

基于格子 Boltzmann 方法的自驱动 Janus 颗粒扩散泳力

周光雨 陈力 张鸿雁 崔海航

Research on diffusiophoresis of self-propulsion Janus particles based on lattice Boltzmann method

Zhou Guang-Yu Chen Li Zhang Hong-Yan Cui Hai-Hang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 084703 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.084703

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.084703>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I8>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

自驱动 Janus 微球近壁运动特性实验与数值模拟研究

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

物理学报.2015, 64(13): 134705 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.134705>

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>

基于格子 Boltzmann 方法的自驱动 Janus 颗粒扩散泳力*

周光雨 陈力[†] 张鸿雁 崔海航

(西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055)

(2016年10月28日收到; 2017年1月23日收到修改稿)

Janus 颗粒的自驱动力研究对于纳微米尺度驱动力课题具有重要意义, 本文针对 Pt-SiO₂ 型 Janus 颗粒, 基于格子 Boltzmann 模型及动量交换法提出了计算其扩散泳力的方法, 通过与实验数据对比修正验证了模型准确性, 并通过分析证明了此类 Janus 颗粒的扩散泳力与速度场无关, 进一步模拟比较了不同形状颗粒的自驱运动. 分析发现, 对于体积相等形状不同的 Janus 颗粒, 扩散泳力主要由轴线投影面积决定, 此外反应面积也会对扩散泳力产生影响.

关键词: 格子 Boltzmann 方法, Janus 颗粒, 数值模拟, 扩散泳力

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

DOI: 10.7498/aps.66.084703

1 引言

发动机等动力系统对于现代生活是必不可少的, 在微观尺度上, 纳米技术的发展使得微尺度马达的实现成为可能. 近些年来, 科学家已开始尝试仿照生物大分子来制造纳米机器或分子机器^[1]. 2000年, Soong等^[2]利用ATP合成酶与螺旋桨组装, 使其能够利用ATP驱动旋转. 然而, 设计合成纳微米尺度的动力系统具有很大难度, 其难点不仅在于这种尺度的复杂, 更是因为宏观的热工转换的驱动原理在微观的尺度下很难实现^[3]. 在此背景下, 以自生梯度为驱动力的马达开始引起人们的重视, 本文的研究对象 Janus 颗粒就是此类一个典型的例子.

由具有不同物理化学性质的两部分所组成的微米级别的粒子被称之为 Janus 颗粒^[4]. 当 Janus

颗粒在特定条件下的流域中发生反应时, 由于两侧性质不同, 颗粒周围会形成不对称的浓度场、温度场、电磁场等, 其中利用不对称浓度场形成的驱动力称为扩散泳力, 它可以推动 Janus 颗粒运动, 将化学能转化为机械能^[5]. 利用 Janus 颗粒自驱性制造的纳微米尺度马达在药物的靶向运输^[6]及微流控装置中的自主载体^[7]等方面具有重要前景. 在实验方面, 国内外学者如 Howse等^[8], Ke等^[9], Zheng等^[10]以及宫春亮^[11]在运动机理方面进行了大量研究, 但仍没有统一的认识. 相比之下, 针对 Janus 颗粒的数值模拟研究相对较少. Córdova-Figueroa 和 Brady^[12]引入渗透压的概念, 认为周围溶质粒子浓度的改变产生了渗透力, 从而导致了 Janus 颗粒的运动. de Buyl 和 Kapral^[13]则提出了介观粒子模型, 认为 Janus 颗粒是一种球状体组合颗粒并结合分子动力学与多体碰撞力学模拟了 Janus 颗粒在溶液发生放热反应和分解反应时颗

* 国家自然科学基金应急管理项目 (批准号: 11447133)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 11602187)、陕西省自然科学基金基础研究计划青年人才项目 (批准号: 2016JQ1008)、陕西省教育厅专项科研计划 (批准号: 15JK1385) 和西部绿色建筑国家重点实验室培育基地自主科研项目资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: jasonchencl@163.com

粒的运动机理. 但 Córdova-Figueroa、Brady 及 de Buyl 等提出描述理论进行的数值模拟并未与具体实验结果对比; 胡静等^[14]进行了 Janus 微球分数布朗运动的颗粒动力学模拟, 崔海航等^[15]进行了不同形状 Janus 颗粒的自驱动特性模拟, 但其采用基于实验数据的半经验的计算方法无法从机理方面很好地分析扩散泳力.

格子 Boltzmann 方法 (lattice boltzmann method, LBM) 是自 20 世纪 90 年代兴起的流体计算和建模的一种方法, 是基于流体微观粒子特性和微观动理论方程的介观统计方法, 在一定条件下可还原为 Navier-Stokes 方程^[16]. LBM 的微观粒子背景使得它可以比较直观地处理流体内部以及流体与周围环境的相互作用, 因而 LBM 在多相和多组分流及微尺度流等领域发展迅速. 1993 年, Shan 和 Chen^[17]提出了一种能够直接刻画粒子间相互作用的多组格子模型, 随后对该模型做出进一步改进^[18], 并得到了广泛应用. 张任良等^[19]分析了基于 Shan-Chen 模型的格子 Boltzmann 方法在微米尺度范围内流动模拟问题的有效性, 拓展了格子方法在微流动模拟方面的应用. 在边界处理方面, 史冬岩等^[20]研究了任意复杂流固边界的格子处理方法, 提出了具有较高精度的方法. 综上所述, 在 Janus 颗粒的驱动这一微观界面动力问题的描述方面, 格子 Boltzmann 方法比传统的数值方法更有优势.

Janus 颗粒运动的扩散泳力计算模拟是这一课题的核心问题之一. 如何准确地模拟微尺度下巨大的梯度量产生的扩散泳力是本课题的主要研究内容. 本文将采取 LBM 中特有的反弹边界格式中动量交换的方式, 根据动量定理计算浓度分布函数对壁面的作用力. 此外, 由于 Janus 颗粒处于微米尺度, 其运动不可避免地受到布朗力的影响, 这将与扩散泳力叠加而形成更加复杂的运动. 本文的工作主要关注扩散泳力的计算, 这将为后续 Janus 颗粒运动的进一步研究奠定基础.

