

自驱动 Janus 微球近壁运动特性实验与数值模拟研究

崔海航 谭晓君 张鸿雁 陈力

Experiment and numerical study on the characteristics of self-propellant Janus microspheres near the wall

Cui Hai-Hang Tan Xiao-Jun Zhang Hong-Yan Chen Li

引用信息 Citation: [Acta Physica Sinica](#), 64, 134705 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.134705

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.134705>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

光学读出红外成像中面光源影响下的光学检测灵敏度研究

[Optical detection sensitivity of area light source in optical read-out IR imaging](#)

物理学报.2013, 62(22): 220703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.220703>

单晶硅微纳构件加工表面性能的时变性研究

[Performance evolution process of machined surface of monocrystalline silicon micro/nanostructures](#)

物理学报.2013, 62(22): 220704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.220704>

表面镀金 SU-8 微柱的低频电动旋转特征

[Electrorotation characteristics of gold-coated SU-8 microrods at low frequency](#)

物理学报.2013, 62(20): 200702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.200702>

一种基于 PIN 结的硅基微型核电池研究

[A nuclear micro-battery based on silicon PIN diode](#)

物理学报.2011, 60(2): 020701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.020701>

非对称电极表面微观形貌对交流电渗流速的影响

[Effect of asymmetrical micro electrode surface topography on alternating current electroosmosis flow rate](#)

物理学报.2011, 60(2): 020702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.60.020702>

自驱动Janus微球近壁运动特性实验与数值模拟研究*

崔海航[†] 谭晓君 张鸿雁 陈力

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

(2014年12月25日收到; 2015年1月15日收到修改稿)

自驱动Janus微球是形状规则但表面构成不同的特殊活性颗粒. 针对微米级Pt-SiO₂型Janus微球近壁面自驱动现象, 实验测得了微球的自驱动速度 V_{Janus} , 并观察到微球运动过程中与垂直方向存在一偏转仰角 φ , 且 φ 角随H₂O₂溶液浓度的增大呈减小趋势. 在此基础上, 建立自驱动Janus微球的数值模型, 通过模拟得到了微球在不同浓度H₂O₂溶液中的偏转仰角 φ 及距底面的高度 δ , 模拟与实验一致. 利用这些数据进一步讨论了壁面效应对微球旋转特征时间 τ_R 的影响. 这一工作对于理解Janus微球的运动机理及发展相关应用具有重要意义.

关键词: Janus微球, 自驱动, 近壁效应, 旋转扩散

PACS: 47.63.mf, 07.10.Cm, 02.60.Cb, 47.70.Fw

DOI: 10.7498/aps.64.134705

1 引言

Janus微球是由物理或化学性质不同的两部分所构成的颗粒^[1,2]. 在不同的外部条件下, Janus微球可以在其两侧形成浓度、温度或光强等物理场的非对称分布. 在微米尺度下, 由催化/非催化表面构成的Janus微球与溶液混合后, 在反应侧/未反应侧会形成分子数的梯度(图1(a)), 在扩散泳力(渗透压)的推动下能够将化学能转变为机械能, 产生自驱动现象^[3,4]. 在微流控芯片及微机电系统领域, 自驱动Janus微球可以替代电池成为一种简单紧凑的微驱动部件, 具有潜在的应用价值; 在基础理论研究方面, Janus微球的自驱动特性与近年来利用表面微纳米技术研究细胞生物学、设计力学刺激装置等方面的研究紧密相关, 具有重要的理论价值^[5].

Janus微球的自驱动机理研究正日益受到重视^[6]. 在微纳尺度下, 由于自驱运动与颗粒固有的布朗运动相叠加, 会产生复杂的颗粒运动形式

(图1(b)). 近年来, Golestanian^[7], Howse^[8], Ke^[9], Zheng^[10]等通过实验从不同角度研究了这一问题, 获得了自驱动Janus微球的均方根位移(\bar{L}^2)、自驱动速度 V_{Janus} 、有效扩散系数 D_{eff} 和旋转特征时间 τ_R 等物理量与观察时间间隔 Δt_{obs} 之间的关系, 以及这些参数与H₂O₂溶液浓度的依赖关系. 基于现有研究结果, 可以大体认为随着特征时间逐渐增加, 自驱动Janus微球将依次处于布朗运动、自驱动及类布朗运动所主导的运动阶段, 其有效扩散系数会逐渐增加并趋于一定值. 但是, 上述实验结果在不同运动阶段之间转换的特征时间问题上仍存在一定的分歧, 造成这些分歧的原因目前尚不清楚.

近壁运动与受力是目前自驱动Janus微球研究的重要内容. 近壁受限对颗粒运动具有重要的影响, 在诸如颗粒启动与扬尘等常规尺度颗粒的运动问题中起着重要作用. 近壁效应还会使颗粒运动变得更加复杂, 如近壁处颗粒的阻力系数大大增加或产生颗粒旋转等. 对于自驱动Janus颗粒, 目前大

* 西安建筑科技大学创新团队和国家自然科学基金应急管理项目理论物理专款(批准号: 11447133)资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: cuihaihang@xauat.edu.cn

都选择二氧化硅(SiO₂)或聚苯乙烯(Polystyrene, PS)微球为本体进行表面处理后得到,这些微球的密度均高于溶液的密度,使得微球大都处于下壁面附近运动.目前,有关Janus颗粒自驱运动近壁影响的研究还不多,研究方法多基于低 Re 数下颗粒绕流流场及浓度场的解析解^[11,12],研究内容则局限在近壁平衡位置等方面(图1(c)).开展系统的近壁受限条件下的自驱运动研究,不但会获得对自驱运动问题的深入认识,而且这些特性可能会有助于澄清自驱动颗粒运动机理研究中的一些矛盾.

