

用改进的 Wollaston 激光剪切干涉法研究溶液薄膜的结晶过程*

张永锋 何立群 赵锐 张海峰 赵刚

中国科学技术大学 热科学与能源工程系, 合肥 230027

摘要 报道了一种采用激光干涉法观测低温保护剂(CPA)溶液降温结晶过程的方法. 对传统的 Wollaston 棱镜剪切干涉光路进行改造, 并与半导体制冷装置相结合, 建立了一套实时观测和记录 CPA 溶液薄膜降温结晶过程的实验系统. 从实验记录可以直接得到降温过程中相界面的产生和移动过程; 并且可通过干涉条纹分析进一步研究结晶过程中溶液的温度场和浓度场. 以此实验系统为基础, 可分别研究降温速率和 CPA 初始浓度等条件对结晶过程的影响, 为了解低温保存过程中溶液结晶的物理机理提供了有力的实验基础.

关键词 Wollaston 棱镜剪切干涉 CPA 相界面 温度场和浓度场

迄今为止, 细胞等生命材料的低温保存方法, 都是将其放入含低温保护剂的水溶液中一起降温, 然后放入液氮中保存. 在降温过程中, 由细胞外溶液结晶引起的细胞体积收缩和细胞内形成的胞内冰, 都会使细胞受到损伤甚至死亡^[1]. 因此, 为获得更好的保存效果, 需要进一步了解 CPA 对溶液结晶机理的影响, 并在此基础上寻找新的保护剂配方以及降温措施. 冷冻过程中, 作为细胞所处的外环境, 细胞外溶液如何经历相变, 以及溶液的温度、浓度场如何变化, 将对过程中细胞的反应产生决定性的影响^[2]. 因此, 利用实验手段, 对 CPA 溶液结晶过程进行观察和分析, 了解不同 CPA 溶液中冰晶的生长速率和溶液的浓度和温度分布等特征, 将为深入研究低温损伤机理, 从而为摸索更加合理的降温复温方案提供重要的实验基础.

在溶液结晶的实验研究中, 测量探头的加入会直接对结晶过程造成干扰. 光学干涉法是非接触式观测, 光线传播又十分迅速, 适宜用于动态研究流场中某一瞬间各测量参数的空间分布. 近年来, 光

学干涉方法作为一门测量和研究透明流场中温度和浓度分布的新技术, 在晶体生长等相关领域已获得了广泛的应用^[3,4].

本文对传统的 Wollaston 棱镜剪切干涉光路加以改造, 并与一个半导体降温单元相结合, 发展出一套用来研究 CPA 溶液降温结晶过程的实验系统. 采用 Wollaston 棱镜剪切干涉方法, 参考光和物光沿同一条光路传播, 并同时经过待测流场, 具备很好的干涉性, 大大降低了周围环境对干涉条纹造成的干扰^[5]. 在传统的 Wollaston 棱镜剪切光路中添加一面反射镜棱镜和一面折射棱镜, 可以让水平方向传播的 He-Ne 激光折转 90°, 沿垂直方向穿过夹在两片石英片中间的 CPA 溶液薄膜, 产生包含溶液参数信息的干涉条纹. 通过这一改造和半导体制冷装置的引入, 整个实验装置得到了很大程度的简化. 我们利用本装置, 以 KCL 溶液薄膜为模型溶液, 进行了实验观测, 并利用数码相机对干涉条纹进行实时记录. 实验结果表明, 可采用本方法对结晶全过程进行实时观测, 完整记录结晶界面的产

2004-03-17 收稿, 2004-04-23 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 50106016)、中国科学院“百人计划”(2000-2003)和安徽省自然科学基金(00047520, 03043717)资助项目
E-mail: erzhang@mail.uste.edu.cn 和 heliqun@ustc.edu.cn

生和推进情况,同时能够反映出该过程中溶液的浓度和温度分布特性.