本文选择 Pt-SiO₂ 型 Janus 颗粒作为研究对象. 首先简要描述微球在 H₂O₂ 溶液中的自驱动现象、模拟采用的各类模型及扩散泳力计算方法; 之后进行数值模拟并结合实验数据验证模型的合理性; 最后分析 Janus 颗粒自驱运动, 计算比较不同形状的 Janus 颗粒自驱动.

2 Pt-SiO₂ 型 Janus 颗粒自驱运动分析

Pt-SiO₂ 型 Janus 颗粒通过在 SiO₂ 微粒一侧镀一层 Pt 膜获得, 将 Janus 颗粒置于 H₂O₂ 溶液中, Pt 侧将作为催化剂参与化学反应 $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, SiO₂ 侧不发生反应. 当 H₂O₂ 浓度较低, Janus 颗粒较小时, 生成的 O₂ 以溶质分子状态存在于溶液中^[21]. 使得 Janus 颗粒两侧溶质浓度产生显著不对称变化, 高浓度端分子数多, 分子对颗粒的碰撞强度大于低浓度端, 提供给颗粒的动量多于低浓度端, 导致 Janus 颗粒朝低浓度端, 即 SiO₂ 一侧移动. 原理如图 1 所示.

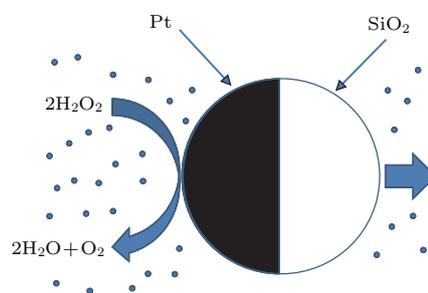


图 1 (网刊彩色) Pt-SiO₂ 型 Janus 颗粒驱动原理示意
Fig. 1. (color online) Schematic diagram of self-propulsion of Janus particle.

通过实验观察可以看出 Janus 颗粒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. 经统计得出微球的运动速度 V_{Janus} 与观察时间间隔 Δt 的关系^[22], 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. 可以看出, 当观察时间间隔 Δt 为 0.1—1.0 s 量级时处于自驱动阶段, 此时微球的时均速度 V_{Janus} 近似保持恒定, 约为 3—5 $\mu\text{m/s}$. 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.

由于 Janus 颗粒的密度高于外部环境溶液, 颗粒会在靠近下壁面处的平面上运动, 由此产生的偏转角 φ 、距底面高度 δ 如图 2(b), 即壁面效应也会对 Janus 颗粒运动产生影响^[23].

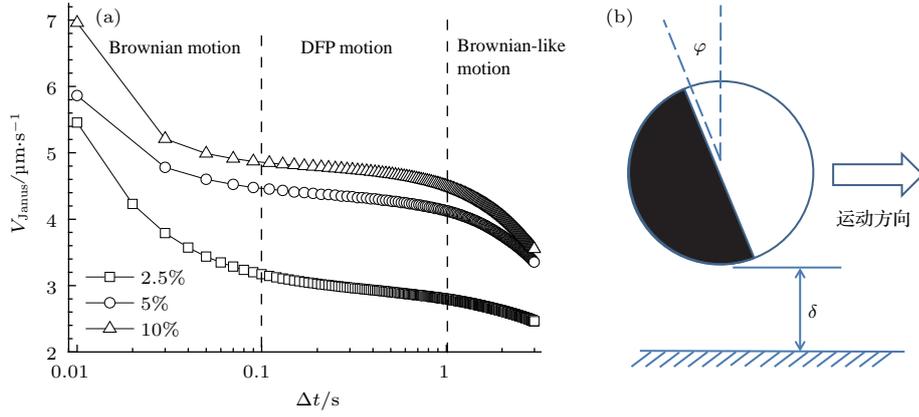


图2 (a) Janus 颗粒在不同下的平均速度 V_{Janus} [22]; (b) Janus 颗粒近壁姿态
Fig. 2. (a) The average speed of Janus particles under different time intervals [22]; (b) the diagram of Janus particles near the wall.

3 计算模型

针对扩散泳型 Janus 颗粒自驱运动这类复杂问题, 需要涉及流场模型、浓度场模型、表面化学反应模型及扩散泳力模型, 本部分将依序介绍各类所需模型.

3.1 双分布函数格子 Boltzmann 模型

对于 Janus 颗粒表面反应, 单位 H_2O_2 分解放热 98.2 kJ [24], 溶液比热较大, 通过对反应温度场的预先数值模拟验证, 发现温度梯度过小, 远不能

产生实验中观察到的粒子运动, 因此认为温度不是引起 Janus 颗粒运动的原因, 可以忽略反应放热对粒子运动的影响. 主要关注浓度场的模拟, 模拟采用双分布函数模型 [18], 其中流场模拟演化方程为

$$f_i(x + ce_i\delta_t, t + \delta_t) - f_i(x, t) = -\frac{1}{\tau}[f_i(x, t) - f_i^{(\text{eq})}(x, t)], \quad (1)$$

式中 $f_i(x, t)$ 是流场粒子速度分布函数, $c = \delta_x/\delta_t$ 是粒子速度, δ_x 和 δ_t 是单位网格长度和时间步长, e_i 是离散速度, τ 是无量纲松弛时间, $f_i^{(\text{eq})}(x, t)$ 是平衡态分布函数, 本文采用 D2Q9 模型, 此时

$$e_i = \begin{cases} (0, 0), & i = 0, \\ \left(\cos\left[\frac{(i-1)\pi}{2}\right], \sin\left[\frac{(i-1)\pi}{2}\right] \right), & i = 1, 2, 3, 4, \\ \sqrt{2}\left(\cos\left[\frac{(i-5)\pi}{2} + \frac{\pi}{4}\right], \sin\left[\frac{(i-5)\pi}{2} + \frac{\pi}{4}\right] \right), & i = 5, 6, 7, 8. \end{cases} \quad (2)$$

平衡态分布函数为

$$f_i^{(\text{eq})} = \omega_i \rho \left[1 + 3\frac{(e_i \cdot \mathbf{u})}{c} + 4.5\frac{(e_i \cdot \mathbf{u})^2}{c^2} - 1.5\frac{|\mathbf{u}|^2}{c^2} \right], \quad (3)$$

