

Диагностика парного взаимодействия магнитных микрочастиц методом оптического пинцета

М. Н. Скрябина, Е. В. Любин, М. Д. Хохлова, А. А. Федянин¹⁾

Физический факультет, МГУ им. Ломоносова, 119991 Москва, Россия

Поступила в редакцию 18 апреля 2012 г.

Методом оптического пинцета экспериментально исследовано магнитное взаимодействие броуновских парамагнитных частиц субмикронного размера. С помощью корреляционного анализа выявлено магнитное взаимодействие двух одиночных магнитных частиц размером 0.4 мкм на расстоянии 3 мкм друг от друга в постоянном магнитном поле величиной 30 Э на фоне их хаотического броуновского движения. Сделана оценка силы магнитного взаимодействия, составившая порядка 100 фН. Эксперименты проведены для двух направлений вектора напряженности магнитного поля: параллельно и перпендикулярно линии, соединяющей положения частиц. Магнитное взаимодействие детектировалось по характерному уменьшению/увеличению значений корреляционных функций смещений частиц для параллельной/перпендикулярной геометрии поля относительно корреляционных функций в отсутствие поля на временах до 1 мс.

В последние десятилетия активно изучаются магнитные жидкости – суспензии магнитных микрочастиц размером от десятков нанометров до сотен микрон. Подобные магнитные жидкости имеют ряд практических приложений, в том числе используются при создании различных магнитных приборов и носителей информации [1]. В медицине их применяют в магнитной гипертермии для уничтожения раковых опухолей [2]. Одиночные магнитные частицы применяются как локальные датчики свойств среды [3, 4], а также в качестве инструмента для манипуляции отдельными биологическими клетками и макромолекулами, например для измерения модуля кручения ДНК [5].

В ряде работ было изучено коллективное поведение ансамблей микрочастиц во внешнем переменном магнитном поле [6, 7]. Однако только в единичных работах был затронут вопрос о парном взаимодействии магнитных частиц [4, 8]. Силы такого взаимодействия имеют порядок 100 фН. Для измерения столь малых сил на исследуемых пространственных масштабах целесообразным представляется использовать метод оптического пинцета [9, 10]. Принцип работы оптического пинцета основан на том, что неоднородное электромагнитное поле вблизи перетяжки сильно сфокусированного лазерного луча формирует эффективную пространственную потенциальную яму для объектов, находящихся в области перетяжки, позволяя “захватывать” микрообъекты и управлять их пространственным положением. Так, например, оптический пинцет широко применяется для из-

учения силового взаимодействия между биологическими клетками [11], определения упругих свойств клеточных мембран и отдельных макромолекул [12], исследования люминесцентных [13] и нелинейно-оптических [14] свойств одиночных микрочастиц. Кроме того, этот метод использовался для изучения поведения магнитных частиц в переменном магнитном поле [15] и измерения магнитного момента захваченных частиц [8]. Однако детектирование слабых сил магнитного взаимодействия между микрочастицами затруднено в связи с наличием броуновского движения. В данной работе для выявления этих сил предлагается использовать метод корреляционного анализа. Ранее подобный подход применялся для изучения гидродинамического взаимодействия частиц в оптическом пинцете посредством среды, в которую они погружены [16].

Рассмотрим уравнения движения двух микрочастиц, захваченных в две оптические ловушки:

$$\frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = \sum_{m=1}^2 \mathbf{\Pi}_{nm}(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m)[\mathbf{k}\mathbf{r}_m + \mathbf{F}_m(t)]. \quad (1)$$

Здесь $n, m = 1, 2$ – номера частиц, \mathbf{R}_n – радиус-вектор n -й частицы, $\mathbf{F}_n(t)$ – случайная броуновская сила, действующая на n -ю частицу, \mathbf{k} – тензор эффективной жесткости оптических ловушек, определяющий возвращающую силу $\mathbf{k}\mathbf{r}_n$ при смещении n -й частицы $\mathbf{r}_n = \mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{0n}$ из центра оптической ловушки \mathbf{R}_{0n} , $\mathbf{\Pi}_{nm}$ – гидродинамический тензор Озеена:

$$\mathbf{\Pi}_{nn}(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{I}}{\gamma}, \quad \mathbf{\Pi}_{nm}(\mathbf{R}) = \frac{\mathbf{I} + \hat{\mathbf{R}}\hat{\mathbf{R}}}{8\pi\eta R}, \quad (2)$$