1 实验装置

1.1 Wollaston 棱镜剪切干涉仪

实验光路如图 1 所示,所有元件放置在水平仪校正后的防震台上. He-Ne 激光器发出的激光,在

经过反射、滤光和扩束后,被成像透镜转变为平行光,经折射棱镜的折射和反射镜反射穿过待测样品,经过第二面成像透镜再次变成汇聚光,然后通过 Wollaston 棱镜以及偏振片,在毛玻璃成像板上产生携带待测流体折射率信息的干涉条纹,并通过连接到计算机上的 CCD 摄像头记录.

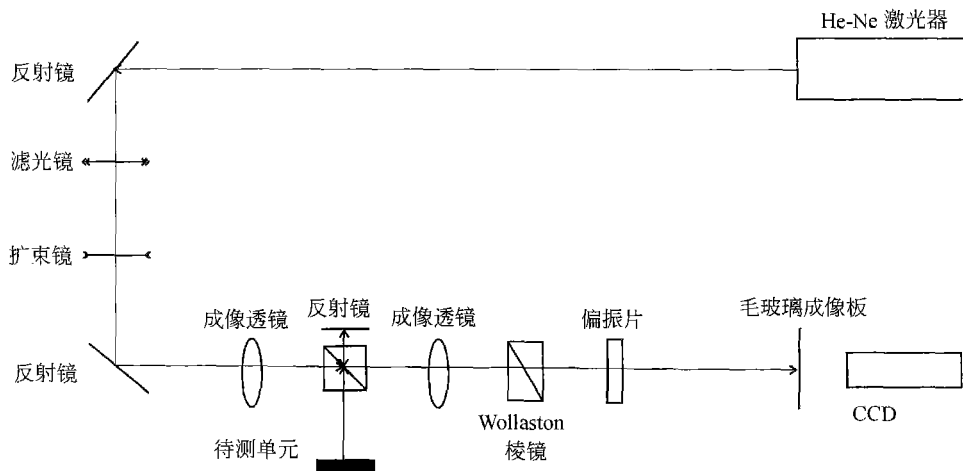


图 1 实验光路示意图

一束光入射到 Wollaston 棱镜上,会分裂成两束偏振方向垂直的光,一束 O 光,另一束为 E 光,分裂角可近似由下式确定:

$$\varepsilon = 2\alpha(n_e - n_o), \quad (1)$$

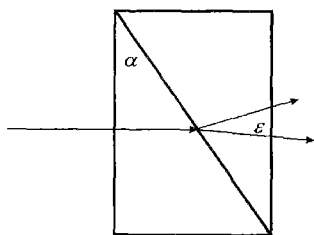


图 2 Wollaston 棱镜

式中 n_e , n_o 是 W 棱镜对 O 光和 E 光的折射率. 当 Wollaston 棱镜不在第二面成像透镜的焦点上时,被分裂的两束光在经过后面的偏振片后,将在毛玻璃成像板上产生一系列的载波条纹,条纹间距为:

$$S = \frac{\lambda f}{\varepsilon u}, \quad (2)$$

式中 λ 为激光波长, f 为成像透镜的焦距, u 为 Wollaston 棱镜偏离成像透镜焦点的距离. 根据上式,可以调节载波条纹的疏密.

由图 1 可以看出,在实验过程中,形成干涉的两束光所经过的是同一路径. 这样设计有以下几个优点: (1) 可减少实验过程中系统对震动和空气扰动的敏感度; (2) 可减少因光学元件的精密度不够对光线干涉性的影响; (3) 降低了对实验光源的要求.

由图 1 还可以看出,本文所用的光路比传统的 Wollaston 棱镜剪切干涉系统多了一面折射棱镜和一面反射棱镜. 采取这样的改动后,本应沿水平方向穿过待测样品的光线被折转 90° , 沿竖直方向穿过待测样品. 这样,当我们考察溶液在水平方向上的相变过程时,因为溶液薄膜在竖直方向的厚度仅为 0.1 mm ,可以忽略重力对此相变过程的影响^[6]. 此外,采用光学方法来观测晶体生长过程,因为要同时保证光线的良好通透性和温度的控制,因此通常需要单独设计的晶体生长盒以及支撑装置. 对光