其中 ω_i 为权系数, 在本模型中 $\omega_0 = 4/9$, 当 $i = 1, 2, 3, 4$ 时, $\omega_i = 1/9$, 当 $i = 5, 6, 7, 8$ 时, $\omega_i = 1/36$; ρ 为流体密度, \mathbf{u} 为流体速度, 该模型对应的宏观方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) &= 0, \\ \frac{\partial (\rho \mathbf{u})}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \mathbf{u}) & \end{aligned} \quad (4a)$$

$$= -\nabla p + [\nabla^2(\rho \mathbf{u}) + \nabla(\nabla \cdot (\rho \mathbf{u}))]; \quad (4b)$$

v 为运动黏性系数, 定义为

$$v = \left(\tau - \frac{1}{2} \right) c^2 \Delta t / 3. \quad (5)$$

流体密度及动量可通过下式计算得到

$$\rho = \sum_i f_i, \quad \rho \mathbf{u} = \sum_i f_i c e_i. \quad (6)$$

双分布函数模型的浓度场模拟演化方程为

$$g_i(x + ce_i\delta_t, t + \delta_t) - g_i(x, t) = -\frac{1}{\tau_s}[g_i(x, t) - g_i^{(\text{eq})}(x, t)], \quad (7)$$

其中 $g_i(x, t)$ 是浓度场速度分布函数, τ_s 是无量纲松弛时间, $g_i^{(eq)}(x, t)$ 是平衡态分布函数, 本文采用 D2Q9 模型, 平衡态分布函数为

$$g_i^{(eq)} = \omega_i C \left[1 + 3 \frac{(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u})}{c} + 4.5 \frac{(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u})^2}{c^2} - 1.5 \frac{|\mathbf{u}|^2}{c^2} \right], \quad (8)$$

其中 \mathbf{u} 为流场速度, C 为摩尔浓度. 该模型对应的宏观方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} + \nabla \cdot (C\mathbf{u}) = \nabla \cdot (D\nabla C), \quad (9)$$

D 为扩散系数, 定义为 $D = (\tau_s - 1/2)c^2\delta_t/3$. 宏观摩尔浓度 C 及溶质动量可通过下式计算得到:

$$C = \sum_i g_i, \quad MC\mathbf{u}_r = \sum_i M g_i c \mathbf{e}_i, \quad (10)$$

M 为溶质对应摩尔质量, \mathbf{u}_r 为溶质流速.

3.2 边界条件格式

流场边界采用 Ladd 提出的 Half-Way 反弹格式 [25,26]. 该格式可表示为

$$f_i(x_f, t + \delta_t) = f'_i(x_f, t) - 6\omega_i \rho \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u}_b}{c}, \quad (11)$$

其中 \mathbf{u}_b 是壁面速度.

对于浓度场边界条件, 一般可表示为

$$b_1 \frac{\partial C}{\partial n} + b_2 C = b_3, \quad (12)$$

其中 $\partial C/\partial n$ 表示的是界面法线方向上的浓度梯度. 类似 Half-Way 反弹格式, 本文采用张婷 [27] 提出的一类半反弹格式. 首先对于狄利克雷边界条件, 即 $b_1 = 0, b_2 \neq 0$. 可通过插值得到边界流体格点 x_f 处的未知分布函数

$$g_i(x_f, t + \delta_t) = -g'_i(x_f, t) + 2\omega_i C_b, \quad (13)$$

其中 g'_i 为碰撞后的分布函数. (13) 式是边界上的速度 $\mathbf{u}_b = 0$ 的情况. 当边界以非零速度 \mathbf{u}_b 运动时, 未知分布函数需要校正为

$$g_i(x_f, t + \delta_t) = -g'_i(x_f, t) + 2\omega_i C_b \left[1.0 + 4.5 \frac{(\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u}_b)^2}{c^2} - 1.5 \frac{|\mathbf{u}_b|^2}{c^2} \right]. \quad (14)$$

对于纽曼边界条件, 即当 $b_1 \neq 0, b_2 = 0$ 时, 需要首先求出边界上的浓度 C_b , 再利用 (13) 式或 (14) 式

计算未知分布函数. 固体边界结点上的浓度 C_b 可以采用有限差分法求解方程 $b_1 \frac{\partial C}{\partial n} + b_2 C = b_3$ 得到. 对于法线方向上的浓度梯度做有限差分有

$$\frac{\partial C_b}{\partial n} = \frac{C_f - C_b}{-0.5\mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_i \delta_x}, \quad (15)$$

其中 C_f 是与边界结点相邻的流体结点上的宏观浓度, \mathbf{n} 表示界面的法向. 求解 (15) 式, 则边界上的浓度为

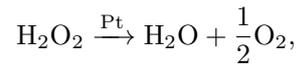
$$C_b = \frac{C_f + 0.5\delta_x \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_i b_3/b_1}{1.0 + 0.5\delta_x \mathbf{n} \cdot \mathbf{e}_i b_2/b_1}. \quad (16)$$

3.3 化学反应模型

发生在流固界面上的表面反应可以通过以下边界条件来描述:

$$-D \frac{\partial C}{\partial n} = k, \quad (17)$$

其中 D 为反应物/生成物的扩散系数, k 为反应速率即边界上反应物/生成物的通量值. 对于 Pt 催化 H_2O_2 分解反应



其反应过程可以分解为两步 [8]. 第一步, H_2O_2 分子被吸附在 Pt 的表面, 吸附速率为 k_1 ; 第二步, 被吸附在 Pt 表面的 H_2O_2 分子发生分解反应生成 H_2O 和 O_2 , 分解速率为 k_2 . 整个反应的 H_2O_2 反应速率 k 为

$$k = k_2 \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{vol}}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{vol}} + k_2/k_1}, \quad (18)$$

式中, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{vol}}$ 为 H_2O_2 的体积百分数, $k_1 = 4.4 \times 10^{11}/(\mu\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $k_2 = 4.8 \times 10^{10}/(\mu\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 换算成摩尔数即除以阿伏伽德罗常数 6.02×10^{23} , 得 $k_1 = 7.3 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\mu\text{m}^2 \cdot \text{s})$, $k_2 = 7.9 \times 10^{-14} \text{ mol}/(\mu\text{m}^2 \cdot \text{s})$. O_2 反应速率为 H_2O_2 的 0.5 倍.

3.4 扩散泳力的计算

1994 年由 Ladd 提出动量交换法用以计算流体-固体颗粒间相互作用 [25,26], 是通过 Half-Way 反弹格式实现的.