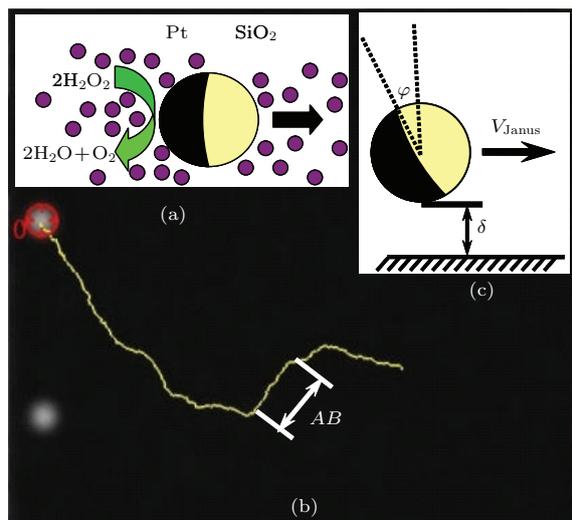


图1 (网刊彩色) 自驱动 Janus 微球的扩散泳力(a)、运动轨迹(b)及近壁的姿态(c)

Fig. 1. (color online) Diffusiophoretic force (a), particle trajectory (b) and the near-wall posture (c) for a self-propelled Janus microsphere.

鉴于此,本文开展了如下研究:首先,通过PIV实验记录并分析了Janus微球的运动,并通过图像处理手段获得了运动状态下Janus微球的偏转仰角 φ (图1(c));其次,基于Comsol Multiphysics多物理场耦合软件建立了描述Janus微球自驱动数值模型,在此基础上,利用实验获得的自驱动速度 V_{Janus} 确定了数值模型中的匹配常数 σ ,研究了不同自驱动情况下微球距底面的平衡位置 δ 及偏转仰角 φ ;最后,讨论了近壁受限情况下,自驱动颗粒的平衡位置与偏转仰角对旋转扩散特征时间 τ_R 的影响.

2 Janus微球自驱动实验

2.1 材料、流动及图像处理

本文实验以Pt-SiO₂型Janus微球在H₂O₂溶液的自驱运动为研究对象.当Janus微球悬浮

于H₂O₂溶液后,在Pt侧表面会发生分解反应 $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$,反应前后分子数之比为2:3,而Janus微球的另一侧为SiO₂表面,不发生分解反应,这样就在微球两侧建立了分子数的浓度梯度,在扩散泳力的作用下微球将不断地运动.本文实验部分选用名义直径为2 μm 的SiO₂微球,通过电子束蒸发技术在微球的一侧溅射了约7 nm的Pt,获得Pt-SiO₂型Janus微球.随后将Janus微球置于不同浓度的H₂O₂溶液中,由于Janus微球的密度高于外部环境溶液,微球会在靠近下壁面处运动.随后,在倒置式显微镜(Olympus IX71)下观察并记录微球的运动,通过图像处理手段提取出微球的坐标、运动轨迹等信息.在微米尺度下,微球的自驱动会与随机布朗运动相叠加,此时需要统计得出不同观察时间间隔 Δt_{obs} 下微球的运动速度 V_{Janus} 、扩散系数 D_{eff} 等物理量,详细的实验过程请参考文献^[10, 13].

2.2 自驱动微球的运动与姿态特征

在图1(b)中给出了2 μm 直径Pt-SiO₂型Janus微球的一条典型运动轨迹,拍摄时间间隔 $\Delta t_{\text{pic}}=0.05$ s,时长约为10 s, H₂O₂溶液的浓度为2.5%—10%.整体上可以看出Janus微球的运动轨迹具有明显的随机性,但在局部区域内则具有定向运动的特征.随后,经统计得出微球的运动速度 V_{Janus} 与观察时间间隔 Δt_{obs} 的关系,如图2(a)所示.根据 V_{Janus} 的变化趋势可以将微球的运动划分为三个阶段,分别由布朗运动、自驱动及类布朗运动所主导^[13].可以看出,当观察时间间隔 $\Delta t_{\text{obs}} \sim 1$ s量级时处于自驱动阶段,此时微球的平均速度 V_{Janus} 近似保持恒定,约为3—5 $\mu\text{m}/\text{s}$.从所对应的运动轨迹则可以看出,此时微球近似做匀速直线运动.而当观察时间间隔很短或很长时,微球的运动都呈现出明显的随机性.自驱动微球出现不同运动阶段的原因在于不同时间尺度下所主导的力学因素不同,分别为布朗力、自驱动力及由布朗力矩产生的微球旋转.