¹⁾ e-mail: fedyanin@nanolab.phys.msu.ru

где $\gamma = 3\pi\eta d$ – коэффициент вязкого трения для сферической частицы диаметра d в жидкости с динамической вязкостью η , \mathbf{I} – единичная матрица 3×3 , $\hat{\mathbf{R}}$ – вектор единичной длины, параллельный соединяющему центры частиц вектору $\mathbf{R} = \mathbf{R}_2 - \mathbf{R}_1$, $R = |\mathbf{R}|$ – расстояние между частицами. Решая аналитически систему уравнений (1), можно получить корреляционные функции для компонент векторов \mathbf{r}_n [16]:

$$\langle r_{1,i}(0)r_{2,i}(t) \rangle = \frac{k_B T}{2k_i} \left[e^{-t(1+\varepsilon_i)k_i/\gamma} - e^{-t(1-\varepsilon_i)k_i/\gamma} \right], \quad (3)$$

где $i = x, y, z$, угловые скобки обозначают усреднение по времени, $k_B T$ – произведение постоянной Больцмана на абсолютную температуру, k_i – эффективная жесткость оптических ловушек вдоль i -й оси. Если линия, соединяющая положения оптических ловушек, лежит вдоль оси x , то $\varepsilon_x = 3d/4L$, а $\varepsilon_y = \varepsilon_z = 3d/8L$, где L – расстояние между оптическими ловушками. На временах порядка $\tau_i = \gamma/k_i$ наблюдается минимум корреляционной функции величиной $-k_B T \varepsilon_i / e k_i$, обусловленный наличием гидродинамического взаимодействия.

Дополнительное взаимодействие между частицами, например магнитное, приводит к смещению частиц в оптических ловушках из положения равновесия. Это смещение имеет порядок величины $F_{\text{magn}}/k_i \sim 10^{-6}$ см. Из теоремы о равномерном распределении энергии по степеням свободы для объекта в гармоническом потенциале с жесткостью k_i следует, что $k_i \langle r_{n,i}^2 \rangle / 2 = k_B T / 2$ [10], откуда среднеквадратичное смещение частиц из оптической ловушки под действием броуновских сил $\sqrt{\langle r_{n,i}^2 \rangle} \sim 10^{-6}$ см, т.е. имеет такой же порядок величины, что и смещение под действием магнитной силы. Это затрудняет прямое измерение магнитных сил между микрочастицами. Однако присутствие магнитного взаимодействия изменяет вид корреляционной функции броуновских смещений частиц. Магнитные частицы обладают магнитным дипольным моментом. Следовательно, они действуют друг на друга силами притяжения или отталкивания. Эти силы изменяют вероятности смещения захваченных в оптические ловушки частиц из положения равновесия при броуновском движении. Если сила магнитного взаимодействия проявляется в притяжении, то при смещении первой частицы из центра ловушки в сторону возрастания координаты x вторая будет стремиться в сторону убывания x (см. рис. 1а). Это означает, что значения корреляционной функции должны уменьшиться. В случае отталкивания частиц при смещении первой частицы в сторону возрастания координаты x вторая будет стремиться

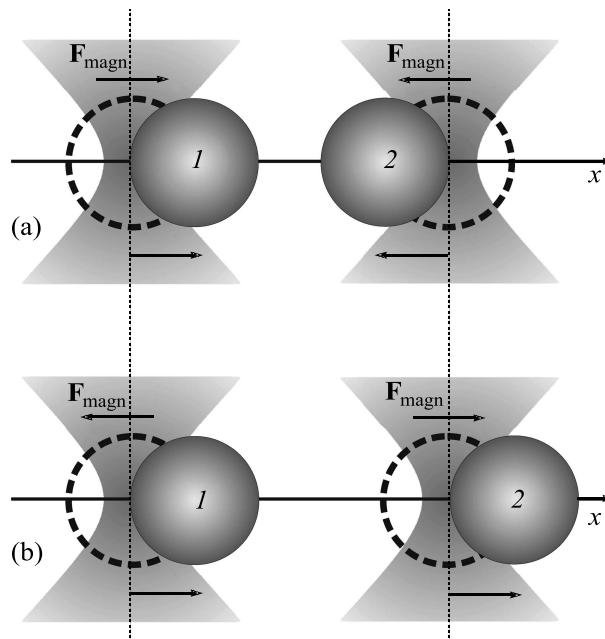


Рис. 1. Влияние магнитного взаимодействия на корреляции в броуновском движении частиц в оптических ловушках (F_{magn} – сила магнитного взаимодействия). (а) – Действие силы притяжения. (б) – Действие силы отталкивания

в ту же сторону. Следовательно, значения корреляционной функции должны увеличиться (см. рис. 1б).

