

# Janus 球形微马达的自驱动机理研究: 自扩散泳动与微气泡推进

郑旭<sup>1</sup>, 崔海航<sup>2</sup>, 李战华<sup>1\*</sup>

1. 中国科学院力学研究所, 非线性力学国家重点实验室(LNM), 北京 100190;

2. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055

\* 联系人, E-mail: lili@imech.ac.cn

2016-10-14 收稿, 2016-10-21 修回, 2016-11-01 接受, 2016-12-28 网络版发表

国家自然科学基金(11572335, 11272322)和西安建筑科技大学创新团队资助

**摘要** 微纳马达的研究是一个多学科交叉的新兴领域. 其中, Janus微马达利用自身两面异性导致的局部梯度场而产生自驱动现象, 引起了学界的普遍关注. 本文主要基于目前已开展的工作并借鉴国内外的一些最新成果, 以期对Janus球形微马达的物理特征给出全面的描述. 针对铂-二氧化硅(Pt-SiO<sub>2</sub>)型Janus微球在过氧化氢溶液中发生的自驱动, 通过实验和数值模拟分析了其两种自驱动形式(自扩散泳动和微气泡推进)的物理机制和运动特征. 直径小于5 μm的Janus微球发生自扩散泳动, 通过无量纲均方位移随时间的变化揭示了微球平动经历由纯布朗运动、扩散泳动到类布朗运动的过程, 给出了特征时间及不同阶段的主导物理因素. 位移概率分布可以表征非高斯性, 并分析布朗力矩主导的旋转特性并讨论壁面限制及剪切流的影响. 直径20~50 μm微球可观测到微气泡推进, 微球位移揭示了随气泡尺寸增长, 微球经过自扩散泳、气泡生长和气泡溃灭推进3个阶段组成的周期运动. Rayleigh-Plesset(R-P)方程则揭示了依次由黏性力、表面张力及气泡周围流体压力控制下的气泡生长标度率. 本文还从应用角度介绍了交变电场下, 利用介电泳操控Janus微球的微穿梭运输(microshuttle)技术, 并讨论了自扩散泳与自电泳差别及微气泡推进型微马达效率提高等问题.

**关键词** 微纳马达, Janus 微球, 自扩散泳动, 微气泡推进, 微纳流控

马达是指可以将化学能、电/磁能等能量转化为机械能的器件. 人类日常生产生活中, 马达已是常见工具; 而在生物体中, ATP分子马达则是生命活动的能量来源. 随着纳米技术的发展, 微纳马达的研究成为21世纪初出现的多学科交叉新兴领域, 其开创性工作为Whitesides课题组<sup>[1]</sup>以及Sen和Mallouk课题组<sup>[2]</sup>制备的以过氧化物为燃料的柱状微纳马达. 之后, 双金属(如Pt-Au)或金属-绝缘体(如Pt-SiO<sub>2</sub>)微纳马达成为研究重点<sup>[3-6]</sup>, 其共同特点是通过Pt等金属的催化性消耗溶液中的过氧化氢, 将化学能转变为

马达前进的机械能. 这类微纳马达形式上往往由表面物理化学属性相异的两部分组成, 因此也借用古希腊的两面神“Janus”来命名. Janus微纳马达吸引人的特性是不需外场提供能量, 而仅通过自身建立局部的梯度场实现自驱动<sup>[7,8]</sup>. 经历近十年的探索, 不同类型的Janus微纳马达被制备出来, 可以在微纳流控中完成离子检测、药物传递、定向运输等复杂的任务<sup>[9-13]</sup>. 进一步提高效率的Janus微纳马达可被用于水污染治理<sup>[14]</sup>以及作为微型机器人的动力部件<sup>[15]</sup>, 展现了广阔的应用前景.

**引用格式:** 郑旭, 崔海航, 李战华. Janus 球形微马达的自驱动机理研究: 自扩散泳动与微气泡推进. 科学通报, 2017, 62: 167-185

Zheng X, Cui H H, Li Z H. The mechanisms of the self-propelled spherical Janus micromotor: Self-diffusiophoresis and microbubble propulsion (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 167-185, doi: 10.1360/N972016-01139

诺贝尔奖得主de Gennes最早提出利用Janus微球的两面性概念<sup>[16]</sup>。Janus微球利用两面异性来建立浓度场、电场、温度场等,相应实现的自驱动泳动被称为自扩散泳(self-diffusiophoresis)<sup>[6,17]</sup>、自电泳(self-electrophoresis)<sup>[1,2,18,19]</sup>或自热泳(self-thermophoresis)<sup>[8,20]</sup>等。其中一个典型的例子是Pt-SiO<sub>2</sub>型Janus球形微马达在过氧化氢溶液中的自驱动。过氧化氢在Pt表面催化分解(2H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>→2H<sub>2</sub>O+O<sub>2</sub>),在Pt表面一侧形成更高的分子浓度,从而驱动Janus微球向另一侧运动。图1描述了Janus微球在局部浓度梯度作用下的自扩散泳动机理,其中反应生成的氧气仍以分子形态溶解于溶液中形成浓度梯度。最近的实验还发现,在一定条件下生成的氧气可以聚集成核形成微气泡,形成了新颖的微气泡推进型的Janus微马达<sup>[21]</sup>。管状微马达则是微气泡推进型马达的一种变形,具有较高的驱动速度和能量转化效率<sup>[22]</sup>。

Janus微球在水溶液中的运动属于低雷诺数(Re)运动,其特点是流体黏性起主导,而微球的惯性可以忽略。Janus微球的各种泳动现象本质上都是局部梯度场和微球自身界面相互作用的结果,其中关键的动力学过程发生在界面附近的薄层内(厚度一般为纳米量级甚至分子量级),并引起界面应力及表观滑移速度改变<sup>[8]</sup>。以浓度梯度引起的扩散泳动为例,平衡态时微球表面附近流体中浓度分布符合Boltzmann分布 $C=C_s \exp(-\Phi/k_B T)$ ,其中 $C_s$ 表示微球表面处的浓度, $\Phi$ 为势能。沿垂直于表面(y方向)和平行于表面方向(x方向)分别列动量方程:

$$\frac{\partial p}{\partial y} + C \frac{dy}{dx} = 0, \tag{1}$$

$$\mu \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} - \frac{\partial p}{\partial x} = 0. \tag{2}$$

式(1)和(2)分别表示了y方向浓度梯度引起的渗透压平衡 $p$ 及沿x方向Stokes方程表示的黏性作用 $\mu$ 与压力平衡。将 $C$ 的分布带入式(1),解出压力场后再带入式(2),即可求出微球表面流体流动的特征速度 $u_x \sim k_B T \nabla C / \mu$ ,并可以进一步建立微球的运动速度与浓度梯度的关系 $u \sim \nabla C$ <sup>[7,8]</sup>。在不同外场作用下,该模型也常被扩展为 $u \sim \nabla F$ ,用来描述不同类型的泳动,其中 $\nabla F$ 可以代表温度、浓度、电场等不同外场的梯度<sup>[8]</sup>。

以上理论公式及方法可以在简单条件下求解Janus微球表面附近的速度场和浓度场,但在给出运动细节及物理特征上仍面临挑战<sup>[7,18]</sup>。实际应用中,人们更关心微球的驱动速度、表观扩散系数、旋转特征时间等微纳尺度自扩散泳动的特征。对于浓度梯度驱动的情况,可以从Langevin方程出发描述Janus微球的运动特征,浓度梯度等效的自扩散泳力与随机布朗力的竞争可以引入非高斯统计特性,也是近来研究人员关心的课题<sup>[23,24]</sup>。另一方面,微气泡推进型的自驱动运动涉及与空化相关的气泡动力学,机理更为复杂,现有研究结果也存在较多争议<sup>[25]</sup>。此时,Janus微马达的运动随微气泡发展的不同阶段(成核、生长及溃灭)也会表现出完全不同的特征。

本文针对Janus球形微马达,主要介绍其两种运动(自扩散泳动和微气泡推进)的特征。首先详述了Janus微球自驱动的实验测量及数值模拟方法,随后给出了其微球自扩散泳的运动和统计特性,以及微气泡生长、溃灭对微球运动的影响。最后介绍了采用介电泳操控Janus微球实现定向、定步长运动,讨论了自扩散泳与自电泳差别及微气泡推进型微马达效率提高等问题。本文主要基于作者已开展的研究结果,抛砖引玉,并借鉴近来国内外的一些最新研究成果,以期能对Janus球形微马达的物理特征给出比较全面的描述。

## 1 Janus微球加工及实验测量方法

### 1.1 Janus微球加工

Janus微球制作的一种常用方法是对某种均匀材质微球的一个半球进行电子束镀膜制成。采用的

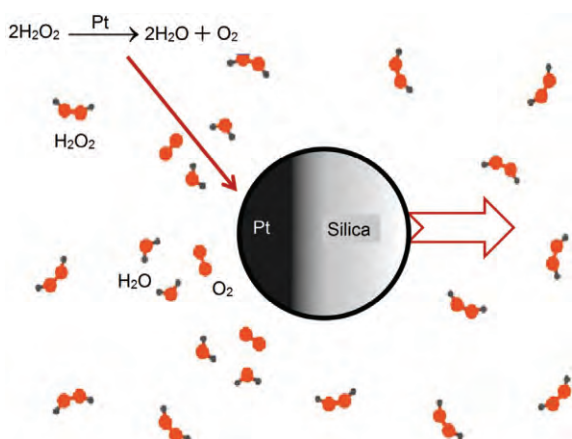


图1 (网络版彩色)Pt-SiO<sub>2</sub>型Janus球形微马达在过氧化氢溶液中的自驱动示意图

Figure 1 (Color online) A schematic diagram of Pt-SiO<sub>2</sub> Janus microsphere's self-propulsion in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution

Pt-SiO<sub>2</sub>型Janus微球是在SiO<sub>2</sub>微球的基础上制成。图2(a)为SiO<sub>2</sub>微球的扫描电子显微镜(SEM)图像,直径为1和2 μm的SiO<sub>2</sub>微球的测量粒径分别为(0.96±0.03)和(2.08±0.05) μm。微球的水溶液均匀地滴在抛光硅片上,将硅片置于匀胶机上旋转,转速约800 r/min,持续5~10 s,使SiO<sub>2</sub>微球溶液在硅片上均匀铺展。为了使液滴更容易浸润表面并均匀铺展,硅片可以事先采用氧离子轰击约10 s使表面更亲水。加热烘干后,在硅片表面形成紧密排布的SiO<sub>2</sub>微球单层结构。利用电子束蒸发镀膜工艺在SiO<sub>2</sub>微球表面蒸镀约5~7 nm厚的Pt膜。由于SiO<sub>2</sub>微球单层排列,蒸镀的Pt膜只能覆盖在微球的上半表面,从而得到所需要的Pt-SiO<sub>2</sub>型Janus微球。每次实验前用刀片轻轻刮取硅片表面的Janus微球并与超纯水混合,通过超声振荡保持其单分散状态。该类Janus微球制作方法的细节,可以参见文献[23,26],微球本身的常用材料包括SiO<sub>2</sub>及聚苯乙烯(polystyrene, PS)。此外,在微气泡推进实验中采用的空心Janus微球是由尺寸更大的SiO<sub>2</sub>漂珠(直径20~50 μm,等效密度约0.4 g/cm<sup>3</sup>)制得(图2(b)),后续电子束喷镀Pt层厚度为20 nm,其加工过程与前述工序基本一致。

## 1.2 常用实验设备及测量方法

实验观测通常采用Olympus IX71荧光倒置显微镜,物镜规格为100×/NA=1.4, 40×/NA=0.6以及20×/NA=0.5。针对不同条件的实验,图像采集设备也有不同配置。对于1~2 μm实心Janus微球的自扩散泳动,通常采用电子倍增图像控制器(EMCCD, Andor 897),可拍摄1004×1002像素的16 bit灰度图像,在100×物镜下图像的视场范围约为80 μm×80 μm,单像素尺寸

约80 nm×80 nm。这保证我们可以从拍摄图像中清晰地分辨Janus微球的空间位置及其微小位移(图2(c))。Janus微球的自扩散泳动的特征速度一般约5~10 μm/s。因此,为了在现有显微系统下分辨其位移,一般EMCCD拍摄2帧之间的时间间隔Δt最小设置为50 ms,而单帧曝光时间 $t_{\text{exp}}$ 设置为5 ms,  $t_{\text{exp}}$ 应远小于Δt。