如图 3 所示, 格点 x_f 流体粒子碰撞后的分布函数为 $f'_i(x_f, t)$, 经过 $\delta_t/2$ 时间后, 流体粒子运动到边界点 x_b 处并与之发生反弹碰撞

$$f'_i\left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2}\right) = f'_i(x_f, t) + 6\omega_i \rho \frac{\mathbf{e}_i \cdot \mathbf{u}_b}{c},$$

在流体粒子和固体壁面的碰撞过程中, 流体粒子的动量发生变化, 碰撞前后的动量变化是

$$\begin{aligned} & \delta m_i \left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2} \right) \\ &= \delta_x^D \left[c e_i f'_i \left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2} \right) - c e_i f'_i (x_f, t) \right] \\ &= -2\delta_x^D \left[f'_i (x_f, t) - 3\omega_i \rho \frac{e_i \cdot \mathbf{u}_b}{c} \right] c e_i. \end{aligned} \quad (19)$$

按照动量定理, 流体粒子对固体粒子施加的作用力是

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i \left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2} \right) &= -\frac{\delta m_i \left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2} \right)}{\delta_t} \\ &= \frac{2\delta_x^D}{\delta_t} \left[f'_i (x_f, t) - 3\omega_i \rho \frac{e_i \cdot \mathbf{u}_b}{c} \right] c e_i. \end{aligned} \quad (20)$$

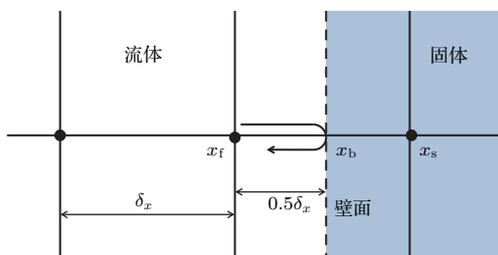


图3 Half-Way 反弹格式示意图

Fig. 3. Schematic diagram of Half-Way bounce-back scheme.

Janus 颗粒的运动是由于溶质粒子对 Janus 颗粒的碰撞而产生的作用. 溶质粒子与固体颗粒的相互作用可类比为流固体颗粒的相互作用. 格点 x_f 溶质粒子碰撞后的分布函数为 $g'_i(x_f, t)$, 经过 $\delta_t/2$ 时间后, 溶质粒子运动到边界点 x_b 处并与之发生反弹碰撞

$$\begin{aligned} & g'_i \left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2} \right) \\ &= -g'_i(x_f, t) + 2\omega_i C_b \left[1.0 + 4.5 \frac{(e_i \cdot \mathbf{u}_b)^2}{c^2} - 1.5 \frac{|\mathbf{u}_b|^2}{c^2} \right]. \end{aligned}$$

溶质分子的动量可通过 (10) 式计算得出, 溶质粒子和固体壁面的碰撞过程中, 碰撞前后的动量变化为

$$\begin{aligned} & \delta m_i \left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2} \right) \\ &= \delta_x^D \alpha M_r \left[c e_i g'_i \left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2} \right) - c e_i g'_i (x_f, t) \right] \\ &= -2\alpha M_r \delta_x^D c e_i \omega_i C_b \\ & \quad \times \left[1.0 + 4.5 \frac{(e_i \cdot \mathbf{u}_b)^2}{c^2} - 1.5 \frac{|\mathbf{u}_b|^2}{c^2} \right], \end{aligned} \quad (21)$$

同理, 溶质粒子对固体粒子作用力计算公式如下:

$$\begin{aligned} \mathbf{F}_i \left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2} \right) &= -\frac{\delta m_i \left(x_b, t + \frac{\delta_t}{2} \right)}{\delta_t} \\ &= \frac{2\delta_x^D}{\delta_t} \alpha M_r c e_i \omega_i C_b \\ & \quad \times \left[1.0 + 4.5 \frac{(e_i \cdot \mathbf{u}_b)^2}{c^2} - 1.5 \frac{|\mathbf{u}_b|^2}{c^2} \right], \end{aligned} \quad (22)$$

其中 α 为动量修正系数, 大小与溶液浓度、微尺度效应等有关, 具体值可根据实验结果确定.

以反应 $2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ 来分析 Janus 颗粒自驱运动. 考虑到反应前后增加的物质质量即为 O_2 的物质质量, 假定溶质粒子 O_2 对 Janus 颗粒的作用力即为扩散泳力, 首先求出 O_2 的扩散泳力在圆周上的二维分布 $\mathbf{F}(x, y)$, Janus 颗粒受力沿中心轴对称, 可按公式

$$\mathbf{F}_{\text{总}} = \sum_x 2\pi y F(x, y) \quad (23)$$

积分计算出最终三维球体的扩散泳力.

3.5 计算流程

结合上述各计算模型, 整个模拟过程可分为以下几步:

- 1) 设定各初始物理参数, 并将其转为格子系统参数;
- 2) 计算流场, 得出流场速度信息;
- 3) 执行浓度场碰撞过程, 其中平衡态分布函数中流速为流场速度;
- 4) 执行浓度场流动过程, 并利用 (18) 式分别计算 H_2O_2 , O_2 反应通量、利用 (13) 式计算浓度场边界条件、利用 (22) 式和 (23) 式计算扩散泳力;
- 5) 计算宏观摩尔浓度;
- 6) 进入浓度场的下一个时间步, 回到步骤 3);
- 7) 进入流场的下一个时间步, 回到步骤 2).

4 数值模拟

4.1 Janus 颗粒自驱动扩散泳力模拟

选择 Janus 颗粒在初始浓度为 2.5% 的 H_2O_2 溶液中的自驱动性能进行研究. 计算域为边长为 20 μm 的正方形, 网格数目为 800×800 , 即网格尺寸 $\Delta x = 2.5 \times 10^{-8}$ m. 取直径为 2 μm 的 Janus 颗

粒位于正方形中心, 粒子左侧为反应侧, 右侧为不反应侧, 如图 4(a) 所示. 曲边界采用格线反弹格式, 如图 4(b) 所示, 设距圆心距离小于半径的格点为固体格点, 大于半径的格点为流体格点, 边界点为流固格点中点, Janus 颗粒直径为 80 个格子, 可以提供足够的精度.