В данной работе методом оптического пинцета с помощью корреляционного анализа исследуется магнитное взаимодействие парамагнитных частиц субмикронного размера. Взаимодействие детектируется по магнитоиндуцированному изменению корреляционных функций смещений частиц из центров оптических ловушек при их броуновском движении во внешнем потенциале оптических ловушек.

Экспериментальные образцы представляли собой водную суспензию композитных парамагнитных микрочастиц из оксида кремния и оксида железа (III) (производство компании “Силекс”, Россия) со средним размером 0.4 мкм.

Схема экспериментальной установки оптического пинцета с двумя ловушками, совмещенного с источником магнитного поля, приведена на рис. 2. Для формирования оптических ловушек излучение двух непрерывных инфракрасных лазеров с длиной волны 1064 нм фокусируется иммерсионным объективом с числовой апертурой $NA=1.3$ в герметичную кювету из двух покровных стекол, расположенных на расстоянии порядка 0.15 мм друг от друга, содержащую водную суспензию магнитных микрочастиц. Интенсивность захватывающих лазерных пучков внутри

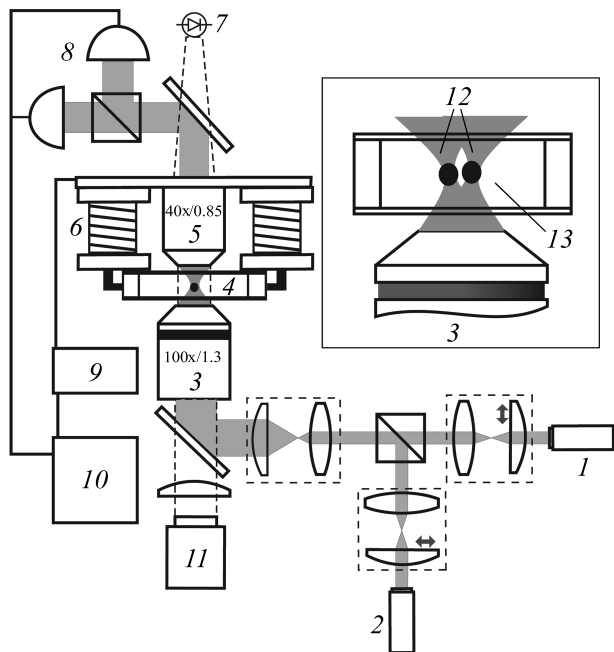


Рис. 2. Схема двулучевого оптического пинцета: 1, 2 – АИГ-Nd лазеры; 3 – объектив; 4 – кювета с исследуемой суспензией; 5 – конденсор; 6 – система электромагнитов для приложения магнитного поля; 7 – светодиод; 8 – позиционно-чувствительные фотодиоды; 9 – усилитель тока электромагнитов; 10 – аналого-цифровой и цифро-аналоговый преобразователи; 11 – ПЗС-камера; 13 – две магнитные микрочастицы, захваченные в две оптические ловушки (12)

кюветы составляет около 10 мВт для каждой ловушки. При такой интенсивности броуновское движение частиц в ловушках имеет амплитуду порядка 10 нм, достаточную для регистрации смещений системой сбора данных. Система линз позволяет управлять положениями оптических ловушек внутри образца перемещением одной из линз перпендикулярно оптической оси. Для приложения магнитного поля к области образца была изготовлена система из четырех электромагнитов с концентраторами магнитного поля, расположенная вокруг конденсора. Постоянное магнитное поле различной конфигурации создавалось заданием силы и направления тока для каждого из электромагнитов. Магнитное поле в центре системы электромагнитов, совпадающем с областью оптических ловушек, было однородным. Напряженность поля составляла около 30 Э. Визуализация захваченных микрочастиц проводилась в геометрии “на просвет” с помощью ПЗС-камеры. Типичная микрофотография двух захваченных микрочастиц изображена на вставке рис. 3. Для наблюдения смещений частиц из центров ловушек с точностью не хуже 1 нм в реальном