在另一类微气泡推进实验中(图2(d)),由于其推进速度快(可达10 cm/s以上)、发生的时间非常短(气泡溃灭过程约10 μs),因此需要采用高速摄像方法。使用的高速CCD是Phantom v7.3,其图像空间分辨率分别设置为640×480像素或512×512像素,对应的拍摄速度最大可达85000 fps,相应曝光时间为11.8 μs;在20×物镜下视场范围分别约为410 μm×308 μm和328 μm×328 μm,单像素尺寸约为0.64 μm。此外,实验中可以加入PS示踪粒子,通过MicroPTV法考察微气泡推进时周围的流场<sup>[22,27]</sup>。

加工制成的Janus微球混合于超纯水中,超声震荡后使用。将Janus微球水溶液、超纯水及浓度为30%的纯H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液按一定比例配置成所需H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的实验溶液(如2.5%, 5%, 10%等)。取实验溶液约70 μL滴在载玻片上,调整物镜焦平面,拍摄微球运动图像。一般实心Janus微球会逐渐沉积到距离载玻片玻璃基底约1~5 μm位置;而空心Janus微球则处于液滴上表面液气界面附近。实验过程需要注意以下几点:(1)限制反应温升的影响。热电偶测量发现,在反应初期,温度随时间增长而迅速增大,反应后约120 s达到最大,随后温度随反应时间的增加而缓慢恢复。因此,实验会在液滴温度相对稳定的阶段开始测量,并在10 min内结束。(2)位移统计量充足。每个实验条件给出的Janus微球位移数据达到10万量级。

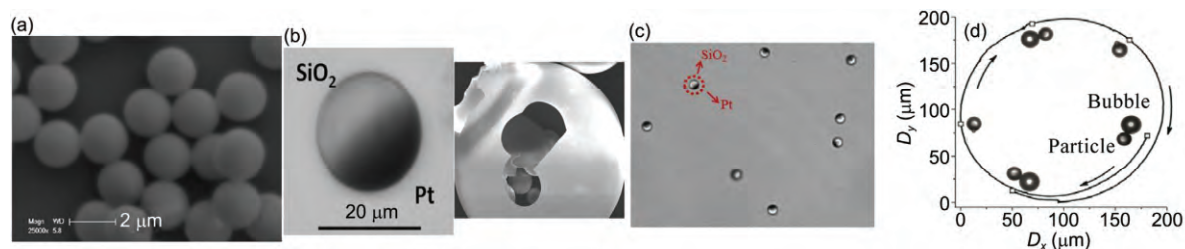


图2 (网络版彩色)(a) SiO<sub>2</sub>微球的SEM图像,粒径约2 μm。(b) 空心Janus微球及其SiO<sub>2</sub>外壳的SEM图像。(c) 制备好的Pt-SiO<sub>2</sub>型Janus微球在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中的图像,其中深色半球为Pt,浅色一侧为SiO<sub>2</sub>。(d) 空心Janus微球的微气泡自驱动及其轨迹

Figure 2 (Color online) (a) The SEM image of SiO<sub>2</sub> microspheres with diameter about 2 μm. (b) The SEM image of a hollow Janus microsphere and its shell. (c) The Pt-SiO<sub>2</sub> Janus microsphere in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution, the dark hemisphere is Pt and the bright hemisphere is SiO<sub>2</sub>. (d) A hollow Janus microsphere is propelled by a microbubble, which is moving with a circle trajectory

### 1.3 图像处理及粒子追踪

本课题组<sup>[23]</sup>借助Video Spot Tracker(v7.2), ImageJ以及在Matlab上自行开发的程序完成粒子追踪. 不同于一般荧光显微图像处理中荧光粒子光斑形状规则符合点扩散函数(point spread function), Janus微球的图像是半黑半白不均匀的, 给图像处理带来了困难. Ke等人<sup>[26]</sup>直接追踪图像中Janus微球的灰度峰值, 即以白半球图像部分的最亮点位移代表微球的位移, 这样显然会以为微球的旋转以及亮度波动带来较大误差. Ebbens和Howse<sup>[28]</sup>在实验中分别跟踪了2个半球的几何中心, 此方法对处理旋转很有帮助, 但如果通过2个半球分别确定的几何中心来确定球心, 也会使误差偏大. 本课题组<sup>[23]</sup>提出了先重构其灰度分布, 再确定整个圆形范围几何中心的两步法来追踪Janus微球位移. 首先通过ImageJ的“Find Edge”功能获得微球表面灰度的梯度分布, 从而确定微球边界; 然后通过“Gaussian Blur”操作按照Gauss分布重构微球的灰度值, 微球灰度分布的高斯峰即为其几何中心, 定位精度可达0.5像素.

### 1.4 运动特征统计

Janus微球的位移可以通过轨迹坐标 $(x(t), y(t))$ 计算得到:

$$\begin{cases} \Delta x_i = x_i(k+j) - x_i(j), \\ \Delta y_i = y_i(k+j) - y_i(j), \end{cases} \quad (3)$$

其中,  $i$ 表示第 $i$ 个微球,  $j$ 表示微球第 $j$ 个位置点,  $k$ 表示统计时间间隔. 得到每个Janus微球不同时间的位移 $\Delta L_i = \sqrt{\Delta x_i^2 + \Delta y_i^2}$ 后, 可计算系统平均的均方位移 $\overline{\Delta L^2}$ , 并基于Einstein公式估算有效扩散系数<sup>[29]</sup>:

$$\Delta L^2 = \frac{1}{n} \sum (\Delta L_1^2 + \Delta L_2^2 + \dots + \Delta L_n^2) = 4D\Delta t. \quad (4)$$

对比纯水中的简单布朗运动, Janus微球的自驱动并不是仅仅用扩散系数就能概括的. 因此, 考察了Janus微球自驱动的位移概率分布(displacement probability distribution, DPD). 简单布朗运动的DPD符合下式给出的高斯分布<sup>[29]</sup>:

$$P(\Delta x_i | \Delta t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi D\Delta t}} \exp\left(-\frac{\Delta x_i^2}{4D\Delta t}\right). \quad (5)$$

然而, Janus微球自驱动运动会展现出非高斯的性质, 下文将会进行分析.

除了上述平动特征外, Janus微球的转动也展现出独特属性. 通过图像确定Janus微球位移矢量的朝向角 $\theta$ , 再由相邻两个时刻的朝向角之差确定位矢转角 $\gamma$ . 规定转角 $\gamma$ 顺时针变化时为正值 $\gamma \in (0, \pi]$ , 逆时针变化为负值 $\gamma \in (-\pi, 0]$ . 位矢转角 $\gamma$ 的概率分布及其时间变化与旋转特征时间 $\tau_R$ 密切相关,  $\tau_R$ 是旋转扩散系数 $D_{rot}$ 的倒数<sup>[29]</sup>,

$$\tau_R = \frac{1}{D_{rot}} = \frac{\pi\mu d^3}{k_B T}. \quad (6)$$

## 2 数值模拟方法

不同自驱动过程涉及到微纳尺度下的表面催化反应、传质过程、布朗运动、双电层甚至气泡动力学等问题, 具有多物理场相互耦合的显著特征. 自驱动问题的无量纲数可以反映基本物理特征. 对于传质过程, 以自驱动速度 $V_p$ 为特征速度、微球直径 $d_p$ 为特征尺度, 选取溶解态 $O_2$ 的扩散系数进行计算, 得到的Peclet数的范围为 $Pe \sim 10$ . 由此可见, 自驱动问题中的小粒径是以扩散为主的问题, 而大粒径问题的对流与扩散均不可忽略. 同样, 计算得到 $Re \sim 10^{-6} \sim 10^{-3}$ , 因此微球自驱动属于低 $Re$ 数流动问题. 对于自扩散泳动, 基于连续介质方程的数值方法通常进行速度场和浓度场的耦合求解(详见2.1节), 其中化学反应通量及微球表面的滑移速度是关键边界条件. 求解速度场和浓度场后可以通过压力积分得到微球的受力和速度. 壁面的存在会影响微球附近流体的速度场和浓度场, 由此改变Janus微球的自驱动运动特征(详见2.2节). 2.3节给出了Langevin方程单独求解微球的运动, 其关键是通过实验给出浓度梯度等效的驱动力表达式. 此外, 一般还认为液体中微球直径大于 $5 \sim 10 \mu m$ 后, 随机布朗运动相比自驱动运动可以忽略; 而在小粒径微球的运动中, 需要考虑随机布朗力的影响. 当微球受到微气泡推进, 流场不再是均匀介质. 此时流场速度仍然采用连续介质方程, 但气泡的出现需要用相变方程描述. 2.4节给出了用流体体积分数(volume of fluid, VOF)方法求解微球和气泡动力学.

### 2.1 自扩散泳动中速度场与浓度场耦合求解

自驱动数值模型涉及的过程首先是 $H_2O_2$ 分解反应, 可以通过一级反应动力学方程进行描述. 文献[6]

给出的反应速率常数 $k_r$ 约为 $2.5 \times 10^{-3}$  m/s. 据此可以计算出Pt表面 $H_2O_2$ 的消耗通量 $Flux_{H_2O_2} = -k_r C_{H_2O_2}$ , 以及近似的 $O_2$ 生成通量 $Flux_{H_2O_2} = \frac{1}{2} k_r C_{H_2O_2}$ . 结合低 $Re$ 数的N-S方程(Stokes方程)及对流扩散传质方程建立支配方程组:

$$\begin{cases} \nabla U = 0, \\ \mu \nabla^2 U = \nabla p, \end{cases} \quad (7)$$

$$U \nabla C - D \nabla^2 C = R_r. \quad (8)$$

当Janus微球远离固液或气液界面时, 可根据几何的对称性将其简化为二维轴对称问题, 计算域为矩形域中不含微球的区域(图3(a)). 尽管Janus微球在不断地随机运动, 在模拟中仍可以通过特定时间间隔内的平均消除布朗运动的影响, 得到Janus微球的平均平动速度 $V_p$ , 然后采用相对坐标来模拟该过程. 模拟中微球固定, 入口边界设置为流体以 $V_p$ 速度反向流入,  $H_2O_2$ 的浓度则根据实验浓度设定, 但并无 $O_2$ 流入. 微球表面的流动边界条件为滑移边界条件,  $U_{slip} = C_{slip} \nabla C_t$ , 即滑移速度由浓度梯度 $\nabla C$ 在切向的投影 $\nabla C_t$ 与滑移系数 $C_{slip}$ 决定<sup>[7]</sup>. 其余边界条件包括: 微球Pt侧为通量条件,  $SiO_2$ 侧为无通量条件, 左侧为出流条件, 上部边界为无通量及无黏性应力条件, 下部为对称轴. 自驱动问题的定解条件为低 $Re$ 数流动

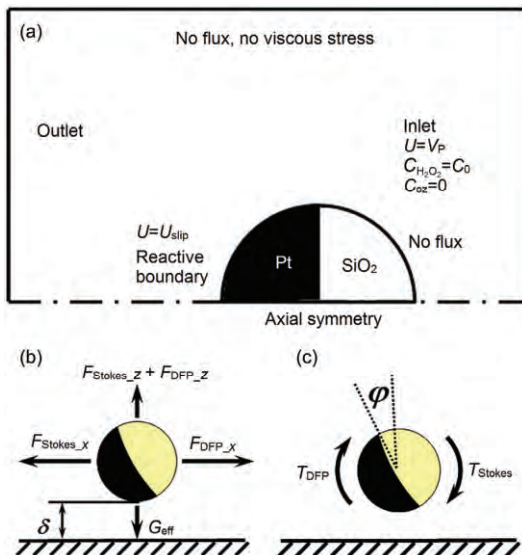


图3 (网络版彩色)数值模拟Janus微球自扩散泳动的边界条件(a), 壁面存在时的力平衡(b)与力矩平衡(c)

Figure 3 (Color online) Numerical simulation of the Janus microsphere's self-diffusiophoresis. (a) The boundary condition; (b) the force balance of a Janus microsphere close to wall; (c) the torque balance near wall

下微球的黏滞阻力与扩散泳力之和为零.

这一问题的特殊性在于浓度场与流场的双向耦合, 流场的滑移边界条件由浓度梯度决定, 而传质的对流项与速度场关联. 在模拟中可将滑移系数作为整个问题拟合参数, 对于特定自驱动问题, 需要首先根据实验数据确定相应的滑移系数, 建立了完整的数值模型后, 可以再研究其他参数代表的物理因素的影响.

