



自驱动马达在复杂环境中的设计和介观模拟

<u>陈江星</u> and <u>杨明成</u> Citation: <u>科学通报</u> **62**, 209 (2017); doi: 10.1360/N972016-00877 View online: <u>http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972016-00877</u> View Table of Contents:<u>http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/CSB/62/2-3</u> Published by the <u>《中国科学》杂志社</u>

Articles you may be interested in

<u>自驱动迷你马达及其在超分子自组织与能量转换中的应用</u> 中国科学 : 化学 **47**, 40 (2017);

<u>光驱动微纳马达的运动机理及其性能</u> 科学通报 **62**, 152 (2017);

<u>自驱动微纳马达在水环境领域的研究进展</u> 中国科学 : 化学 **47**, 70 (2017);

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 62, 167 (2017);

<u>肌球蛋白分子马达的多力场耦合机理分析</u> 科学通报 **55**, 2675 (2010); 专题: 自驱动微马达 评 述

自驱动马达在复杂环境中的设计和介观模拟

陈江星1*,杨明成2

1. 杭州电子科技大学物理系,杭州 310018;

2. 中国科学院物理研究所,北京 100190

* 联系人, E-mail: jxchen@hdu.edu.cn

2016-08-12 收稿, 2016-10-27 修回, 2016-11-16 接受, 2016-12-28 网络版发表 国家自然科学基金(11674048, 11404379, 11674365)和浙江省杰出青年科学基金(LR17A050001)资助

摘要 基于泳机理自驱动的微/纳马达动力学现象十分丰富,相关理论研究属于软凝聚态、统计物理和纳米科技交 叉学科新兴的前沿领域.对自驱动马达进行模型设计、探索马达与复杂环境相互作用,具有潜在的应用意义.本文首 先介绍了一种高效的介观模拟方法——多粒子碰撞动力学基本方法,以及结合了分子动力学和化学反应的联合算 法;接着简要描述了马达基于泳的自驱动机理,并简单回顾了马达数值模拟研究的相关进展;最后概述了应用多粒 子碰撞动力学方法对自驱动马达研究的结果,包括广泛地建模与设计,以及马达与复杂活化环境相互作用动力学.

关键词 多粒子碰撞动力学, 自驱动微/纳马达, 泳机理, 化学活化介质

1959年,费曼在加州理工学院举行的美国物理 年会上做了"物质底层大有空间"的经典报告,提出 了在微小尺度上操纵和控制物体的问题.经过半个多 世纪的不懈努力,在合成和微/纳马达研究上取得了 很大进步.实验上已利用各类有机、无机材料,如金 属、硅、DNA、聚合物等制备了形态各异的丰富微小 机器,揭示了各不相同的运动机理.若按照转化成马 达机械运动的能量来源,大致可分为两类:一类是受 外场驱动,如超声波^[1,2],光^[3]和电、磁场^[4,5];另一类 由系统内部的化学能转化^[6-9],马达从周围环境获取 自持续能量,展示自驱动行为.众所周知,生物马达 (如酶蛋白分子马达)可在ATP或GTP水解产生的能量 驱动下,克服布朗运动实现定向行走或旋转,承担细 胞内能量物质转运和信息传递等活动^[10-14].显然,第 二类人工制备的自驱动马达与生物马达更为相似.

尽管分子马达在生物体内十分常见,然而制备 微/纳米尺度的合成马达只是在近十几年来才有了突 破. 2004年, Paxton等人^[6]制备了双元金属(Pt-Au)微/

纳棒马达,在H₂O₂溶液中利用两端发生的氧化还原 反应生成的梯度电场,实现马达基于自电泳机理的 驱动.然而,实验上制备的马达结构还比较简单,目 前已广泛研究的马达形状还包括双面胶体粒子^[12,15]、 球形二聚体^[7,16]、空心管^[17]等.自驱动人工马达在靶向 药物载运、微流系统中化学输运、污染物的探测与控 制、基因治疗、自组装等多个前沿研究领域具有广泛 的应用前景,该课题的研究正成为纳米科学中的热点.

不同于生物马达通过改变构型的方式产生运动, 这类自驱动马达没有运动端,依靠不对称化学反应 在马达周围产生的梯度场来驱动.这类运动往往通 过泳的机理,即不均匀场与粒子表面的作用实现,例 如,自电泳、由溶液浓度场引起的自扩散泳、温度场 导致的自热泳、以及渗透压梯度场引起的自渗透泳. 理论上,可通过对马达表面薄层中溶液粒子的动力学 计算来描述这类机理,本文将会简要介绍泳的机理.