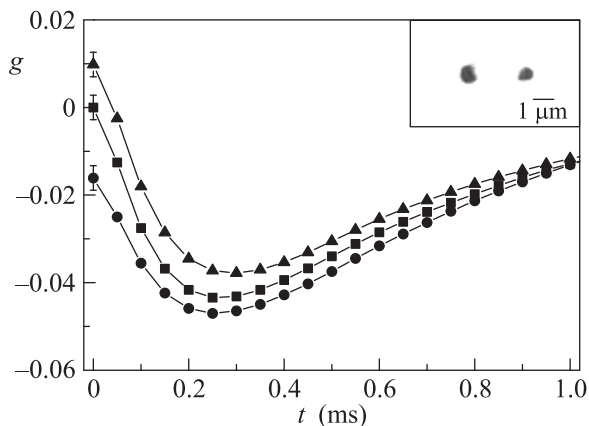


Рис. 3. Временные зависимости функций корреляции броуновского смещения двух магнитных микрочастиц: квадраты – в отсутствие магнитного поля, кружки – во внешнем магнитном поле, направленном вдоль линии, соединяющей положения оптических ловушек, треугольники – в магнитном поле, направленном перпендикулярно этой линии. На вставке изображена микрофотография захваченных частиц

времени использовались позиционно-чувствительные фотодиоды, сигнал с которых оцифровывался аналого-цифровым преобразователем с частотой дискретизации 20 кГц.

В эксперименте две магнитные частицы захватывались на расстоянии $L = 3 \mu\text{м}$ друг от друга на высоте 10 мкм от нижнего стекла кюветы. Для каждой пары сначала в течение 100 с измерялись положения частиц и определялась корреляционная функция броуновского движения микрочастиц в отсутствие магнитного поля. В этом случае магнитным моментом микрочастиц и силой их магнитного взаимодействия можно пренебречь, а вид корреляционных функций будет описываться выражением (3). Далее проводились измерения координат броуновского движения микрочастиц и определялись корреляционные функции во внешнем магнитном поле для двух его характерных направлений. В первом случае вектор напряженности магнитного поля был параллелен линии, соединяющей положения ловушек, т.е. направлен вдоль оси x , а во втором – перпендикулярен этой линии (см. рис. 1).

Особый интерес представляет измерение корреляционных функций броуновских смещений частиц $B(t) = \langle x_1(0)x_2(t) \rangle$ в направлении вдоль оси x , так как именно в этом направлении лежат магнитные силы, с которыми частицы действуют друг на друга. Для учета дисперсии размера и формы микрочастиц, влияющих на величину захватывающей силы, введем функции корреляции – корреляционные

функции, нормированные на среднюю геометрическую величину дисперсии отклонения частиц Δx^2 :

$$g(t) = \frac{B(t)}{\sqrt{\Delta x_1^2 \Delta x_2^2}} = \frac{\langle x_1(0)x_2(t) \rangle}{\sqrt{\Delta x_1^2 \Delta x_2^2}}. \quad (4)$$

Характерные экспериментальные функции корреляции представлены на рис. 3. Функции корреляции для движения микрочастиц имеют минимумы на временах порядка 0.3мс, которые обусловлены гидродинамическим взаимодействием между частицами. На больших временах функции корреляции стремятся к нулю, что обусловлено релаксацией системы. В отсутствие поля глубина минимума составляет около -0.04 . Из приведенных данных можно извлечь жесткость оптических ловушек, равную $k_x \approx 2 \cdot 10^{-2}$ дин/см, и размер частиц, составляющий $d \approx 4 \cdot 10^{-5}$ см. В случае, когда магнитное поле параллельно оси x , наблюдается уменьшение функции корреляции, указывающее на то, что движение магнитных частиц становится более антикоррелированным. В случае, когда поле направлено перпендикулярно этой оси, наблюдается увеличение функции корреляции, означающее, что движение магнитных частиц становится более скоррелированным.