### 2.2 自扩散泳动中壁面影响的数值模型

自驱动研究中, Janus微球大都利用 $SiO_2$ 微球作为本体, 其密度均高于溶液密度, 因此微球大都处于底部固壁附近运动, 近壁受限必须要在模型中考虑. 近壁效应一方面会使微球运动变得慢, 近壁处微球的阻力系数大大增加, 还会形成力矩使微球发生偏转. 图3(b), (c)给出了壁面存在情况下需要确定的关键参数, 相比自由空间的问题, 近壁自驱动问题不能利用对称性简化, 需要开展三维数值模拟, 同时需要求解包括滑移系数、平衡位置 $\delta$ 与偏转仰角 $\phi$  3个未知量<sup>[30]</sup>.

同样建立基于流动与传质的支配方程组后, 其定解条件需要同时满足3个平衡条件, 才能够得到相应实验条件下的准确解. 由于几何与流动条件的对称性, 图3(b)的 $Y$ 方向自然平衡, 而在 $X$ 与 $Z$ 方向

$$X: F_{Stokes-x}(\sigma, \delta, \phi) + F_{DFP-x}(\sigma, \delta, \phi) = 0, \quad (9)$$

$$Z: F_{Stokes-z}(\sigma, \delta, \phi) + F_{DFP-z}(\sigma, \delta, \phi) - G_{eff} = 0, \quad (10)$$

其中,  $G_{eff}$ 为微球自重与浮力之差. 式(9)和(10)的物理意义为在水平方向,  $F_{Stokes}$ 和 $F_{DFP}$ 的 $X$ 分量互相平衡; 在 $Z$ 方向上则是 $F_{Stokes}$ 和 $F_{DFP}$ 的 $Z$ 分量与有效重力 $G_{eff}$ 的平衡. 此外, 微球应满足力矩平衡的条件. 由于几何与流动条件的对称性, 绕 $X$ 轴与 $Z$ 轴的力矩自然满足平衡, 故只需考虑绕 $Y$ 轴的力矩平衡方程(图3(c))

$$Y: T_{Stokes}(\sigma, \delta, \phi) + T_{DFP}(\sigma, \delta, \phi) = 0, \quad (11)$$

其中,  $T_{Stokes}$ 为Stokes阻力产生的力矩,  $T_{DFP}$ 为扩散泳力产生的力矩, 二者均是由于下壁面破坏对称性而产生.

### 2.3 用Langevin方程求解带有随机布朗运动的微球自驱动

当粒径足够小时, 悬浮微球受到液体分子在各

个方向的随机撞击是不平衡的,产生涨落不定的随机热扰力 $R(t)$ ,驱动微球做无规则的布朗运动.1908年,Langevin将随机热扰力 $R(t)$ 引入到牛顿方程,建立了无界流场中单粒子运动的Langevin方程.Langevin方程中直接引入外加势场的作用,可以求解多物理场作用下粒子的运动.

对于微纳米尺度的自驱动运动,可以认为Janus微球自驱动过程包括3个动力学因素的贡献:随机热扰动的布朗力、随机的布朗力矩以及由于自建浓度梯度所引起的自驱动力.在此基础上建立基于Langevin方程的力学模型:

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = F_{\text{Stokes}} + F_{\text{Brownian}} + F_{\text{Diff}}, \quad (12)$$

其中, $F_{\text{Brownian}}$ 代表随机热扰力,其时均值为零; $F_{\text{Stokes}}=6\pi R_p \mu V_p$ 为Stokes阻力, $\mu$ 为流体动力黏滞系数, $R_p$ 为微球半径, $V_p$ 为微球速度; $F_{\text{diff}}$ 为产生自驱动的扩散泳力.流体分子撞击微球产生的随机布朗运动,可将其等效为通过微球质心的随机布朗力

$$F_{\text{Brownian}} = \xi_1 \sqrt{\frac{12\pi k_B T_0 \mu R_p}{\Delta t}}, \quad (13)$$

其中, $\xi_1$ 为随机数, $k_B$ 为玻尔兹曼常数, $T_0$ 为热力学温度, $\Delta t$ 为观察时间间隔.明显地,布朗力将随观察时间间隔的增大而减小,长时间下则趋近于零.该模拟侧重于研究不同自驱动强度下的微球运动行为,通过不同的自驱动速度直接定义自驱动力的强度,即 $F_{\text{Diff}} = 6\pi \mu R_p V_{\text{Diff}} \bar{\theta}$ , $V_{\text{Diff}}$ 为单纯自驱动作用下微球在流体中的运动速度, $\bar{\theta}$ 为任一时刻微球的指向矢量,由Pt侧指向SiO<sub>2</sub>一侧.

由于任一时刻自驱动力的方向取决于该微球在这一时刻的矢量 $\bar{\theta}$ ,由于随机布朗力一般不通过微球的圆心,必须考虑随机布朗力矩引起的转角变化.通常需采用转动角速度 $\Omega$ 来描述转角的变化,其大小取决于转动力矩与微球表面流体黏滞力的比值,可表示为

$$\Omega = \frac{d\bar{\theta}}{dt} = \frac{\Gamma_\theta}{f_t} = \frac{F_{\text{Brownian}} R_p}{8\pi \mu R_p^3} = \xi_2 \sqrt{\frac{3k_B T_0}{16\pi \mu R_p^3 \Delta t}}, \quad (14)$$

其中, $\Gamma_\theta$ 为力矩, $f_t$ 为黏性流体的转动摩擦系数 $8\pi \mu R_p^2$ .假设产生Janus微球随机转动力矩的力与布朗力为同一量级,力臂为微球半径.在由平动及转动方程构成的支配方程组中,二者通过 $F_{\text{Diff}}$ 中的 $\bar{\theta}$ 耦合在一起.

## 2.4 微气泡推进的数值模型

当微球自驱动由可见气泡推进时,微球的受力过程完全不同于单纯的扩散泳,而是气泡几何尺寸的增长推动微球运动,此时对于气泡形态的描述非常重要.气泡流场的控制方程仍然是N-S方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla(\rho U) = 0, \quad (15)$$

$$\frac{\partial(\rho U)}{\partial t} + \nabla(\rho U U) = -\nabla p + \nabla(\mu \nabla U) + \sigma \kappa n. \quad (16)$$

但动量方程增加了代表气泡对流场作用的体积力,其中 $\sigma$ 为表面张力系数, $\kappa$ 为表面曲率.为了模拟气泡的形态变化,采用VOF方法定义一个标量输运方程来描述各相的体积分

$$\frac{D\alpha}{Dt} = \frac{\partial \alpha}{\partial t} + (U \nabla) \alpha = 0, \quad (17)$$

其中, $\alpha$ 为组成相的体积分,  $\alpha=0$ 表示在泡的内部,  $\alpha=1$ 表示在液体中,而 $0 < \alpha < 1$ 表示在交界面上.因而,密度和黏度的计算公式为

$$\rho = \alpha_1 \rho_1 + \alpha_2 \rho_2, \mu = \alpha_1 \mu_1 + \alpha_2 \mu_2. \quad (18)$$

对于微纳气泡,如果还需要考虑气体的可压缩性,则要将理想气体的状态方程 $p = \rho RT$ 加入模型中.

## 3 Janus微球自驱动机理

本章将首先通过实验结果介绍Janus微球自驱动力的两种主要形式:自扩散泳动和微气泡推进.两种形式的转换取决于微球的直径,一般微球直径小于5~10  $\mu\text{m}$ 时发生自扩散泳动,即使H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度高达15%,Pt一侧表面附近也不会直接出现气泡;而当微球直径大于20  $\mu\text{m}$ 后,微气泡会在Pt一侧出现并推动微球运动.

### 3.1 Janus微球的自扩散泳动

现有实验常会测量1~5  $\mu\text{m}$ 的Janus微球运动.Howse等人<sup>[6]</sup>在实验中比较了Janus微球分别在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液和纯水中的运动轨迹,显示了自扩散泳动与纯布朗运动的区别(图4(a)).当H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度小于1%时,Janus微球的运动轨迹和其在纯水中布朗运动轨迹没有明显区别,都呈现局部团簇状小位移;而随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度逐渐增加,Janus微球的自扩散泳动会展现出较长距离的定向推进轨迹,与布朗运动差别明显.类似的轨迹在文献[23,26~28,31~33]中均有报道.

人们常用测量Janus微球在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中自扩散泳

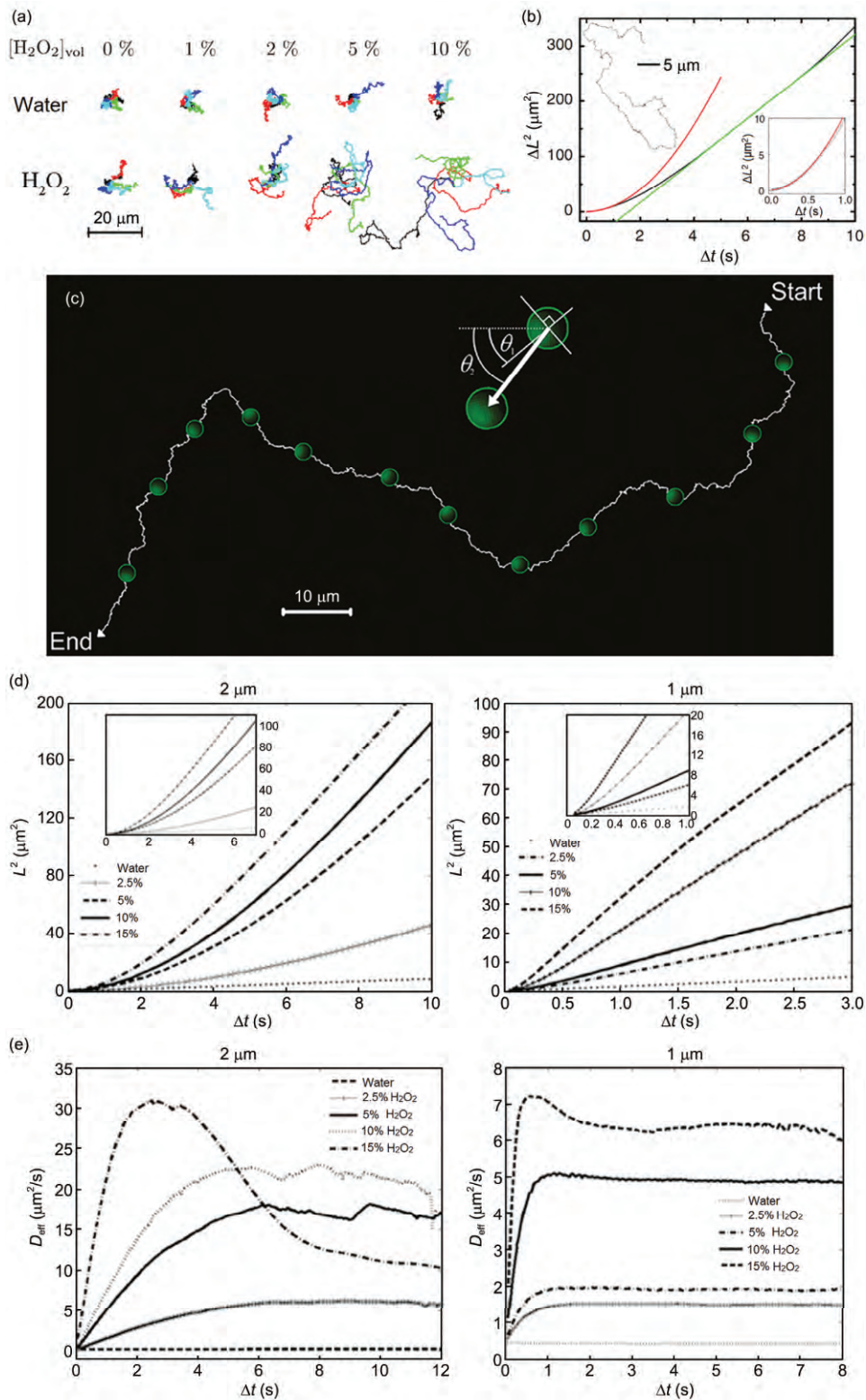


图 4 (网络版彩色)Janus微球自扩散泳动的平动运动特征. 1.6 μm微球的运动轨迹(a)和均方位移(b)随时间变化曲线<sup>[6]</sup>. (c) Janus微球运动轨迹<sup>[28]</sup>. 2 和 1 μm微球的特征均方位移(d)及有效扩散系数(e)<sup>[23]</sup>

Figure 4 (Color online) The characteristics of Janus microsphere's translational diffusiophoresis. The typical trajectory (a) and time varied mean square displacement (b) of a 1.6 μm Janus microsphere<sup>[6]</sup>. (c) The measured trajectory<sup>[28]</sup>. The typical mean square displacement (d) and effective diffusion coefficient (e) of 2 and 1 μm Janus microspheres<sup>[23]</sup> ΔL<sup>2</sup> (μm<sup>2</sup>)

动的均方位移来量化其泳动特征, 具体方法参见1.3和1.4节的描述. 图4(b)给出了Howse等人<sup>[6]</sup>采用1.6 μm直径的Janus微球测量的特征均方位移. 图4(c)给出了Ebbens和Howse<sup>[28]</sup>观测到的Janus微球自扩散泳动的特征轨迹, 他们还注意到微球朝向与其实际运动方向之间存在差别. 图4(d)则给出了本课题组<sup>[23]</sup>采用2和1 μm直径的Janus微球测量的均方位移. 纯水的 $\bar{L}^2$ 随 $\Delta t$ 变化为直线, 是典型的布朗运动. 而在不同浓度的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中,  $\bar{L}^2$ 曲线初始阶段为抛物线, 然后随时间增加趋于直线. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中均方位移的转折时间受粒径影响, 2 μm直径的Janus微球在各H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中向直线过渡所需的时间均近似为5~6 s; 而1 μm直径的Janus微球在各H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中趋于直线所需的时间约为0.5 s.