路作出上述改造后, 可利用半导体制冷片作为制冷装置, 对夹在两片石英片中间的溶液薄膜进行实验观测, 使得装置的制作大大简化。

1.2 半导体制冷单元

制冷单元的布置如图3所示。其中, 待测样品为夹在两块石英片之间的溶液薄膜。两块石英片之间用直径0.1mm的细铜丝作为支撑, 使所夹薄膜厚度与

铜丝直径相同。上面一块石英片为透射石英片; 下面一块石英片为反射石英片。光线在穿过溶液薄膜后, 被反射石英片反射回去, 再次通过溶液薄膜, 回到系统光路中。因为溶液薄膜的厚度很小, 可近似认为是二维的, 重力影响可以忽略; 同时, 因为光线两次通过待测部分, 溶液薄膜的折射率信息被放大, 使得系统对溶液中的参数改变情况更加敏感。

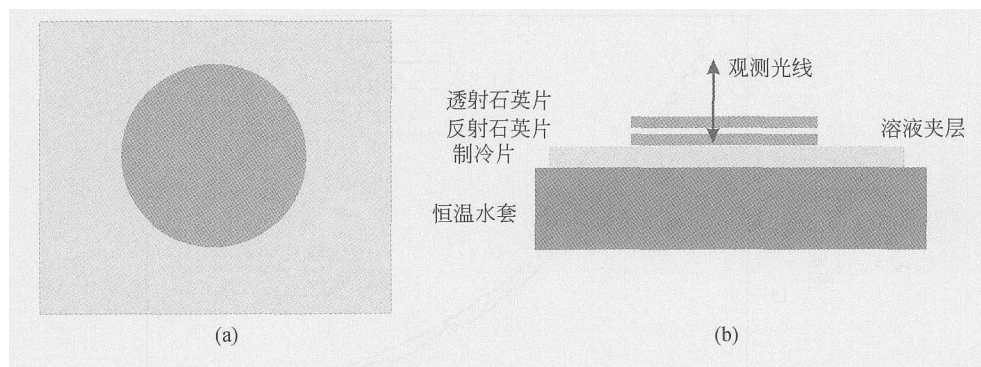


图3 制冷单元

(a) 俯视图; (b) 侧视图

反射石英片与半导体制冷片相接触, 中间涂上导热硅脂以减小接触热阻。半导体制冷片下面放置一个恒温水套, 内盛冰水混合物, 用以带走半导体制冷片自身产生的以及从溶液薄膜和石英夹层中吸收的热量, 并保持半导体制冷片底面温度恒定^[7,8]。

本文所用的制冷片为华冷公司生产的TEC1-12703型制冷片^[9]。在一定的简化条件下, 假定溶液薄膜为纯水时(对于稀溶液, 其比热容与纯水相差不大), 该制冷单元的降温速率可近似利用下式模拟计算:

$$T = \frac{b}{a} + C^* \exp\left(-\frac{at}{6.18}\right), \quad (3)$$

其中 $a = 0.0049U + 0.167$; $b = 0.442 * (0.125U^2 + 0.71) + 47.81$, U 为加在半导体制冷片两端的电压, C^* 为初始常数, 由初始温度确定, t 是降温开始后的时间。

2 实验结果与讨论

2.1 降温速率的测量

为验证对降温速率模拟的可靠性, 对半导体制

冷片的实际降温速率进行了测量。沿半径方向, 在液膜中布置了3根粗细为0.1mm的铜-康铜热电偶, 并取其平均温度考察实际降温速率。测量结果表明, 实际降温速率与模拟值接近, 温度的误差在 $\pm 1^\circ$ 的范围之内符合对溶液结晶过程进行定性观测的实验要求。因此, 通过改变半导体制冷片两端电压, 可考察降温速率对结晶过程的影响。图4给出了半导体制冷片两端电压为12V时, 实际降温速率和计算模拟曲线的对比。