Во внешнем магнитном поле парамагнитные частицы приобретают наведенные магнитные моменты. Если поле параллельно или перпендикулярно оси x , то магнитные частицы ориентируются так, что их магнитные моменты становятся сонаправленными друг с другом и с внешним полем (рис. 4). В дипольном

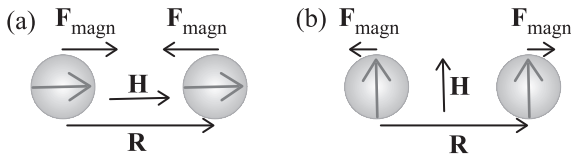


Рис. 4. Схематичное изображение взаимной ориентации магнитных моментов частиц и магнитных сил. (a) – Приложенное поле параллельно линии, соединяющей частицы. (b) – Приложенное поле перпендикулярно линии, соединяющей частицы. \mathbf{F}_{magn} – сила магнитного взаимодействия, \mathbf{H} – вектор напряженности внешнего магнитного поля, \mathbf{R} – вектор, соединяющий центры частиц. Серыми стрелками указаны направления наведенных магнитных моментов частиц

приближении выражения для проекции на ось x силы магнитного взаимодействия между частицами записываются в виде [4, 8]

$$F_{\parallel,1} = -F_{\parallel,2} = \frac{6M^2}{R^4} \quad (5)$$

в случае, когда вектор напряженности магнитного поля параллелен оси x , и

$$F_{\perp,1} = -F_{\perp,2} = -\frac{3M^2}{R^4}, \quad (6)$$

в случае, когда он перпендикулярен этой оси. Здесь M – величина наведенного магнитного момента микрочастицы. Если магнитные моменты перпендикулярны вектору, соединяющему положения частиц, то действует сила отталкивания, а если параллельны – сила притяжения, в два раза большая по абсолютному значению при той же величине магнитного момента. Запишем уравнения движения магнитных частиц с учетом сил магнитного взаимодействия:

$$\frac{d\mathbf{R}_n}{dt} = \sum_{m=1}^2 \mathbf{\Pi}_{nm} (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_m) \times [\mathbf{k}\mathbf{r}_m + \mathbf{F}_m(t) + \mathbf{F}_{\text{magn},m}], \quad (7)$$

где $\mathbf{F}_{\text{magn},n}$ – сила магнитного взаимодействия, действующая на n -ю частицу. Пренебрегая изменением расстояния между частицами, вызванным броуновскими смещениями вдоль осей y и z , и считая, что расстояние между частицами $R = L + x_2 - x_1$, где x_1 и x_2 – проекции броуновских смещений частиц из положения равновесия на ось x , можно оценить влияние силы магнитного взаимодействия на вид корреляционных функций. Поскольку изменение положений частиц при броуновском движении, которое имеет порядок десятков нанометров, существенно меньше расстояния между частицами, имеющего порядок нескольких микрометров, выражения для магнитных сил (5) и (6) можно разложить по малому параметру $\Delta/L \equiv (x_2 - x_1)/L$:

$$F_{\parallel,1} = -F_{\parallel,2} \approx \frac{6M^2}{L^4} - \frac{24M^2}{L^5} \Delta, \quad (8)$$

$$F_{\perp,1} = -F_{\perp,2} \approx -\frac{3M^2}{L^4} + \frac{12M^2}{L^5} \Delta.$$

Выражения (8) имеют постоянные составляющие, пропорциональные M^2/L^4 , которые не изменяют вида корреляционной функции броуновского смещения частиц из положения равновесия в ловушках, но смещают положения равновесия на величину, малую по сравнению с расстоянием между частицами. В результате корреляционная функция смещений вдоль оси x в присутствии внешнего магнитного поля записывается как

$$B_{\text{magn}}(t) = \frac{k_B T}{2} \left[\frac{e^{-t(1+\varepsilon_x)k_x/\gamma}}{k_x} - \frac{e^{-t(1-\varepsilon_x)k'_x/\gamma}}{k'_x} \right], \quad (9)$$