这些过渡时间与Janus微球的旋转特征时间 $\tau_R$ 接近. 因此, 基于 $\tau_R$ 对均方位移结果做了无量纲化处理(横坐标无量纲时间 $\tau=t/\tau_R$ , 纵坐标无量纲均方位移为 $\bar{L}^2/d^2$ ), 如图5(a)所示. 无量纲结果揭示了Janus微球自扩散泳动均方位移的三阶段特性<sup>[23]</sup>: (1) 短时间段( $\tau < 10^{-2}$ ), 无量纲均方位移和纯水中(图5(a))的线性规律一致, 表明此时由于时间短浓度梯度尚未建立, 仍是布朗运动主导微球的运动. (2) 中间段 $\tau=10^{-2} \sim 1$ , 无量纲均方位移呈现随无量纲时间2次方增长的规律, 具有典型的冲击运动(ballistic motion)特征, 也被称为超扩散现象<sup>[6]</sup>. (3) 长时间段, 开始于 $\tau=1$ , 即 $t=\tau_R$ 之后, Janus微球取向经历各态后, 转动使均方位移的增长又恢复成线性增长. 第3阶段Janus微球运动显然与布朗运动相异, 但由于均方位移的的线性规律, 这一阶段又被成为类布朗运动段. 以上结果首次揭示了Janus微球的运动是分别由不同尺度物理作用主导的三阶段特性.

为了便于实际应用, 引入有效扩散系数 $D_{\text{eff}}$ 来描述微球自扩散泳动. 由式(4)可计算不同粒径Janus微球的 $D_{\text{eff}}$ , 如图4(e)所示. 在纯水中, Janus微球的扩散系数为一定值: 2 μm微球的扩散系数约为0.20 μm<sup>2</sup>/s, 1 μm微球的扩散系数约为0.43 μm<sup>2</sup>/s, 与Stokes-Einstein公式计算的结果一致. 在不同浓度的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中, Janus微球的 $D_{\text{eff}}$ 随时间近似线性增大, 然后过渡到近似恒定值. 2 μm微球在2.5%~15%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中的平台值约10~30 μm<sup>2</sup>/s; 1 μm微球的平台值则为1.5~7.2 μm<sup>2</sup>/s. 由此可见, 随H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液浓度的增大,

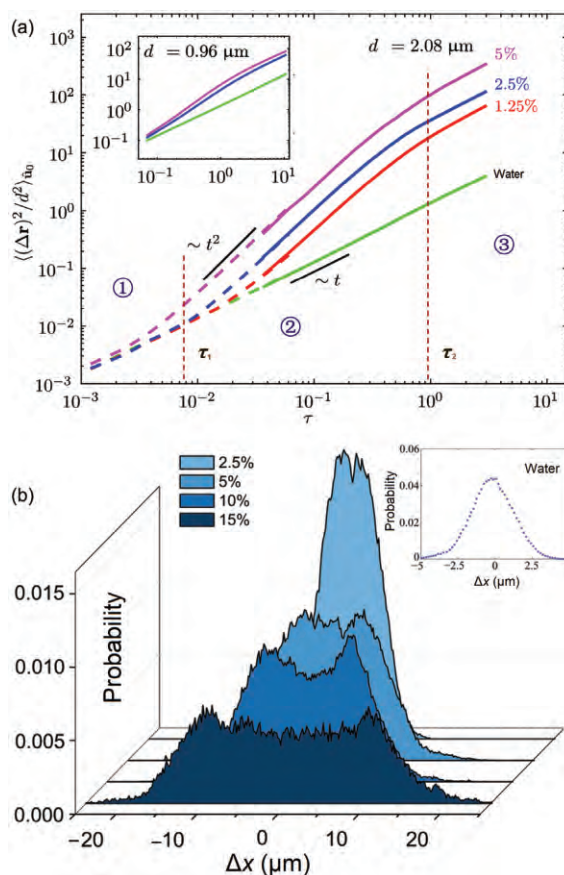


图5 (网络版彩色)(a) 自扩散泳动均方位移显示了三阶段特性; (b) DPD峰的非高斯分布特性<sup>[23]</sup>

Figure 5 (Color online) (a) The three-stage dimensionless means the square displacement. (b) The double-peaked DPD<sup>[23]</sup>

微球的 $D_{\text{eff}}$ 也相比于纯水中的结果增大1~2个数量级. 由Langevin方程出发, 可以推导出Janus微球自扩散泳动的有效扩散系数 $D_{\text{eff}}$ 与间隔时间 $\Delta t$ 、旋转扩散系数 $\tau_R$ 以及驱动特征速度 $V$ 的关系<sup>[6,17]</sup>:

$$D_{\text{eff}} = \frac{4R^2}{3\tau_R} + \frac{1}{4}V^2\tau_R + \frac{V^2\tau_R^2}{8\Delta t} (e^{-2\Delta t/\tau_R} - 1). \quad (19)$$

式(19)右侧第1项是Stokes-Einstein公式描述的纯布朗运动的贡献, 第2项代表自扩散泳动推进冲击运动的贡献, 第3项为旋转的贡献. 这说明了图5(a)无量纲规律中旋转特征时间 $\tau_R$ 是重要的转折时间, 以及 $D_{\text{eff}}$ 在短时间间隔下的线性增加和 $\bar{L}^2$ 的类抛物线增加都是Janus微球自扩散泳动的结果.

Janus微球的均方位移在推进段表现出不同于布朗运动的非线性, 这是它具有非高斯性的信号. 本课题组<sup>[23]</sup>测量了不同H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液中Janus微球自扩散泳动



的位移概率密度分布DPD(图5(b)). 对纯水中的布朗运动, DPD满足高斯分布(图5(b)插图). 而在不同浓度的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中, DPD会呈现特有的非高斯双峰(double-peaked)分布, 且双峰形状随 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度的增大而愈发明显. 该分布的2个特征峰的位置代表着Janus微球自扩散泳动的最概然位移, 因此对操控Janus微球运动有重要的参考意义. 更有意思的是, 在长时间段( $t > \tau_R$ ), 虽然均方位移和扩散系数结果显示进入了类布朗运动阶段, 但非高斯的双峰特性仍明显存在. 非高斯性的分析需要借助基于位移四阶距定义的非高斯系数Kurtosis, 对自扩散泳动其值为负, 具体测量可以参见文献[23]. Janus微球的统计特性也是最近软物质物理中研究较多的一个问题, 由于篇幅所限本文不再赘述, 具体可参看文献[31,32,34,35].

进一步分析Janus微球的旋转特征, 图6(a)给出Janus微球在水中和不同浓度的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的自转角概率分布随时间的变化. 纯水中的布朗旋转, 在 $t=0.05$  s内, 微球自转的角度集中在小角度范围内( $-40^\circ, 40^\circ$ ), 概率峰值约0.34; 之后, 自转角分布范围扩大;  $t=15$  s时, 朝各个方向自转的概率分布基本均匀. 不同 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中的自转角概率分布与纯水中布朗旋转的结果接近, 达到各个方向自转的概率分布基本均匀的时间也相同. 这证明了 $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解反应形成的浓度作用并不产生力矩而影响Janus微球的旋转, Janus微球的旋转是由布朗力矩主导. 这部分结果支持了理论上可以在式(19)中引入特征旋转时间尺度 $\tau_R$ 描述Janus微球的行为. 同时, 还可以通过设计微马达的几何形状来控制力矩从而影响微马达的旋转及运动轨迹. 比如, 利用“L”型或者回旋镖型微马达长短两个边受力不同产生力矩, 从而控制微马达按照螺旋线型轨迹运动<sup>[36]</sup>. 旋转扩散系数的估算可以参见之前的测量结果<sup>[33]</sup>.

此外, 实验中也注意到壁面与Janus微球相互作用对Janus微球的朝向和旋转的影响. 图6(b)显示了在低浓度 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中( $<2\%$ ), Janus微球表现出三维旋转特性, 壁面影响较弱; 而在较高浓度 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液(10%)中, Janus微球表现出在水平面内二维旋转的特性, 几乎在任何时刻微球的朝向都呈现出半黑半白. 该现象最近在Das等人<sup>[37]</sup>的实验中也得到了证实(图6(c)). Simmchen等人<sup>[38]</sup>的研究结果表明, 壁面可以影响Janus微球的朝向从而控制其前进方向(图6(d)). 从2.2节的分析(式(11))可以看出, 壁面附近Janus微

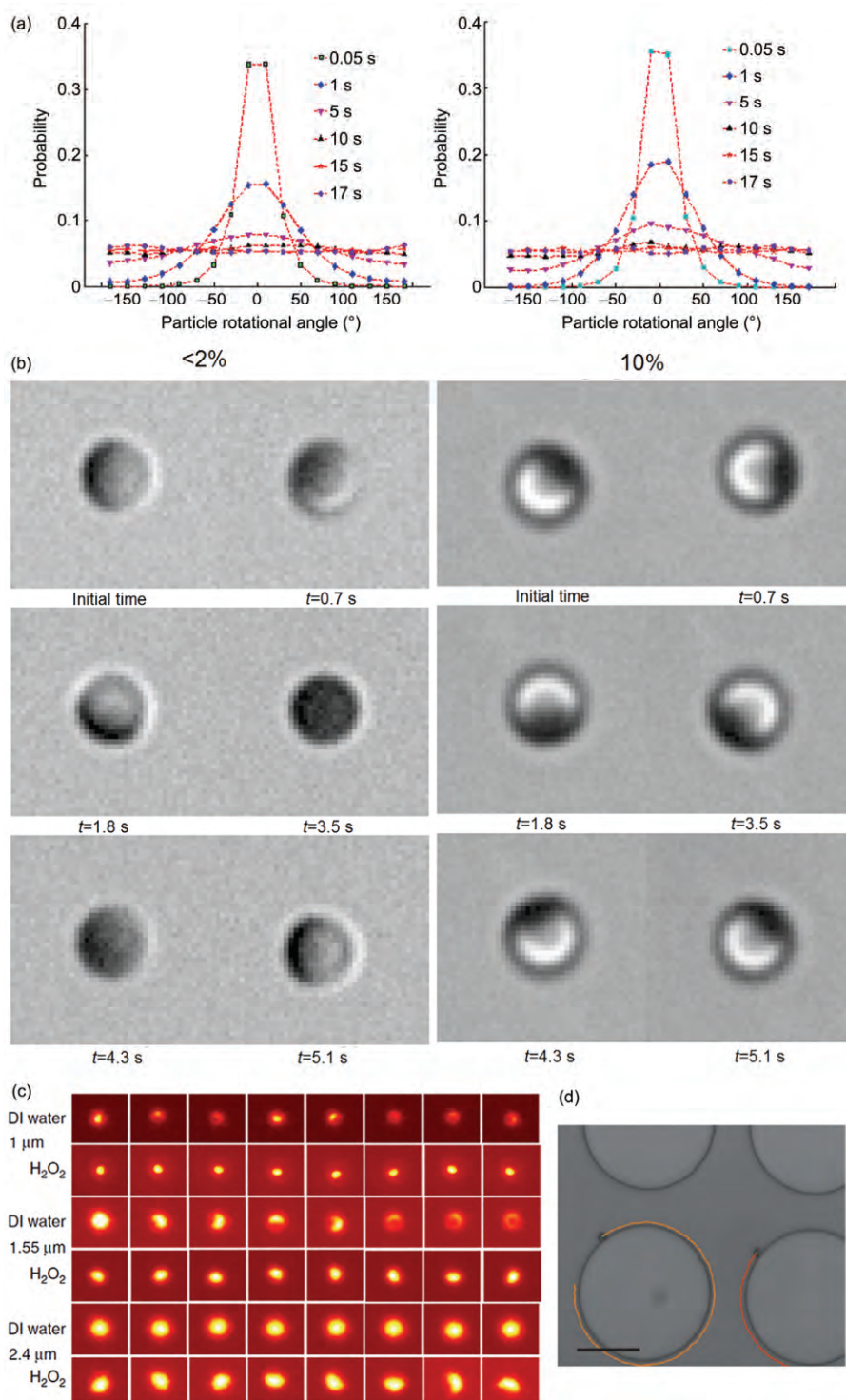
球朝向的改变受浓度和速度分布对称性打破后产生的力矩再平衡的影响. 最近, 受限的Janus微球自扩散泳动研究也是热点问题之一, 详见文献[39,40].

