

受限分散体系中粒子扩散特性的研究¹⁾

孙玉芬 徐升华 李银妹 楼立人

(中国科学技术大学物理系, 合肥 230026)

摘要 当微小粒子被限制在两个距离很近的平行平面之间时, 其扩散将不同于它在无限空间中的自由扩散. 利用光镊和 CCD 图像相关处理系统, 直接测量了直径 $1\mu\text{m}$ 的聚苯乙烯小球在不同高度, 一定时间间隔内, 沿着平行玻片表面方向上布朗运动的距离, 并由此得到了样品池上下两个平行表面对分散体系分散相小球扩散特性的影响. 还利用小球偏离物镜焦平面不同距离时的成像状况, 用相关运算法确定了小球在纵向上的位置, 实现了小球扩散特性与小球在样品池中的纵向位置的关系的研究.

关键词 扩散, 光镊, 布朗运动, 受限, 黏滞系数

引 言

分散在液体中的微小粒子的流体动力学行为, 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. 这种涉及微小粒子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 曾指出分散体系中的粒子在平板表面附近的扩散不同于在无限空间中的自由扩散^[1], 它与粒子距平板表面的距离有关. 这些结论早在多年以前已经在理论上得到了证实, 但是即使是在低雷诺数的条件下, 施加在单个分散相粒子上的力也只能在极个别的非常简单的情况下给出精确解, 或者在几个特殊情况下给出近似解. 而对这种单个微粒扩散运动的实验研究, 由于没有合适的实验手段, 很长时间里都远远滞后于理论研究. 光镊^[2]的出现为这样的研究提供了有效的手段, 它依靠一束强汇聚激光光束通过一个透明粒子时产生的光梯度力来实现对粒子的三维捕获, 可以无机械接触地捕获并操纵直径在几百纳米到几十微米的粒子. 利用光镊捕获粒子的特性, 可以从实验上直接研究液体中悬浮的单个粒子在一定边界条件下的扩散性质. 例如, 充满二平行平面的液体中, 单个悬浮微粒的扩散运动是一个十分基本而又典型的问题, 不但具有重要的理

论意义, 而且也是很多实际问题抽象出来的典型模型. Chicago 大学的 Lin 等人^[3,4]就曾利用周期为 1s 的闪频光镊研究了微粒位于样品池中心平面上时 (如图 1 中 $Z = d/2$) 的扩散性质.

本文把 Lin 等的问题推广到较为一般的情况, 研究了样品池厚度不变时, 样品小球距离样品池底面不同高度时的扩散情况. 同时对实验方法作了改进, 作者没有如 Lin 等那样使用闪频光镊, 因为光镊的不断介入会引起小球和周围液体温度的细微变化^[5], 从而影响粒子的扩散特性; 并且采用了图像相关分析法, 对小球的横向和纵向运动位置进行跟踪测量, 从而得出不同纵向位置处, 小球的横向扩散特性.

1 平行表面对小球扩散的影响

悬浮于液体中的微小粒子的布朗运动是微粒受到不断热运动的液体分子碰撞的结果, 它是粒子扩散的根本原因. 在一定时间间隔 t 内, 小球布朗运动在一维方向上所走的距离的统计平均与扩散系数有如下关系

$$\langle |\Delta x|^2 \rangle = 2D_x t \quad (1)$$

D_x 表示是小球在 x 方向上的扩散系数. 当粒子非常靠近样品池的一个底面, 或者被限制在两个距离较近的互相平行的平面之间的时候, 粒子周围的流体对它的作用力将发生改变. 由于粒子的布朗运动, 粒子的扩散运动也将发生相应的改变.

2003-12-04 收到第 1 稿, 2004-07-06 收到修改稿.

1) 国家自然科学基金 (10072062), 中国科学院知识创新工程 (KJ9X1) 资助项目.

