Stabilization of Polystyrene Particles by Adsorption of Nonionic Surfactant II. Electrosteric Stability Studies. *Journal of Colloid and Interface Science* 198, 273–281
28. M. S. Romero-Cano; A. Martin-Rodriguez; G. Chauveteau; F. J. de las Nieves;(1998) Electrokinetic characterization of polystyrene–non-ionic surfactant complexes. *Colloids and Surfaces A* 140, 347–356
29. 张波,刘洪来,胡英, (2001) 带同种电荷胶体颗粒间的相互吸引, *化学进展*, 13
30. like-charge attractions in metastable colloidal crystallites Amy E.Larsen and David G.Grier ,
31. C. Crocker and David G. Grier ,(1994) Microscopic Measurement of the Pair Interaction Potential of Charge-Stabilized Colloid *John phys. Rev.L* 73,11
32. B. V. R. Tata and Norio Ise, (1998) Monte Carlo study of structural ordering in charged colloids using a long-range attractive interaction. *Phys. Rev. E* 58 ,
33. John C. Crocker and David G. Grier, (1996) When Like Charges Attract: The Effects of Geometrical Confinement on Long-Range Colloidal Interactions. *Phys, Rev, L*,77, 8
34. J. C. Crocker, J. A. Matteo, A. D. Dinsmore, and A. G. Yodh, (1999) Entropic Attraction and Repulsion in Binary Colloids Probed with a Line Optical Tweezer.82,5
35. Ritu Verma, J. C. Crocker, T. C. Lubensky, and A. G. Yodh. (1998) Entropic Colloidal Interactions in Concentrated DNA Solutions *Phys. Rev. L* 81, 2

## 第四章 光致旋转测量粒子与界面相互作用

在上一章中讨论测量胶体粒子间相互作用时,我们已经指出在测量时应该尽量避免界面对测量造成的影响。但是毫无疑问,任何一个实际体系都是存放在一个容器中的,界面对粒子扩散和体系稳定性的影响始终存在。本章利用一种改进型光镊——光扳手测量界面对粒子扩散运动的抑制效应。

### § 4.1 界面对粒子扩散运动的影响

近年来人们发现分散在液体中的微粒在低雷诺数下的流体动力学行为,不但与粒子本身的特性有关,而且依赖于各种外界条件,界面对粒子、粒子对粒子的流体动力学相互作用等都会对粒子的运动产生影响。这种涉及微粒的低雷诺数流体动力学,关系到很多实用体系的性质。比如在分散体系中,分散相粒子的扩散特性就是影响分散体系稳定性的一个重要因素,而分散相粒子的扩散特性又受到分散体系边界的影响。Faxen<sup>[1]</sup>曾指出分散在液体中的微粒在平板表面附近的扩散不同于在无限空间中的自由扩散,理论上给出,与附近的表面之间的流体动力学相互作用将会抑制粒子的扩散,而且不管是在纵向还是横向上都会有这样的抑制效应。

一个半径为  $a$ , 以速度  $U$  在无边界粘滞系数为  $\eta$  的静止溶液中运动的硬质小球,将受到与其运动方向相反的流体力学粘滞力。如果硬质小球与溶液间的边界没有滑动,在低雷诺数限制下这个粘滞力为(Stokes 原理)<sup>[2-3]</sup>

$$F_0 = -6\pi\eta aU。 \quad (4.1)$$

小球的扩散系数  $D_0$  则由 Stokes-Einstein 关系式给出:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}, \quad (4.2)$$

其中  $k_B$  为 Boltzmann 常数,  $T$  为系统温度。

#### 4.1.1 单平面对粒子扩散运动的影响

当小球靠近平面容器壁或被束缚在两平面容器壁之间时，粘滞力将增加，扩散将受到阻碍。由于 Stokes 方程组的线性性，粘滞力能被分解为独立的平行于和垂直于容器壁的分量。容器壁粘滞力的平行和垂直分量依惯例可表示为修正系数  $\lambda_{\parallel}$  和  $\lambda_{\perp}$  乘以在无界溶液中的粘滞力的形式。表达式为：

$$F_{\parallel} = -6\pi\eta a U \lambda_{\parallel} = F_0 \lambda_{\parallel}, \quad (4.3)$$

$$F_{\perp} = -6\pi\eta a U \lambda_{\perp} = F_0 \lambda_{\perp}. \quad (4.4)$$

结果，与容器壁相关的小球平行和垂直方向上的扩散系数写为：

$$D_{\parallel} = \frac{k_B T}{6\pi\eta \lambda_{\parallel} a} = \lambda_{\parallel}^{-1} D_0, \quad (4.5a)$$

$$D_{\perp} = \frac{k_B T}{6\pi\eta \lambda_{\perp} a} = \lambda_{\perp}^{-1} D_0. \quad (4.5b)$$

但是，即使在低雷诺数限制下，有效的容器壁粘滞力的精确解通常没有闭合解析解并且难于应用<sup>[4-7]</sup>。一个特例是由 Brenner<sup>[8]</sup>所推出的接近一容器壁球体的  $\lambda_{\perp}$  精确解（如图 4.1 所示）：

$$\lambda_{\perp}^{-1} = \frac{D_{\perp}}{D_0} = \left\{ \frac{4}{3} \sinh \alpha \sum_{n=1}^{\infty} \frac{n(n+1)}{(2n-1)(2n+3)} \left[ \frac{2 \sinh(n+1)\alpha + (2n+1) \sinh \alpha}{4 \sinh^2(n+1/2)\alpha - (2n+1)^2 \sinh^2 2\alpha} - 1 \right] \right\}^{-1}, \quad (4.6)$$

其中  $\alpha = \cosh^{-1}(z/a)$ （ $z$  是半径为  $a$  的小球的中心与容器壁的距离）。

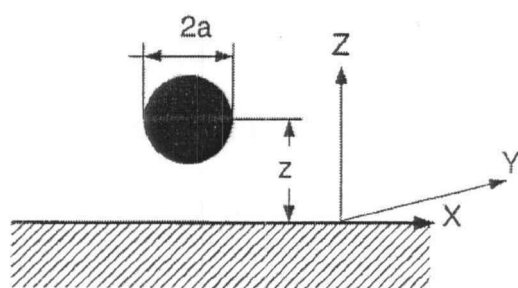


图 4.1 限制在单面容器壁的布朗颗粒示意图

最经常使用的  $\lambda_{\parallel}$  和  $\lambda_{\perp}$  的表达式是近似的。这些表达式由成像法推导出。容器壁附近的小球的运动将引起在临近溶液中压力和速度的分布。成像法是迭代级数解的理论，将速度和压力域分解为一系列容器与球体边界相互作用的连续更高阶次项的线性叠加。扩展式中的项被限制去交替满足小球与束缚容器壁的边界条

件。由这个理论得到的  $\lambda_{\parallel}$  和  $\lambda_{\perp}$  解通常表示为  $(a/z)$  的指数级数形式。对于  $\lambda_{\perp}$  我们发现，对于靠近一平面容器壁运动的球体，包含了到  $(a/z)^3$  [9] 级次的项，

$$\lambda_{\perp}^{-1} = \frac{D_{\perp}}{D_0} \cong 1 - \frac{9}{8} \left(\frac{a}{z}\right) + \frac{1}{2} \left(\frac{a}{z}\right)^3 + O\left(\frac{a}{z}\right)^4, \quad (4.7)$$

使用同样的理论，对于  $\lambda_{\parallel}$  我们发现，对于靠近一平面容器壁运动的球体，包含了到  $(a/z)^5$  [9] 级次的项，

$$\lambda_{\parallel}^{-1} = \frac{D_{\parallel}}{D_0} \cong 1 - \frac{9}{16} \left(\frac{a}{z}\right) + \frac{1}{8} \left(\frac{a}{z}\right)^3 - \frac{45}{256} \left(\frac{a}{z}\right)^4 - \frac{1}{16} \left(\frac{a}{z}\right)^5 + O\left(\frac{a}{z}\right)^6. \quad (4.8)$$

通常地，只有首阶近似 [9-11]

$$\lambda_{\parallel}^{-1} = \frac{D_{\parallel}}{D_0} \cong 1 - \frac{9}{16} \left(\frac{a}{z}\right) + O\left(\frac{a}{z}\right)^3 \quad (4.9)$$

和 [9-10]

$$\lambda_{\perp}^{-1} = \frac{D_{\perp}}{D_0} \cong 1 - \frac{9}{8} \left(\frac{a}{z}\right) + O\left(\frac{a}{z}\right)^3 \quad (4.10)$$

被用来分析实验数据。

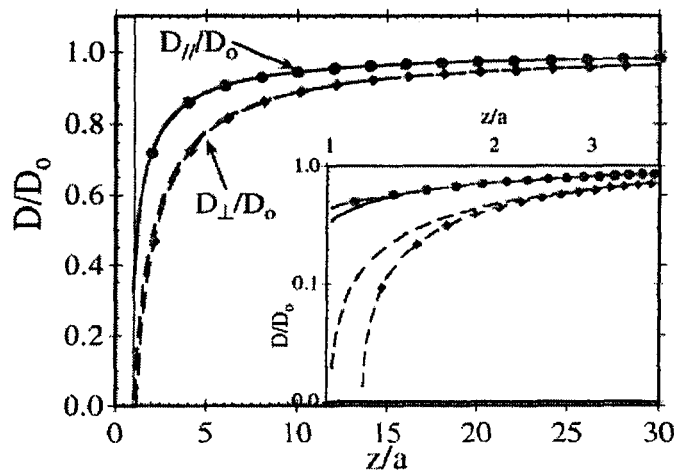


图 4.2 靠近单面平面壁的小球  $D_{\parallel}/D_0$  与  $D_{\perp}/D_0$  的预测值

图 4.2 显示了一个靠近平面容器壁孤立小球的  $D_{\parallel}/D_0$  与  $D_{\perp}/D_0$  作为  $z/a$  函数的预测值。当  $(z/a) > 1.5$  时  $D_{\parallel}/D_0$  与  $D_{\perp}/D_0$  各自准确和近似值间的差别并不明显 ( $< 1\%$ )。图 4.2 中以双对数形式表示的小图表夸大了修正因子的差别。除非小



球非常接近容器壁，否则一阶近似已足够精确<sup>[15]</sup>。实线和虚线分别用（4.8）式和（4.6）式计算所得（更准确）；带点的实线和虚线分别用（4.9）式和（4.10）式计算所得。

#### 4.1.2 双平面对粒子扩散运动的影响

成像法只有在几个特殊位置才能得出作用在处于两面容器壁间的小球[如图4.3所示]上粘滞力的解析解。例如，如果小球精确处于两面相距为 $d(z = d/2)$ 的容器壁中间面时，Faxen<sup>[9]</sup>证明了由于两面容器壁所造成的修正系数

$$(\lambda_{\parallel}^{\text{II}})^{-1} = \frac{D_{\parallel}}{D_0} \cong 1 - 1.004\left(\frac{a}{z}\right) + 0.418\left(\frac{a}{z}\right)^3 + 0.21\left(\frac{a}{z}\right)^4 - 0.169\left(\frac{a}{z}\right)^5 + O\left(\frac{a}{z}\right)^6. \quad (4.11)$$

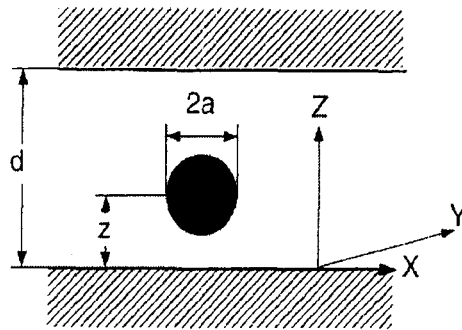


图 4.3 限制在两面容器壁的布朗颗粒示意图

处于两面容器壁间的小球受到的流体力学粘滞力的一些近似分析利用了单面容器壁效应的线性叠加。这些分析中最简单的一个假定每容器壁施加在小球上粘滞力的效应是充分独立的<sup>[9,12]</sup>。在这种情况下小球受到的粘滞力 $F^{\text{II}}$ （平行或垂直于容器壁）被认为是小球在无边界液体中受到力 $F_0$ 的总和加上当每面容器单独存在时小球位置上的修正项，即

$$f^{\text{II}} = F_0 \lambda^{\text{II}} \cong F_0 + F_0(\lambda_{\text{wall1}}^{\text{I}} - 1) + F_0(\lambda_{\text{wall2}}^{\text{II}} - 1) = F_0(\lambda_{\text{wall1}}^{\text{I}} + \lambda_{\text{wall2}}^{\text{II}} - 1), \quad (4.12)$$

在等式（4.12）中 $\lambda^{\text{II}}$ 是两容器壁的修正系数， $\lambda_{\text{wall1}}^{\text{I}}$ 与 $\lambda_{\text{wall2}}^{\text{II}}$ 是单面容器壁的修正系数。粘滞力的这个形式在本文中被称为线性叠加近似（LSA）。 $\lambda^{\text{II}}$ 的形式是

$$\lambda^{\text{II}} \cong \lambda_{\text{wall1}}^{\text{I}} + \lambda_{\text{wall2}}^{\text{II}} - 1 = \lambda^{\text{I}}(z) + \lambda^{\text{I}}(d-z) - 1. \quad (4.13)$$