还需注意的是, 以上分析均未考虑Janus微球周围的背景流动. 实际应用中, Janus微球的运动还需将其本身自扩散泳动和周围流场的流动耦合起来分析. 由于环境流动会深刻影响Janus微球周围的界面层流动、浓度梯度甚至转动, Janus微球运动会呈现不同特征<sup>[41-43]</sup>. 比如, Zottl和Stark<sup>[41]</sup>报道Janus微球在方形截面微流道中发生了螺旋线性运动. 由于理论直接求解的复杂性, 但目前相关研究仍没有达成共识, 急需实验研究推进.

### 3.2 Janus微球气泡推进

3.1节描述的Janus微球自扩散泳动实验中微球的直径一般在1  $\mu\text{m}$ 量级. 而当微球直径增加到10  $\mu\text{m}$ 以上,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 分解产生的氧气可以成核聚集形成气泡. 此时, Janus微球的自驱动运动显著受微气泡影响, 被称为微气泡推进. 气泡成核的机理目前尚无定论, 一般认为微球壁面的曲率不能太大<sup>[44]</sup>. 本节将主要介绍20~50  $\mu\text{m}$ 的空心Janus微球的微气泡推进特征. 实验结果表明,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 的浓度不仅影响微气泡产生的快慢, 也对生成微气泡的临界微球粒径有所影响.

图7(a)给出了1个微气泡生长-溃灭周期内Janus微球(直径约33.2  $\mu\text{m}$ )及气泡形态的图像序列. 在整个周期中, 仅有单气泡生成, 气泡与微球之间为直接点接触, 气泡生长位置并非在Janus微球Pt表面的中点, 最大气泡直径约是微球的1.4倍, 整个周期时长约为58.3 ms.  $t=0$  ms时, 微球上方Pt侧没有气泡生成, 该状态会持续一段时间( $t < 9$  ms); 从 $t=9.5$  ms起, 微球Pt侧出现可见的气泡, 随后气泡逐渐生长, 至 $t=45.0$  ms时气泡的直径与微球的直径相当; 随后在 $t=81.6$  ms, 气泡半径增长到最大, 并在 $t=81.8$  ms时发生溃灭;  $t=83.0$  ms, 溃灭结束, 气泡消失, 1个周期结束. 早期模型认为气泡推进的机理是气泡脱离接触产生的冲量<sup>[45]</sup>, 该解释被Li等人<sup>[46]</sup>扩展到不同形状的气泡推进型微马达上. 这些模型可以解释Mei课题组<sup>[22,47]</sup>发展的微管状马达推进机理, 但是并不适合解释本文提及实验观察到的气泡保持与微球接触的情况. 此外, 我们认为微气泡在周期结束时发生溃灭(collapse), 是由于气泡内部压强小于外部流体压强使得气泡的液气界面被破坏, 详细解释参见下文中



**图6** (网络版彩色)Janus微球的旋转特征. (a) Janus微球(2 μm)在不同浓度溶液, 不同时刻自转角概率分布比较<sup>[33]</sup>. (b) 低H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度下壁面附近Janus微球(2 μm)发生三维旋转, 而高浓度下呈现二维旋转. (c) 实验观测壁面对Janus微球三维旋转的影响<sup>[37]</sup>. (d) 利用圆柱结构的壁面限制作用控制Janus微球自驱动运动轨迹<sup>[38]</sup>

**Figure 6** (Color online) The rotational characteristics of Janus microsphere. (a) A comparison between the rotational angle probability distribution of a 2 μm in different H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solutions. (b) The Janus microsphere exhibits 3D rotation in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution with low concentration, while exhibits 2D behavior in H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution with high concentration. (c) The influence of wall on the rotation of Janus microsphere<sup>[37]</sup>. (d) Janus microsphere's trajectory by the wall effect of cylindrical structure<sup>[38]</sup>

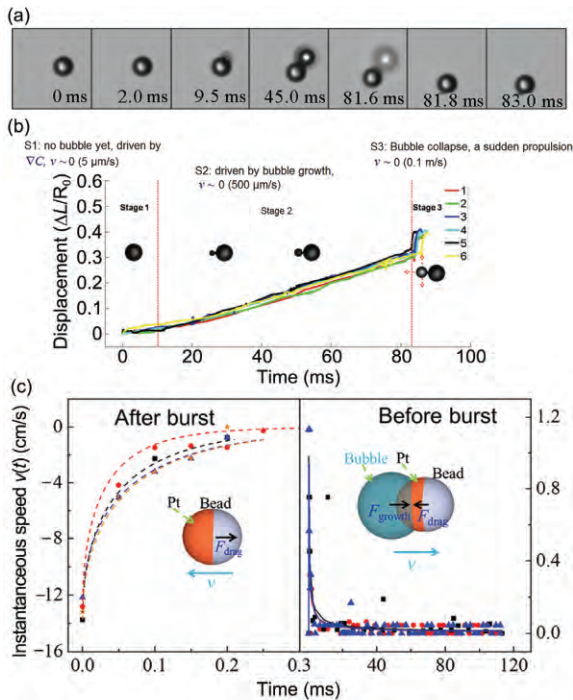


图7 (网络版彩色)气泡推进型Janus微球的运动. (a) 在1个微气泡周期下运动过程的图像序列, 持续约85 ms; (b) 气泡推进型Janus微球位移的三阶段特征; (c) Manjare等人<sup>[21]</sup>给出的两阶段运动特征

Figure 7 (Color online) The Janus microsphere's motion propelled by microbubble. (a) Image series of a Janus microsphere's motion in one bubble period which lasts about 85 ms. (b) The three-stage behavior of the microbubble propulsion. (c) A two-stage description by Manjare et al.<sup>[21]</sup>

基于Rayleigh-Plesset方程的讨论.

图7(b)给出1个Janus微球连续6个周期的位移随时间的变化. 位移都展现了三阶段特性: (1) 第1阶段(S1)还没有气泡生成, Janus微球特征速度一般小于10  $\mu\text{m/s}$ , 此时微球运动主要受浓度梯度影响(见3.1节), 因此特征速度与自扩散泳动特征速度基本一致. (2)

第2阶段(S2)为气泡生长阶段, Janus微球运动主要由气泡生长力 $F_{\text{bubble}}$ 驱动, 特征速度为500  $\mu\text{m/s}$ . (3) 第3阶段(S3)为气泡溃灭阶段, 持续时间一般仅为1 ms左右, Janus微球的位移变化率即速度会瞬间剧变, 微球在短时间内先出现回缩现象, 然后向前大幅突进, 突进的特征速度可达0.1 m/s以上, 在微尺度液体流动中是非常大的速度. Manjare等人<sup>[21]</sup>给出的气泡推进过程(图7(c)), 认为气泡生长过程中微球的运动是后退的. 这与本课题组观测的现象并不一致, 推测可能是他们的微球距离底壁太近, 导致气泡生长过程中阻力过大而没有观察到明显的推进.

进一步分析气泡尺度生长的过程. 图8(a)分别给出了2%和3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中微气泡半径 $R_b$ 随时间的增长. 横纵坐标分别为 $R_b$ 和 $t$ 的对数, 揭示了生长过程中存在不同指数标度率主导的阶段, 即短时间段 $R_b \sim t^{2/3}$ , 中间段 $R_b \sim t^{1/2}$ , 结尾段 $R_b \sim t^{1/3}$ . 气泡生长过程一般认为可用Rayleigh-Plesset(R-P)方程描述<sup>[21,48]</sup>

$$P_b - P_\infty = \frac{2\sigma}{R_b} + \frac{4\mu}{R_b} \dot{R}_b + \rho \left( R_b \ddot{R}_b + \frac{3}{2} \dot{R}_b^2 \right), \quad (20)$$

式中,  $P_b$ ,  $P_\infty$ 分别为气泡内压强、无穷远处流体压强. 假设气泡半径增长随时间有指数关系 $R_b \sim t^m$ , 基于理想气体状态方程 $PV=nRT$ (气泡体积 $V=4\pi R_b^3/3$ , 氧气摩尔数 $n=at$ ,  $a$ 为恒定反应产率), 忽略式(20)右端高阶项影响, 可以分别推导出3个标度率: (1) 短时间段 $R_b$ 较小时, 黏性主导压力 $P_b \sim 4\mu\dot{R}_b/R_b$ , 推导得到 $R_b \sim t^{2/3}$ . (2) 中间时间段,  $R_b \sim 10 \mu\text{m}$ , 表面张力主导 $P_b \sim 2\sigma/R_b$ , 推导得到 $R_b \sim t^{1/2}$ . (3) 长时间段 $R_b$ 较大时, 气泡压力与环境流体压力相当 $P_b \sim P_\infty$ , 推导得到 $R_b \sim t^{1/3}$ .

以上3个标度率能与实验观测到的结果很好地符

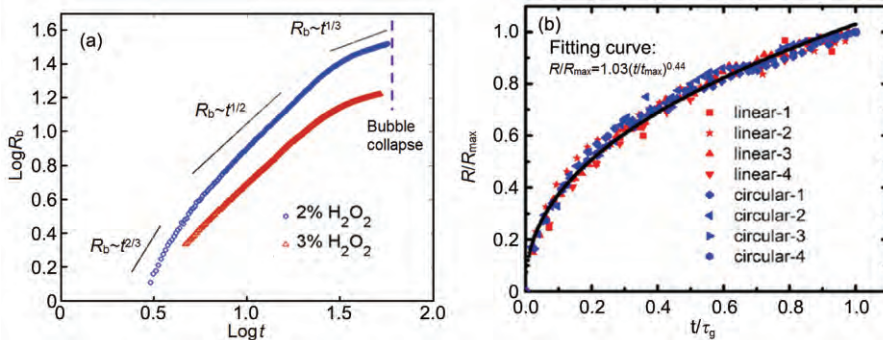


图8 (网络版彩色)微气泡生长过程. (a) 实验观测到的不同阶段的标度率; (b) 单阶段单系数拟合<sup>[25]</sup>

Figure 8 (Color online) The process of microbubble growth. (a) Different scaling law during microbubble growth. (b) The single-stage scaling law<sup>[25]</sup>

合,说明微气泡生长过程中,存在依次由上述3个因素主导的阶段.之前文献[25]往往只采用1个指数规律描述气泡生长过程(图8(b)),即认为仅存在1个主导因素,其拟合系数约0.44,接近我们给出的第2阶段指数0.5,并没有考虑其他物理因素.由式(20)还可以看出,当微气泡半径达到极大值时, $P_b \sim P_\infty$ 且 $\dot{R}_b$ 开始起主导.此时 $\dot{R}_b$ 开始变为负值,说明气泡内压不足开始收缩,因此称之为溃灭.从气泡空化的角度看,微气泡溃灭的影响因素包括温度、压力及环境溶液中的氧气浓度.另外,尽管R-P方程的推导建立在无穷大无界流体以及通过气泡界面的质量传输均匀的假设上,R-P方程仍可以近似描述气泡的生长过程.但气泡的溃灭过程应该另有其规律,并不能简单地由R-P方程用准振荡模式来描述<sup>[21]</sup>.