粒子所受到的力与粒子和样品池底面之间的距离 Z 有关^[6]. 如图 1 所示, 样品池两个玻片之间的距离为 d (液体充满整个样品池, 所以 d 也是液层的厚度), 样品粒子是半径为 a 的小球, 小球中心距离样品池下表面的距离为 Z .

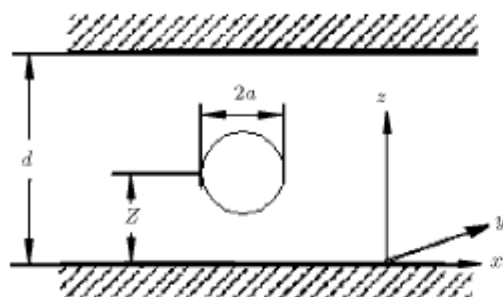


图 1 样品池中的样品粒子

Fig.1 A micro-particle in a sample cell

当 $d \rightarrow \infty$, 且 Z 与小球半径相当时, 小球只受到一个表面的作用. 在低雷诺数的条件下, 根据 Stokes-Einstein 关系, 此时小球受到的流体力学作用力为

$$\begin{pmatrix} F_x \\ F_y \\ F_z \end{pmatrix} = -6\pi a \eta \begin{pmatrix} \lambda_x & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} v_x \\ v_y \\ v_z \end{pmatrix} \quad (2)$$

其中 v_x, v_y, v_z 为粒子在 x, y, z 方向上相对于周围流体的速度, η 为液体的黏滞系数.

Faxen 给出了修正系数 $\lambda_x, \lambda_y, \lambda_z$ 的值^[1], 它们与 a 和 Z 的相对大小有关, 其中 k_B 是波尔兹曼常数, η 是温度为 T 时液体的黏滞系数, a 是小球的半径.

$$\lambda_x = \lambda_y = \left[1 - \frac{9}{16}(a/Z) + \frac{1}{8}(a/Z)^3 - \frac{45}{256}(a/Z)^4 - \frac{1}{16}(a/Z)^5 \right]^{-1} \quad (3)$$

令 $\lambda_x = \lambda_y = \lambda_{//}, \lambda_{//}$ 中的下标 “//” 表示平行于 $x-y$ 平面, 即平行于样品池上下表面 (下同). 当液层厚度 d 不是远大于小球直径时, 小球就会同时受到样品池上下两个表面的作用, 这种双平面情况下小球所受到的流体力学作用力可以近似地表示为无限空间中小球受到的黏滞力 F_0 与两个表面各自的贡献之和^[3,4]

$$F^{\text{II}} = F_0 \lambda^{\text{II}} = F_0 (\lambda_{\text{wall1}}^{\text{I}} - 1) + F_0 (\lambda_{\text{wall2}}^{\text{I}} - 1) + F_0 \quad (4)$$

式 (4) 中上标 “I”, “II” 分别表示单平面情况和双平面情况, 下标 “wall1”, “wall2” 表示样品池的上下表

面 (下同). 在上面的近似下, 可以得到相应的修正系数

$$\lambda^{\text{II}} = \lambda_{\text{wall1}}^{\text{I}} + \lambda_{\text{wall2}}^{\text{I}} - 1 = \lambda^{\text{I}}(Z) + \lambda^{\text{I}}(d-Z) - 1 \quad (5)$$

此时小球的扩散系数也有相应的修正, 其中平行于样品池底面方向上的扩散系数表示为

$$D_{//} = (\lambda^{\text{II}})^{-1} D_0 = (\lambda^{\text{II}})^{-1} \cdot \frac{k_B T}{6\pi\eta a} \quad (6)$$

2 实验装置和样品

实验装置采用如图 2 所示的纳米光镊装置. 光镊光源为 He-Ne 激光器 (10 mW, Coherent, USA), 输出波长 632.8 nm. 扩束后的 He-Ne 激光束经由耦合光路耦合进入倒置显微镜 (IX70, OLYMPUS, JAPAN), 由油浸物镜 (100X, NA 1.3, OLYMPUS, JAPAN) 强会聚后形成光阱. 实验装置中用 CCD (coolsnapCF mono camera, USA) 作为图像采集工具, 用分析软件对动态显微图像进行相关分析来实现小球位移的测量. 压电平台 (PZT) 在水平方向 (x, y 方向) 上的移动精度为 1 nm. 在纵向 (z 方向) 上的移动精度为 0.1 nm, 通过计算机在三维空间上控制样品池相对物镜移动.