通过实验中所获得的2 μm 直径Pt-SiO₂型Janus微球的运动图像可以直接得到微球的姿态信息.首先,可以看到微球大体分为两部分,Pt一侧为黑色, SiO₂一侧为灰色,自驱运动的方向总是指向背离Pt的一侧,这是由于Pt侧发生了催化反应,分子数增加所致.通过进一步地观察可以看到,颗粒在运动过程中Pt侧与SiO₂侧并非对称分

布, 其中灰色的SiO₂ 部分所占比例略大, 这说明微球存在一定程度的偏转, 可通过测量偏转仰角 φ 对其进行定量研究. 通过在ImageJ软件的基础上发展针对性的图像处理方法, 可以实现对Janus 颗粒的灰度重构, 精确地确定微球的几何中心坐标, 还可以通过人工判别的方式较为准确地确定Pt 侧与SiO₂ 侧的界面位置, 并测量出黑色与灰色部分所占的比例, 据此计算出微球的偏转仰角 φ . 图 2(b) 是实验获得的 Janus 微球在 2.5%—10% 的 H₂O₂ 溶液中运动时偏转仰角 φ 的变化曲线, 由曲线还可以看出, 偏转仰角 φ 的范围介于 20°—7°, 每个数据点均为多次测量 ($n \geq 6$) 的平均值, φ 的误差范围为 10%—15%, 在低 H₂O₂ 浓度时布朗运动为主, 微球的运动不稳定, 偏转仰角的数据分散、误差大; 在高浓度下自驱动为主, 微球的运动趋于稳定, 相对误差降低.

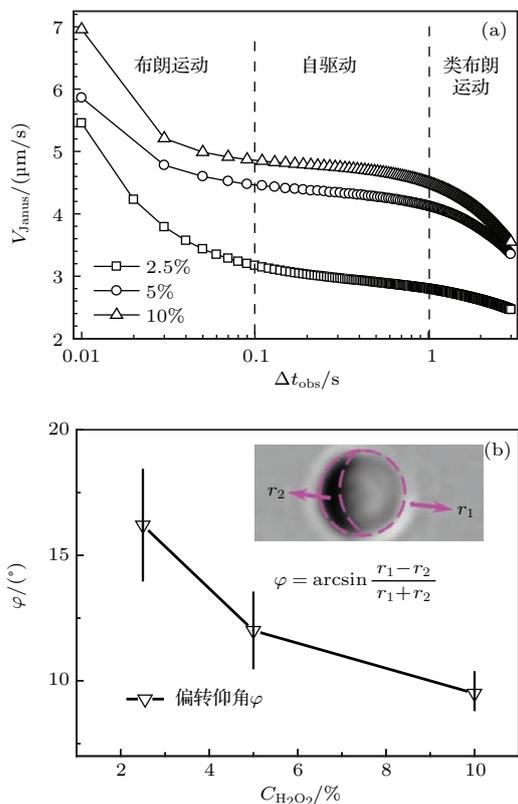


图 2 自驱动微球的三个运动阶段 (a) 及其偏转仰角 φ 与过氧化氢溶液浓度 $C_{H_2O_2}$ 的关系 (b)

Fig. 2. The three motion stage of Janus microsphere (a) and the relationship of deflection angle φ vs. the concentration of hydrogen peroxide solution $C_{H_2O_2}$ (b).

此外, 在实验中还通过调节焦平面分别获得了微球与下壁面的清晰图像, 再根据二者垂向的高度差得出了微球平衡位置与底面的距离, 这一数值大约在 2—10 μm 范围, 实验表明这一距离会随着

H₂O₂ 溶液浓度的变化而变化, 但由于显微镜调节精度及图像清晰程度人为判断的原因, 目前无法获得这一参数的准确变化规律.

3 Janus 微球自驱动数值模型

鉴于微米尺度下自驱动 Janus 微球的运动非常复杂, 本文的数值模型侧重于研究 Janus 微球在近壁受限情况下的动力学问题, 即建立包括扩散泳力在内的平衡状态下的微球力学模型, 通过受力平衡结合自驱动微球的运动速度 V_{Janus} 来确定不同条件下匹配常数 σ 、研究平衡位置 δ 及偏转仰角 φ . 对于 Janus 微球在随机布朗力作用下长时间的随机运动轨迹问题, 与这一问题存在很大差异, 属于颗粒布朗动力学模拟范畴, 不在本文的讨论范围内.

3.1 扩散泳力

在自由空间中, 文献基于点偶极子模型给出了悬浮于溶液中的自驱动 Janus 微球的理论速度 V_{th} 的表达式^[9]为

$$V_{\text{th}} = -\frac{1}{2} \frac{b^2}{\mu} k_B T \nabla n, \quad (1)$$

其中, b 为溶质分子 (H₂O₂ 等) 的水力半径, μ 为溶液的动力黏性系数, k_B 为波尔兹曼常数, T 为热力学温度, $k_B T$ 为热能, ∇n 为分子数的梯度. 对于半径为 R_p 的自驱动微球, 扩散泳力 F_{DFP} 可以表示为

$$F_{\text{DFP}} = 6\pi R_p \mu V_{\text{th}}. \quad (2)$$

进一步考虑到空间受限的影响, 引入 c_{DFP} 以反映壁面效应的影响,

$$F_{\text{DFP}} = 6\pi c_{\text{DFP}} R_p \mu V_{\text{th}}. \quad (3)$$

结合 (1)—(3) 式, 并将点偶极子模型中的分子数梯度 ∇n 转换为微球表面的摩尔浓度 ∇C 的积分, 可得壁面受限情况下 Janus 微球扩散泳力的表达式,

$$F_{\text{DFP}} = -3\pi c_{\text{DFP}} R_p b^2 k_B T \frac{N_A \iint \nabla C e_t ds}{A}, \quad (4)$$

其中, A 为微球的表面积, N_A 为阿伏加德罗常数, e_t 为切向的单位矢量. 上式可进一步写为

$$F_{\text{DFP}} = -\frac{3}{4} c_{\text{DFP}} b^2 k_B T N_A \frac{1}{R_p} \iint \nabla C e_t ds, \quad (5)$$

在这里定义迁移速率常数 $\sigma = -\frac{3}{4} c_{\text{DFP}} b^2 k_B T N_A$, 这是一个与颗粒及溶剂无关的常量, 这样上式变为

$$F_{\text{DFP}} = -\sigma \frac{1}{R_p} \iint \nabla C e_t ds. \quad (6)$$

可以看出, 扩散泳力 F_{DFP} 与微球半径 R_p 成正比, 与浓度梯度 ∇C 成正比, 但力的方向与浓度梯度的方向相反, 即从高浓度一侧指向低浓度一侧.