根据实验视频可以绘制气泡溃灭前一帧(图9(a))、气泡溃灭第1帧(图9(b))和气泡溃灭第2帧(图9(c))的Janus微球和PS示踪粒子在溶液中的位置和运动方向示意图,其中,o表示气泡中心,箭头表示微球的运动大小和方向.气泡溃灭的前一帧,气泡的半径达到最大并且与Janus微球铂侧直接接触.气泡溃灭的第1帧,气泡在约50 μs的时间间隔内完全溃灭,Janus微球和原气泡周围的示踪粒子均朝向“o”处运动,相当于流体中的Stokes汇.此时Janus微球在气泡生长的驱动方向上,出现了反向的回缩运动.在气泡溃灭的第2帧,Janus微球及其前方的示踪粒子均出现远离“o”的、向前的快速推进运动.由于原气泡中心前方(Janus微球)与后方(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>溶液)介质异性,对称性被打破,因此形成了沿Janus微球方向的射流.图9(d)给出了Janus微球在气泡溃灭后形成的射流流场.从视频上估计,射流瞬时推进Janus微球前进的速度可

达0.1 m/s.射流形成推动Janus微球向前运动的同时,微球后方出现一对尾涡.

以上结果说明,Janus微球气泡推进的来源主要是紧贴微球壁面生长的气泡溃灭时产生的射流,而不是因为气泡脱离表面产生的冲量.微射流和冲量两种机制完全不同,且在能量转换效率上都有明显差别.冲量模型认为微球由于气泡分离获得冲量,瞬时微球向前运动;而溃灭过程中,周围流体首先补充气泡溃灭形成的空化区形成Stokes汇,微球受流体影响先发生回撤,而后才由于射流的产生向前突进.气泡溃灭的能量主要通过流体流动传导给微球,黏性耗散影响显著.本课题组的研究结果得到了Wang和Wu<sup>[25]</sup>实验结果的支持.但是,Wang和Wu<sup>[25]</sup>发现,由于基底壁面影响,气泡溃灭产生的射流往往垂直于壁面而不是直接作用在微球上.而采用空心微球的实验表明,远离基底壁面后,射流的作用能够更有效地推动微球前进.这种由空化气泡溃灭而产生的强烈推进作用也是自然界部分微米到毫米尺度物体运动的重要物理机制<sup>[49,50]</sup>.

### 3.3 相关数值模拟

(i) 自扩散泳动的速度场和浓度场.根据所建立的数值模型,可以基于不同软件(COMSOL Multiphysics等)计算.在扩散泳模拟中,首先由实验获得微球自驱动速度来求解特定问题的拟合参数:滑移系数 $C_{slip}$ ,该参数为 $3 \times 10^{-11} \sim 3 \times 10^{-10} \text{ m}^5/(\text{mol s})$ .图10(a),(b)显示了自由空间中,通过二维轴对称模型得到的典型浓度及速度分布.模拟条件为粒径20 μm, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度3%,  $V_p=400 \text{ μm/s}$ ,图中已将模拟中微球相对静止的流场转换为微球运动的分布.微球正

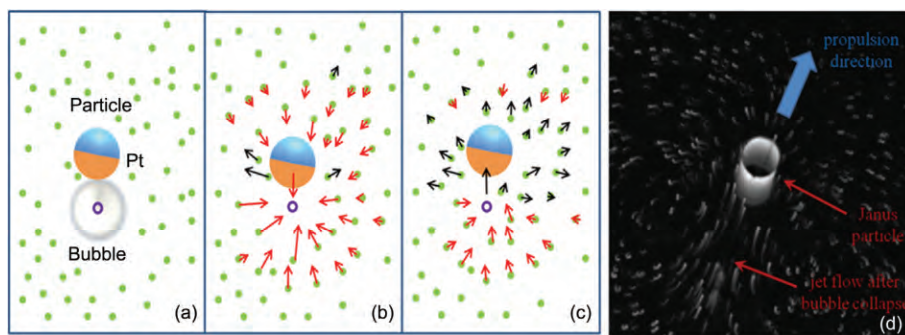
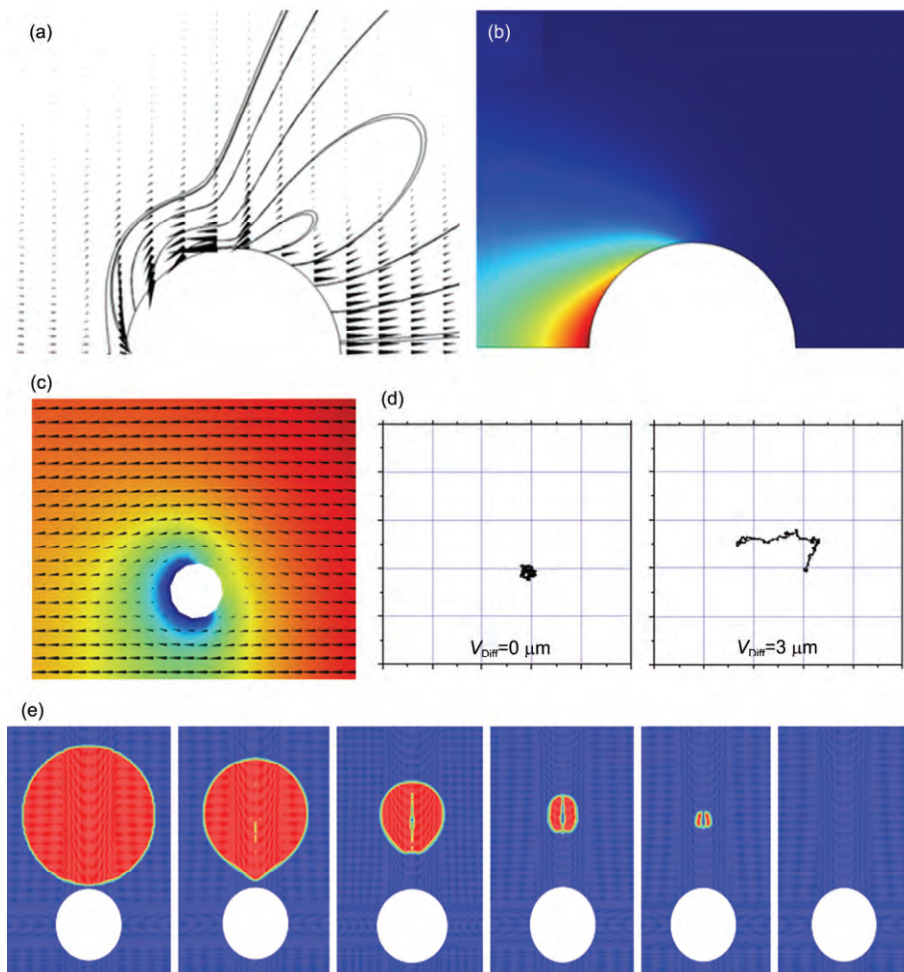


图9 (网络版彩色)(a)~(c) 气泡溃灭对微球和周围流场的影响示意图.(d) 微射流及尾涡流场显示

Figure 9 (Color online) (a)~(c) The variation of flow field after microbubble collapse. (d) The microjet and wake vortices behind Janus microsphere showed by tracers



**图 10** (网络版彩色)Janus微球自驱动运动数值模拟结果. 自扩散泳动的速度场(a)和 $O_2$ 浓度分布(b), 其中微球向右侧运动. (c) 存在壁面(位于该图像的下底)限制时Janus微球外部的速度分布(箭头)及 $H_2O_2$ 浓度分布. (d) 不同自驱动特征速度的Janus微球(直径  $1 \mu m$ )10 s内的运动轨迹, 范围为  $50 \mu m \times 50 \mu m$ . (e) 微气泡溃灭过程相变图, 其中气泡尺寸 $R_b=100 \mu m$ , 微球尺寸 $R_p=50 \mu m$

**Figure 10** (Color online) The numerical results of Janus microsphere's self-propulsion. The velocity field (a) and  $O_2$  concentration field (b) of self-diffusiophoresis, the Janus microsphere is moving to the right side. (c) The wall (on the bottom of the image) effect on the velocity (shown by arrows) and  $O_2$  concentration. (d) The typical trajectory of  $1 \mu m$  Janus microspheres with different propelled speed, the dimension of each plot is  $50 \mu m \times 50 \mu m$ . (e) The phase variation during microbubble collapse, in this case the microbubble's maximum size is  $R_b=100 \mu m$ , and the microsphere's size is  $R_p=50 \mu m$

前部流体被排开, 速度向右为正, 微球左侧正后方近壁附近速度方向仍为正, 前后对称点处的速度均为  $400 \mu m/s$ , 反映了微球整体在以  $V_p$  的速度向右平动(图10(a)). 在微球正上方, 受壁面滑移的影响, 该处速度为反向的最大值. 这是由于此处的浓度梯度最大, 在该点左侧反向速度逐渐减小.  $O_2$ 的浓度分布(图10(b))表明, 微球前端 $O_2$ 浓度为零, 这是由微球前部无催化剂存在, 且微球运动速度较大, 对流作用强于扩散作用造成的; 在微球左侧后部则存在1个高浓度 $O_2$ 的尾迹区, 其浓度随着距对称点距离的增加而迅速衰减, 意味着此处存在很大的浓度梯度, 将产生

很大的扩散泳力.

(ii) 自扩散泳动中壁面的影响. 基于前述受限空间中的数值模型, 选择Howse等人<sup>[6]</sup>、Zheng等人<sup>[23]</sup>和Ke等人<sup>[26]</sup>的实验进行比较. 这些实验均是研究Pt催化分解 $H_2O_2$ 的微球自驱动问题, 具体实验参数及结果如图10(c)及表S1所示<sup>[30]</sup>. 考察 $SiO_2$ 与PS两种材料, 密度分别为 $2.6$ 和 $1.1 \text{ g/cm}^3$ . 同样条件下, PS微球密度低、有效重力较小, 因而离下壁面更远. 对比 $SiO_2$ 微球的数据, 可以看出有效重力越小, 对应的平衡位置 $\delta$ 越高, 其机理与密度对平衡位置的影响类似. 微球的姿态主要取决于其平衡位置 $\delta$ 和偏转仰角

$\phi$ . 对比同一微球,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度越大,  $\delta$ 越高, 造成该现象的原因同样是因为 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度与自驱动速度正相关, 而更高的速度会造成更高的垂向升力. 对比同一微球的 $\phi$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度越高, 则 $\phi$ 变小, 这一现象的原因一方面在于随着相应 $\delta$ 的增加, 下壁面影响变小, 另一方面在于随着自驱动运动程度的增加, 使随机的布朗力左右相对变弱.

(iii) Langevin方程求解的微球运动轨迹. 基于Langevin方程, 不同自驱动强度下微球的扩散范围如图10(d)所示. 在纯布朗运动条件下(自驱动速度为零), 给定粒径的Janus微球运动表现出无规则的运动轨迹; 随着自驱动速度增大(对应实验中 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度增加), 在相同的时间内, 微球的运动范围逐渐增加, 自驱动速度与运动范围之间近似为线性关系. 通常, 小微球运动的随机性更加明显, 而大微球的定向性更加明显. 以此为基础, 可以统计均方位移和有效扩散系数, 获得与图4一致的结果, 验证了3.1节实验描述的Janus微球自扩散泳动特征.

(iv) 微气泡推进. 采用基于两相VOF方法可以模拟微气泡溃灭推进微球运动的问题(图10(e)). 模拟中给出内外压强差为2000 Pa, 气泡在内外压力不平衡条件下迅速溃灭. 由于微球(白色圆形)边界的存在, 气泡溃灭首先呈现出非对称收缩现象, 随后的气泡溃灭过程会形成微射流冲击微球, 此结果解释了实验观察到第3阶段的瞬时推进.

### 3.4 Janus微球运动的操控——介电泳

Janus微纳马达在应用领域的研究主要集中在采用何种方法能使马达更快更好地实现多种功能<sup>[5,9,10,13,31,32]</sup>. 本节主要从抑制其随机性实现定向、定步长运动的角度, 介绍介电泳操控的微穿梭运输(microshuttle)技术. Janus微球三阶段自扩散泳动特征(3.1节)中, 除了明显具有随机平动、转动特征的第1和第3阶段, 还存在1个近似的直线运动的推进阶段. 而在高频交流电作用下, Pt-SiO<sub>2</sub>型Janus微球始终呈现正介电泳(pDEP)响应<sup>[51]</sup>, 且Janus微球会被吸引到电极的边缘, 保持Pt侧朝向电极的外侧, SiO<sub>2</sub>侧朝向电极的内侧. 施加交变电压时, 微米尺寸Janus微球的介电响应和自驱动是同时存在的. 根据Janus微球的这个特点, 把微球置于5%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液中, 使其发生催化反应产生自驱运动; 然后通过信号发生器在叉指条带型电极上产生脉冲型交变电场(电压2 V, 频率10 MHz,

电场的开关频率0.2 Hz), 使介电泳力的作用抑制Janus微球的自驱动, 可以得到单个Janus微球呈现出如图S1(a)所示的运动趋势, 提供了一种微流控中的microshuttle技术<sup>[52,53]</sup>.