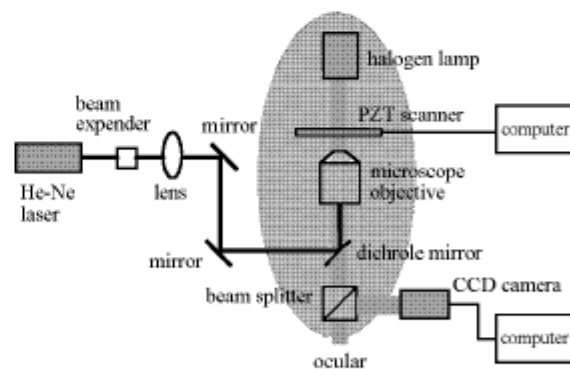


图 2 实验装置图

Fig.2 Experimental setup of optical tweezers

实验选用直径为 $1 \mu\text{m}$ 的聚苯乙烯小球 ($0.997 \pm 0.021 \mu\text{m}$ PS product of Duke Scientific Corporation, USA), 并悬浮于蒸馏水中. 为了测量单个小球的运动性质, 需要把分散体系配制得非常稀 (体积比约为 1/50), 以致在整个 CCD 视场里只有一个小球, 从而避免其它小球的干扰.

3 实验

3.1 样品池厚度的测量

实验用样品池的上下两玻片之间的距离为几微米到十几微米, 因为分散体系液体总是充满样品池的, 所以样品池上下玻片之间的距离也就等于样品液层的厚度. 为了对样品池上下表面之间的距离进行测定, 作者先用光镊捕获一个小球, 然后用压电平台以 $0.1\mu\text{m}$ 的步距向上拖动样品池, 当样品池下底面没有碰到小球时, 因光镊的捕获作用小球会始终在光阱的位置, 在 CCD 上的成像状况也始终不变, 一旦样品池上升到一定高度, 样品池底面碰到小球, 就会给小球一个向上的作用力, 使小球相对于物镜, 也即相对于光阱有一微小的位移, 小球在 CCD 上的成像状况就会发生变化, 这样就找到了样品池的下底面位置, 再用压电平台向下拖动样品池, 用同样的方法可以找到样品池的上底面, 根据压电平台的读数变化可以确定样品池上下表面之间的距离, 其精度优于 $0.5\mu\text{m}$.

3.2 小球纵向位置的标定

研究小球在某一纵向位置的扩散规律, 就需要对小球纵向位置进行测量. Lin 等是根据小球的成像大小来确定小球的纵向位移的, 这种方法只适用于小球在纵向上的移动范围较小的情况. 在作者的实验中, 由于小球运动不受光镊的限制, 小球运动范围较大, 纵向位移也较大. 用 CCD 很容易观测到小球在横向上的两维的运动, 利用相关运算法, 可以相当精确地确定小球横向上的位置^[7], 但对纵向上的观测就比较困难. 为了解决这个问题, 作者采用了一种新的方法, 用 CCD 采集小球到物镜焦平面不同距离时的一系列像, 用它们作为“标尺”. 利用图像相关分析法, 拿小球自由布朗运动图像中的 A 图与标尺图像中的每一幅图像分别进行相关运算, 从标尺图像中总可以找到一幅图像与 A 图相关性最大, 那么就把这幅标尺图像相对于物镜焦平面的距离作为 A 图在纵向上偏离物镜焦平面的距离, 与物镜焦平面到样品池下底面的距离相加减, 可得到 A 图中小球距离样品池下底面的高度, 把实验中采集的小球自由布朗运动图像的每一帧与标尺图像进行上述的运算, 就能够得到各帧自由布朗运动图像中相应的小球在纵向上的位置. 具体方法如下:

在样品液体中滴入少量的 NaCl(0.1M) 溶液使小球易于粘底. 在显微视场中找到一个粘在样品池下底面的小球, 通过控制压电平台, 使小球相对物镜的

焦平面作纵向移动, 且每隔 $0.1\mu\text{m}$ 拍摄一幅图像, 这样可以得到距离物镜焦平面不同距离时该小球的一系列图像, 把它们作为“标尺”的标准图像. 图 3 就是一个 $1\mu\text{m}$ 小球偏离物镜焦平面不同距离时的图像. 为明了起见, 这里只给出了 10 幅图像, 且相邻两幅图对应的小球纵向位置间隔为 $0.5\mu\text{m}$, 图的排列依次按照压电平台相对于物镜焦平面上自而下运动的顺序, 途经物镜焦平面.

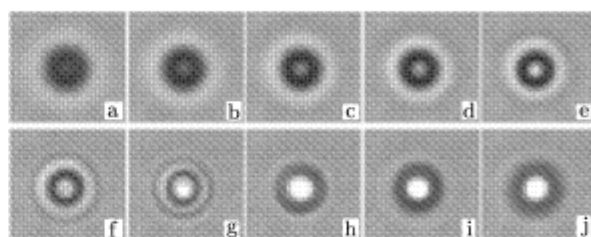


图 3 压电平台每下降 $0.5\mu\text{m}$ 时记录的小球的像: 小球随着压电平台相对于物镜焦平面上自而下运动, 小球开始时在物镜焦平面的上面 (a~d), 然后在成像面上 (e), 最后在成像面之下 (f~j)

Fig.3 Images of a micro-sphere when the PZT driven sample cell descends every $0.5\mu\text{m}$: the micro-sphere moves downward relative to the focal plane of the objective. At first, the micro-sphere is above the focal plane of the objective (a~d); then, on the focal plane (e); finally, below the focal plane (f~j)

3.3 小球布朗运动的测量

实验中用光镊捕获小球以后, 通过压电平台操控样品池上下移动, 使被光镊捕获的小球相对样品池纵向移动. 用这种方法将小球操纵到距离样品池下底面一定高度处 (物镜焦平面离样品池下底面的距离), 作为小球布朗运动的初始位置. 然后关闭光镊, 让小球做自由布朗运动. 为了尽可能减小光镊对小球扩散运动的影响, 在光镊关闭后 2s 再开始跟踪测量小球的自由布朗运动, 直到小球远离物镜焦平面时再停止测量. 跟踪测量的时间, 通常为 5~10s. 在这样的时间长度内, 小球自由布朗运动在纵向的位置变化范围较大, 作者还需要采用 3.2 节的方法对每一帧图像中小球相对其初始位置的纵向位移进行测量, 然后与小球的初始高度相结合得到小球距离样品池底面的最终高度. 同时用图像相关运算法^[7]得到每一幅图像中小球的横向位移值. 重复采集不同初始位置的大量小球的布朗运动一系列图像, 进行上述相关处理. 然后对每一高度下, 小球布朗运动的大量横向步距, 进行统计平均, 并由式 (1) 得出小球在该高度下的横向扩散系数. 考虑到实验数据量不是非常充足, 实际上是把高度在一定范围 ($1\mu\text{m}$) 内

的位移值进行统计平均, 得出在一定高度范围内, 小球的横向扩散特性. 这样做牺牲了纵向位置精度, 改善了信噪比. 如果通过大量的实验, 采集足够多的数据, 可以得到纵向位置精度更高的结果.