3.2 数值模型

如前所述, 当自驱动力居于主导时, 随机外力的时均值大大低于自驱动力, 可以忽略. 在这一时间尺度下, 微球可以认为处于匀速直线运动状态, 这时这一非定常问题可以通过相对坐标的处理方式转化为定常问题, 数值模型需要考虑如下三个定常物理过程: 1) 在 Pt 表面发生的催化分解反应, 需建立反应工程模型, 催化反应的反应速率取决于 H_2O_2 溶液的浓度及反应速率常数 k_s^f ; 2) 微球运动的速度约为 $\mu m \cdot s^{-1}$ 量级, 为低 Re 数下的流体流动, 需建立层流流动模型; 3) 考虑稀物质传递过程, 建立包括 H_2O_2 分子、 H_2O 分子及 O_2 分子等溶质分子的对流扩散模型, 获得不同物质的时空浓度分布. 因此建立了如下的支配方程组:

$$r = k_s^f C, \quad (7)$$

$$\begin{cases} \nabla U = 0, \\ \mu \nabla^2 U = \nabla p, \end{cases} \quad (8)$$

$$U \nabla C - D \nabla^2 C = R_i. \quad (9)$$

方程 (7) 为 H_2O_2 催化分解反应的一级反应动力学方程, 其中 r 为反应速率, k_s^f 为反应速率常数; 方程 (8) 为稳态的低 Re 数流体流动方程, 包括连续性

方程和 N-S 方程, 其中 U 为流体速度, ∇p 为压强梯度; 方程 (9) 为稀物质传递的对流扩散方程, D 为物质的扩散系数, R_i 为源项, 本文中为催化表面分解反应所引起的 H_2O_2 的消耗及 H_2O 及 O_2 的生成.

根据实验条件设定计算域为 $20 \mu m \times 20 \mu m \times 20 \mu m$ 的正方体, 设定微球中心距下壁面的距离为 δ , 微球的 Pt 侧/SiO₂ 侧分界面与垂直方向的偏转仰角为 φ (图 3). 模拟表明这一计算域对于 $2 \mu m$ 的微球已足够大, 可以认为包含了受微球自驱影响的主要流体. 当 Janus 微球以 V_{Janus} 向右侧匀速直线运动时, 在相对坐标系下, 这一微球运动的速度被转换为 H_2O_2 溶液的流速, 为从左侧进入的 $-V_{Janus}$, 而微球保持相对静止. 具体的流动边界条件为: 正方体右侧壁面为流体流入, 左侧壁面为流体流出, 流速 $U = -V_{Janus}$, 正方体的其他四个面均设为移动壁面条件, 壁面速度为 $U = -V_{Janus}$, 微球的表面为无滑移条件, $U = 0$, 左上角点设为参考压强为 0. 浓度边界条件为: 正方体右侧为浓度入口 $C = C_0$ (C_0 为不同 H_2O_2 溶液所对应的摩尔浓度), 左侧为浓度出口, 正方体其他四个面均为无通量条件, 微球的 Pt 侧为反应表面, SiO₂ 侧为无通量条件. 模拟采用自由剖分的三角形网格, 通过网格无关性检验确定合理的网格数量. 对于不同 H_2O_2 浓度条件下的微球自驱运动, 数值模拟工作将在实验测量得到自驱运动速度 V_{Janus} 基础上, 确定出匹配常数 σ 、平衡位置 δ 与偏转仰角 φ .

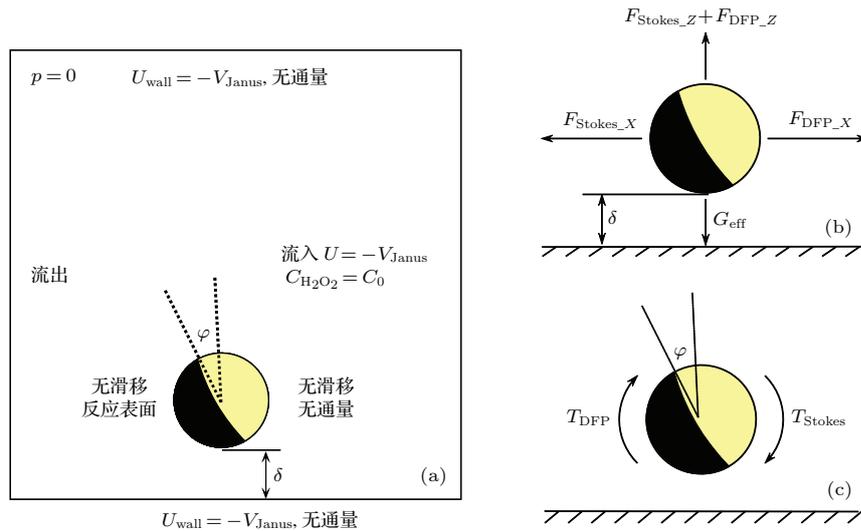


图 3 数值模拟的边界条件 (a) 及力平衡条件 (b) 与力矩平衡条件 (c)

Fig. 3. Boundary conditions of numerical simulation (a) and the conditions of force balance (b) and torque balance (c).