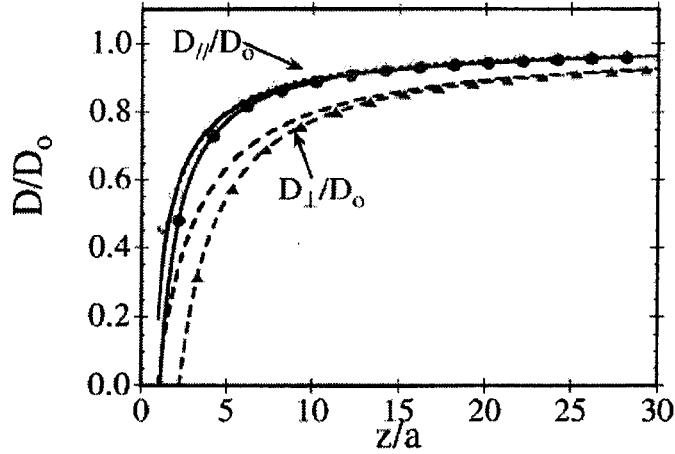


图 4.4 限制在双平面壁中间的小球  $D_{||}/D_0$  与  $D_{\perp}/D_0$  的预测值

如图 4.4, 小球处于两平板中间面 ( $z=d/2$ ), 实线和虚线分别表示由式 (4.8) 和 (4.6) 计算修正  $D_{||}/D_0$  与  $D_{\perp}/D_0$  (LSA)。在这幅图中我们也显示了由式 (4.9) 和式 (4.10) 一级近似单平板修正计算得到的  $D_{||}/D_0$  作为  $z/a$  的函数。  $D_{||}/D_0$  近似值和精确值间的误差当  $z/a \geq 1.7$  时小于 1%。这个比较提供线性叠加的验证。

当小球不是距离容器壁很近时, 两容器壁时的流体力学修正因素能从 (4.13)、(4.9)、(4.10) 三式联立获得更简单的表达式, 表达式为:

$$(\lambda_{||}^{\text{II}})^{-1} = \frac{D_{||}}{D_0} \cong 1 - \frac{9}{16} \left[ \left( \frac{a}{z} \right) + \left( \frac{a}{d-z} \right) \right] + O\left( \frac{1}{z/a} \right)^2, \quad (4.14)$$

$$(\lambda_{\perp}^{\text{II}})^{-1} = \frac{D_{\perp}}{D_0} \cong 1 - \frac{9}{8} \left[ \left( \frac{a}{z} \right) + \left( \frac{a}{d-z} \right) \right] + O\left( \frac{1}{z/a} \right)^2, \quad (4.15)$$

由 (4.14) 与 (4.15) 式求得的  $D_{||}/D_0$  与  $D_{\perp}/D_0$  已在图 4.4 中作了出来。当平面距离只比小球直径稍大时, 一阶近似就较高阶近似夸大了容器壁效应。但是当  $z/a > 4$  时,  $\lambda_{||}^{\text{II}}$  的误差小于 5%。

一个对于处在两面贴近平板容器壁的颗粒的流体力学粘滞力更好的近似是基于单面容器壁影响的相干叠加。在这个近似下, 两容器壁的修正因素为:

$$\lambda^{\text{II}}(z) \cong 1 + \sum_{n=0}^{\infty} [\lambda^{\text{I}}(z+nd) - 1] + \sum_{n=0}^{\infty} [\lambda^{\text{I}}(nd-z) - 1] - 2 \sum_{n=0}^{\infty} [\lambda^{\text{I}}(nd) - 1], \quad (4.16)$$

这个表达式的推导在文献[10]中仅限于  $\lambda_{\perp}^{\text{II}}$ , 而在本文中也可用于表示  $\lambda_{||}^{\text{II}}$ ; 结果

表达式被称为相干叠加近似 (CSA)。

## § 4.2 分散体系扩散特性的测量方法

### 4.2.1 动态光散射技术

动态光散射技术 (dynamic light scattering, DLS) 是指通过测量样品散射光强度起伏的变化来得出样品颗粒大小信息的一种技术。之所以称为“动态”是因为样品中的分子不停地做布朗运动,正是这种运动使散射光产生多普勒频移。光在传播时若碰到颗粒,一部分光会被吸收,一部分会被散射掉。如果分子静止不动,散射光发生弹性散射时,能量频率均不变。但由于分子不停地在做杂乱无章的布朗运动,所以,当产生散射光的分子朝向监测器运动时,相当于把散射的光子往监测器送了一段距离,使光子较分子静止时产生的散射光要早到达监测器,也就是在监测器看来散射光的频率增高了;如果产生散射的分子逆向监测器运动,相当于把散射光子往远离监测器的方向拉了一把,结果使散射光的频率降低。根据散射光的变化,即多普勒频移即可测得溶液中分子的扩散系数  $D$ 。

动态光散射技术是一项能精确测量透明溶剂悬浮胶体颗粒的扩散系数的标准方法,对小于或与光波长相符大小的颗粒测量非常快速和精确。而对于更大的颗粒,则必须用显微镜来观察它们的运动,来获得对时间的均方根位移。

1995年由Laurent Lobry和Nicole Ostrowsky报道利用动态光散射技术对平行于和垂直于容器壁的扩散系数分量进行精确测量,证明了复杂的两容器壁问题可被简化为已有精确解的单容器壁问题<sup>[13]</sup>。

尽管利用动态散射光技术的实验能够快速和准确的测量胶体颗粒的扩散系数,但存在着不可避免的困难。

第一,至今的实验都没有控制胶体小球与边界的距离和运动的范围。结果扩散系数未被测量为明确的容器壁和小球距离的函数,而是与容器壁垂直方向上的平均扩散系数,由在容器壁和重力影响下的胶体小球位置的模型分布函数衡量。并且在至今为止的数据分析中,尽管使用了带电小球,但带电小球与容器壁间的静电相互作用被忽略了。由于带电小球与容器壁相互作用取决于离子屏蔽的有效性、容器壁电荷的存在性和移动性等,这会引入误差。很明显,已报道的测量检验了容器壁接近对粒子扩散系数的综合效应,但没能检验这个效应对于距离的依

赖性。

第二,在所有报道的实验中容器的尺寸都被假定为与制造容器的模具的尺寸相同。因为很难制造相距几个微米、在几个毫米大范围内均匀的容器,所以这个假定将产生很大的误差。

#### 4.2.2 闪烁光镊法

2000年美国芝加哥大学 James Franck Institute 的 Binhua Lin 等人在用 CCD、显微镜与光镊直接测量了限制在两平行容器壁间、处于密度匹配溶液中的 PMMA 小球的受限扩散现象。他们的实验方法能研究与容器壁距离明确的小球的受限扩散运动,而不受沉降作用与微粒和容器壁间的电磁相互作用的影响,避免了以上在先前实验中出现的困难。

尽管 Binhua Lin 等人提出的方法实现了对粒子扩散运动的直接测量,但还是存在些问题值得改进。Binhua Lin 等人利用周期为1秒的闪烁光镊来捕获定位小球,感兴趣的小球被抓住 0.5s,再被放开 0.5s,再被抓住 0.5s,以此类推经过2000多次这样的循环,通过此方法来研究小球的扩散行为,计算扩散系数与样品池高度的关系。但所采用的这种方法需多次重复,耗时较多。

#### 4.2.3 利用光致旋转效应来测量受限分散体系扩散特性

光镊不仅仅能够捕获粒子,在某些特殊条件下,光镊还能导致光镊中被捕获的粒子发生旋转,我们称这种光镊为光扳手。通过光镊操纵  $\text{CaCO}_3$  微粒在不同高度进行光致旋转运动,利用 QD 和(或者) CCD 测量粒子旋转的速度,进而计算出扩散系数随高度的变化。利用光致旋转效应来研究受限分散体系扩散特性具有快速高效的优点。

### § 4.3 光致旋转效应用于测量受限分散体系扩散特性

#### 4.3.1 自旋角动量引起的光致旋转

自旋角动量是光子的内禀属性,其方向取决于光子的偏振状态。当光与双折射物质相互作用时,光束偏振态及其相应的自旋角动量将发生改变,即光束的

角动量传递给双折射物质，一定条件下能使双折射物质旋转。R.A.Beth<sup>[16]</sup>让一束圆偏振光束通过由细丝悬挂着的半波片，首次实现了光束的角动量向粒子的传递，从实验上观察到了物体的光致旋转。图 4.5 是 Beth 的实验示意图。

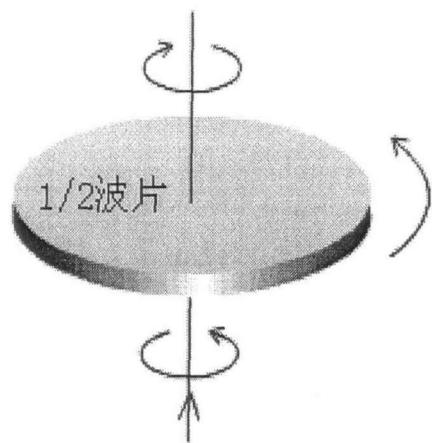
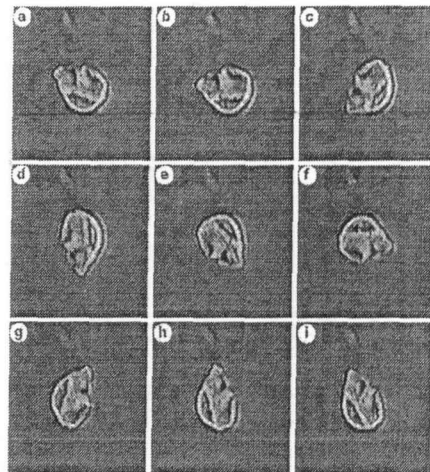


图 4.5 Beth 的光致旋转实验示意图

图 4.6 光镊中  $\text{CaCO}_3$  粒子旋转（逆时针）

光镊出现后，澳大利亚皇家大学的 Friese<sup>[14]</sup>等人用这个方法实现了光镊中双折射  $\text{CaCO}_3$  微粒的旋转运动，如图 4.6。

#### 4.3.1.1 偏振光与双折射晶体的相互作用

由于碳酸钙晶体粒子的双折射特性，当一束光垂直入射并透过一个碳酸钙粒子时（入射光垂直粒子光轴），光束的  $o$  光和  $e$  光分量可以获得不同的相位变化，透过双折射粒子后的合成光束的偏振状态可能发生改变，这时光束的自旋角动量就发生了变化，根据角动量守恒定律，粒子将获得光束角动量的这个改变量而产生扭转趋势。我们可以利用一个简单的平面波模型加以理解，假设碳酸钙粒子薄片被光镊捕获于光镊的束腰处，束腰处的光束波面可以近似作为平面波处理。

一个角频率为  $\omega$  的平面电磁波（入射光）的角动量，可以通过电场矢量  $E$  以及他的复共轭矢量  $E^*$  在全空间  $dr^3$  积分得到

$$\bar{J} = \varepsilon / (2\omega i) \int dr^3 \bar{E}^* \times \bar{E}, \quad (4.17)$$

其中， $\varepsilon = c\varepsilon_0$  为介质的介电常数。

下面以一束椭圆偏振平面光波垂直入射到一个由双折射晶体制作的晶片为例，来讨论光束透过晶片引起的偏振状态的变化和施加在晶片上的力矩。为了简

单起见，晶片的反射和吸收均不考虑。

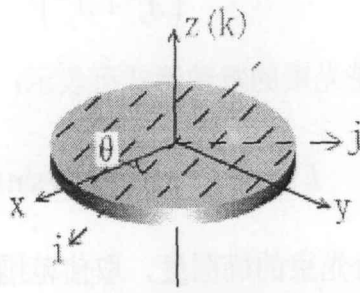


图 4.7 直角坐标系与晶体光轴坐标系之间的关系

图 4.7 给出了光束和晶片以及它们与直角坐标系  $(i, j, k)$  和  $(x, y, z)$  间的关系。 $z$  与  $k$  重合，为光束传播方向，光束电矢量在  $x-y$  平面。晶片与  $x-y$  平面平行；晶片前端面为  $z=0$ ，后端面为  $z=d$ 。晶体光轴方向用虚线表示，也与  $x-y$  平面平行， $\hat{i}$  为光轴方向上的单位矢量， $\hat{j}$  为  $x-y$  平面内垂直于  $\hat{i}$  方向上的单位矢量， $\hat{i}$  和  $\hat{j}$  的坐标轴用虚线表示。晶片的光轴平行  $\hat{i}$ ，与  $x$  轴间的夹角为  $\theta$ ，它的取值范围为  $(-\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}]$ 。设晶体为单轴负晶体，晶体的主折射率分别为  $n_e$  和  $n_o$  ( $n_e < n_o$ )。

一束沿  $z$  轴方向传播的椭圆偏振单色平面波，其电场矢量可以分解为沿  $\hat{x}$  和  $\hat{y}$  方向线偏振的二个分量：

$$\vec{E} = A_x \cos(\omega t)\hat{x} + A_y \cos(\omega t + \delta)\hat{y}, \quad (4.18)$$

其中  $\omega$  是该光波的角频率， $\delta$  是两个分量的位相差。振幅  $A_x$  和  $A_y$  为正实数，对应的复振幅分别为  $A_x$  和  $A_y e^{-i\delta}$ 。椭圆的长轴和短轴方向分别在  $\hat{x}$  和  $\hat{y}$  方向，则位相差  $\delta = \pm \frac{\pi}{2}$ ，其中正和负分别对应右旋和左旋。二个线偏振分量的相对振幅不同，波的偏振态就不同。对强度归一化的波，二个偏振分量的振幅可以分别表示为：

$$\cos \Phi = \frac{A_x}{(A_x^2 + A_y^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad (4.19a)$$

$$\sin \Phi = \frac{A_y}{(A_x^2 + A_y^2)^{\frac{1}{2}}}, \quad (4.19b)$$

令  $A_x^2 + A_y^2 = E_0^2$ ，于是光束的复数形式可表示：

$$\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t} (\cos \Phi \hat{x} \mp i \sin \Phi \hat{y})。 \quad (4.20)$$

由 (4.19) 式确定的  $\Phi$  为光束的椭圆度，取值范围为  $[0, \frac{\pi}{2}]$ 。它取决于二个线偏振光分量的相对振幅，因而也确定了该光束的偏振态。当  $\Phi = 0$  时，光束为沿  $x$  方向的线偏振光；当  $\Phi = \frac{\pi}{2}$  时，光束为沿  $y$  方向线偏振光；当  $\Phi = \frac{\pi}{4}$  时光束为圆偏振光，式(4.20)中正号对应于左旋光，负号对应右旋光。

下面我们针对入射光为左旋椭圆偏振光的情形进行讨论，对右旋椭圆偏振光的讨论完全类似。为了分析光束经双折射晶片后，偏振状态的变化，我们将入射光束分解为与双折射晶片的光轴平行和垂直的两个分量。