2.2 干涉条纹的实时摄录

在进行实验观测之前, 应用白光对光路的成像特性进行调节, 以获得最好的条纹清晰度。调节方法是: 将一张有字的白纸放在待测单元处, 并用白光照射, 从毛玻璃成像板上观察字迹, 调整成像透镜的位置, 使字迹达到最清晰的程度。同时, 调节CCD镜头的焦距和对比度, 使出现在计算机屏幕上的字迹达到最清晰, 此时, 光路的成像效果达到最佳。

应用本系统, 改变加在半导体制冷片两端的电压进行了一系列实验, 相应电压为6, 8, 10, 和12V。实验发现, 随着半导体制冷片两端电压, 即相应的降温速率的提高, 结晶界面出现的时间越早,

结晶界面轮廓越清晰,相变界面曲线更加尖锐,相变界面的推进速度也越快.同时,相变界面附近的条纹变化更加剧烈,这说明当降温速率提高时,界面附近的浓度变化速度变快.图5给出了半导体制冷片两端电压为12V时,从实验记录中截取的不同时刻的干涉条纹图.由图中可以看出,结晶从第14到17s之间开始,此时溶液薄膜的温度已经超过

-10℃;结晶(图片中黑色部分)首先从液膜的边缘部分开始,这与异相结晶模型是相符合的^[10].由实验记录可直接得到结晶界面的完整推进过程,并据此研究降温速率对结晶界面推进速度的影响.同时在降温过程中,因温度改变干涉条纹向右进行了偏移,如图5(b)中左侧出现了一条新条纹;同时,在结晶出现后,结晶前缘附近出现了一些细小的新条