3.3 平衡条件

在特征时间 $\Delta t_{\text{obs}} \sim 1$ s时, 自驱动力为主导, 微球做近似的匀速直线运动, 故合外力为零. 在 Y 方向, 由于几何与流动条件的对称性, 受力自然平衡. 在 X 与 Z 方向, 其力平衡方程为

$$X : F_{\text{Stokes}-X}(\sigma, \delta, \varphi) + F_{\text{DFP}-X}(\sigma, \delta, \varphi) = 0, \quad (10)$$

$$Z : F_{\text{Stokes}-Z}(\sigma, \delta, \varphi) + F_{\text{DFP}-Z}(\sigma, \delta, \varphi) - G_{\text{eff}} = 0, \quad (11)$$

其中, F_{Stokes} 为流体黏滞阻力, G_{eff} 为有效重力 (颗粒自重与所受浮力之差). 在 X 方向是 F_{Stokes} 和 F_{DFP} 的 X 分量之间的平衡; 在 Z 方向上则是 F_{Stokes} 和 F_{DFP} 的 Z 分量之和与有效重力的平衡. 此外, 实验观察还表明微球的偏转仰角在运动过程中也保持稳定, 并未发生滚动, 因此微球同时满足力矩平衡的条件. 同样由于几何与流动条件的对称性, 绕 X 及 Z 轴的力矩自然满足力矩平衡条件, 只需考虑绕 Y 轴的力矩平衡方程,

$$Y : T_{\text{Stokes}}(\sigma, \delta, \varphi) + T_{\text{DFP}}(\sigma, \delta, \varphi) = 0, \quad (12)$$

其中, T_{Stokes} 为流体黏滞阻力产生的阻力矩, T_{DFP} 为扩散泳力产生的力矩, 二者均是由于下壁面出现、对称性被破坏而产生的. 总体上, 从上述三个平衡条件可以求解三个物理量, 在本文的模拟中分别为迁移速率匹配常数 σ 、平衡位置 δ 与偏转仰角 φ .

3.4 数值模型的求解

近壁自驱动问题的完整求解将通过迭代过程来实现, 通过尝试不同的迁移速率匹配常数 σ 、平衡位置 δ 与偏转仰角 φ 的组合, 使其同时满足平衡条件中的三个方程, 即得到了特定条件下三个参数的准确解. 在迭代计算中发现, 偏转仰角 φ 对扩散泳力的影响不是很大, 因此可以先假定 $\varphi = 0^\circ$, 计算得到其他两个量的值, 然后再对偏转仰角 φ 进行修正, 这样可以大幅减少迭代求解的时间. 根据本文的实验条件, 数值模拟中使用的物性参数见表 1. 对于平衡方程中的 F_{Stokes} 与 T_{Stokes} , 需要通过对称性应力积分来获得; 对于与扩散泳力相关的 F_{DFP} 与 T_{DFP} 的计算可以利用 (6) 式对浓度梯度 ∇C 积分获得.

具体的迭代计算流程如下:

- 1) 建立数值模型, 并给定初始 $\varphi_0 = 0^\circ$;
- 2) 假定 $\sigma = \sigma_0$, $\delta = \delta_0$, 计算得出 F_{Stokes} , F_{DFP} ;
- 3) 根据方程 (10) 和 (11) 判断受力是否平衡, 不平衡则返回迭代计算流程 (2) 调整 δ 和 σ 继续计算;
- 4) 若受力平衡, 则计算 T_{Stokes} 和 T_{DFP} ;
- 5) 根据方程 (12) 判断力矩是否平衡, 不平衡则返回迭代计算流程 (4) 调整 φ 继续计算;
- 6) 若力矩平衡, 则利用确定的 φ 返回迭代计算流程 (2) 再次校核受力平衡条件;
- 7) 当三个平衡条件全满足则终止计算.

表 1 Pt-SiO₂ 型 Janus 微球的数值模拟使用的物性参数

Table 1. Physical properties used in Pt-SiO₂ Janus particle' numerical simulation.

$D_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$D_{\text{H}_2\text{O}}$	D_{O_2}	$b/10^{-10}\text{m}$	$\mu/\text{mPa}\cdot\text{s}$	T/K	$k_s^f/10^{-3}\text{mol}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$
$/10^{-9}\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$						
1.40	2.37	2.30	0.62	1.002	293	1.10

4 不同 Janus 微球近壁自驱动数值模拟研究

基于上述所建立的数值模型, 本文选取了 Howse [8], Ke [9] 及 Zheng [10] 等的实验, 均为 Pt 催化分解 H_2O_2 的微球自驱动问题, 但所使用的微球材质及粒径有所不同, 文献完整地给出了所使用的 H_2O_2 浓度、材质及微球自驱动速度 V_{Janus} 的实验测量值等, 具体实验参数及应用本文数值模型模拟得到的结果参见表 2.