目前纳米马达的研究仍处于早期阶段,主要开 展了实验探究性工作,并取得了很大进展.与此同

© 2016《中国科学》杂志社

www.scichina.com csb.scichina.com

Downloaded to IP: 159.226.35.241 On: 2017-09-25 11:55:11 http://engine.scichina.com/doi/10.1360/N972016-00877

引用格式: 陈江星,杨明成. 自驱动马达在复杂环境中的设计和介观模拟. 科学通报, 2017, 62: 209-222 Chen J X, Yang M C. Design and mesoscopic description of self-propelled nanomotor in complex environment (in Chinese). Chin Sci Bull, 2017, 62: 209-222, doi: 10.1360/N972016-00877

时,数值模拟和理论研究提供了另一种必要的研究 途径.通过模拟和分析研究,可以补充实验上的一些 缺失,深入到物理基础和机理层面.首先,可以先对 马达进行精巧的建模设计和理论分析,如转动马达 和微齿轮的设计^[18,19]、化学波驱动纳米马达思想^[20] 等.其次,可以对马达动力学过程进行详细的分析, 如通过建模对实验报道的趋化动力学进行了细致的 分析,得出趋化特征、趋化速度、几何形状的影响.最 后,通过模拟,从统计物理学的基础角度出发,还可 以对自驱动机理进行理论分析,如自热泳的微观机 制等^[18].本文将简单回顾马达数值模拟方面的进展.

考虑到人工马达的微/纳尺度和低雷诺数液体环 境,以及马达运动对周围溶液场的敏感性,对模拟方 法提出了3个要求:(1)随机涨落很重要;(2)须考虑 流体力学效应;(3)能模拟溶液中复杂的化学反应, 形成各种时空变化环境和斑图.因此,模拟中需有巨 量的显性溶液分子,采用高效的粗粒化动力学模拟 方法模拟非平衡态环境.一些传统的模拟方法,如分 子动力学方法(molecular dynamics, MD),格子玻尔兹 曼方法(LB),耗散粒子动力学方法(DPD)等,在某些方 面难以满足要求.本文将简要介绍一种介观水平的模 拟方法——多粒子碰撞动力学方法(MPC)的基本算法, 以及拓展了溶液反应过程的反应多粒子碰撞动力学 方法(reactive multiple particles collision dynamics, RMPC),并描述其与MD的联合应用(MPC-MD),同 时将其应用于模拟自驱动马达动力学研究中.

自驱动的人工马达依赖于周围非平衡条件(梯度 场)驱动的机理,决定了远离热力学平衡态的化学活 化环境对其动力学性质的重要影响.目前为止,人工 马达的设计和动力学性质研究往往在非活化的均匀 环境中开展.然而,实际体系(如受污染环境、生物体 内)显然要复杂得多.大部分环境浓度分布不均匀(很 多情况为化学活化),有些是远离热力学平衡态的,展 示出各种时空斑图^[21,22].与细胞新陈代谢这一基本生 命现象密切相关的趋化性就是不均匀环境广泛存在的 强有力证据.本文还将对此方面进展做简单介绍.

1 基于泳的驱动机理

设计和研究人造自驱动微观马达并不只是把宏 观马达缩小到微观尺度的技术问题,而是物理问题, 这是因为微尺度流体环境具有与宏观尺度完全不同 的物理特征.除了显著的热涨落效应之外,微尺度的 重要物理特征还包括:(1) 表面与体积比很大,以至于 表面效应变得十分重要(体效应支配宏观尺度)^[23,24]. 因此如何恰当地选择和巧妙地利用表面物理效应(如 表面自由能梯度)代替体效应,是设计高性能微观马 达的关键.(2) 雷诺数很低.在此条件下,流体力学 方程具有时间反演对称性,以至于往复运动模式不 能导致自推进运动^[25,26].设计没有移动部分的微观 马达将不受该条件的限制,同时可极大地降低微马 达在实验上实现的复杂度,是该领域的重要趋势之 一.微尺度流体环境的这些特征为设计高性能的自 推进微马达提供了重要的框架和方向.