不同时间序列下Janus微球所在位置的实验结果如图S1(b)所示. 电场第1次“开”时, Janus微球在10 MHz的高频电场下呈现出pDEP响应, 被吸引到电极边缘的高电场区, 电场力作正功. 此时, 微球呈现Pt侧朝向电极的外侧SiO<sub>2</sub>侧朝向电极内侧, 且Pt与SiO<sub>2</sub>的分界面与电极内侧成-60°夹角, 该状态对应电势能最低的稳定状态. 直到电场第1次“关”时, 微球的介电响应立刻消失, 自驱动效应主导, 微球将沿Pt-SiO<sub>2</sub>的朝向做超扩散直线运动. 由于微球启动时Pt侧是朝向电极外侧的, 因此其自驱动将在电极内部向电极的对侧运动(图S1(b)). 因为实验中“开”、“关”周期为5 s, 因此微球有2.5 s的自驱动时间. 微球在该时间段内的自驱动特征时间与特征位移均可以由3.1节的实验测量结果及无量纲规律给出. 比如, 在5%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 浓度下, 其运动的特征尺度可以达到11  $\mu\text{m}$ 左右, 而电极的宽度为20  $\mu\text{m}$ , 运动尺度已经超过了电极的一半, 即将到达电极的对侧. 此时, 进入电场的第2个“开”、“关”周期. 第2次“开”电场, Janus微球立刻作出介电响应, 受pDEP的吸引作用向最近的电极边缘靠拢, 并且由原来的运动姿态立刻旋转180°, 即保持Pt侧背向电极内侧, SiO<sub>2</sub>侧朝向电极内侧的稳定姿态, 在电场开的半个周期内, 微球始终保持这一姿态. 当电场第2次“关”时, 微球的pDEP作用再次消失, 微球又恢复到由自驱动的主导的运动状态, 并且保持其初始的运动特性, 即微球开始从右向左往回运动. 电场再次响应时, Janus微球恢复到其初始状态. 在2个电场“开”、“关”的周期内, Janus微球完成在电极内部的1个往复的穿梭运动. 通过控制交变电场的周期, Janus微球还可以实现在不同电极间的穿梭.

## 4 自扩散泳与自电泳

上述对Janus微纳马达运动机理解释是基于自扩散泳, 但还有一种解释是基于自电泳<sup>[54,55]</sup>. 常见的双面Janus微纳马达有2类: 第1类的结构往往一半是能引起催化反应的金属、一半是绝缘体, 其运动机理是浓度梯度导致的自扩散泳动. 第2类是双金属型(bimetallic), 比如由一半金一半铂构成的Au-Pt纳米棒<sup>[2]</sup>, 其电化学反应回路由电子在金属纳米棒内传输

和质子在溶液中的反向传输构成。该反应导致电荷在纳米棒两侧重新分布形成新的诱发电场，并驱动纳米棒在此电场作用下进行自电泳。无论是哪种类型，目前的实验结果都与理论预测符合良好。然而，目前有人认为自电泳才是Janus微纳马达自驱动运动的根本机理<sup>[54,55]</sup>。两种理论最主要的区别是，自电泳要求Janus微马达本身必须能够导电，使电化学反应能够持续下去，而自扩散泳没有此类要求。因此，近年来有些研究者采用Pt-SiO<sub>2</sub>结构的Janus微马达开展验证实验。他们在过氧化氢溶液中加入离子型表面活性剂以及pH中性的盐(KBr, NaCl, CTAB)等，结果表明会显著影响Janus微马达的驱动速度，因此推论加入的盐影响了电化学反应平衡。虽然这些实验结果更支持自电泳论述，但是由于不能排除新加入的化学物质对Pt表面属性以及催化反应过程的影响，目前仍然不能否认自扩散泳动理论。

上述两种机理本质上都是泳动，根源在界面。从流体力学的角度看，界面附近的溶质分子分布或是带电离子分布，最终作用都表现在界面上的滑移速度<sup>[7,8]</sup>。而引起滑移的界面层，微观上看是纳米甚至分子量级。因此，从根本上区分自电泳和自扩散泳需要对界面薄层溶质分子分布或带电离子分布的精确测量能力。这也启发我们从另一个角度来考虑区分两种泳动，如果能设计实验，将溶质分子浓度分布的界面层与带电离子分布的界面层差异放大，则有可能从根本机理上区分两种泳动。

## 5 微纳马达自驱动效率

微纳马达研究的核心目标之一是提高能量利用效率。自然界中微生物利用化学能转化成机械能的效率一般能达到1%~10%量级，目前报道的人工微纳马达器件的能量转化效率明显偏低<sup>[56,57]</sup>。微气泡推进型能够瞬时集中能量获得很高的推进速度。其能量损失一方面是气泡的溃灭阶段会产生反向的回拽作用，抵消了部分正向位移，这种准振荡的运动模式使驱动效率很低；另一方面则是低Re数下被周围流体的黏性耗散掉。自驱动的能量来源是H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的化学分解反应，计算反应的吉布斯自由能 $E_{\text{chem}}=n_{\text{O}_2}\Delta_r G$ 及Janus微球运动做功 $E_{\text{mech}}=6\pi\xi\mu R_p V_p^2 \Delta t$ 之比，可以得出Janus微球运动的整体驱动效率 $\eta_{\text{overall}}$ 约 $10^{-7}$ ，该结果远高于文献[56]中Janus微球的气泡驱动效率 $\sim 10^{-10}$ ，二者主要差别在于气泡是起正面还是负面作用。计

算得到气泡在最大半径下具有的能量 $E_b=4\pi R_b^3 P_b/3\sim 10^{-9}$  J，尽管气泡能量的主体被耗散掉了，但微球仍从射流中获得了约气泡总能量的0.5%。由此可见，如何进一步提高微纳马达自驱动效率的研究仍有巨大潜力。

## 6 结语

本文针对Janus球形微马达的自驱动运动，从实验和数值模拟方面分析了两种主要运动形式：自扩散泳动和微气泡推进。两种形式的转换取决于微球的直径，一般微球直径小于5~10 μm时发生自扩散泳动，而当微球直径大于20 μm后微气泡会发生微气泡推进。两种自驱动运动的物理特征包括：

(1) 自扩散泳动。自扩散泳动源自Janus微球Pt一侧表面H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>催化分解形成的浓度梯度，自扩散泳速度与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度正相关，其整体运动可以看成由浓度梯度作用下的平动与布朗力矩主导的旋转组成。基于无量纲位移描述了它的3个运动特性阶段：简单布朗运动、扩散泳动推进和类布朗运动。其中的特征时间为微球旋转时间 $\tau_R$ ，表明旋转由布朗力矩主导。通过双峰位移概率分布和位移四阶距的负值揭示了自扩散泳动过程的非高斯特性。

(2) 微气泡推进。微气泡推进具有不同物理因素主导的三阶段特性：自扩散泳段、气泡生长推进和气泡溃灭。微气泡生长可以用R-P方程描述，随着微气泡尺寸增长，黏性力、表面张力和周围流体压力依次分别起主导，因而微气泡尺寸也相应表现出 $R_b\sim t^{2/3}$ ， $R_b\sim t^{1/2}$ 和 $R_b\sim t^{1/3}$ 的标度率。本课题组首次揭示了微气泡溃灭后非对称流场导致的强烈微射流的产生，此微射流瞬时速度可达0.1~1 m/s量级，可作为未来高速微纳马达的主要驱动来源。

(3) 界面影响。对于自扩散泳动，较低H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度( $\leq 2\%$ )时微球在壁面呈现三维转动，而在较高H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度( $\geq 10\%$ )时呈现二维转动。而对于微气泡推进，界面会显著影响微气泡溃灭后射流的方向：空心微球在液气界面附近产生的微射流方向平行于界面指向微球，而实心微球在固壁附近产生的微射流方向垂直于固壁。

(4) 应用方面。利用介电泳可以抑制微马达随机性，发展了控制微球在几十微米范围内定向、定步长运动的microshuttle技术。本文还讨论了自扩散泳和自电泳的差别及微气泡自驱动过程能量转化效率

的问题。

Janus微纳马达发展还有几点需要注意。首先,常见的浓度梯度驱动型Janus微纳马达大多基于化学溶液环境中的反应,某些溶液可能具有化学毒性。因此,发展简单的、基于水工作的Janus微纳马达<sup>[11]</sup>,或者能够在极低化学浓度下工作的微马达<sup>[58]</sup>是重要方向;更好的生物相容性对生物体中药物运输至关重要<sup>[59]</sup>。其次,通过反应来分解周围环境中的化学物质可以发挥

浓度梯度驱动型Janus微纳马达的优势,比如水处理领域<sup>[14,60]</sup>。此外,微纳马达受限于其空间尺度及环境流体黏性,要在宏观范围内进行高效长距离的运动仍面临挑战。实际应用中加入光、电、磁、声等外场来强化驱动<sup>[61-65]</sup>,是进一步提高效率的手段。利用表面亲疏水性实现微马达自助装等特殊功能也已有报道<sup>[66]</sup>。在此,也希望本文能为未来设计具有更多功能、更高推进速度及驱动效率的微纳马达起到借鉴作用。

## 参考文献

- 1 Ismagilov R, Schwartz A, Bowden N, et al. Autonomous movement and self-assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 652-654
- 2 Paxton W F, Kistler K C, Olmeda C C, et al. Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13424-13431
- 3 Wang W, Duan W, Ahmed S, et al. Small power: Autonomous nano- and micromotors propelled by self-generated gradients. *Nano Today*, 2013, 8: 531-554
- 4 Laocharoensuk R, Burdick J, Wang J. Carbon-nanotube-induced acceleration of catalytic nanomotors. *ACS Nano*, 2008, 2: 1069-1075
- 5 Solovev A, Xi W, Gracias D, et al. Self-propelled nanotools. *ACS Nano*, 2012, 6: 1751-1756
- 6 Howse J, Jones R, Ryan A, et al. Self-Motile colloidal particles: From directed propulsion to random walk. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 048102
- 7 Golestanian R, Liverpool T B, Ajdari A. Designing phoretic micro- and nano-swimmers. *New J Phys*, 2007, 9: 126
- 8 Anderson J L. Colloidal transport by interfacial forces. *Ann Rev Fluid Mech*, 1989, 21: 61-99
- 9 Duan W, Wang W, Das S, et al. Synthetic nano- and micromachines in analytical chemistry: Sensing, migration, capture, delivery and separation. *Ann Rev Anal Chem*, 2015, 8: 311-333
- 10 Wong F, Dey K K, Sen A. Synthetic micro/nanomotors and pumps: Fabrication and applications. *Ann Rev Mater Res*, 2016, 46: 407-432
- 11 Wu Z G, Li J X, de Avila B E F, et al. Water-powered cell-mimicking Janus micromotor. *Adv Funct Mater*, 2015, 25: 7497-7501
- 12 Singh V V, Soto F, Kaufmann K, et al. Micromotor-based energy generation. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 6896-6899
- 13 Wang J, Gao W. Nano/microscale motors: Biomedical opportunities and challenges. *ACS Nano*, 2012, 6: 5745-5751
- 14 Jurado-Sanchez B, Sattayasamisathit S, Gao W, et al. Self-propelled activated carbon Janus micromotors for efficient water purification. *Small*, 2015, 11: 499-506
- 15 Sanchez S, Solovev A, Harazim S M, et al. Microbots swimming in the flowing streams of microfluidic channels. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 701-703
- 16 de Gennes P G. Soft matter (Nobel lecture). *Angew Chem Int Ed*, 1992, 31: 842-845
- 17 Palacci J, Cottin-Bizonne C, Ybert C, et al. Sedimentation and effective temperature of active colloidal suspensions. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 088304
- 18 Liu R, Sen A. Autonomous nanomotor based on copper-platinum segmented nanobattery. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20064-20067
- 19 de Buyl P, Kapral R. Phoretic self-propulsion: A mesoscopic description of reaction dynamics that powers motion. *Nanoscale*, 2013, 5: 1337-1344
- 20 Jiang H R, Yoshinaga N, Sano M. Active motion of a Janus particle by self-thermophoresis in a defocused laser beam. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 268302
- 21 Manjare M, Yang B, Zhao Y P. Bubble driven quasioscillatory translational motion of catalytic micromotors. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 128305
- 22 Solovev A, Mei Y F, Urena E B, et al. Catalytic microtubular jet engines self-propelled by accumulated gas bubbles. *Small*, 2009, 5: 1688-1692
- 23 Zheng X, ten Hagen B, Kaiser A, et al. Non-Gaussian statistics for the motion of self-propelled Janus particles: Experiment versus theory. *Phys Rev E*, 2013, 88: 032304
- 24 ten Hagen B, van Teeffelen S, Lowen H. Non-Gaussian behaviour of a self-propelled particle on a substrate. *J Phys Condens Matter*, 2011, 23: 194119