4.1 流场与浓度场的分布

模拟得出的自驱动 Janus 微球的典型速度场与浓度场分布如图 4 所示. 其中箭头表示 Janus 微球外部溶液的相对流速, 颜色表示外部 H_2O_2 的浓度分布. 可见, 在相对坐标系下微球表面流体的速度为零, 距微球较远处流体的速度大小为 V_{Janus} , 方向水平向左, 意味着微球是以同样的速度水平向右运动. 从浓度分布可见, 催化剂一侧的 H_2O_2 溶液浓度最低, 这是由于 H_2O_2 在催化剂表面发生了

表2 Janus微球近壁运动的模拟结果

Table 2. The simulation results about Janus particles' movement near the wall.

$C_{\text{H}_2\text{O}_2}/\%$	Pt-SiO ₂ ($d = 2 \mu\text{m}$ [10])			Pt-PS ($d = 1.62 \mu\text{m}$ [8])			Pt-SiO ₂ ($d = 1 \mu\text{m}$ [9])	
	2.5	5	10	1	2	10	15	27.3
$V_{\text{Janus}}/\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	3	4.4	4.8	0.5	1.1	3.2	6.14	7.77
$\sigma/(10^{-3}/\text{N}\cdot\text{m})$	1.04	0.49	0.19	5.14	1.60	0.31	0.34	0.18
$\varphi/(\circ)$	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
$\delta_{\varphi=0^\circ}/\mu\text{m}$	2.1	3	3.2	1.5	3.1	7	4.7	5.3

分解反应所致, 远离 Janus 颗粒处 H_2O_2 浓度为背景溶液浓度. 此外, 由于微球靠近壁面运动还会受到壁面的影响, 下壁面侧的 H_2O_2 溶液浓度低于远离壁面一侧 H_2O_2 溶液浓度. 为清晰起见, 图 4 中未给出产物的浓度分布 (H_2O 及 O_2), 但产物的浓度分布与 H_2O_2 趋势相反, 在 Pt 表面, H_2O_2 浓度最低处, 产物的浓度为最高, 远离 Janus 微球处产物的浓度趋于零. 总体上由于反应物与产物的分子数之比为 2 : 3, 因此扩散泳力在水平向左及铅垂向上方向上存在.

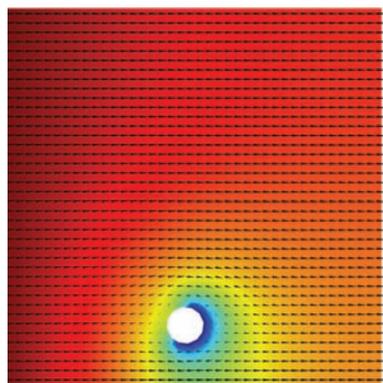


图4 (网刊彩色) Janus 微球外部的速度分布(箭头)及 H_2O_2 浓度分布(颜色)

Fig. 4. (color online) Distributions of flow velocity (arrow) and H_2O_2 concentration (color) around Janus microsphere.

4.2 微球及溶液特性对自驱动的影响

当微球密度高于溶液密度时, Janus 微球会处在下壁面附近运动. 这里我们考察了 SiO_2 与 PS 两种材料的影响, 其密度分别为 $2.66 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$ 和 $1.2 \times 10^3 \text{ kg}/\text{m}^3$. 通过对比可以看到, 在同样的 H_2O_2 浓度下(如 10% 浓度), PS 材质的微球由于密度低、有效重力很小, 此时微球离下壁面更远, 由于下壁面存在所造成的非对称性变弱, 使得垂直方向上的 F_{DFP} 与 F_{Stokes} 减小, 这样才恰好与有效重力

相平衡. 对比同一材质(如 SiO_2) 不同粒径的数据, 则可以看出粒径越小有效重力越小, 所对应的平衡位置 δ 越高这一趋势, 其机理与密度对平衡位置的影响类似.

不同的 H_2O_2 浓度意味着驱动自驱动 Janus 微球的燃料浓度不同, 在反应速率常数一定的情况下, 更高的反应物浓度会造成 Janus 微球两侧的分子数更大的差异, 产生更大的自驱动力. 这里, 需要指出 Janus 微球的速度并非模拟的结果, 而是从实验测量的数据得到的, 将其用于确定迁移速率常数等参数. 尽管如此, 仍可以看出随着浓度的增加 Janus 微球的自驱动速度逐渐增加, 但二者并非线性关系, 随着浓度增加自驱动速度的增加逐渐趋缓.

微球的姿态主要取决于其平衡位置 δ 和偏转仰角 φ . 对比同一微球的平衡位置 δ , 则可以看出 H_2O_2 浓度越大, 平衡位置越高, 造成这一现象的原因同样在于 H_2O_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. 对于偏转仰角 φ 可以看出, 当 H_2O_2 浓度越高, 则偏转角度变小, 造成这一现象的原因一方面在于相应的平衡位置 δ 增加, 下壁面影响变小, 另一方面在于自驱动的增加, 使得随机的布朗力相对变弱.

此外, 在表 2 中还得到了不同情况下的迁移速率常数 σ . 可以看出较大的 σ 主要出现在低浓度的 H_2O_2 或者微球粒径与密度较大的情况下, 同时随着 H_2O_2 浓度的增加 σ 逐渐减小. 这是由于 σ 中包含了近壁受限的影响, 当 Janus 微球逐渐远离下壁面, 这一因素是逐渐削弱的, 当 σ 逐渐趋于一稳定值时, 意味着此时 Janus 微球近似处于自由空间中运动.