在图 (4.7) 所示的晶体坐标系  $(i, j, k)$  中，单位矢量  $\hat{x}$  和  $\hat{y}$  可以表示为：

$$\hat{x} = \hat{i} \cos \theta - \hat{j} \sin \theta, \quad (4.21a)$$

$$\hat{y} = \hat{i} \sin \theta + \hat{j} \cos \theta。 \quad (4.21b)$$

将其代入(4.20)式，得到入射到晶体前端面 ( $z = 0$ ) 的光场为：

$$\vec{E} = E_0 e^{-i\omega t} \left\{ (\cos \Phi \cos \theta + i \sin \Phi \sin \theta) \hat{i} + (-\cos \Phi \sin \theta + i \sin \Phi \cos \theta) \hat{j} \right\}。 \quad (4.22)$$

光通过晶体到达晶体的后端面( $z = d$ )时，o光和e光之间的位相差改变了：

$$\Delta = kd(n_o - n_e), \quad (4.23)$$

其中  $k$  为光束波矢的大小， $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ 。因而，从晶片后端面出射的光束可表示为：

$$\begin{aligned} \vec{E}' &= e^{-i\omega t} (E_i \hat{i} + E_j \hat{j}) \\ &\equiv e^{-i\omega t} E_0 \left\{ (\cos \Phi \cos \theta + i \sin \Phi \sin \theta) \hat{i} + e^{i\Delta} (-\cos \Phi \sin \theta + i \sin \Phi \cos \theta) \hat{j} \right\} \end{aligned} \quad (4.24)$$

(4.24) 式表明出射光束为椭圆偏振光。为了求出它携带的自旋角动量，可以将它按二个正交的圆偏振光基矢展开：

$$\vec{E} = e^{-i\omega t} (E_L \hat{e}_L + E_R \hat{e}_R), \quad (4.25)$$

其中

$$\hat{e}_L = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{i} + \hat{j}), \quad (4.26a)$$

$$\hat{e}_R = \frac{1}{\sqrt{2}}(\hat{i} - \hat{j}), \quad (4.26b)$$

$\hat{e}_L$  和  $\hat{e}_R$  分别分别为左旋圆偏振光和右旋圆偏振光基矢。沿光的传播方向，左旋分量和右旋分量都有确定的自旋角动量流密度  $\bar{\sigma}$  (单位时间流过单位面积的角动量)，它们分别为左旋分量和右旋分量的光子流密度乘以  $\pm \hbar$ 。左旋圆偏振光和右旋圆偏振光分量的角动量流密度之和为椭圆偏振光的自旋角动量流密度，即

$$\bar{\sigma} = \frac{c\epsilon_0}{2\omega}(E_L^*E_L - E_R^*E_R)\hat{z}。 \quad (4.27)$$

利用以下圆偏振基矢与线偏振基矢的变换关系可以得到：

$$\begin{aligned} \vec{E}^* \times \vec{E} &= (E_L^*\hat{e}_L + E_R^*\hat{e}_R) \times (E_L\hat{e}_L + E_R\hat{e}_R) = (E_L^*E_L - E_R^*E_R)i\hat{z} \\ &= (E_i^*\hat{i} + E_j^*\hat{j}) \times (E_i\hat{i} + E_j\hat{j}) = (E_i^*E_j - E_iE_j^*)\hat{z} \end{aligned} \quad (4.28)$$

于是椭圆偏振光的自旋角动量流密度又可用线偏振分量表示成：

$$\bar{\sigma} = \frac{c\epsilon_0}{2\omega i}(E_i^*E_j - E_iE_j^*)\hat{z}。 \quad (4.29)$$

利用(4.24)和(4.29)式可以求得从晶片出射的椭圆偏振光的自旋角动量流密度：

$$\bar{\sigma}_{out} = \frac{c\epsilon_0}{2\omega} E_0^2 (\sin 2\Phi \cos \Delta - \sin 2\theta \cos 2\Phi \sin \Delta) \hat{z}, \quad (4.30)$$

对入射光(左旋椭圆偏振光)，该式中  $\Delta = 0$ ，则

$$\bar{\sigma}_i = \frac{c\epsilon_0}{2\omega} E_0^2 \sin 2\Phi \hat{z}。 \quad (4.31)$$

入射光和出射光自旋角动量的差，就是光束在单位时间里传给单位面积晶片的角动量，也即施加在晶片单位面积上的扭转力矩：

$$\tau = \frac{c\epsilon_0}{2\omega} E_0^2 \{ \sin 2\Phi (1 - \cos \Delta) + \sin 2\theta \cos 2\Phi \sin \Delta \}。 \quad (4.32)$$

由式(4.32)可见，扭转力矩取决于入射光束的椭圆度  $\Phi$ ，晶体的光轴  $\hat{i}$  与  $\hat{x}$  (入射光电矢量椭圆的长轴或短轴) 间的夹角  $\theta$ ，晶片的主折射率为  $n_e$  和  $n_o$ ，厚度  $d$ ，其中第一项与晶体的光轴  $\hat{i}$  和  $\hat{x}$  之间的夹角  $\theta$  无关。

一般地，式(4.32)的第二项是由椭圆偏振光的线偏振部分产生的，然而第



一项是由光束偏振状态的改变而产生的。对于线偏振光,  $\Phi = 0$  或  $\pi/2$ , 所以作用在粒子上的力矩正比于  $\sin 2\theta$ ,  $\theta$  是入射椭圆偏振光的长轴或短轴与晶体微粒的光轴之间的夹角, 所以粒子在转动过程中总可以使得  $\theta = 0$ , 也就是粒子总可以转动使得晶体的光轴与线偏振光的振动方向一致, 此时粒子将不再受到光束的扭转力矩的作用, 粒子转动过程中有平衡位置, 这就产生了在线偏振光的作用下粒子的定位现象, 利用二分之一波片改变光束的振动方向可以定量的改变双折射粒子定位时的方位角。

从式 (4.32) 的第一项可知, 如果给定激光功率和偏振光的椭圆度 ( $\Phi$ ), 粒子将获得一个恒定的力矩, 但是要使双折射粒子能够转动起来, 理想情况下 (4.32) 的第一项的值必须大于第二项的值。对于圆偏振光,  $\Phi = \pi/4$ , (4.32) 式的第二项等于零, 悬浮于液体中的微粒将产生连续恒定的转动, 并且当微粒厚度值使得  $\Delta = kd(n_o - n_e) = \pi$  时, 粒子获得的力矩达到最大值。当  $\Phi = \pi/4$  时, 式 (3.32) 为:

$$\begin{aligned} \tau &= c\varepsilon_0 / (2\omega) E_0^2 [1 - \cos(kd(n_o - n_e))] \\ &= P_{eff} [1 - \cos(kd(n_o - n_e))] \end{aligned} \quad (4.33)$$

其中  $P_{eff}$  是与晶体粒子相互作用的激光的有效功率:

$$P_{eff} = \frac{c\varepsilon_0}{2\omega} E_0^2. \quad (4.34)$$

在粘性介质中, 这个力矩将会被阻力矩平衡。  $\tau_D = -C\Omega$ , 其中  $C$  是阻力系数,  $\Omega$  是转动的角速度。所以在这种情况中双折射微粒将会以恒定的角速度转动。在粘性介质中, 当动力矩和阻力矩平衡时,  $\tau_D + \tau = 0$ , 得到

$$\Omega = P_{eff} [1 - \cos(kd(n_o - n_e))] / C. \quad (4.35)$$

对于圆盘状粒子, 比例系数  $C = 32\eta r^3 / 3$ ,  $r$  为圆盘的半径, 对于圆球形粒子比例系数  $C = 8\pi\eta a^3$ ,  $a$  是圆球的半径。当粒子转速恒定时 ( $\dot{\Omega} = 0$ ), 对圆盘状粒子, 由式 (4.35) 可得:

$$\Omega = \frac{P_{eff} [1 - \cos kd(n_o - n_e)]}{C} = \frac{3P_{eff} [1 - \cos kd(n_o - n_e)]}{32\eta r^3}. \quad (4.36)$$

当在实验中测得  $P_{eff}$ 、 $k$ 、 $d$ 、 $n_o$ 、 $n_e$ 、 $r$  及离样品池底面不同高度的  $\Omega$  后，利

用  $\frac{D_{\parallel}}{D_0} = \frac{\Omega}{\Omega_0} = \lambda_1^{-1}\left(\frac{a}{z}\right)$ ，其中  $\lambda_1^{-1}$  为  $\frac{a}{z}$  的函数，如 (4.8) 式所示， $\Omega_0$  是在无限静止

流体中的转速，所以利用  $\lambda_1^{-1}\left(\frac{a}{z}\right)$  式对  $\Omega$  及  $\frac{a}{z}$  进行拟合，可以得到拟合曲线以验

证  $\frac{D_{\parallel}}{D_0}$ 。

### 4.3.2 光致旋转效应测量受限分散体系扩散特性的实验研究

#### 4.3.2.1 测量设备

为保证实验的高精度，我们在实验中采用了 QD 和 CCD 两种测量装置。

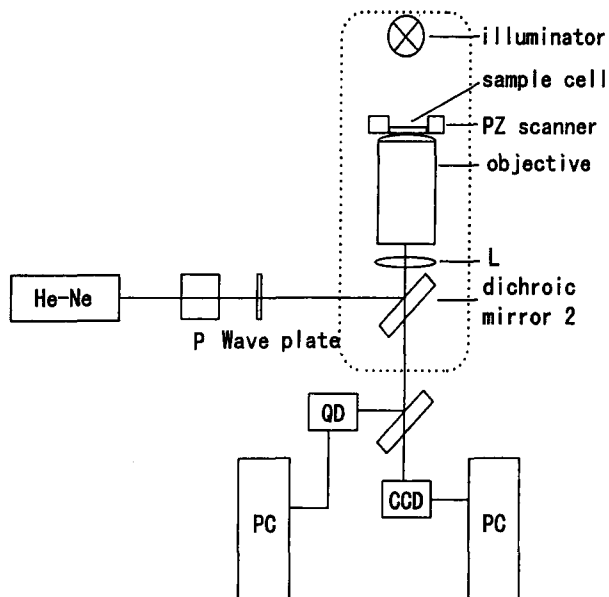


图 4.8 光致旋转实验系统图

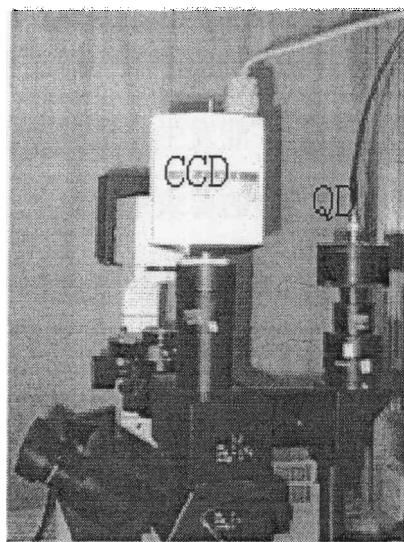


图 4.9 QD 和 CCD 外观

从 He-Ne 激光器出射的激光经扩束器扩束，通过起偏器 (P) 和  $\lambda/4$  波片， $\lambda/4$  波片主轴方向和起偏器的主轴方向 (起偏方向) 成  $45^\circ$  夹角，于是光镊的激光为圆偏振光，使被捕获的  $\text{CaCO}_3$  微粒旋转最快。样品池由压电平台精确控制，可在三维方向上以纳米精度操纵 (纵向即  $z$  方向为  $0.1\text{nm}$ )。  $\text{CaCO}_3$  微粒的运动由 QD 和 CCD 观测，四项限光电探测器 QD 有较高的时间分辨率，CCD 具有较高的空间分辨率。

QD 是我们探测粒子旋转运动的核心元件，它是一种光电探测器，具有响应速度快、测量精度高等优点。当微米小球在水平方向位置变动时，在探测面上的

小球像的位置也随之发生变化,从而导致照射在四象限探测器光敏面上的光强分布发生改变,输出带有位移信息的电压信号。我们利用 QD 测量粒子背向散射激光强度随时间变化,对 QD 任一象限输出信号做傅立叶变换,即可得到粒子旋转速度。当然对四个象限进行综合分析会提高精度。

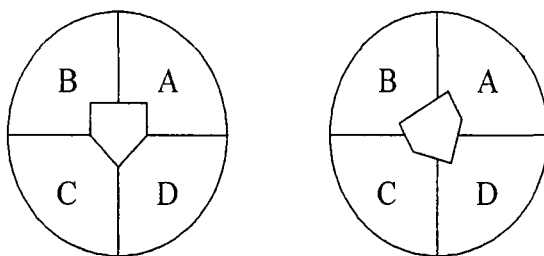


图 4.10 不规则粒子成像在 QD 靶面上,  
粒子转动时 QD 靶面的四个象限探测到的信号强度不同。

#### 4.3.2.2 样品制备

实验中我们使用的样品是  $\text{CaCO}_3$  悬浊液,要求悬浊液中的  $\text{CaCO}_3$  微粒能被光镊捕获并能发生光致旋转效应。而我们所能购置的为化学用分析  $\text{CaCO}_3$  粉末,为达到实验的要求还需对  $\text{CaCO}_3$  粉末进行加工。制备出合适样品的步骤是十分重要的,直接关系到后续实验的成功与否。在实验的长期摸索中,我们形成了下述样品制备步骤:

磨制  $\text{CaCO}_3$  样品。但要注意磨制  $\text{CaCO}_3$  样品的时间长短。时间太短会使微粒较大,极易沉底,难于找到适于产生光致旋转的悬浮微粒;时间太长又会使微粒太小,在显微镜下难于观测。在磨制并将  $\text{CaCO}_3$  粉末用蒸馏水溶解后,应将其用力晃动 2 分钟左右,以使其充分溶解,使成团的微粒分离开,减小了微粒的体积,因而可增强微粒的布朗运动。在用力振荡后应静置样品 3 分钟左右,以待较大的颗粒沉底,然后取上层清液观察,这样可发现更多的悬浮微粒。配置好的溶液为近似透明的悬浊液。