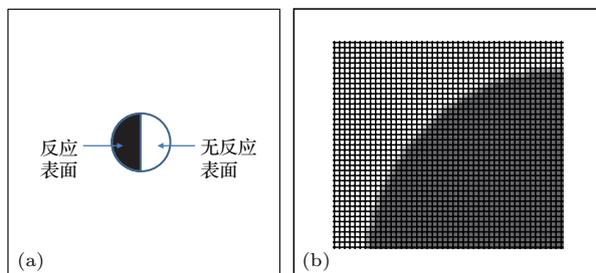


图 4 (a) 几何模型; (b) 曲面边界格点分布图

Fig. 4. (a) Geometric model; (b) schematic diagram of surface boundary grid points.

流场采用 2.2 节的格子 Boltzmann 模型, 对于 H_2O_2 溶液, 其浓度较小, 假定运动黏度与水相等, 即 $\nu = 1.01 \times 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$, 令 $\Delta t = 4.53 \times 10^{-10} \text{ s}$, 根据松弛时间与运动黏度关系式 $\nu = (\tau - 1/2)c^2\Delta t/3$, 松弛时间为 1.24.

实验中溶液静止, Janus 颗粒做匀速直线运动, 在数值模拟中可采用相对坐标进行研究, 流场右侧流体流入, 流速为 $3 \mu\text{m}/\text{s}$, 左侧流体流出, 上下两侧为滑动边界条件, Janus 颗粒边界为无滑移边界条件. 模拟得出速度场.

浓度场采用 2.2 节的格子 Boltzmann 模型, O_2 与 H_2O_2 的扩散系数分别为 2.3×10^{-9} , $1.4 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [12], 设 O_2 浓度场的松弛时间为 1, 根据松弛时间与扩散系数的关系 $D = (\tau - 1/2)c^2\Delta t/3$, 可得时间步长 $\Delta t = 4.53 \times 10^{-8} \text{ s}$, 并由上述关系计算得出 H_2O_2 浓度场的松弛时间为 0.804.

H_2O_2 初始浓度为 2.5%, 即 $735.29 \text{ mol}/\text{m}^3$, O_2 初始浓度为 $0 \text{ mol}/\text{m}^3$. 边界采用 3.2 节的边界处理格式, Janus 颗粒左侧边界条件为 $-D(\partial C/\partial n) = k$, 反应速率参考 3.3 节计算方法. Janus 颗粒右侧及浓度场其余边界为 0 浓度梯度边界.

由此可以模拟得出浓度分布, 并得出最终稳定时的浓度场, 如图 5 所示. 按 3.4 节方法可计算 Janus 颗粒的扩散泳力.

Janus 颗粒运动速率较小, Pe 数 ($Pe = ul/D$) 为 10^{-2} 量级 [22], 表明溶质输运过程中, 扩散输运要远大于对流输运, 假定流场速度均为 0, 重新计

算浓度场及扩散泳力, 并比较两种方法下的扩散泳力, 计算结果如图 6 所示. 可以看到两者结果一致, 故可以忽略流场对浓度场的影响, 在后面的模拟中假定流场速度均为 0, 仅使用浓度场模型以简化模拟.

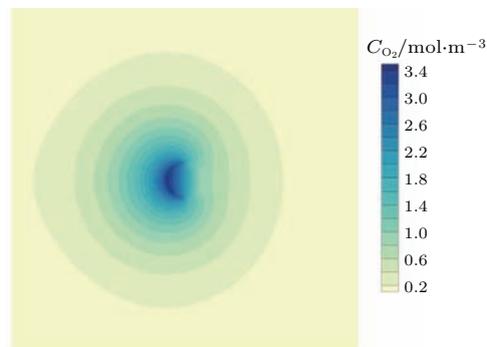


图 5 (网刊彩色) 稳定时 O_2 浓度场 (mol/m^3)

Fig. 5. (color online) The graph of steady O_2 concentration field.

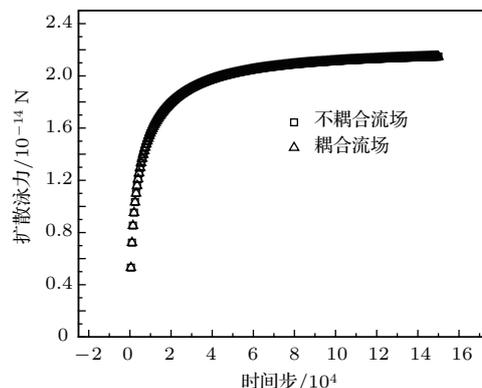


图 6 扩散泳力随时间步的变化

Fig. 6. The relationship curves of the diffusiophoresis and time.

4.2 Janus 颗粒自驱动扩散泳力模型的验证

由于 Janus 颗粒在局部区域可看作定向匀速运动, 此时认为颗粒的随机布朗运动可以忽略, 从而简化分析过程, 底壁面对 Janus 颗粒的影响以壁面影响力表示. 受力分析如图 7 所示, 可以列出力平衡方程:

水平方向

$$\mathbf{F}_{\text{扩散泳力}} \times \cos \varphi = \mathbf{F}_{\text{黏滞阻力}}, \quad (24)$$

垂直方向

$$\mathbf{F}_{\text{扩散泳力}} \times \sin \varphi + \mathbf{F}_{\text{浮力}} + \mathbf{F}_{\text{壁面影响力}} = \mathbf{F}_{\text{重力}}. \quad (25)$$

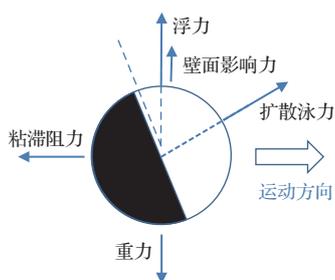


图7 Janus颗粒受力分析图

Fig. 7. Schematic drawing of forces analysis to Janus particle.

因此, 可用水平方向上黏滞阻力验证模拟得出的扩散泳力结果. 对此阶段 Janus 颗粒的自驱动实验分析^[22,23], 在 2.5%, 5.0% 和 10.0% 的溶液中统计速度分别为 3.0, 4.4, 4.8 μm/s, 偏转角分别为 15.5°, 12.0°, 9.5°.

此时颗粒是在流态为低雷诺数的流动, 黏滞阻力可用斯托克斯公式计算, 即

$$F = -6\pi\mu V_{\text{Janus}}r, \quad (26)$$

式中 μ 为流体动力黏度, r 为颗粒半径.