最后, 表 2 数值模拟结果给出了假设 $\varphi = 0^\circ$ 的情况下, 计算得到的微球与下壁面的距离, 通过对比可以发现这一数值与考虑了微球偏转仰角 φ 后

的最终结果差别很小,而且整体的计算结果均具有偏小的趋势.本文数值模拟流程正是基于这一结果采取了两步迭代的方法,这样可以大大减少迭代计算的计算量.

5 近壁受限下的旋转扩散系数 D_r

由于壁面受限的影响,颗粒的一些宏观统计性质会受到影响,如扩散系数^[14].如前所述,自驱动运动分为布朗运动、自驱动及类布朗运动三个阶段,其中类布朗运动的产生与自驱动颗粒的旋转扩散有关,其发生转换的时间尺度为 τ_R ,目前在实验方面对这一问题的认识存在矛盾.之前由于无法从实验中准确地测量得到颗粒与壁面的距离 δ ,因此无法准确地得出壁面受限的影响,而数值模拟则给出了这一参数的变化范围,为估计这一问题的影响提供可能.

在Janus颗粒的运动过程中,其随机旋转运动存在如下关系式 $\langle\theta\rangle^2 = 4D_r t$,其中 θ 为旋转角, D_r 为旋转扩散系数, t 为时间.颗粒旋转受力矩关系制约,满足 $\omega = \frac{d\theta}{dt} = \frac{T_\theta}{f_r}$,这里 T_θ 是可认为是布朗力矩, f_r 为摩擦系数,在自由空间里 $f_r = 8\pi\mu(\delta + R_p)^3$,当微球处在近壁受限情况是,需要引入修正系数 ξ 来考虑壁面的影响,这时 $f_r = 8\xi\pi\mu(\delta + R_p)^3$.可以看出颗粒的旋转角速度 ω 会受壁面的影响,而 τ_R 是表征颗粒旋转特征时间的参数,存在关系式 $\tau_R \sim 1/\omega$.文献^[15]给出了距底面距离 δ 与修正系数 ξ 的解析关系,这样可以得出自由空间与近壁受限下的旋转特征时间之比 $\tau_{\text{free}}/\tau_{\text{confinement}}$ 为

$$\begin{aligned} \frac{\tau_{\text{free}}}{\tau_{\text{confinement}}} &= \frac{\omega_\delta}{\omega_\infty} \\ &= 1 - \frac{1}{8} \left(\frac{R_p}{R_p + \delta} \right)^3 - \frac{3}{256} \left(\frac{R_p}{R_p + \delta} \right)^8 \\ &\quad + O \left[\left(\frac{R_p}{R_p + \delta} \right)^{10} \right], \end{aligned} \quad (13)$$

其中, $\omega_\delta, \omega_\infty$ 分别为微球距离底面 ∞, δ 所对应的旋转角速度.据此可以看出近壁受限对旋转扩散特征时间的影响趋势,由于 $\tau_{\text{free}}/\tau_{\text{confinement}} < 1$,意味着受限情况的特征时间高于 τ_{free} ,随着浓度增加所对应的 δ 越大,其相应的特征时间将逐渐减小并趋于 τ_{free} .同时还可以估计这一影响的量级,根据表2,对于1.62 μm Pt-PS Janus微球在1%和10% H_2O_2 溶液, $\tau_{\text{free}}/\tau_{\text{confinement}} \approx 0.96$;对于

1 μm Pt-SiO₂ Janus微球在15%和27.3%的 H_2O_2 溶液, $\tau_{\text{free}}/\tau_{\text{confinement}} \approx 0.998$.可以看出,依据本文计算得到的 δ ,颗粒距地面的距离远大于颗粒的半径,因此近壁受限影响对阻力系数的影响不足1%,因此可以认为壁面受限不存在显著的影响.这一点不同于之前文献所给出的趋势,如Howse等^[8]从实验中得出随着 H_2O_2 浓度从1%增加到10%,旋转特征时间 τ_R 从4.8 s减小到3.3 s, τ_R 变化约为30%;与之相反,Ke等^[9]从实验得出当 H_2O_2 浓度从15%增加到27.3%,旋转特征时间 τ_R 从0.53 s增加到0.59 s, τ_R 变化约为10%.可以看出,本文给出了与后者相同的趋势,但程度更弱,因此可以认为这一因素可能并不是造成旋转扩散特征时间存在差异的主要原因.

6 结 论

本文以Janus微球近壁面处自驱动运动作为研究的切入点,实验确定了自驱动速度 V_{Janus} ,建立了相关的数值模型和定解条件,通过实验与模拟的结合得到了迁移速率常数 σ 、距壁面高度 δ 及偏转角 φ ,研究了溶液浓度、颗粒的有效重力、颗粒自身大小等因素对颗粒偏转角 φ 与高度 δ 的影响,为自驱动Janus微球动力学特性的研究提供了一种重要的手段.同时,通过与相关文献的实验数据对比,研究了壁面对自驱动微球旋转特征时间 τ_R 的影响.具体结论如下:

- 1) Janus微球在 H_2O_2 溶液中的运动特性很复杂,可以划分为三个运动阶段;
- 2) 在 H_2O_2 溶液中,颗粒的自驱动速度 V_{Janus} 、距离底面高度 δ 随着 H_2O_2 溶液浓度的增大而提高;
- 3) Janus颗粒在2.5%—10%的 H_2O_2 溶液中,其偏转角 φ 在20°—7°之间,对于同一粒径的Janus微球,其偏转角 φ 随着 H_2O_2 溶液浓度的增大而减小,偏转角 φ 对Janus颗粒距离底面高度 δ 的影响较小;
- 4) 对于壁面对旋转特征时间 τ_R 的影响,模拟表明随着溶液的浓度变化, τ_R 自身变化较小,结果与部分文献实验趋势一致,但程度更弱.