#### 4.3.2.3 实验结果及误差分析

取配置好溶液的上层清液加入样品池中,选择合适大小的  $\text{CaCO}_3$  微粒进入光镊阱域(光镊起作用的范围)内,  $\text{CaCO}_3$  微粒被捕获并发生旋转。利用压电平台控制  $\text{CaCO}_3$  微粒与样品池底面的距离,测量微粒距离样品池底面不同距离时微粒

的背向散射光强度信号，对这些信号进行分析可求得不同高度下微粒的  $D_{\parallel} / D_0$ 。

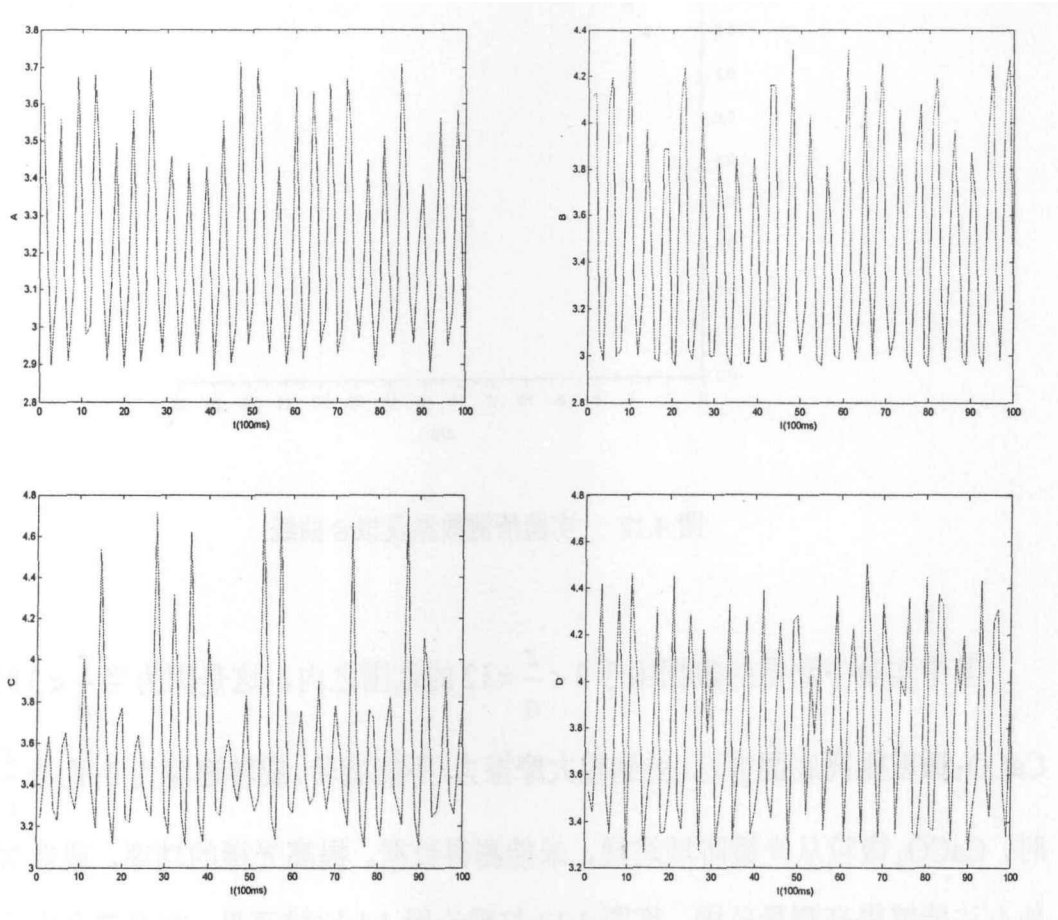


图4.11 QD四个象限 (A、B、C、D) 的输出电压

对一个  $\text{CaCO}_3$  微粒在不同高度  $z$  下的转速  $\Omega(z/a)$ ，利用  $\lambda_{\parallel}^{-1}(\frac{a}{z})$  式对  $\Omega$  及  $\frac{a}{z}$  进行拟合，可以得到拟合曲线及系数  $\Omega_0$ ，故进而可得到所求的  $\frac{D_{\parallel}}{D_0}$ ，最后得到的

$\frac{D_{\parallel}}{D_0}$  对于  $\frac{z}{a}$  的拟合曲线如下图所示，

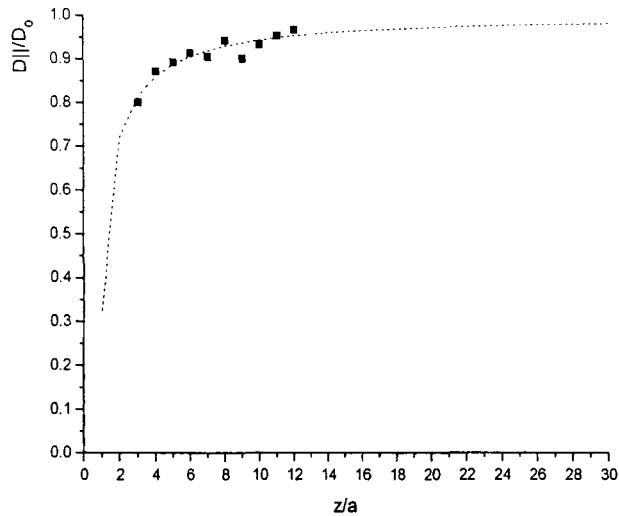


图 4.12 实验所测数据及拟合曲线

其中实验中测得的数据限于  $3 < \frac{z}{a} < 12$  的范围之内，这是因为当  $\frac{z}{a} < 3$  时， $\text{CaCO}_3$  微粒距离底面很近，受到较大摩擦力，不能旋转，旋转速度为 0；而当  $\frac{z}{a} > 12$  时， $\text{CaCO}_3$  微粒从光镊阱域逃逸，未能测得数据。提高光镊的功率，或者常用其他办法能够提高测量范围。将图 4.12 与理论图 4.1 比较可见，在误差允许的范围之内，实验曲线和理论曲线相符很好，利用光致旋转效应研究受限分散体系扩散系数的方法是可行的。

实验中注意到由于球差的存在，实际阱位不同时，光镊的阱力和力矩稍有变换，需要通过实验标定来消除这一误差。由于样品微粒形状不规则，需要找出一个相对圆一点的粒子并标定其大小。

光致旋转研究扩散特性具有很高的实验效率，但是由于目前条件所限，实验上仍然存在一些难题，这些大多起因于样品形状不规则以及样品大小不理想。样品大小各异，太大的颗粒较易沉底，不易被捕获；太小的颗粒捕获也不稳定。一般的 CCD 采样频率太低，QD 具有很高采样频率，但为得到周期性的信号，客观上要求样品微粒上有凸起或特别的反光点作为 QD 标识点，而有凸起之类形状上的差别又与我们要求微粒形状规则的要求相抵触，于是我们寄希望于有技术在微米量级的规则  $\text{CaCO}_3$  微粒上加上反光点等方式为 QD 提供方向性识别标志。现存的问题，主要都源于难以获得理想样品，因此发展一标准化的样品制备工艺，在市场能购买到带标识点的规则样品就成为了这一实验方法前进的动力。

## § 4.4 本章小结

本章中讨论利用光镊的光致旋转效应手测量界面对粒子扩散运动的抑制效应, 获得了较好的实验效果。但是由于光镊纵向操控范围的限制, 目前数据仍然比较少, 正在进一步探索如何增加光镊纵向捕获范围。

## 参考文献

1. H. Faxen, Ark. Mat. Astron. Fys. 17, 27 ~1923; J.Happel, and H.Brenner, (1991) 《Low Reynolds Number Hydrodynamics》 Dordrecht: Kluwer
2. 庄礼贤, (1991.7) 流体力学, 中国科学技术大学出版社
3. 希姆恩斯(Hiemenz,P.C.)(美), (1986) 胶体与表面化学原理, 北京大学出版社
4. P. Ganatos, S. Weinbaum, and R. Pfeffer, (1980)J. Fluid Mech. 99,739
5. P. Ganatos, R. Pfeffer, and S. Weinbaum, (1980)J. Fluid Mech. 99,755
6. A. J. Goldman, R. G. Cox, and H. Brenner, (1967)Chem. Eng. Sci.22, 637
7. B. P. Ho and L. G. Leal, (1974)J. Fluid Mech. 65, 365
8. H. Brenner, Chem. (1961) Eng. Sci. 16, 242
9. J. Happel and H. Brenner, (1983) Low Reynolds Number Hydrodynamics(Kluwer, Dordrecht,
10. L. Lobry and N. Ostrowsky, (1996) Phys. Rev. B 53, 12 050
11. J. S. Halow and G. B. Wills, (1970)AIChE J. 16, 281
12. M. I. M. Feitosa and O. N. Mesquita, (1991) Phys. Rev. A 44, 6677
13. Laurent Lobry 和 Nicole Ostrowsky,Diffusion of Brownian particles trapped between two walls: Theory and dynamic light-scattering measurements
14. Friese, M. E. J., T. A. Nieminen, et al. (1998). "Optical alignment and spinning of laser-trapped microscopic particles." Nature 394(6691): 348-350.
15. B.H.Lin, J.Yu, and S.A.Rice, (2000). "Direct measurements of constrained Brownian motion of an isolated sphere between two walls," Phys. Rev. E 62, 3909-3919
16. Beth (1936 ). "Mechanical detection and measurement of the angular momentum of light." Physical Review A 50: 115

## 第五章 光致旋转现象的相关研究

第四章描述了利用光致旋转效应测量界面对粒子扩散运动的影响,体现了光致旋转在流体力学上的一个应用。实际上光致旋转在工程上有很好的发展前景。光致旋转是实现微机械马达的有效手段,比如激光驱动一个锯齿状的微粒转动来带动另外一个锯齿状的微粒转动,光致微机械马达可以避免电磁驱动机械马达的操控空间小、附加零件多等缺点。光致旋转也可以用来操纵生物上的血细胞或者其他的生物组织找到特异结合点。由于光致旋转效应存在如此多的应用价值,我们对该效应进行了系统研究。本章将介绍和比较光致旋转的各种实现方法,包括利用自旋角动量实现的光致旋转、利用轨道角动量引起的光致旋转、利用自旋角动量和轨道角动量联合作用实现的光致旋转以及利用线性动量引起的光致旋转。在利用自旋角动量引起光致旋转的设备中,波片是控制光束偏振态的关键元件。我们提出用迈克尔逊干涉仪测量波片的相位延迟量及快轴方向,这种相位测量方式解决了强度测量方式中存在的确定性因素。

### § 5.1 光致旋转的实现方法

实现光致旋转的手段多种多样,但是几乎都归结为利用光束的轨道角动量、自旋角动量或者线性动量这三种动量的其中一种或者多种来实现微粒的旋转。实验中可以利用不同的光束模式和不同性质的粒子相作用使粒子获得转动力矩。实现光致旋转的手段和方法的多样性为以后进一步应用提供了更多的可能性和突破口。

#### 5.1.1 利用自旋角动量实现的光致旋转

第四章已经介绍,自旋角动量是光子的内禀属性,其方向取决于光子的偏振状态。当光与双折射物质相互作用时,光束偏振态及其相应的自旋角动量将发生改变,即光束的角动量传递给双折射物质,一定条件下能使双折射物质旋转。R.A.Beth<sup>[1]</sup>让一束圆偏振光束通过由细丝悬挂着的半波片,首次实现了光束的角动量向粒子的传递,从实验上观察到了物体的光致旋转。

光镊出现后,澳大利亚皇家大学的 Friese<sup>[2]</sup>等人用这个方法实现了光镊中双



折射  $\text{CaCO}_3$  微粒的旋转运动。利用自旋角动量实现光致旋转的原理简单，方法也单一。该方法主要是利用半波片和四分之一波片来改变入射光束的偏振性质，并选择合适的双折射晶体粒子，如石英、冰洲石、PMDA/TFDB(氟钨酸盐-聚酰亚胺)等来实现。

### 5.1.2 轨道角动量引起的光致旋转

Beth 实验验证了自旋角动量可以从光束传递到双折射晶体上。但是人们对轨道角动量能否传递一直持怀疑态度，这是因为要证明轨道角动量的传递，就必须消除所有的横向力，这就要求光束和悬挂物体的悬线必须严格的共轴，这一点很难做到。光镊的特性解决了上面的难题，其捕获作用就像一根无形的“悬线”把粒子无机械接触地“悬挂”起来。

利用光束的轨道角动量使粒子旋转，主要是利用粒子对光的吸收来获得光的轨道角动量。目前应用最广泛的是 Laguerre-Gaussian 光束 (LG 模)，LG 模以方位角相位  $\exp(-il\phi)$  为特征 ( $l$  为轨道角动量量子数)，光束波阵面呈螺旋状，具有沿光轴光场强度为零的圆形截面，每个光子都带有大小为  $l\hbar$  的轨道角动量。Allen<sup>[3-6]</sup>首先在理论上详述了 LG 光束光场的特性。接着 He、Friese、Courtial 等又在实验上证实了 L-G 光束携带的轨道角动量可以传递给吸收性介质微粒<sup>[3-7]</sup>，他们的不同之处仅在于产生 L-G 光的方法不同。He 和 Friese 利用计算全息光栅把线偏振 He-Ne 激光变换成与  $\text{LG}_{03}$  模等效的环形光束，使有高吸收特性的 CuO 粒子获得了 1~10Hz 的旋转频率。Courtial 则是利用柱透镜把一束 Gaussian 激光变换成具有轨道角动量的光束。另外还有螺旋位相片法、激光器腔内生成法等多种产生 L-G 模式或类似 L-G 模光束的方法<sup>[8-9]</sup>，加工工艺要求高，现在的转换效率低，暂时限制了它们的使用。

### 5.1.3 轨道角动量和自旋角动量的联合作用使粒子旋转

这种方法是轨道角动量的光致旋转和自旋角动量的光致旋转两种方法的结合，激光束同时携带有轨道角动量和自旋角动量。选用具有部分吸收性的双折射粒子，或者有较高吸收率的粒子，可以同时从激光束中获得自旋角动量和轨