3.4 实验结果

实验对样品池中液层厚度为 $8\mu\text{m}$ 和 $10\mu\text{m}$ 的情形分别进行了实验研究. 实验结果与理论一致. 下面仅对液层厚度为 $8\mu\text{m}$ 时的实验结果进行讨论, 整个实验过程中室温在 $17.2^\circ\text{C}\sim 17.5^\circ\text{C}$ 之间, 环境温度引起的误差可以忽略.

图 4 是小球在离样品池底面约为 $4.4\mu\text{m}$ 处的水平面上, 沿 x 和 y 方向上布朗运动步长的平方平均值 $\langle|\Delta x|^2\rangle$ 和 $\langle|\Delta y|^2\rangle$ 与时间 t 的关系. 根据式 (1), 图中直线的斜率就是 $2D_{//}$ 的值, 可见实验中小球在平行平面方向上的扩散基本相同, 这是由所用实验装置的对称特性决定的. 图 5 给出了小球在水平方向上的一维扩散系数和粒子距下表面的距离与小球半径之比之间的关系, 其中的实线是根据式 (3), (5), (6), 并以 Z/a 为变量画出的 $D_{//}/D_0 = (\lambda_{//}^{\text{II}})^{-1}$ 的理论曲线. 数据点是小球在 x 和 y 方向上的一维扩散的实验值, 它是通过统计小球在一定时间内的布朗运动步长, 再根据式 (1), 由图 4 得到的 $\langle|\Delta x|^2\rangle/t$ 和 $\langle|\Delta y|^2\rangle/t$ 的值和理论的 $2D_0$ 的比值.

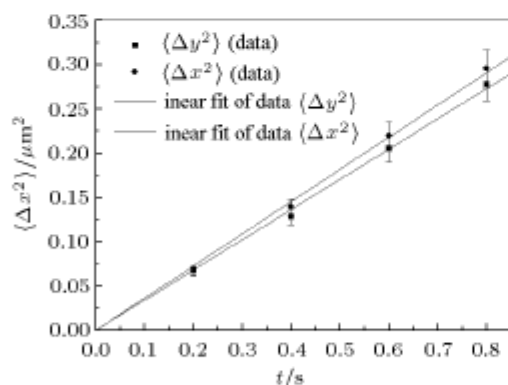


图 4 小球在平行平面方向上的布朗运动步长的平方平均值与时间 t 的关系

Fig.4 Mean-squared displacements of the sphere's Brownian movement $\langle|\Delta x|^2\rangle$ and $\langle|\Delta y|^2\rangle$ as a function of time duration

综上所述, 通过对两个平行平面之间 $1\mu\text{m}$ 小球的布朗运动的一般 / 普遍情况的实验研究, 得到了小球扩散系数和小球到下表面距离与小球半径之比之间的关系, 实验结果与理论基本符合. 从图 4 中看出, 粒子的布朗运动的步长的平方平均值与步长

时间 t 之间为很好的线形关系, 但是两条曲线有一定的偏差, 这是因为统计的数据量不足导致的统计误差, 在图 5 中也有同样的情况. 增加统计的数据量, x 方向和 y 方向的实验结果将会更加一致, 同时图 5 的统计误差也会减小.

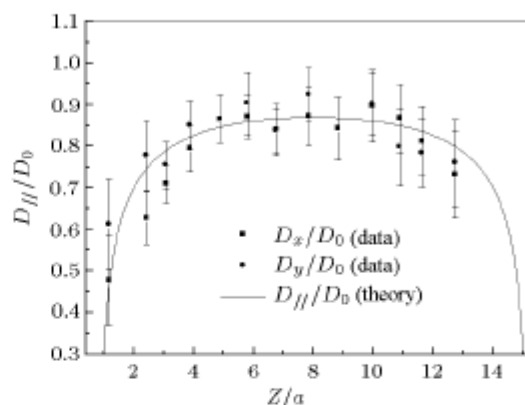


图 5 小球在水平方向上的一维扩散和粒子到下表面距离与小球半径之比之间的关系, 图中的实线是 $D_{//}/D_0 = (\lambda_{//}^{\text{II}})^{-1}$ 的理论曲线