参考文献

[1] Jiang S, Granick S, Schneider H J 2012 *Janus Particle Synthesis, Self-assembly and Applications* (USA: RSC Publishing Press) pp1–25

- [2] Zhang C L, Wei W, Liang F X, Yang Z Z 2013 *Scientia Sinica: Chimica* **42** 1616 (in Chinese) [张成亮, 韦玮, 梁福鑫, 杨振忠 2013 中国科学: 化学 **42** 1616]
- [3] Chernyak V G, Starikov S A, Beresnev S A 2001 *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics* **42** 445
- [4] Wang W, Duan W, Ahmed S, Mallouk T E, Sen A 2013 *Nano Today* **8** 531
- [5] Wang D, Zhang W, Jiang X Y 2011 *Physics* **40** 588 (in Chinese) [王栋, 张伟, 蒋兴宇 2011 物理 **40** 588]
- [6] Kapral R 2013 *The Journal of Chemical Physics* **138** 020901
- [7] Golestanian R, Liverpool T B, Ajdari A 2007 *New Journal of Physics* **9** 126
- [8] Howse J R, Jones R A L, Ryan A J, Gough T, Vafabakhsh R, Golestanian R 2007 *Physical Review Letters* **99** 048102
- [9] Ke H, Ye S, Carroll R L, Showalter K 2010 *The Journal of Physical Chemistry A* **114** 5462
- [10] Zheng X, Ten Hagen B, Kaiser A, Wu M L, Cui H H, Silber-Li Z H, Hartmut L 2013 *Physical Review E* **88** 032304
- [11] Crowdy D 2014 *4th Micro and Nano Flows Conference* on UCL, London, UK, September 7–10, 2014
- [12] Crowdy D, Lee S, Samson O, Lauga E, Hosoi A E 2011 *Journal of Fluid Mechanics* **681** 24
- [13] Wu M L, Zhang H Y, Zheng X, Cui H H 2014 *AIP Advances* **4** 1326
- [14] WU M L, Zheng X, Cui H H, Li Z H 2014 *Chinese Journal of Hydrodynamics, (A)* 274 (in Chinese) [武美玲, 郑旭, 崔海航, 李战华 2014 水动力学研究与进展: A 辑 274]
- [15] Yan Z Y 1996 *Low Reynolds Number Flow Theory* (Beijing: Peking University Press) pp92–112 (in Chinese) [严宗毅 1996 低雷诺兹数流动理论 (北京: 北京大学出版社) 第 92—112 页]

Experiment and numerical study on the characteristics of self-propellant Janus microspheres near the wall*

Cui Hai-Hang[†] Tan Xiao-Jun Zhang Hong-Yan Chen Li

(School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China)

(Received 25 December 2014; revised manuscript received 15 January 2015)

Abstract

Self-propellant Janus microsphere is a special class of active particles with a regular shape and irregular surface characteristic. With the self-propulsion of 2 μm diameter Pt-SiO₂ Janus microsphere near the wall, we have measured the relationship of self-propellant velocity V_{Janus} versus the observed time Δt_{obs} . A diffusiophoretic force-dominated motion, which can be deemed as a quasi-1 D motion with the characteristics of both force free and torque free, is distinguished from the entire motion process. At the same time, it is also observed that the Janus microsphere is deflected about the vertical direction with an angle φ . The deflection angle φ is found to decrease with the increase of H₂O₂ concentration in the solution. For the 2.5%–10% H₂O₂ solution in this experiment, the angle φ ranges from 20° to 7° approximately. A numerical model, involving viscous force, diffusiophoretic force and the effective gravity, is created with a reference frame, this quasi-1 D self-propellant motion can be solved to satisfy the conditions of the force and torque balance simultaneously. We have studied the changes of angle φ and separation distance δ of the microsphere from the substrate under different conditions, including the concentrations of H₂O₂ solution, the material density, and the diameter of the microsphere. For the self-propulsion velocity V_{Janus} and the deflection angle φ , numerical results show good agreement with the published experimental observation results. Moreover, it is found that the lower density or the smaller diameter of the microsphere will generate the smaller distance δ , while the higher concentration of H₂O₂ in the solution will result in a larger distance δ . The predicted δ is 2–8 μm . With the obtained data, we further discuss the effect of near wall on the characteristic time τ_{R} of rotational diffusion of the Janus microsphere. Because the predicted values of δ are relative high, the near wall effect can be neglected, indicating that this effect should not be a significant factor to cause a big discrepancy of τ_{R} in different references. The present work will be beneficial to the understanding of the mechanism of self-propulsion and the development in its potential applications.

Keywords: Janus microsphere, self-propulsion, near wall effect, rotational diffusion

PACS: 47.63.mf, 07.10.Cm, 02.60.Cb, 47.70.Fw

DOI: 10.7498/aps.64.134705

* Project supported by the Innovative Research Team of Xi'an University of Architecture and Technology and the National Natural Science Foundation for Theoretical Physics of China for Emergency Management Projects (Grant No. 11447133).

[†] Corresponding author. E-mail: cuihaihang@xauat.edu.cn