道角动量。

1996年, Friese 等人<sup>[5]</sup>在他们的实验装置中放置了计算全息光栅和  $1/4$  波片, 获得偏振状态可以转换的  $LG_{03}$  模激光束, 使直径约为  $2\mu\text{m}$  的  $\text{CuO}$  粒子以  $0.5\text{Hz}$  的频率旋转, 分析形成光镊的光束的偏振状态, 得到相同光功率不同偏振状态下粒子的旋转速度近似为  $2:3:4$ 。接着圣安德鲁斯大学的 N.B.Simpson<sup>[4]</sup>用摄像的方法也证明了  $l=1$  的 L-G 模激光的轨道角动量和自旋角动量之和可以在  $0, \hbar, 2\hbar$  之间转换, 如图 5.1。这些结果可以由光束的总角动量公式  $J = (1 + \sigma_z)\hbar$  估算, 式中的  $\sigma_z = 0, \pm 1$  分别代表光束为线偏振或者右旋圆偏振、左旋圆偏振。

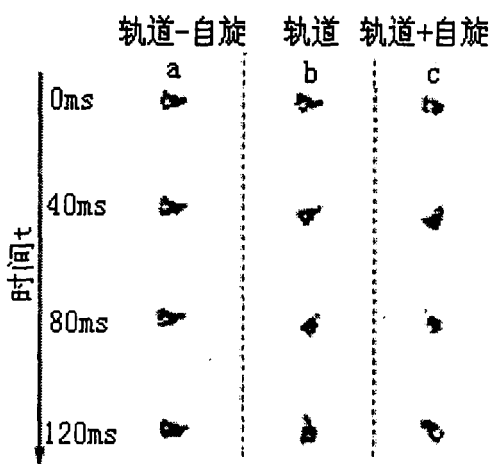


图 5.1 轨道角动量和自旋角动量的联合作用使粒子旋转

图 5.1 是 N.B.Simpson 进行光致旋转实验时的摄像画面, 说明了当光束中光子的自旋角动量改变时一个悬浮于酒精中直径为  $2\mu\text{m}$  的聚四氟乙烯小球的运动行为。a 中自旋角动量和轨道角动量之和为  $\hbar + (-\hbar) = 0$ , 小球没有旋转。b 中角动量为自旋 0, 轨道角动量为  $\hbar$ , 小球开始逆时针旋转。c 中自旋角动量与 a 中方向相反, 自旋角动量和轨道角动量之和为  $2\hbar$ , 小球逆时针转动速度加快。

#### 5.1.4 线性动量引起的光致旋转

这类光致旋转的实现方法非常多, 但实现机制都类似于风带动风车的转动, 也就是利用光束作用在微粒上时发生反射、散射而产生的辐射压力或者透射时产生的梯度力来带动微粒的同步旋转。如旋转孔径法<sup>[10]</sup>, 双光纤法<sup>[11]</sup>、双光镊法<sup>[12]</sup>、干涉激光模式法<sup>[13]</sup>、类风车旋转法<sup>[14-22]</sup>等多种巧妙的方法(见表格 5.1),

另外还有利用光镊中较大粒子的旋转从而导致的光场能量分布的变化,使被同一个激光光镊捕获的较小的粒子(较小的粒子是球形的,且球的半边镀上金或铝来获得更多的旋转动量)也发生旋转<sup>[26]</sup>。这些光学旋转方法的巧妙之处一般都在于光镊激光模式的选择以及光路的设计思想,但是对样品粒子形状的加工工艺依赖性比较强。

表格 5.1

实验方法	实验技术	粒子/大小	结果/优缺点	研究单位
旋转孔径法	通过旋转一个齿轮状的光阑,使激光光场强度分布呈周期性变化	硅质小球 直径 2 $\mu\text{m}$	旋转频率为几赫兹	苏格兰格拉斯哥大学
双光镊法	利用两个激光镊的相对运动,获得被两个光镊捕获的粒子之间的相对转动	5 $\mu\text{m}$ 硅粒子	可以三维的相对转动(图 2-4 左图)	
双光纤法	使双光纤出射的激光功率之比随时间周期性变化,作用在粒子上的散射力和梯度力也随时间周期性变化	直径约 4 $\mu\text{m}$ 酵母菌细胞	不能连续旋转/粒子形状一般为椭球	日本福山大学
干涉激光模式法	用 L-G 光束与平面波干涉得到干涉模式,再通过改变两种光束的光程差,使干涉模式连续改变,从而实现并控制微粒的转动	硅粒子,玻璃粒子等	旋转频率 5Hz、可以连续旋转多种粒子	苏格兰圣安德鲁斯大学
类风车旋转法	对特定形态样品微粒的类风车旋转	多种形状的微粒	粒子形状和光束模式相互牵制	匈牙利科学研究院

图 5.2 中左图:激光光镊带动硅粒子相对运动。左图的上端是被操作光镊带动样品粒子旋转的示意图,下端是对应的实物样品旋转的俯视图。右图:特定形态微粒的类风车光致旋转。左边是特定形状的微粒图,右边是对应粒子在激光光

镊作用下的类风车旋转的图像。

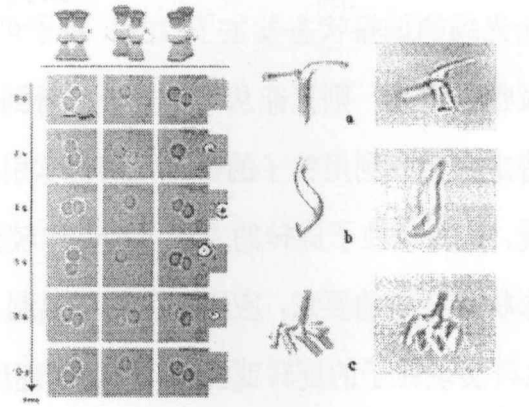


图 5.2 线性动量引起的光致旋转

### 5.1.5 各种光致旋转方法的比较

比较这几种光致旋转方式的实现特点，可以看出各种方法都存在特殊的优点，也不可避免都存在缺点。

自旋角动量实现的光致旋转只适用于双折射粒子，但可以根据需要精确控制入射光束的偏振性质，同时选择合适的双折射晶体粒子，如石英、冰洲石、PMDA/TFDB（氟钪酸盐-聚酰亚胺）等粒子。不同的双折射粒子各有特点，例如冰洲石晶体粒子和石英晶体粒子因它们透明度高、结构简单、容易获得等优点，被广泛采用；而 PMDA/TFDB 微粒的快轴与慢轴上的折射率之差  $\Delta n=1.62-1.49=0.13$  比较大<sup>[2]</sup>，较薄的样品就可以得到足够的使粒子转动的力矩。

轨道角动量引起的光致旋转适用于具有吸收性的粒子，而光吸收将导致推力，粒子的吸收率过高会影响捕获的稳定性，这一点是用光镊研究光致旋转时获得高旋转速度和好的捕获效果相矛盾之处，实验中要考虑到这两者的效果来选择样品粒子。同时需要考虑粒子吸收过多光能量会造成热损伤。但另一方面，如 Laguerre-Gaussian 光束本身也是一种空心光镊，提高了轴向捕获力，增强了光镊捕获的稳定性，对活细胞可以减少热损伤。利用 Laguerre-Gaussian 光束的干涉还可以形成不少特殊的光镊，如阵列光镊，可能用于光子晶体的加工。Laguerre-Gaussian 光束经过简单的锥镜变化就可以产生 Bessel 光束<sup>[5-6]</sup>。Bessel 光镊则是利用 Bessel 光束作为光镊光源，由于其无衍射特性，可以实现微粒的长程运输。

轨道角动量和自旋角动量的联合作用的光致旋转需要考虑的是在相同激光

功率下吸收和双折射对旋转扭力的贡献不同,当圆偏振光束透过相当于半波片的微粒时,由于激光光场的偏振状态发生了改变,粒子可以从每个光子获得  $2\hbar$  的角动量;若微粒吸收了激光,则只能从每个光子中得到  $\hbar$  的角动量。

利用光场的特定分布或利用粒子的特定几何形状引起的微粒旋转,仅光场的分布就有很多情况,这种使粒子旋转的方法可控性比较强,但是由于这种方法对粒子或者光斑的形状有特定的要求,应用范围受到限制。例如上面提到的利用双光束的方法,虽然可实现粒子的旋转或翻转,但旋转速度受到两束光相对运动速度的限制。

就目前报道而言,利用粒子的双折射特性实现的光致旋转,不仅偏振光容易获得,粒子转速也很高,可以用来做微型马达,应用前景较好。HG、LG 和 Bessel 模式存在着有序的对对应关系,性质方面也有不少类似之处。因此, LG 模式的深入研究,也将促进 HG、Bessel 模式的研究和应用。

## § 5.2 自旋角动量实现的光致旋转

### 5.2.1 光功率的影响

由第四章中 (4.33) 可知圆偏振光入射光施加在晶体片上的扭转力矩为

$$\tau = \frac{c\varepsilon_0}{2\omega} E_0^* E_0 (1 - \cos kd(n_o - n_e)) = P_{eff} (1 - \cos kd(n_o - n_e)). \quad (5.1)$$

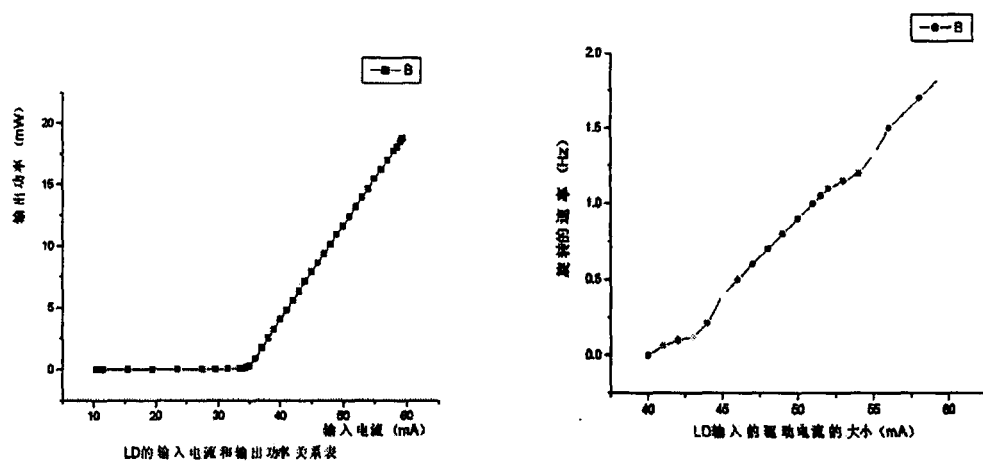
粘滞力矩:

$$\tau_D = -C\Omega,$$

其中  $C$  是阻力系数,稳定时  $\dot{\Omega} = 0$ ,  $\Omega$  是稳定(平衡)转动角速度:

$$\Omega = \frac{P_{eff}}{C} (1 - \cos kd(n_o - n_e)), \quad (5.2)$$

可见稳定旋转速度与有效功率成正比。



A. 半导体输出功率与驱动电流的关系

B. 粒子转速与驱动电流的关系

图 5.3 旋转速率与光功率关系

如图 5.3, A 图是半导体输出功率与驱动电流的关系, B 图是粒子转速与驱动电流的关系。可以看出, 微粒的旋转速率与 LD 驱动电流的大小基本成正比。同时结合测得的 LD 光强与的驱动电流关系可以知道微粒转速与光强成正比。

## 5.2.2 液体黏滞系数对转速的影响

第四章以及式 (5.2) 已经表示, 在粘性介质中, 光致旋转力矩将会被阻力矩平衡。利用不同溶液, 初步研究了粘滞系数对转速的影响。乙醇的粘度 ( $\eta = 1.2 \times 10^{-3} Pa \cdot s$ ) 比水的粘度 ( $\eta = 1.0 \times 10^{-3} Pa \cdot s$ ) 大, 旋转相对困难, 实验中较难看到纯乙醇溶液中碳酸钙的旋转现象, 而水中碳酸钙相对较容易旋转。当然, 纯乙醇 (折射率 1.36) 溶液中碳酸钙的捕获比水 (折射率 1.33) 中的捕获要难, 纯乙醇的相对密度为 0.789, 碳酸钙也更加容易沉底。

## 5.2.3 粒子旋转方向的控制及波片延迟量的测量

上文我们已经指出, 我们通过控制光束的偏振态来控制粒子旋转方向, 而波片是控制光束偏振态的关键器件。

### 5.2.3.1 波片相位延迟量的测量原理

波片对光束偏振态的测量和转换是基于光学各向异性材料对不同线偏振光分量产生不同的相位延迟来实现的, 因而精确测量波片的相位延迟量  $\delta$  和确定其

快轴方向是十分必要的，一直受到人们的关注。虽然已有一些方法利用电光、磁光等效应引入可控的相位延迟量来精确测定波片参数，但这类方法需要的设备过于复杂，人们仍在致力于寻找新的更简单实用的方法。近年来，人们提出了多种测量波片相位延迟量和确定快轴方向的方法，例如旋转波片法<sup>[24]</sup>、位相比较法<sup>[25]</sup>、高频相位调制法<sup>[26]</sup>及其它方法<sup>[27-29]</sup>。这些方法<sup>[24-29]</sup>在某些情况下较好的解决了波片测量的问题，但对任意波片则由于无法测定波片级次等信息，这些方法又都存在不确定性。本文下节将首先对这些方法存在的不确定性问题进行分析，然后提出迈克尔逊干涉仪法来消除这种不确定性。利用该方法对波片进行了测量，可靠地确定了波片的相位延迟量的级次和快轴方向。

在波片相位延迟量和快轴方向的测量方法中，有一类是基于对波片引起的光束偏振态改变的测量，文献[24-29]中提出的一些技术就属于这一类。而偏振态是通过测量待测光束的某一线偏振分量的强度来确定的。下面我们首先对这类基于线偏振分量强度测量的方法作进一步的讨论，说明在一般情况下这种方法无法准确测定波片的参数，尤其是无法确定波片的快轴方向。