分别计算粒径 2 μm Janus 颗粒在初始浓度 2.5%, 5.0%, 10.0% 的 H₂O₂ 溶液中的黏滞阻力及扩散泳力, 最终计算结果整理在表 1 中.

分析表 1 结果可发现, 数值模拟得出的扩散泳力与黏滞阻力在数量级上一致, 模拟结果可用修正系数 α 来修正, 且修正系数 α 大小随溶液浓度增大而减小. 据模拟结果可以得出修正系数 α 与溶液浓度 C 间的函数关系:

$$\alpha = 0.008C^2 - 0.27C + 3.405 \quad (2.5\% < C < 10.0\%). \quad (27)$$

4.3 Janus 颗粒自驱运动分析

对于初始浓度 2.5% 的溶液, 扩散泳力随时间的变化如图 6 所示. 通过图 6 可以得到扩散泳力的生长规律, 同时扩散泳力与 Janus 颗粒近壁面处的 O₂ 浓度呈正相关, 可由层流扩散方程 $\frac{\partial C}{\partial t} + u_i \frac{\partial C}{\partial x_i} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2} + Q$ 分析 O₂ 浓度及扩散泳力的变化情况, 其中不考虑流场影响, 即对流项为 0. 从扩散方程可看出 O₂ 浓度受扩散通量 $D \frac{\partial^2 C}{\partial x_i^2}$ 及反应生成通量 Q 控制, 生成通量增加 O₂ 浓度, 扩散通量减小 O₂ 浓度. 反应初期, 近壁处反应物 H₂O₂ 浓度较高, 反应速率较快, 因而生成物 O₂ 的反应生成通量较大. 同时初期 O₂ 浓度积累很小, 扩散通量正比于浓度梯度, 因而随之较小, 综合结果是 O₂ 浓度初期增长较快. 从图 6 中也可观察到, 扩散泳力开始时增长较快. 随着反应的持续进行, 近壁处的 H₂O₂ 不断消耗浓度下降, 反应速率开始降低, 生成物 O₂ 的反应生成通量减小, 同时 O₂ 的浓度逐渐积累增长, 扩散通量随之增加. 综合结果是 O₂ 浓度增长速度逐渐变小, 从图 6 中可观察到, 扩散泳力的增长随之变慢. 当反应物 H₂O₂ 消耗的量与远处扩散补充的量相等时, 反应速率达到稳定,

表 1 Janus 颗粒不同初始浓度模拟结果

Table 1. Simulation results about Janus particles with different initial concentrations.

溶液浓度 / %	实验结果				模拟结果				修正后的模拟得到的扩散泳力 / 10 ⁻¹⁴ N
	自驱动速度 / μm·s ⁻¹	偏转角 / (°)	黏滞阻力 / 10 ⁻¹⁴ N	扩散泳力 / 10 ⁻¹⁴ N (黏滞阻力 / cos φ)	壁面 H ₂ O ₂ 浓度 / mol·m ⁻³	H ₂ O ₂ 反应速率 / 10 ⁻¹⁴ mol·μm ⁻² ·s ⁻¹	扩散泳力 / 10 ⁻¹⁴ N	修正系数 α	
2.5	3.0	15.5	5.65	5.86	726	1.07	2.11	2.78	5.86
5.0	4.4	12.0	8.29	8.47	1453	1.89	3.74	2.26	8.47
10.0	4.8	9.5	9.04	9.16	2914	3.07	6.01	1.52	9.16

O₂ 的反应通量与扩散通量也达到平衡, O₂ 浓度保持不变如图 5 所示. 综上, 扩散泳力初期快速增长, 之后趋于定值, 为 Janus 颗粒运动提供一个稳定的动力.

4.4 不同形状的 Janus 颗粒自驱动模拟

球形 Janus 颗粒由于制备简单, 一直是 Janus 颗粒研究的重点. 但随着研究的深入, 不同的形状对于 Janus 颗粒的自驱特性的影响已越来越引起人们的关注, 且因其制备上的复杂性, 使得数值模拟研究具有重要意义. 本部分将选取相同体积下不同形状的 Janus 颗粒, 研究形状对扩散泳力及自驱动速度的影响.

不考虑偏转角及其他壁面效应和重力的影响, 对水平方向上的受力分析如图 8 所示, 扩散泳力与黏滞阻力相等. 溶液浓度、微尺度效应等影响因素通过动量修正系数修正. 建立如图 9 所示的不同形状 Pt-SiO₂ 型 Janus 颗粒模型, 其表面组成均为一半催化(即 Pt 材料)与一半非催化材料(即 SiO₂ 材料), 使 5 种颗粒的体积相同, 为 $4\pi/3 \mu\text{m}^3$, 即对应于直径为 $2 \mu\text{m}$ 的圆球. 椭球 a 各轴长度分别为 $m = 2/3 \mu\text{m}$, $n = 2/3 \mu\text{m}$, $l = 9/4 \mu\text{m}$; 椭球 b 各轴长度分别为 $m = 1/2 \mu\text{m}$, $n = 1/2 \mu\text{m}$, $l = 4 \mu\text{m}$; 圆柱 a 取其半径为 $r = 1/2 \mu\text{m}$, 长为 $l = 16/3 \mu\text{m}$; 圆柱 b 取其半径为 $1 \mu\text{m}$, 长为 $l = 4/3 \mu\text{m}$. 圆柱 b 与圆球轴线投影面积相同, 椭球 b 与圆柱 a 轴线投影面积相同.

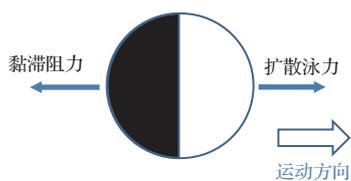


图 8 不同形状 Janus 颗粒受力分析图
Fig. 8. Schematic drawing of forces analysis to different-shaped Janus particle.

设初始溶液浓度为 2.5%, 修正系数 α 为 2.67. 经过相同的 LBM 模拟过程可以得到扩散泳力, 对于黏滞阻力, 非球形不能使用斯托克斯公式计算, 本部分使用 Comsol 数值模拟平台快速建模, 模拟流场计算粒子自驱动速度.