- 25 Wang S J, Wu N. Selecting the swimming mechanisms of colloidal particles: Bubble propulsion versus self-diffusiophoresis. *Langmuir*, 2014, 30: 3477–3486
- 26 Ke H, Ye S R, Carroll R L, et al. Motion analysis of self-propelled Pt-silica particles in hydrogen peroxide solutions. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 5462–5467
- 27 Zheng X, Kong G P, Li Z H. The influence of nano-particle tracers on the slip length measurements by microPTV. *Acta Mech Sin*, 2013, 29: 411–419
- 28 Ebbens S, Howse J R. Direct observation of the direction of motion for spherical catalytic swimmers. *Langmuir*, 2011, 27: 12293–12296
- 29 Probstein R F. *Physicochemical Hydrodynamics*. Boston: Butterworth Publishers, 1989
- 30 Cui H H, Tan X J, Zhang H Y, et al. Experiment and numerical study on the characteristics of self-propellant Janus microspheres near the wall. *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 134705
- 31 Elgeti J, Winkler R G, Gompper G. Physics of microswimmers-single particle motion and collective behavior: Review. *Rep Prog Phys*, 2015, 78: 056601
- 32 Menzel A M. Tuned, driven, and active soft matter. *Phys Rep Rev Phys Lett*, 2015, 554: 1–45
- 33 Zheng X, Wu M L, Kong F D, et al. Visualization and measurement of the self-propelled and rotational motion of the Janus microparticles. *J Visual*, 2015, 18: 425–435
- 34 Maggi C, Marconi U M B, Gnan N, et al. Multidimensional stationary probability distribution for interacting active particles. *Sci Rep*, 2015, 5: 10742
- 35 Guerin T, Levernier N, Benichou O, et al. Mean first-passage times of non-Markovian random walkers in confinement. *Nature*, 2016, 534: 356–359
- 36 Kummel F, ten Hagen B, Wittkowski R, et al. Circular motion of asymmetric self-propelling particles. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 198302
- 37 Das S, Garg A, Campbell A, et al. Boundaries can steer active Janus spheres. *Nat Commun*, 2015, 6: 8999
- 38 Simmchen J, Katuri J, Uspal W, et al. Topographical pathways guide chemical microswimmers. *Nat Commun*, 2016, 7: 10598
- 39 Gomez-Solano J R, Blokhuis A, Bechinger C. Dynamics of self-propelled Janus particles in viscoelastic fluids. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 138301
- 40 Yang F C, Qian S Z, Zhao Y P, et al. Self-diffusiophoresis of Janus catalytic micromotors in confined geometries. *Langmuir*, 2016, 32: 5580–5592
- 41 Zottl A, Stark H. Nonlinear dynamics of a microswimmer in poiseuille flow. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 218104
- 42 ten Hagen B, Wittkowski R, Lowen H. Brownian dynamics of a self-propelled particle in shear flow. *Phys Rev E*, 2011, 84: 031105
- 43 Zhu L, Lauga E, Brandt L. Low-Reynolds-number swimming in a capillary tube. *J Fluid Mech*, 2013, 726: 285–311
- 44 Fletcher N H. Size effect in heterogeneous nucleation. *J Chem Phys*, 1958, 29: 572
- 45 Manjare M, Yang B, Zhao Y P. Bubble-propelled microjets: Model and experiment. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 4657–4665
- 46 Li L Q, Wang J Y, Li T L, et al. A unified model of drag force for bubble-propelled catalytic micro/nano-motors with different geometries in low Reynolds number flows. *J Appl Phys*, 2015, 117: 104308
- 47 Mei Y F, Solovev A, Sanchez S, et al. Rolled-up nanotech on polymers: From basic perception to self-propelled catalytic microengines. *Chem Soc Rev*, 2011, 40: 2109–2119
- 48 Brennen C. *Cavitation and Bubble Dynamics*. Oxford: Oxford University Press, 1995
- 49 Poulain S, Guenoun G, Gart S, et al. Particle motion induced by bubble cavitation. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 214501
- 50 Versluis M, Schmits B, von der Veydt A, et al. How snapping shrimp snap: Through cavitating bubbles. *Science*, 2000, 289: 2114–2117
- 51 Zhang L, Zhu Y. Dielectrophoresis of Janus particles under high frequency AC-electric fields. *Appl Phys Lett*, 2010, 96: 141902
- 52 Chen J L, Zhang H Y, Zheng X, et al. Janus particle microshuttle: 1D directional self-propulsion modulated by AC electrical field. *AIP Adv*, 2014, 4: 031325
- 53 Wu M L, Zhang H Y, Zheng X, et al. Simulation of diffusiophoresis force and the confinement effect of Janus particles with the continuum method. *AIP Adv*, 2014, 4: 031326
- 54 Ebbens S, Gregory D A, Dunderdale G, et al. Electrokinetic effects in catalytic platinum-insulator Janus swimmers. *Eur Phys Lett*, 2014, 104: 58003
- 55 Brown A, Poon W. Ionic effects in self-propelled Pt-coated Janus swimmers. *Soft Matter*, 2014, 10: 4016–4027
- 56 Wang W, Chiang T Y, Velegol D, et al. Understanding the efficiency of autonomous nano-and microscale motors. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10557–10565
- 57 Tao Y G, Kapral R. Dynamics of chemically powered nanodimer motors subject to an external force. *J Chem Phys*, 2009, 131: 024113
- 58 Dong R F, Zhang Q L, Gao W, et al. Highly efficient light-driven TiO<sub>2</sub>-Au Janus micromotors. *ACS Nano*, 2016, 10: 839–844
- 59 Wu Z G, Lin X K, Si T Y, et al. Recent progress on bioinspired self-propelled micro/nanomotors via controlled molecular self-assembly.

- Small, 2016, 12: 3080–3093
- 60 Wang H, Gu X Y, Wang C Y. Self-propelling hydrogel/emulsion-hydrogel soft motors for water purification. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2016, 8: 9413–9422
- 61 Sanchez S, Soler L, Katuri J. Chemically powered micro- and nanomotors. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1414–1444
- 62 Li J X, Rozen I, Wang J. Rocket science at the nanoscale. *ACS Nano*, 2016, 10: 5619–5634
- 63 Simoncelli S, Summer J, Nedev S, et al. Combined optical and chemical control of a microsized photofueled Janus particle. *Small*, 2016, 12: 2854–2858
- 64 Wang W, Castro L A, Hoyos M, et al. Autonomous motion of metallic microrods propelled by ultrasound. *ACS Nano*, 2012, 6: 6122–6132
- 65 Torrori S, Zhang L, Qiu F, et al. Magnetic helical micromachines: Fabrication controlled swimming and cargo transport. *Adv Mater*, 2012, 24: 811–816
- 66 Gao W, Pei A, Feng X, et al. Organized self-assembly of Janus micromotors with hydrophobic hemispheres. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 998–1001
- 

## 补充材料

表 S1 Janus 微球近壁运动的模拟结果

图 S1 利用介电泳操控 Janus 微球的往复穿梭运动

本文以上补充材料见网络版 [csb.scichina.com](http://csb.scichina.com). 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “Janus 球形微马达的自驱动机理研究: 自扩散泳动与微气泡推进”

## The mechanisms of the self-propelled spherical Janus micromotor: Self-diffusiophoresis and microbubble propulsion

ZHENG Xu<sup>1</sup>, CUI HaiHang<sup>2</sup> & LI ZhanHua<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

<sup>2</sup> School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an, 710055, China

\* Corresponding author, E-mail: lili@imech.ac.cn

Micro/nano-motor is a new and interdisciplinary field. The Janus micromotor that utilizes the heterogeneity between its two hemispheres to generate self-propulsion has attracted great research interests. This paper focuses on the self-propulsion of platinum-silica (Pt-SiO<sub>2</sub>) Janus microsphere suspended in hydrogen peroxide solution (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>). We systematically review the experimental and numerical results of the two instinct mechanism: Self-diffusiophoresis and microbubble propulsion. The motion of Janus microsphere whose size is smaller than 5 μm is dominated by self-diffusiophoresis. In this regime, the Janus microsphere experiences simple Brownian motion at short times, self-diffusiophoresis at intermedia times and Brownian like motion at long times as indicated by the time variation of dimensionless mean square displacement. The non-Gaussianity due to propulsion is revealed by the probability distribution of displacement. The Janus microsphere's rotation is found to be governed by Brownian torque, and the influences of solid wall and shear flow are discussed. When the Janus microsphere's size is about 20–50 μm, the microbubble propulsion is observed. Three typical stages, self-diffusiophoresis, microbubble growth and bubble collapse, are identified based on the Janus microsphere's movement. Three different scaling laws are also established to describe that the microbubble growth in one period is respectively governed by viscous force, capillary force, and ambient fluid pressure, as bubble size increases. It is the first time to observe that a microjet occurs after the microbubble's asymmetric collapse, and it will propel the Janus microsphere with a speed up to 0.1 m/s. In view of application, this paper introduces a new microshuttle technique which uses dielectrophoresis under AC electric field to manipulate Janus microsphere's motion, and discusses some important issues like the difference between self-electrophoresis and self-diffusiophoresis and improving the efficiency of Janus micromotor. A thorough understanding of the physics of Janus microsphere's self-propulsion will shed light on designing better micromotors.

**micro/nano-motor, Janus microsphere, self-diffusiophoresis, microbubble propulsion, micro/nanofluidics**

doi: 10.1360/N972016-01139

附录：

表 S1 Janus 微球近壁运动的模拟结果

Table S1 The simulation results when a Janus microsphere moves close to wall

	Pt-SiO <sub>2</sub> /d=2μm			Pt-PS/d=1.62μm			Pt-SiO <sub>2</sub> /d=1μm	
$C_{H_2O_2}/\%$	2.5%	5%	10%	1%	2%	10%	15%	27.3%
$V_{Janus}/\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	3	4.4	4.8	0.5	1.1	3.2	6.14	7.77
$\varphi/^\circ$	18	16	9	18	15	9	27	22
$\delta/\mu\text{m}$	2.5	3.6	4.1	1.8	4.0	7.9	5.3	6.2

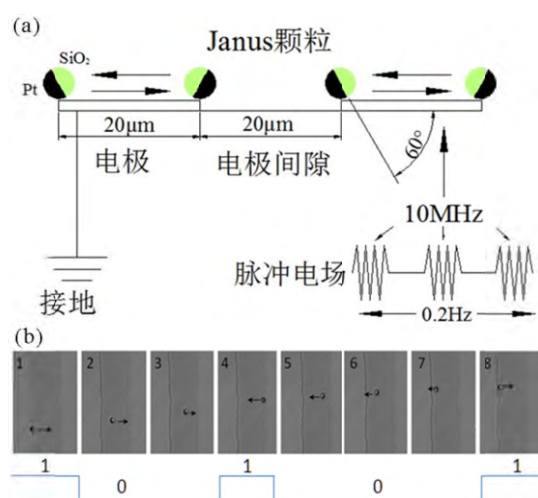


图 S1 利用介电泳操控 Janus 微球的往复穿梭运动，(a)原理示意图；(b)在条型电极内部往复穿梭运动的实验过程<sup>[52]</sup>。

Figure S1 Manipulating Janus micromotor by microshuttle technique based on dielectrophoresis under AC electric field. (a) a schematic diagram, (b) experimental snapshots show that a Janus micromotor moves back and forth between two stripped electrodes like a microshuttle.