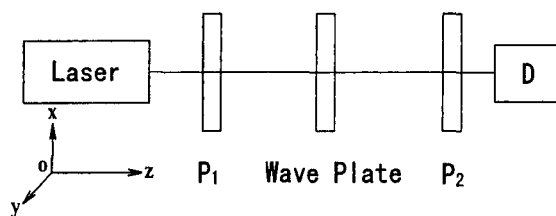


图 5.4 测量波片主轴方向的光路图

图 5.4 给出了这类方法<sup>[24-29]</sup>的实验原理图。如图所示，激光束沿  $z$  轴传播，正交配置的起偏器  $P_1$  和检偏器  $P_2$  垂直光束放置， $P_1$  的主轴（透光轴）方向为竖直方向（ $x$  方向）， $P_2$  的透光轴方向为水平方向（ $y$  方向）。待测波片置于  $P_1$  和  $P_2$  之间，也与光束垂直。光电探测器  $D$  检测从  $P_2$  出射的光强。

由矩阵光学知，偏振片和波片的琼斯矩阵分别为：

$$M_p = \begin{pmatrix} \cos^2 \alpha & \sin \alpha \cos \alpha \\ \sin \alpha \cos \alpha & \sin^2 \alpha \end{pmatrix}, \quad (5.3)$$

$$M_{WavePlate} = e^{i\frac{\delta}{2}} \begin{pmatrix} \cos\frac{\delta}{2} - i\sin\frac{\delta}{2}\cos 2\theta & -i\sin 2\theta\sin\frac{\delta}{2} \\ -i\sin 2\theta\sin\frac{\delta}{2} & \cos\frac{\delta}{2} + i\sin\frac{\delta}{2}\cos 2\theta \end{pmatrix}, \quad (5.4)$$

其中  $\alpha$  为偏振片透振方向和  $x$  轴的夹角, 对  $P_1$  和  $P_2$  分别有  $\alpha_1 = 0$ ,  $M_{P_1} = \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{pmatrix}$ ;

$\alpha_2 = \frac{\pi}{2}$ ,  $M_{P_2} = \begin{pmatrix} 0 & 0 \\ 0 & 1 \end{pmatrix}$ 。  $\theta$  为波片某一主轴 (设为主轴 1) 和  $x$  轴的夹角,  $\delta$  为

波片引起的沿主轴 1 方向偏振光的相位变化与沿主轴 2 偏振光的相位变化之差, 简称为波片的相位延迟。  $\delta$  的符号取决于哪一个主轴是快轴, 若主轴 1 为快轴, 则  $\delta > 0$ 。由于光路中置有起偏器  $P_1$ , 不妨假定激光出射光的电矢量为

$\vec{E}_{Laser} = E_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ , 光强为  $I_{Laser} = E_0^2$ 。这样, 通过检偏器  $P_2$  的出射光电矢量为:

$$\vec{E} = M_{P_2} M_{WavePlate} M_{P_1} \vec{E}_{Laser} = e^{i\frac{\delta}{2}} \begin{pmatrix} 0 \\ -i\sin 2\theta\sin\frac{\delta}{2} \end{pmatrix} E_0. \quad (5.5)$$

光强为:

$$I_{out} = \sin^2 2\theta \sin^2 \frac{\delta}{2} E_0^2. \quad (5.6)$$

可见如果  $\delta = 2k\pi (k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ , 即波片是全波片, 这时光强  $I_{out}$  始终为零; 如

果  $\delta \neq 2k\pi (k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots)$ , 波片不为全波片, 波片绕光轴旋转, 即改变  $\theta$ , 出射

光强随  $\theta$  周期性变化, 只有在  $\theta = 0, \frac{\pi}{2}, \frac{3\pi}{2}$  时光强才为零, 此时待测波片的两个主

轴方向分别和起偏器  $P_1$ 、 $P_2$  的透振方向平行。利用这一条件可以方便地确定波片

的主轴方向, 但不能具体区分快轴和慢轴方向。当  $\sin^2 2\theta = 1$  时, 光电探测器探

测到的光强最大, 为  $I_{out} = \sin^2 \frac{\delta}{2} E_0^2$ , 它与激光器出射光强之比为:

$$R_M = I_{out} / I_{laser} = (1 - \cos \delta) / 2, \quad (5.7)$$

因而相位延迟为

$$\delta = 2k\pi \pm \delta_0 = 2k\pi \pm \arccos(1 - 2I_{out} / I_{laser}), \quad (5.8)$$



其中  $k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$ ,  $\delta_0 = \arccos(1 - 2I_{out} / I_{laser})$ , 称之为波片相位延迟量测量值的主值。

从式 (5.7) 可见出射光强和波片的相位延迟量  $\delta$  有关, 这样就有可能由出射光强来确定相位延迟量  $\delta$ 。但是, 考虑到光强或者光强比值  $R_M$  的周期性和奇偶性, 或者反过来, 如 (5.8) 式表明的, 相位延迟量  $\delta$  是光强的周期性多值函数, 只有当相位延迟量  $\delta$  处在小于  $\pi$  的单调区间内, 才能由光强测量值来唯一的确定相位延迟量  $\delta$ 。当相位延迟量  $\delta$  取值范围较大时, 无法由光强测量唯一地推断相位延迟量  $\delta$  的值, 因此也无法确定波片的快轴方向。

为解决这些问题, 我们提出了利用迈克尔逊干涉仪白光干涉测量波片相位延迟量和快轴方向的方法。

迈克尔逊干涉仪是通过干涉条纹来测量被测对象对光程的影响。干涉条纹为相位的比较和测量提供了明确的标识, 因而能确切地测量波片的真正相位延迟量, 并可由此确定波片快轴方向。测试装置如图 5.5 所示。

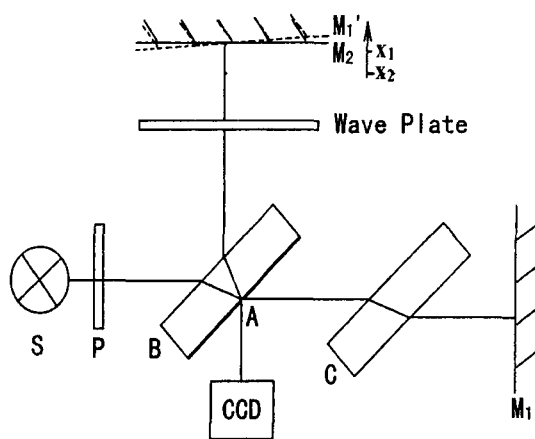


图 5.5 波片相位延迟测量光路

其中  $S$  为白炽灯。  $P$  为竖直放置的起偏器, 并且其透光轴方向在竖直方向。  $B$  为  $A$  面镀膜的分光板,  $C$  为补偿板,  $M_1$  和  $M_2$  为平面反射镜,  $M_1'$  为  $M_1$  由分束器  $B$  所成在  $M_2$  附近的虚像。Wave Plate 就是待测波片。干涉仪的出射光由 CCD 采集。

对已被恰当的调整好的干涉仪,  $M_1'$  和  $M_2$  间有微小楔角, 它们间的交线在竖

直方向。众所周知，当  $M_1'$  和  $M_2$  之间距离足够小时，可以看到定位在该空气楔层上的彩色等厚直条纹。在  $M_1'$  和  $M_2$  的交线上，对各种波长的光，两臂光束的光程差为零，也就是说，两臂光束的位相差就等于分光面  $A$  引入的反射位相损失  $\varphi$ ，即  $\delta = \varphi$ 。 $\varphi$  的大小与  $A$  面的镀膜有关。由于  $\varphi$  通常很接近  $\pi$ ，与交线相应的条纹基本是暗条纹（图 5.6 中央的暗条纹）。由于使用了白光源，干涉图样仅在接近上述零光程差的条件下才明晰可见。这种特征性的干涉图样，可作为判别零光程差的依据，这为实际光程差的测量提供了基础。这样的方法可以测量波片沿其二主轴方向偏振光的光程差，称为“零光程差法”。

实际测量时，先在波片未插入时将干涉仪两臂的光程差调到一致，即达到所谓的零光程差。这时 CCD 采集到的图像就如图 5.6 所示，为特征性的白光干涉条纹。然后将待测波片竖直放入干涉仪的  $M_2$  所在的一臂。假定波片的两个主轴方向已知（这可以方便地由图 5.4 所示方法确定），但哪一个是快轴并不知道，任意标记该两个主轴为 1 和 2。使主轴 1 方向和  $P$  的透振方向平行。此时由于波片的折射率  $n_1$  大于空气的折射率，干涉仪中  $M_2$  所在一臂中光程增加，条纹将移动甚至消失。通过调节微动手轮使  $M_2$  所在一臂的光程减小，直到彩色直条纹在原地方再现。记录此时  $M_2$  的位置（主轴 1 对应的零光程差位置） $x_1$ 。在这里，彩色直条纹起定位用参考标志的功能。

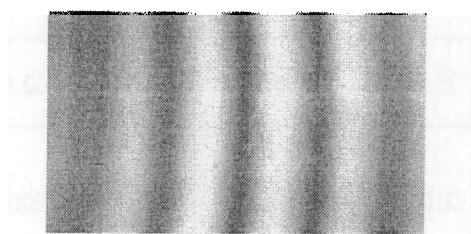


图 5.6 迈克尔逊干涉仪的白光干涉条纹

把待测波片绕系统光轴旋转  $\pi/2$  角度，使主轴 2 的方向和  $P$  的透振（竖直）方向平行。这时，如果继续减小  $M_2$  所在一臂的光程，能使彩色直条纹在原地方再现，则主轴 2 为慢轴方向，此时  $M_2$  的位置即为主轴 2 对应的零光程差位置  $x_2$ 。但如果在这一过程中，即在减小  $M_2$  所在光路光程的过程中一直没有重现条纹，

则说明波片主轴 2 是快轴。为避免来回移动时机械程差的影响,在上文后一种情形下,例如可以把  $M_2$  移动到一个较远的位置,从而保证在  $M_2$  单向移动 ( $M_2$  所在光路光程单调减小) 条件下进行测量,这样就会先测出  $x_2$ , 后测  $x_1$ 。可见,依据  $M_2$  单向移动时  $x_1$  和  $x_2$  位置的前后关系就可明确的指出波片的快轴和慢轴。

由上面的测量不仅确定了快轴的方向,而且测出了波片对沿其两主轴方向偏振光引入的光程差  $\Delta$ :

$$\Delta \equiv (n_2 - n_1)d = x_1 - x_2 \quad (5.9)$$

考虑到常用波片都是工作在正常色散区,双折射率  $(n_2 - n_1)$  的色散很小,对给定波片 (工作波长  $\lambda$ ), 其相位延迟量可近似表示为:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda} \Delta \quad (5.10)$$

这样就测得了波片真正的相位延迟量,而不仅仅是主值。

### 5.2.3.2 结果与讨论

我们用上述“零光程差法”对商品波片 (波长 780nm 的云母零级 1/4 波片) 进行了测量,结果如表 1 所列。表中给出的是  $M_2$  的相对位置。

表 5.2 云母 1/4 波片的测量值

$x_1$ (单位: mm)	32.69650	32.69693	32.69640	32.69555	32.69528	32.69585
$x_2$ (单位: mm)	32.69629	32.69673	32.69619	32.69535	32.69507	32.69565
光程差 $\Delta = x_1 - x_2$ (单位: nm)	210	200	210	200	210	200

测量结果表明,平均光程差为 205nm,对 780nm 波长而言,它相应的相位延迟  $94.6^\circ$ ,其误差为 4.9%。可见在实验误差范围内,实际测量相位延迟值和厂家给出的标称值一致,并且测量得到主轴 1 为波片快轴,和厂家给出的一致。

实验结果表明,本文提出的“零光程差法”可以测出波片真正的相位延迟量,同时确切的判断波片的快轴方向。该方法的优点是:利用白光的相干长度很短,

只有干涉级次很低的条纹才清晰可见。实验中可以方便地识别这种特征性的对称干涉图像，以它为零光程差的定位标志，可以对光程差进行绝对测量，不仅能可靠地确定波片的快轴方向，也使得实际相位差（真值）的测量成为可能，而单纯的光强测量无法判断快慢轴和得出相位差的真值。

用迈克尔逊干涉仪测量程差的主要误差来源有两个。一是仪器分辨精度有限引起的，我们使用的的迈克尔逊干涉仪（型号：WSM-100）反射镜位置读数的最小分度值为 100nm。可以用最小分度值二分之一（50nm）来估计实验的测量精度。误差来源二是零级白光干涉条纹的重复定位的准确度。目前的技术条件可以准确判断出条纹百分之一的位移，引入的误差不到 10nm，其精度高于上述机械微动读数的误差。这样的精度对本文关注的如何可靠确定快轴方向及相位延迟量的级次而言是够用的。为了提高相位差测量的精度，可以把平面反射镜  $M_2$  安置在压电扫描平台上，则位置控制精度很容易达到纳米量级，相应地就会提高光程差测量精度。但是为此而构建高精度的装置不一定有必要，因为在相位差主值的测量上已有较简单成熟的方法<sup>[24-29]</sup>。而为了解决这些方法在确定波片级次和快轴方位时的不足，本文提出的方法是切实可行的。本文提出的方法与上述方法结合可以较好的解决波片参数的测量问题。

最后要指出本文利用白光干涉的“零光程差法”测量的是群光程差<sup>[30]</sup>。它和波片指定波长对应的光程差（以下简称主光程差）有着概念上的差别，但色散很小时，群折射率和主折射率在量值上没有太大的差别<sup>[31-32]</sup>，相应地，群光程差和主光程差在量值上没有太大的差别。利用群折射率与相折射率的关系<sup>[30]</sup>

$$n - n_g = \lambda \frac{dn}{d\lambda}, \text{ 或 } \frac{n - n_g}{n} = \frac{dn/n}{d\lambda/\lambda},$$

可以估计不同波片材料在给定光谱宽度和中心波长时，群折射率与相折射率的相对差异。例如对石英而言，在可见光范围，它小于 4%。因此用迈克尔逊干涉仪白光干涉的“零光程差法”测量波片参数（光程差的真值，级次和快轴方位）仍然具有实际应用价值。从实际使用的角度看，当材料有色散时，不同波长的条纹相互重叠，可能会导致条纹不再清晰可辨，特别是对较高级次（较厚）的波片。可以用光谱半宽度对应的两波长（ $\lambda_1$  和  $\lambda_2$ ）来估计本方法适用的波片最大厚度  $d_m < \lambda_1/2(n(\lambda_1) - n(\lambda_2))$ 。波片的厚度和双折射