计算域为 $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m} \times 75 \mu\text{m}$ 的长方体, 粒子位于长方体中心, 数值模型采用相对坐标进行研究, 粒子保持静止, 流场速度为自驱动速度 $\mathbf{V}_{\text{Janus}}$, 边界条件设置为: 长方体右侧壁面流体流入, 流速

$\mathbf{u} = -\mathbf{V}_{\text{Janus}}$, 长方体左侧壁面流体流出, 其他四个壁面为滑动壁面. 网格设置为标准网格, 进行稳态计算.

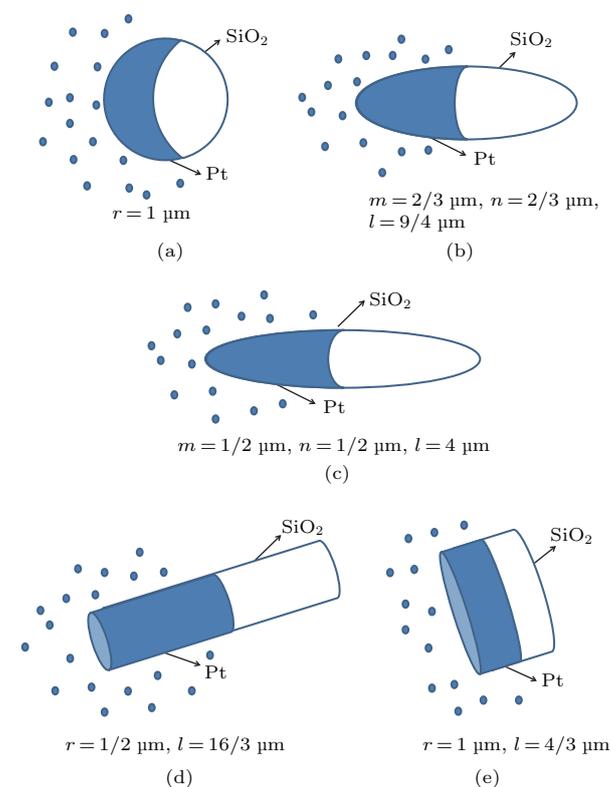


图 9 不同形状 Janus 颗粒 (a) 圆球; (b) 椭球 a; (c) 椭球 b; (d) 圆柱 a; (e) 圆柱 b

Fig. 9. different shapes of Janus particles: (a) Ball; (b) spheroid a; (c) spheroid b; (d) cylinder a; (e) cylinder b.

对于球型 Janus 颗粒, 自驱动速度为 $3 \mu\text{m/s}$, 阻力模拟结果为 $5.65 \times 10^{-14} \text{ N}$, 与斯托克斯公式算出的结果相同. 对于其他类型 Janus 颗粒, 通过改变自驱动速度的大小, 使得阻力等于扩散泳力, 得出自驱动速度.

比较不同形状 Janus 颗粒的反应面积、沿轴线投影面积及扩散泳力、自驱动速度, 模拟结果整理在表 2 中.

可以看到对于体积相同、形状不同的 Janus 颗粒, 自驱动速度、扩散泳力主要与轴线方向上的投影面积呈正相关. Janus 颗粒径向方向上的扩散泳力对称, 会相互抵消掉, 只有相当于轴线方向上投影面积的扩散泳力会驱动 Janus 颗粒运动.

进一步分析相同体积相同投影面积的 Janus 颗粒, 比较圆柱 b 与圆球及椭球 b 与圆柱 a, 发现圆柱形要大于球形和椭球. 反应面积更大的形状, 扩散泳力更大, 自驱动速度更快, 但相对于轴线投影面积的影响较小.

表2 不同形状 Janus 颗粒模拟结果

Table 2. Simulation results about Janus particles with different shapes.

形状	反应面积/ μm^2	投影面积/ μm^2	扩散泳力/黏滞阻力/ 10^{-14} N	自驱动速度/ $\mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
圆球	6.28	3.140	5.860	3.0
椭球 a	7.21	1.390	2.357	1.3
椭球 b	8.89	0.785	1.098	0.6
圆柱 a	9.16	0.785	1.390	0.8
圆柱 b	7.33	3.140	5.780	3.6

5 结 论

Janus 颗粒所受的扩散泳力及其运动速率对于 Janus 颗粒自驱动课题的研究具有重要意义, 本文采用格子 Boltzmann 方法建立了 Janus 颗粒的自驱动模型, 并针对这一问题进行了研究, 得到以下主要结论.

1) 本文采用动量交换法计算扩散泳力, 模拟分析了粒径 $2 \mu\text{m}$ Janus 颗粒的自驱运动, 比较了不同初始溶液浓度下, 壁面稳定浓度、反应速率及扩散泳力的大小. 并通过与实验数据对比, 验证了扩散泳力模型的合理性.

2) 对于体积相同、形状不同的 Janus 颗粒, 扩散泳力、自驱动速度主要与轴线投影面积呈正相关. 对于相同体积相同投影面积的 Janus 颗粒, 反应面积大的形状, 扩散泳力、自驱动速度更大.

Janus 颗粒运动因受布朗运动影响, 整体呈现一定随机性, 因而局部的定向速度为统计结果, 使得模拟结果无法达到一个准确的修正系数 α . 此外, 对于不同形状的 Janus 粒子忽略了壁面效应及重力等影响使得定量分析不够精确. 未来的工作将发展为三维、动网格、叠加布朗作用的 Janus 颗粒运动, 使得模拟更贴近真实实验, 为 Janus 粒子研究的进一步发展奠定基础.