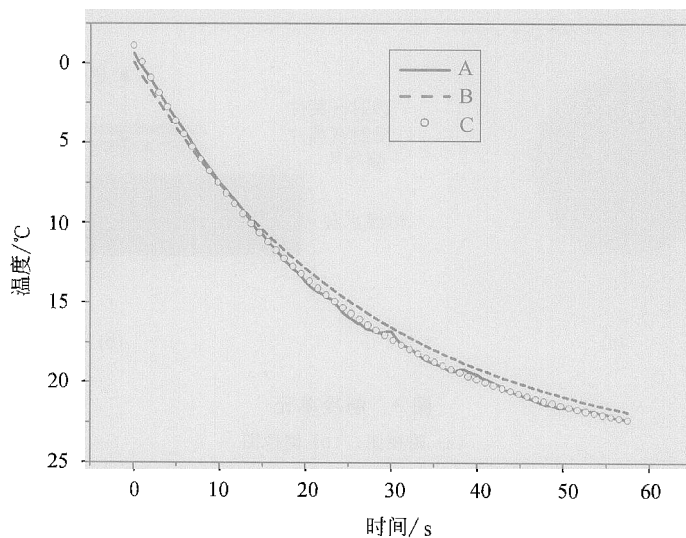


图4 降温速率的测量

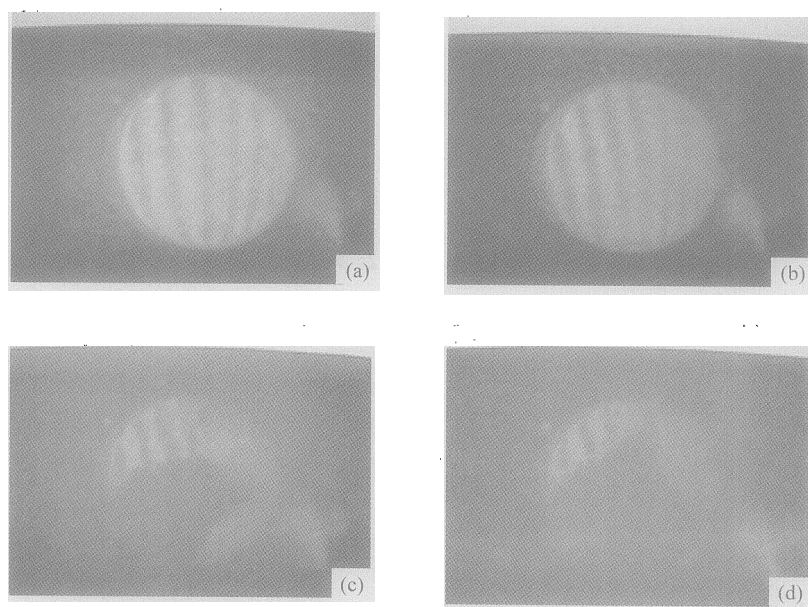


图5 电压12V时降温过程中不同时刻干涉条纹图

按(a), (b), (c), (d)顺序时间分别为降温开始后0, 14, 17, 19s

纹,这是因为结晶开始后,结晶界面附近溶液浓度升高而引起的^[11,12].实验中所用为 Panasonic AIV07208型 CCD,该 CCD可以实现对实验过程的监测,但无法进行实时记录.实验过程的完整记录采用 Nikon 4500 数码照相机从计算机显示器上进行拍摄,因此,所得的干涉条纹图片的清晰度要低于实际的条纹清晰度.同时,当结晶开始后,夹载溶液薄膜的石英片温度很低,周围空气中的水蒸气会在其上表面结霜,这对干涉条纹图的清晰度也会产生一定影响.

为更好地对干涉条纹进行记录,需要对系统作出一些改进,例如,采用更加专业的 CCD 摄像头,实现干涉条纹的直接计算机记录;同时,在制冷单元上添加防雾罩,并通入普氮保护气以减少结霜问题对条纹清晰度的影响.目前,系统完善和相关的条纹后续处理工作正在进行当中.

3 结论

本文报道了利用激光干涉条纹的方法观测 CPA 水溶液降温中冰晶的形成过程.采用 Wollaston 棱镜剪切干涉系统,可以满足实时观测和记录 CPA 溶液薄膜二维结晶过程的要求,并且通过条纹分析,可以进一步了解在此过程中溶液的温度和浓度分布的变化情况.通过改变半导体制冷片的输入电压和溶液的种类及浓度,进行对照实验,则能够研究不同的因素对此结晶过程的影响.目前拟用专业 CCD 直接进行记录,并结合对光路的调整和记录技术的改进,以得到符合数字分析的干涉条纹.根据低温保护剂结晶前缘的发展过程,将能够定量计算出

结晶过程中浓度和温度场的变化情况,这将为研究不同条件下了解 CPA 水溶液结冰过程提供有力的实验基础.

参 考 文 献

- 1 华泽钊,等.低温医学生物技术.北京:科学技术出版社,1994
- 2 Mazur P. Equilibrium, quasi-equilibrium, and nonequilibrium freezing of mammalian embryos. *Cell Biophysics*, 1990, 17: 53
- 3 何世平.流动显示技术.合肥:中国科学技术大学出版社,2000
- 4 Michael B North-Morris, et al. Phase-shifting birefringent scatterplate interferometer. *Applied Physics*, 2002, 41(4): 668
- 5 Yin D C, et al. Measurement of temperature and concentration dependencies of refractive index of hen-egg-white lysozyme solution. *Crystal Research Technology*, 2002, 138(9): 785
- 6 Kazushige N, et al. Interferometric observation of the effects of gravity on horizontal growth of ice crystals in a thin growth cell. *Physica D*, 2000, 147: 177
- 7 王补宣,等.第三类边界条件下冻融过程的实验模拟技术. *工程热物理论*, 1995, 16(4): 425
- 8 Mendizabal D G, et al. A thermal conductivity experimental method based on the peltier effect. *International Journal of Thermophysics*, 1998, 19(4): 1229
- 9 钟广学,等.半导体制冷器件的原理与应用.北京:科学出版社,1989
- 10 Seeley L H, et al. Two-dimensional nucleation of ice from supercooled water. *Physical Review Letters*, 2001, 87(5): 055702-1
- 11 Shibkov A A, et al. *In situ* monitoring of growth of ice from supercooled water by a new electromagnetic method. *Journal of Crystal Growth*, 2002, 236: 434
- 12 Yoshikazu T, et al. Ice crystal growth in supercooled solution. *International Journal of Refrigeration*, 2002, 25: 218