Fig.5 The relationship of the diffusion coefficient of a particle in one dimension in horizontal plane with the distance of the particle from the lower wall. The real line is the theoretical curve of $D_{//}/D_0 = (\lambda_{//}^{\text{II}})^{-1}$

4 结 语

本文对分散体系中单个悬浮粒子的扩散特性受平面的影响进行了研究. 把前人的工作推广到较一般 / 普遍的情况, 研究了样品池厚度不变时, 小球距离样品池底面任意距离时的扩散情况. 在作者的实验中, 光镊对小球的操控时间很短, 从而减少了光镊的影响, 使结果更接近于实际的运动情况. 实验得到了小球在平行于样品池表面方向上的扩散规律与理论一致, 验证了理论结果. 文中还对小球在纵向上的运动进行了标定, 解决了由于小球纵向上的运动导致的测量误差过大的问题, 提高了测量的精度. 作者提出了一种研究分散体系粒子扩散的新方法, 利用光镊结合 CCD 显微成像和相关图像分析方法测量小球的扩散特性. 该方法可以用于复杂边界条件下单个粒子扩散行为的实验研究. 还可以作为更复杂的测量的基础, 比如测量在双平面限制下的两个分离粒子的扩散等, 特别是对于无法用理论近似求解的复杂情形, 这种测量方法就会更加显示出它的优越性. 此外, 利用这种方法还有可能对胶体的一些基本过程给出新的见解.

参 考 文 献

- 1 Happel J, Brenner H. Low Reynolds Number Hydrodynamics. Kluwer, Dordrecht, 1983. 322~345
- 2 Ashkin A. Applications of laser radiation pressure. *Science*, 1980, 210: 1081~1088
- 3 Lin Binhua, Yu Jonathan, Rice Stuart A. Diffusion of an isolated colloidal sphere confined between flat plates. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2000, 174: 121~131
- 4 Lin Binhua, Yu Jonathan, Rice Stuart A. Direct measurements of constrained Brownian motion of an isolated sphere between two walls, *Phys Rev E*, 2000, 62(3): 3909~3919
- 5 Leitz G, Fällman Erik, Simon Tuck, et al. Stress response in *Caenorhabditis elegans* caused by optical tweezers: wavelength, power, and time dependence. *Biophysical Journal*, 2002, 82(4): 2224~2231
- 6 Faucheux Luc P, Libchaber Albert J. Confined Brownian motion. *Phys Rev E*, 1994, 49(6): 5158~5163
- 7 Chen HT, Li YM, Lou LR, et al. High precision measurements in an optical tweezers for studying single biomolecule motion. *Proceedings of SPIE*, 2001, 4536(26): 75~81

THE STUDY OF DIFFUSION COEFFICIENT OF MICRO-PARTICLES IN CONFINED DISPERSION¹⁾

Sun Yufen Xu Shenghua Li Yinmei Lou Liren

(Physics Department, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract The diffusion characters of particles constrained between two shortly separated flat walls are different from those of particles in the infinite space. In this paper, constrained diffusion of an isolated microsphere (about $1\mu\text{m}$ in diameter, Polystyrene) confined between two parallel flat walls was studied using video microscopy combined with optical tweezers by measuring the distance of Brownian motion of a sphere within a period of time. We also developed a method of measuring the distance of vertical motion of a sphere based on the correlation analysis of the sphere image, which decreases the measurement error, by which the relation between diffusion character of a sphere and its distance to the bottom of the sample cell was experimentally studied.

Key words diffusion, optical tweezers, Brownian motion, constrained, viscosity coefficient

Received 4 December 2003, revised 6 July 2004.

1) The project supported by the National Natural Science Foundation of China (10072062) and the Knowledge Innovation Program of Chinese Academy of Sciences (KJCX1).