参考文献

- [1] Zhao Y P 2012 *Physical Mechanics of Surfaces and Interfaces* (Beijing: Science Press) p399 (in Chinese) [赵亚溥 2012 表面与界物理力学 (北京: 科学出版社) 第 399 页]
- [2] Soong R K, Bachand G D, Neves H P, Olkhovets A G, Craighead H G, Montemagno C D 2000 *Science* **290** 1555
- [3] Wang W, Duan W, Ahmed S, Mallouk T E, Sen A 2013 *Nano Today* **8** 531
- [4] Jiang S, Granick S, Schneider H J 2012 *Janus Particle Synthesis, Self Assembly and Applications* (USA: RSC Publishing Press) pp1-25
- [5] Chernyak V G, Starikov S A, Beresnev S A 2001 *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **42** 445
- [6] Patra D, Sengupta S, Duan W, Zhang H, Pavlick R, Sen A 2013 *Nanoscale* **5** 1273
- [7] Rückner G, Kapral R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 150603
- [8] Howse J R, Jones R A, Ryan A J, Gough T, Vafabakhsh R, Golestanian R 2007 *Phys. Rev. Lett.* **99** 048102
- [9] Ke H, Ye S, Carroll R L, Showalter K 2010 *J. Phys. Chem. A* **114** 5462
- [10] Zheng X, Hagen B T, Kaiser A, Wu M, Cui H H, Silberli Z, Löwen H 2013 *Phys. Rev. E* **88** 032304
- [11] Gong C L 2013 *M. S. Thesis* (Xian: Xi'an University of Architecture and Technology) (in Chinese) [宫春亮 2013 硕士学位论文 (西安: 西安建筑科技大学)]
- [12] Córdova-Figueroa U M, Brady J F 2008 *Phys. Rev. Lett.* **100** 158303
- [13] de Buyl P, Kapral R 2013 *Nanoscale* **5** 1337
- [14] Hu J, Zhang H Y, Zheng X, Cui H H 2014 *Chinese J. Hydrodynamics* **04** 377 (in Chinese) [胡静, 张鸿雁, 郑旭, 崔海航 2014 水动力学研究与进展 **04** 377]
- [15] Cui H H, Tan X J, Zhang H Y 2014 *Nanotechnology and Precision Engineering* **12** 340 (in Chinese) [崔海航, 谭晓君, 张鸿雁 2014 纳米技术与精密工程 **12** 340]
- [16] Guo Z L, Zheng C G 2009 *Theory and Applications of Lattice Boltzmann Method* (Beijing: Science Press) p10 (in Chinese) [郭照立, 郑楚光 2009 格子 Boltzmann 方法的原理及应用 (北京: 科学出版社) 第 10 页]
- [17] Shan X, Chen H 1993 *Phys. Rev. E* **47** 1815
- [18] Shan X, Doolen G 1995 *J. Stat. Phys.* **81** 379
- [19] Zhang R L, Di Q W, Wang X L, Ding W P, Gong W 2012 *Mechanics in Engineering* **2** 10 (in Chinese) [张任良, 狄勤丰, 王新亮, 丁伟朋, 龚玮 2012 力学与实践 **2** 10]
- [20] Shi D Y, Wang Z K, Zhang A M 2014 *Acta Phys. Sin.* **63** 07403 (in Chinese) [史冬岩, 王志凯, 张阿漫 2014 物理学报 **63** 074703]
- [21] Wang L L, Cui H H, Zhang J, Zheng X, Wang L, Chen L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 220201 (in Chinese) [王雷磊, 崔海航, 张静, 郑旭, 王磊, 陈力 2016 物理学报 **65** 220201]
- [22] Wu M L 2014 *M. S. Thesis* (Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology) (in Chinese) [武美玲 2014 硕士学位论文 (西安: 西安建筑科技大学)]

- [23] Cui H H, Tan X J, Zhang H Y, Chen L 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 134705 (in Chinese) [崔海航, 谭晓君, 张鸿雁, 陈力 2015 物理学报 **64** 134705]
- [24] Casson V, Maschio G 2011 *Ind. Eng. Chem. Res.* **51** 7526
- [25] Ladd A J C 1994 *J. Fluid Mech.* **271** 285
- [26] Ladd A J C 1994 *J. Fluid Mech.* **271** 311
- [27] Zhang T 2001 *Ph. D. Dissertation* (Wuhan: Huazhong University of Science and Technology) (in Chinese) [张婷 2012 博士学位论文 (武汉: 华中科技大学)]

Research on diffusiophoresis of self-propulsion Janus particles based on lattice Boltzmann method*

Zhou Guang-Yu Chen Li[†] Zhang Hong-Yan Cui Hai-Hang

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

(Received 28 October 2016; revised manuscript received 23 January 2017)

Abstract

Studies of the driving force of the self-propulsion Janus particles are very important in the fields of micro-power and nano-motor. In this paper, we choose the micron Pt-SiO₂-type Janus particle as a research object, which is propelled by self-generated concentration gradient in the dilute solution of H₂O₂, focusing on the self-propulsion of the single particle. According to the force analysis of the Janus particle, the surface force can be decomposed into the viscous resistance of the fluid, the Brownian force derived from the molecular thermal fluctuation, and the diffusiophoresis caused by the diffusion of the solute component. The main aim of this paper is to find the way to accurately simulate the diffusiophoresis generated by the huge concentration gradient on a microscale. The lattice Boltzmann method (LBM) is a modern mesoscopic method based on the microscopic particle characteristics of the fluid, which makes it more intuitive to deal with the interaction between the fluid and solid. It is more advantageous than the traditional numerical method in the description of this micro-interface dynamic problem, i.e., the self-propulsion of Janus particle. On a certain time scale, when the Janus particle shows the directional motion, the influence of the Brownian force can be ignored. Thus, the analytical process can be simplified. Based on the momentum theorem, the method of calculating the diffusiophoresis produced by concentration diffusion is proposed. We introduce the momentum exchange in the half-way bounce-back scheme of LBM into the model of the multicomponent diffusion and reaction. Through counting the surface force we can obtain the diffusiophoresis acting on the Janus particle. Moreover, this diffusiophoresis model is modified by comparing the experimental fluid resistance with simulated one. This comparison verifies the validity of the diffusiophoresis model. Then, the analysis of the variation of diffusiophoresis proves that the value of diffusiophoresis is independent of the fluid velocity. Through the further application of this model, the different shapes of Janus particles with the same volume are compared in simulations. The results show that the self-diffusiophoresis is mainly determined by the axial projection area. In addition, the reaction area of the particle also affects the value of the diffusiophoresis.

Keywords: lattice Boltzmann method, Janus particles, numerical simulation, diffusiophoresis

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

DOI: 10.7498/aps.66.084703

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China for Emergency Management Projects (Grant No. 11447133), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11602187), the Project of the Natural Science Foundation of Shaanxi Province for Youth Talent, China (Grant No. 2016JQ1008), the Scientific Research Program Funded by Shanxi Provincial Education Department, China (Grant No. 15JK1385), and the Project from State Key Laboratory of Building Science and Technology in Western China.

[†] Corresponding author. E-mail: jasonchencl@163.com