где $k'_x = k_x - 48M^2/L^5$ в случае, когда поле направлено вдоль оси x , и $k'_x = k_x + 24M^2/L^5$, когда оно перпендикулярно этой оси. Функция корреляции во внешнем магнитном поле $g_{\text{magn}}(t)$ получается делением корреляционной функции $B_{\text{magn}}(t)$ на величину дисперсии частиц, равную $\Delta x^2 = = k_B T (k_x + k'_x) / 2k_x k'_x$. Наибольшее изменение функции корреляции при приложении внешнего магнитного поля по сравнению со случаем отсутствия поля наблюдается при $t = 0$. Выражения для разницы функций корреляции $\Delta g(0) = g_{\text{magn}}(0) - g(0)$ при приложении магнитного поля параллельно и перпендикулярно оси x имеют вид

$$\begin{aligned} \Delta g_{\parallel}(0) &= -\frac{24M^2}{L^5 k_x - 24M^2}, \\ \Delta g_{\perp}(0) &= \frac{12M^2}{L^5 k_x + 12M^2}. \end{aligned} \quad (10)$$

Согласно выражениям (10) изменение функции корреляции при притяжении частиц является отрицательным, а при отталкивании – положительным, причем $|\Delta g_{\parallel}(0)| > |\Delta g_{\perp}(0)|$, что подтверждается экспериментом. Экспериментальные данные показывают (см. рис. 3), что $|\Delta g(0)| \simeq 0.01$. Таким образом, можно оценить величину наведенного магнитного момента микрочастиц как $M \approx 5 \cdot 10^{-11}$ эрг/Гс. Тогда силы магнитного взаимодействия между частицами, оцененные с помощью выражений (5) и (6), оказываются порядка 10^{-8} дин, т.е. порядка 100 фН.

Итак, нами обнаружено заметное изменение корреляционных функций броуновских смещений пары микрочастиц, захваченных в двойной оптический пинцет, в присутствии магнитного взаимодействия между ними. Изменение функции корреляции определяется знаком действующих сил и зависит от величины сил магнитного взаимодействия между частицами, что позволяет детектировать и количественно сравнивать эти слабые силы. Данная методика позволяет детектировать силы взаимодействия субпиконьютонового масштаба, прямое измерение которых затруднено броуновским движением. Подобные си-

лы взаимодействия частиц оказывают существенное влияние на такие процессы в магнитных суспензиях, как агрегация магнитных частиц, течение магнитных жидкостей по каналам различной формы, образование сложных магнитных композитных структур под действием внешнего магнитного поля.

Работа выполнена на оборудовании ЦКП при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ и Российского фонда фундаментальных исследований. Авторы выражают благодарность А. Жигулину за предоставленные образцы магнитных микрочастиц.

1. R. Palm and V. Korenivski, *New J. Phys.* **11**, 1 (2009).
2. V. M. Laurent, S. Henon, E. Planus et al., *J. Biomech. Eng.* **124**, 408 (2002).
3. B. H. McNaughton, K. A. Kehbein, J. N. Anker, and R. Kopelman, *J. Phys. Chem.* **110**, 18958 (2006).
4. L. E. Helseth, *J. Phys. D* **40**, 3030 (2007).
5. K. C. Neuman and A. Nagy, *Nature Meth.* **5**, 491 (2008).
6. S. Melle, O. G. Calderon, M. A. Rubio, and G. G. Fuller, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **102**, 135 (2002).
7. S. Melle and J. E. Martin, *J. Phys. Chem.* **118**, 9875 (2003).
8. L. E. Helseth, *Opt. Commun.* **276**, 277 (2007).
9. A. Ashkin, J. M. Dziedzic, J. E. Bjorkholm, and S. Chu, *Opt. Lett.* **11**, 288 (1986).
10. K. C. Neuman and S. M. Block, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 2787 (2004).
11. M. D. Khokhlova, E. V. Lyubin, A. G. Zhdanov et al., *J. Biomed. Opt.* **17**, 025001 (2012).
12. C. Cecconi, E. A. Shank, S. Marqusee, and C. Bustamante, *Methods Mol. Biol.* **749**, 255 (2011).
13. A. Zhdanov, M. P. Kreuzer, S. Rao et al., *Opt. Lett.* **33**, 2749 (2008).
14. X. Vidal, A. Fedyanin, A. Molinos-Gomez et al., *Opt. Lett.* **33**, 699 (2008).
15. G. Romano, L. Sacconi, M. Capitano, and F. S. Pavone, *Opt. Commun.* **215**, 323 (2003).
16. S.-C. Meiners and S. R. Quake, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 277 (1999).