率的大小又决定了波片的级次。一般而言本方法适用于低级次波片的测量。具体依赖于波片材料的色散性质，例如，若用方解石、云母、石英做波片，能适用的最高级次依次递减。上面的讨论也表明了，光源谱宽（严格说光谱分布）会影响测量，减小光源谱宽可以在一定程度上减小材料色散带来的影响。

## § 5.3 线性动量引起的光致旋转

我们对线性动量引起的光致旋转现象做了初步的研究，由于实验室没有风车状等非常规则的微粒，我们采用自行研磨的非双折射的玻璃微粒作实验，观察到了光镊与玻璃之间线性动量交换引起的光致旋转现象。由于时间有限，虽然没有深入研究线性动量引起的光致旋转现象，但是观察到了很多有趣的现象，对这些现象的起因有了一定的认识。

### 5.3.1 旋转

对于线性动量引起的光致旋转现象，比较在线偏振光、左旋圆偏振光和右旋圆偏振光作用下的实验现象，发现玻璃微粒的转动方向跟光束的偏振状态有无关系，但是与激光功率成正比。从下面三幅图中我们可以清楚地看到，三种情况下微粒的转动方向始终沿顺时针方向。这一现象比较容易用风车模型来解释。

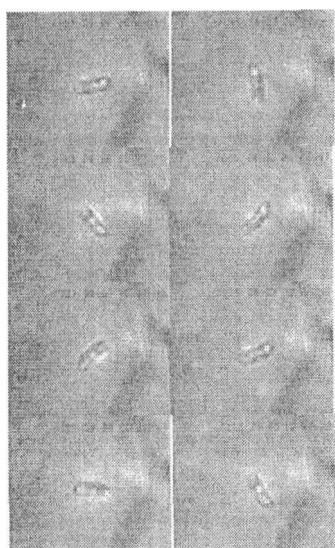


图 5.7A 左旋圆偏振光入射时微粒的顺时针转动

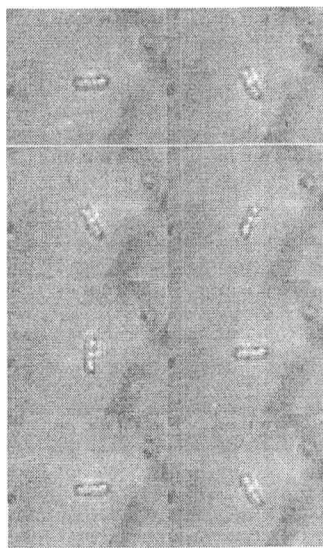


图 5.7B 水平偏振光入射时微粒的顺时针转动

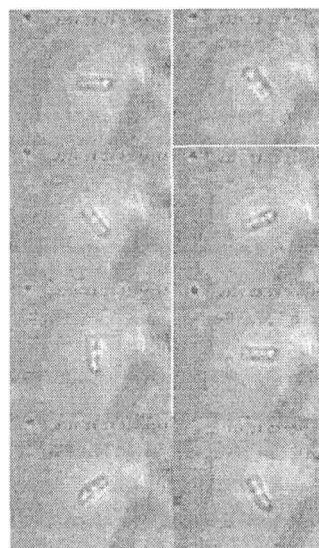


图 5.7C 右旋圆偏振光入射时微粒的顺时针转动

### 5.3.2 摆动

我们也在实验中观察到微粒在光镊中作摆动：粒子围绕光镊中心顺时针转过一定角度后停止转动，然后逆时针旋转，逆时针旋转到一定角度后也停止转动，再继续顺时针转动。

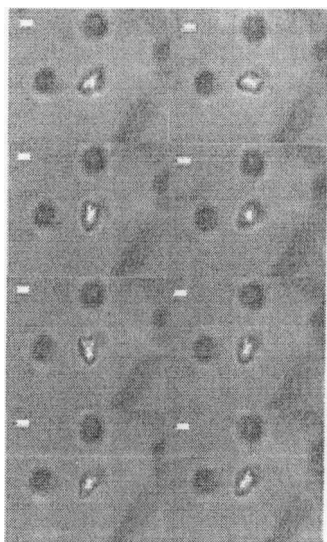


图 5.8 微粒的摆动现象

### 5.3.3 振动

我们也在实验中观察到微粒在光镊中作往返振动（围绕光镊中心平动），如图 5.9 所示。另外，我们观察到只要有二个粒子（玻璃粒子，不规则）同时被光镊捕获，并且这两个粒子没有从光镊中逃逸，这两个粒子就会发生振动。

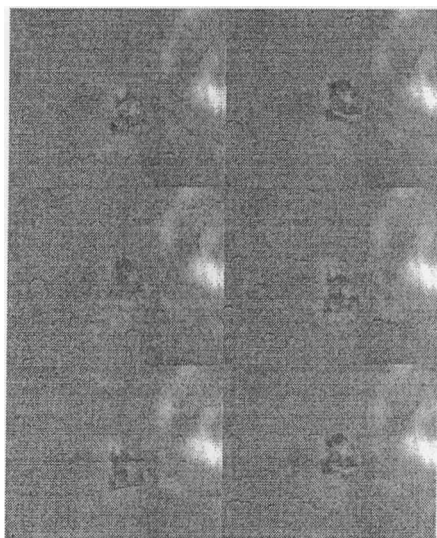


图 5.9 微粒的振动情况

### 5.3.4 不同位置下旋转方向改变的分析

实验中还发现有这样的现象：当调节物镜上下位置时，微粒会在两个位置转

动，粒子在两个位置转动的方向是相反的，但转动方向与偏振状态无关。

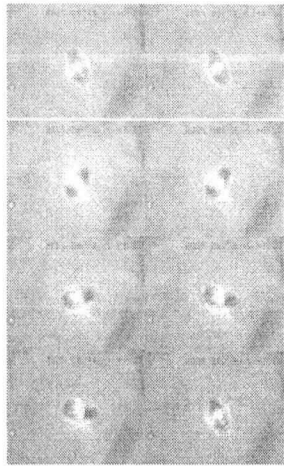


图 5.10a 位置 1 (顺时针)

左旋圆偏振下的旋转

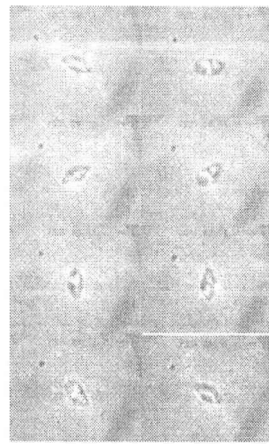


图 5.10b 位置 2 (逆时针)

左旋圆偏振下的旋转

### 5.3.5 粒子游走

如果两个结合的粒子中的一个被一个光镊捕获，另外一个会围绕处于光镊中心的粒子转动。图 5.11 可以看到上面的空心玻璃球围绕下面的空心玻璃球作顺时针的旋转。

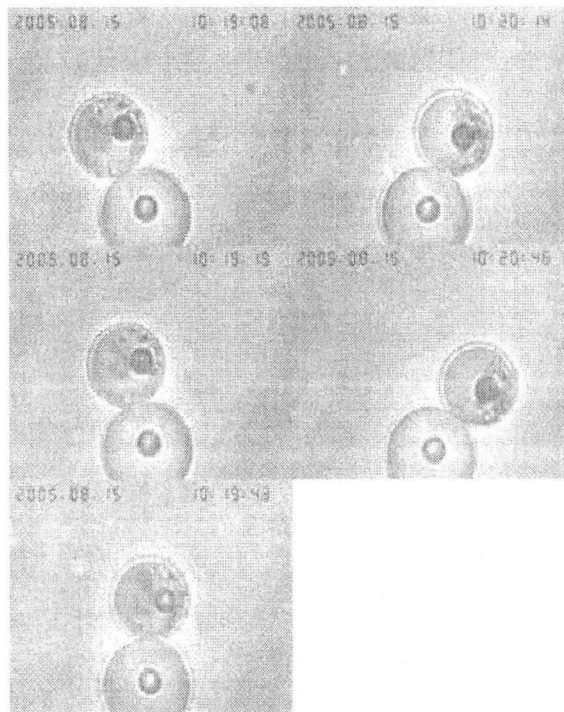


图 5.11 空心玻璃小球游走

## § 5.4 本章小结

本章介绍和比较光致旋转的各种实现方法,包括利用自旋角动量实现的光致旋转、利用轨道角动量引起的光致旋转、利用自旋角动量和轨道角动量联合作用实现的光致旋转以及利用线性动量引起的光致旋转。在利用自旋角动量引起光致旋转的设备中,波片是控制光束偏振态的关键元件。我们提出用迈克尔逊干涉仪测量波片的相位延迟量及快轴方向,这种相位测量方式解决了强度测量方式中存在的确定性因素。考察了激光功率、液体粘滞系数等影响光致旋转速度的一些因素。



## 参考文献

1. Beth (1936 ). "Mechanical detection and measurement of the angular momentum of light." *Physical Review A* 50: 115
2. Friese, M. E. J., T. A. Nieminen, et al. (1998). "Optical alignment and spinning of laser-trapped microscopic particles." *Nature* 394(6691): 348-350.
3. L.Allen, M.W.Beijersbergen, R.J.C.Spreeuw, and J.P.Woerdman. Orbital angular momentum of light and the transformation of laguerre-gaussian laser mode`s. *Physical Review A*, 1992, 45:8185- 8189
4. N.B.Simpson, K.Dholakia, L.Allen et al..( 1997) Mechanical equivalence of spin and orbital angular momentum of light :an optical spanner, *Opt.Lett*,22: 52-54
5. M.E.J.Friese, J.Enger, H.Rubinsztein-Dunlop et al..(1996) Optical angular-momentum transfer to trapped absorbing particles. *Phys.Rev.A*, 54: 1593-1596
6. S.M.Barnett and L.Allen. (1994) Orbital angular momentum and nonparaxial light beams. *Opt.Commun*, 110,670-678
7. J.Courtial, D.A.Robertson, K.Dholakia et al.. (1998) Rotational Frequency Shift of a Light Beam. *Appl. Phy. Lett*, 81: 4828-4830
8. J.Courtial, K.Dholakia, D.A.Robertson et al..(1998) Measurement of the Rotation Frequency Shift Imparted to a Rotating Light Beam Possessing Orbital Angular Momentum. *Appl. Phy. Lett*, 15: 3217-3219
9. Anna T.O' Neil and Miles J.Padgett. (2002) Control within optical tweezers by use of a rotating aperture. *Opt.Lett*, , 27: 743-745
10. K.Taguchi, H.Ueno and M.Ikeda. Rotational manipulation of a yeast cell using optcl fibres. *Electron. Lett*, 1997, 33 (14): 1249-1250
11. V.Bingelyte, J.Leach, J.Courtial et al.. Optical controlled three-dimensional rotation of microscopic objects. *Appl. Phy. Lett*, 2003, 82: 829-831
12. L.Paterson, M.P.MacDonald, J.Arlt et.al. Controlled rotation of Optically Trapped Microscopic Particles. *Science*, 2001, 292: 912-912
13. Péter Galajda and Pál Ormos. Rotation of microscopic propellers in laser tweezers. *J.Opt*, 2002, B4: S78-S81
14. Péter Galajda and Pál Ormos.Complex micromachines produced and driven by light. *Appl. Phy. Lett*, 2001, 78: 249-251
15. J.E.Molloy and M.J.Padgett. Light ,action: optical tweezers. *Cont.Phy*, 2002, 43: 248-258
16. Zong-Ping luo, Yu-Long sun, and Kai-Nan An. An optical spin micro-motor. *Appl. Phy. Lett*, 2000, 76: 1779-1781
17. H.T.Chen, Y.M.Li, L.R.Lou et al. High precision measurements in an optical tweezers for studying single biomolecule motion[C], *Proceedings of SPIE*, 2002, 4536:75-81
18. Tilo Pfeifer and Albert Hof. Aachen;Selbstkalibrierendes raumliches Wegmeßsystem zur Koordianatenbestimmung im Raum.VDI-Z,1985,Bd. 127,Nr. 12,441-444.
19. Keith D.Bonin and Bakhit Kourmanov. Light torque nanocontrol, nanomotors and nanorockers, *POTICS EXPRESS*, 2002, 10(19), 984-989
20. T.A.Nieminen, N.R.Heckenberg and H.Rubinsztein-Dunlop. Optical measurement of microscopic torques[J], *Journal of Modern Optics*, 2001, 48 :405-41

21. E.Higurashi,R.Sawada,and T.Ito. Optically induced angular alignment of trapped birefringent micro-object by linearly polarized light [J].Phys.Rev.E,1999,59(3):3676-3681
22. Saulius Juodkazis and Shigeki Matsuo, "High-efficiency optical transfer of torque to a nematic liquid crystal droplet," Appl. Phys. Lett 82(26),4657-4659(2003)
23. Zhao kaihua and Zhong xihua. Optics (2) [M] Beijing University Press (1998), 172-177.
24. WANG Wei, LI Guo-hua, WU Fu-quan. A New Method of Measuring Wave Plate Phase Delay and Fast Axis Azimuth[J]. CHINESE JOURNAL OF LASERS, 2003, 30 (12): 1121-1123
25. CHENG Xiao-tian, LI Ying-zhu, LIU Cheng. Method for Measuring the Retardation of a Wave Plate[J]. CHINESE JOURNAL OF LASERS, 2003, 30 (7): 651-654
26. HU Jian-ming, ZENG Ai-jun, WANG Xiang-zhao. New Method for Measuring Retardation of Quarter-wave Plate[J]. CHINESE JOURNAL OF LASERS, 2006,33 (5): 659-662
27. WANG Gui-xia, XU Chang-jie, WANG Qing-song. A New Method of Confirming the Fast or Slow Axis Azimuth of Wave Plate[J]. LASER & INFRARED, 2006, 36 (8): 699-702
28. Yu Chunri. Determination of the phase delay angle of a wave-plate with a quarter wave-plate[J]. LASER TECHNOLOGY, 2003, 24 (4): 383-384
29. YAN Ming, GAO Zhi—shan. Phase Shifting Method for Measuring the Phase Retardation of Wave Plates[J]. Journal of Optoelectronics•Laser, 2005, 16 (2): 183—187
30. LI Hui, XIE Shu—sen, LU Zu—kang. DISPERSION, GROUP VELOCITY AND GROUP REFRACTIVE INDEX[J]. ACTA PHOTONICA SINICA, 1999, 28 (12): 1075-1079
31. Gorachand Ghosh. Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals[J]. Optics Communications, 1999,163 (2): 95 - 102
32. SONG Lian-ke, LIN Chang-chun, LI Hua , et al. . Impact of discrepant dispersion relations of birefringent indexes on mica waveplate designing[J]. Journal of Qufu Normal University, 2001, 27(2): 44-46

## 第六章 总结与展望

### § 6.1 总结

本论文紧密围绕光镊技术系统研究了胶体稳定性。我们设计了一套主要由可编程控制器、伺服电机放大器、伺服电机、编码器和斩光盘等组成的机械斩光器，将该机械斩光器耦合到双光镊中，建立了具有可编程功能的双同步闪烁光镊。基于势场中粒子的布朗运动规律，建立了利用双同步闪烁光镊测量胶体粒子间相互作用势的方法。利用该方法和设备测量了聚苯乙烯小球在水溶液中的静电排斥势，同时具体结合实验探讨了测量过程中决定实验精度和效率的一些因素。在此基础上我们也结合浊度和 Zeta 电位等方法研究了不同浓度、不同结构的 Pluronic 嵌段共聚物对聚苯乙烯分散体系稳定性的影响，从而更好的解释 Pluronic 共聚物对聚苯乙烯小球分散体系稳定性的影响，这对实际胶体体系的配置、保存等工作具有理论指导意义。

在很多实验研究中出现了带同种电荷胶体粒子间相互吸引的现象，科研工作者提出了很多理论去解释该现象。我们基于粒子表面双电层形变的考虑，对这种现象进行了初步的计算机模拟，模拟结果和已报道的实验结果比较符合。

具有光致旋转效应的光镊可以称之为光扳手，我们利用光扳手研究了界面对布朗粒子扩散特运动的影响。本文总结了光致旋转的各种产生方法。研究了利用自旋角动量引起的光致旋转现象中光功率对转速的影响，考察了光束偏振态对旋转方向的决定作用。波片是光束偏振态转换和测量的关键元件，我们利用迈克尔逊干涉仪测量了波片的相位延迟量，并确定了其真实快轴方向。本文对线性动量交换引起的光致旋转现象也做了一定的研究。

### § 6.2 展望

#### 6.2.1 光镊在胶体化学中的应用研究

利用光镊无机械操控的优点，我们可以在胶体化学、流体力学和生命科学研究领域有所作为。

基于胶体空间稳定性理论，我们正在利用光镊研究蜡晶之间的相互作用、降

凝剂抑制蜡晶析出的机制、探讨含蜡原油化学改性的原理。

我们也利用光镊技术在乳状液稳定性研究中做了一些初步工作，这里简要介绍一下实验思路和实验方法。

对于完全由胶体颗粒稳定的乳状液，不含有其它的表面活性物质。要用颗粒来稳定乳状液，其前提条件就是颗粒必须能够在油水界面吸附，即颗粒与界面之间的斥力不能太高，以使颗粒在油水界面富集。LDHs 颗粒，即层状双金属氢氧化物，是一类带正电荷的片状粘土颗粒，通过调节 LDHs 水分散体系的盐浓度和 pH 值，可以降低颗粒表面电荷密度，提高油水界面上的负电荷密度，从而有利于颗粒向油水界面的快速吸附。因而，在乳化实验中，可以通过增大 LDHs 水分散体系的盐浓度或提高分散体系的 pH 值，就可以制备相对稳定的 o/w 乳状液。然后光镊技术测量颗粒-界面作用力随环境（pH 值和 NaCl 浓度）变化的情况。

颗粒向油水界面的吸附对于乳状液的形成和稳定至关重要，而此吸附过程是由颗粒-界面相互作用力的强弱来决定的：当颗粒与界面存在着较强的能垒，如静电斥力、范德华斥力（注意：在体相环境中，分散于水中的颗粒间的范德华力为引力，但对于体相颗粒-界面体系，范德华力为斥力），颗粒向油水界面的吸附非常困难，用此类颗粒稳定的乳状液也很不稳定。通过调节颗粒-界面的作用力的大小，我们就可以实现颗粒在油水界面的吸附。在此认为可以采用光镊技术来研究颗粒-界面之间作用力的大小随体系 NaCl 浓度、pH 值的变化情况，以此来说明调节颗粒-界面静电作用力的大小实现了颗粒在界面的吸附以及稳定乳状液。具体实验安排如下：

首先，取一定量的 LDHs 水分散体系，稀释到一定浓度（0.1 wt %）。如果 0.1 wt % 的浓度还是很高，可以继续稀释分散体系，直接用蒸馏水稀释即可。然后调节分散体系 pH 值分别为 9.4, 10, 10.5, 11, 11.5 和 12，研究不同 pH 值下颗粒-界面的作用力大小，找出 pH 值对作用力的影响规律。固定 LDHs 颗粒浓度不变（如 0.1 wt %），调节水分散体系盐浓度分别为 0.0001 M, 0.0005M, 0.001M, 0.005 M, 0.01 M, 0.02 M 和 0.05 M，研究盐浓度对颗粒-界面作用力的影响规律。实验中最大的难点就是颗粒的大小并不均一，且颗粒为六角片状，如何能过有效捕捉颗粒，并且每次实验都捕捉大小一致的颗粒是一个很大的问题。另外，如果可以捕捉到一个颗粒，研究此特定颗粒对环境变化的响应，就可忽略颗粒大小不

一影响。一个更重要的问题是，LDHs 颗粒非常小，普通光学显微镜无法观测，因此，研制一种和超显微镜相结合的光镊已经迫在眉睫。

另外，我们也可以利用光镊技术研究乳状液流动性质。由固体颗粒稳定的乳状液体系，其流变性质也是一个吸引人的研究领域。通过调节乳状液滴间的作用力大小，可以改变乳状液的流动性质。在已有的一些乳化实验过程中，发现由 LDHs 和 Laponite 共同稳定的乳状液的流变性质与两者的比例有关：在一定比例范围内乳状液的流变性质最好。在此想到可以利用光镊技术研究不同颗粒比例下制备的乳液滴间的作用力大小来说明乳状液流变性质的好坏。具体操作方法为：用光镊捕获两个乳滴，研究乳滴间的作用力关系。

## 6.2.2 光致旋转的潜在应用价值

光致旋转在工程应用上具有很好的发展前景。光致旋转是实现微机械马达的有效手段，比如通过让一个锯齿状的微粒转动来带动另外一个锯齿状的微粒，或者用来操纵生物上的血细胞或者其他的生物组织，光致微机械马达可以避免电磁驱动机械马达的操控空间小、附加零件多等缺点。

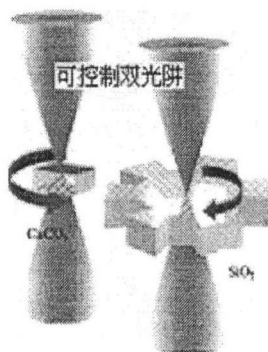


图 6.1 左光镊中旋转的  $\text{CaCO}_3$  微粒引起周围液体的运动  
从而带动右光镊中齿轮状的  $\text{SiO}_2$  粒子的旋转。

光致旋转还可以用在光通信上。开关技术可以说是通信网络里面不可或缺的一部分。早期的通信网络采用了大量的开关来形成交换单元，完成用户之间的电路交换。现在的研究热点已经从电子通信网络转变为全光通信网络。其中一个重要的方面就是密集波分复用（DWDM）技术的发展。不同波长的光信号要在系统中传输，肯定需要一个相匹配的光开关来实现路由。如下图所示，其中的交换

矩阵主要是光开关实现的。

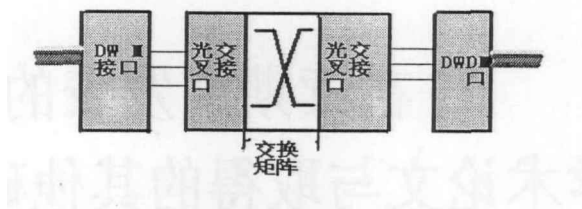


图 6.2 OXC 系统的基本组成

其中主要的成员是微机械式光开关（MEMS）。但是这种开关的相应时间和损耗不是很理想。可以把光致旋转应用在 MEMS 上大大减小损耗。对于这一类的光开关的主要部分，我们可以采用类似于 Beth 实验中的原理来实现开关功能。其中的反射镜可以用小的波片来代替，波片的束缚则可以采用电约束或者磁约束来减少损耗，提高灵敏度。

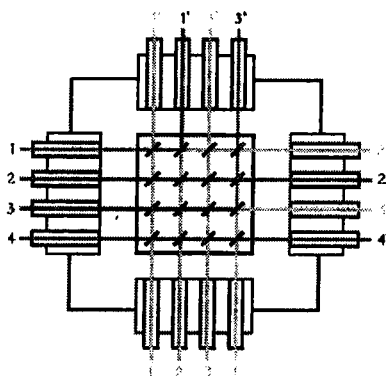


图 6.3 MEMS 原理图

在生物学上光致旋转也有用武之处。旋转可实现微粒的角向操作，特别是双折射晶体微粒在线偏振光束下的定位现象，加强了对粒子转动的可控性，可能会在生物学领域为寻找特异受体结合点提供方便，也许还可以用来研究旋转马达蛋白、流体的微观性质、细胞膜剪切力等。

另外，光镊已经在很多领域被用来作为操控单个微米、亚微米级粒子的有力手段，在光镊中实现粒子的转动这一事件本身就是一个可观的进展，这是在光镊对微粒的三维操作基础上又增加了一维角向的操作。还有，利用光镊能够方便的研究微粒在光镊中的旋转，反过来通过研究粒子在光镊中的运动特点也可以进一步了解光镊的一些性质，这对光镊的进一步发展以及应用也有着重要的意义。

## 在读期间发表的 学术论文与取得的其他研究成果

1. 任洪亮,庄礼辉,李银妹. 双光镊测量胶体微粒间相互作用势[J]. 中国激光, 2008, 35(1): 151~155
2. 任洪亮,王久扬,楼立人,郑虹,李银妹. 利用迈克耳孙干涉仪测量波片相位延迟量和快轴方向[J]. 中国激光, 2008, 35(2): 249~253
3. 任洪亮,庄礼辉,李银妹. 具有频率和位置同步功能的斩光器[发明专利, 公开号: CN 101149474A]. 2008, (13): 464
4. 任洪亮,庄礼辉,周金华,王自强,李银妹.胶体微粒间相互作用势测量系统[J]. 光学精密工程 (审稿中)
5. 庄礼辉,任洪亮,李银妹. 同步斩波法测量胶体粒子间相互作用势[J]. 应用激光, 2007, 27(2): 132~135
6. MENG Bing-Huan(孟炳寰), ZHOU Jin-Hua(周金华), ZHONG Min-Cheng(钟敏成), LI Yin-Mei(李银妹), WU Jian-Guang(吴建光), **REN Hong-Liang**(任洪亮). Improvement of Transverse Trapping Efficiency of Optical Tweezers[J]. Chinese Physics Letters. 2008, 25(6) (已接受)
7. Zhou Jin-hua, **Ren Hong-liang**, Li Yin-mei. New Ray-tracing Methodology: Analytic Geometry in Ray-optics Model of Optical Tweezers. (Submitted to Applied Optics)

# 致谢

本工作是在导师郭光灿院士、李银妹教授的亲切关怀和悉心指导下完成的。在实验室的这些年中，导师们严肃的科学态度、严谨的治学精神，精益求精的工作作风，诲人不倦的师道品格深深地感染、激励着我。导师们严以律己、工作极其敬业，思路开阔，具有深厚的理论和实验功底，让我学到了很多新的思考方式和研究方法。在此，谨向两位导师表示崇高的敬意和衷心的感谢。同样要感谢中国科学院力学研究所孙祉伟教授、中国科学技术大学楼立人教授，他们也在具体学习和工作中都给予我极大的帮助和指导，使我能够在物理、化学交叉领域进行研究，顺利完成毕业论文。感谢王自强老师、姚焜老师在实验设备、后勤上的支持，没有他们，很多实验也无法顺利进行。感谢山东大学徐桂英教授及史晓峰硕士，没有他们，我的很多化学样品无法顺利制备，很多实验无法继续下去。

在实验室的这五年来，各位同学在研究上都给了我很多关心和帮助。特别感谢与我一同工作过的庄礼辉硕士，他参与了我很多的实验设计和测量工作。感谢周金华博士对我电磁理论计算上的帮助，感谢钟敏成博士分担了我的部分实验工作，感谢胡值彬同学分担了我的部分编程及实验数据处理工作，这些工作花费了他们很多宝贵的个人时间。感谢王浩威老师、孟炳寰博士、吴建光博士、已经毕业的徐升华博士、王康俊硕士、孙玉芬硕士、龚鋈博士和张文静硕士，他们对我的工作都有很多启发和指导。感谢山东大学孙德军教授、杨飞博士、李财富硕士，与他们的讨论给了我很多启发。

感谢养育我的父母、可爱的妻子、疼爱我的姐姐、姐夫们，他们给了我无私地关心、爱护、帮助和鼓励，没有他们，我不可能顺利完成我的学业。我研究中遇到任何问题，他们都能给予我勇气和力量。我工作中的酸甜苦辣，他们都能和我一同品尝。

感谢那些所有我应该感谢但却无法在这里一一列出的人。

在我即将毕业之时，祝愿实验室永远充满生机，蓬勃发展，祝愿师长和同学们工作顺利，事事顺意。希望在不久的将来，我能再为实验室贡献力量。

任洪亮

二零零八年四月 于中国科学技术大学物理楼