泳效应(phoresis)是一类重要的表面物理效应, 已经被广泛地用来设计人造的自驱动微观马达.泳 效应指的是在外加的梯度场下,悬浮在溶液中的粒子 沿着梯度场方向所进行的定向迁移运动^[27].这样的外 加梯度场可以是分子溶质的浓度梯度、溶液所具有的 温度梯度或外加的电势梯度等,它们所对应的泳效应 分别是扩散泳(diffusiophoresis)、热泳(thermophoresis) 和电泳(electrophoresis).粒子泳效应的驱动力(泳力) 来源于粒子与周围非均匀流体的相互作用,其中流 体的非均匀性是由外加梯度场所导致的.因此,泳力 是一种内力,不同于外界所施加的力(如重力);此外, 泳力的存在不依赖于悬浮粒子的运动状态(即不需要 移动部分),因此泳效应特别适合用来设计自驱动的 微观马达.在场梯度 $\nabla \varphi$ 较小的情况下,即系统处于 线性响应区域,悬浮粒子受到的泳力正比于梯度:

$$f_{\rm p} = \alpha_{\rm p} \nabla \varphi \,, \tag{1}$$

其中,比例系数 α_p的大小和符号依赖于粒子与溶液 粒子之间的微观相互作用.泳力的来源也可以从另 一个角度来理解,即场梯度所导致的粒子表面自由 能随位置的变化,类似于马兰戈尼效应(Marangoni). 对于一个可自由运动的悬浮粒子,泳力将驱动其沿 着或逆着梯度场的方向进行迁移运动,粒子将同时 受到摩擦阻力*f=-μu*.如果悬浮粒子为球形,根据斯 托克斯公式,其摩擦系数可表示为*p*=1/6πη*R*,其中η 为溶液的剪切黏度,*R*为粒子的半径.当粒子所受到 的泳力和摩擦力平衡时,粒子的运动达到了稳态,稳 态的迁移速度可表示为

$$u = \frac{\alpha_{\rm P}}{\gamma} \nabla \varphi \,. \tag{2}$$

泳力和摩擦力均来自于粒子和溶液之间的相互 作用,因此定向迁移的泳粒子受到的溶液所施加的 合力为零,这与外力(如重力)所导致的粒子的沉淀运动是完全不同的.此外,泳粒子迁移的同时也会导致周围流体的运动,由于泳力为内力,泳粒子所导致的流场具有源偶(source dipole)结构,会随着距离的3次方衰减,不同于沉淀粒子所导致的长程流场(随距离的1次方衰减).

上面介绍的泳效应的驱动场是从外界施加,如 果悬浮粒子自身能够通过某种手段产生局域的梯度 场,那么它就可能在这个自产生的梯度场下进行迁 移运动,该效应通常被称为自泳.自泳效应显然是一 种自推进运动,它构成了设计自驱动微马达的理论 基础^[28].当然,为了实现单向的自推进运动,自泳粒 子需要具有非对称结构(空间对称性破缺),这种非对 称性可以是材料上的,也可以是纯粹的几何形状上 的.自泳粒子产生梯度场的方式主要有两种:(1)催 化溶液中的化学反应,可以产生分子溶质的浓度梯 度或电势梯度(导电材料),分别对应着自扩散泳或自 电泳;(2)吸收光能加热周围的溶液,从而产生局域 的温度梯度,对应于自热泳.

2 介观模拟方法和建模介绍

2.1 多粒子碰撞动力学方法(MPC)基本算法

1999年,多伦多大学Kapral^[29,30]首先提出一种基 于粒子的介观模拟方法MPC,随后经过Gompper等 人^[31]的不断发展、改进,已成为一种有效的模拟技 术,广泛地应用于模拟软物质和复杂流体的研究中. 众所周知,宏观系统的特性是大量微观粒子运动的 集体表现,而长时间模拟大系统中巨量微观粒子运动的 所有信息是很困难的,在大部分研究所关心的尺度 上也是没有必要的.从动力学理论的角度来说,系统 的演化是由分子间相互碰撞决定的.因此,在一定时 间和空间尺度,多体碰撞的效应决定了系统性质. MPC方法不牵涉溶液粒子间力的计算,而是用碰撞 改变粒子速度.由于该方法中空间坐标和速度都是连 续的,并且遵守H定理,所以算法具有很强的稳定性.

在MPC算法中,动力学演化过程分两步完成. 第1步是移动,改变粒子*i*的位置 $\bar{r}_i(t)$.经过Δt时间, 速度为 \bar{o}_i 的溶液粒子获得新位矢: $\bar{r}_i(t)(t+\Delta t) =$ $\bar{r}_i(t)+\bar{o}_i\Delta t$.第2步是碰撞,改变粒子速度.将系统划 分格子,粒子按照位置归纳到具体格子中,碰撞发生 在每个格子中.考虑1个具体的格子(记为Γ),其内粒 子数目为 N_{Γ} ,则格子内所有粒子的质心速度为 $\bar{V}_{\Gamma} = \frac{\sum_{i=1}^{N_{\Gamma}} \bar{v}_{i}}{N_{\Gamma}}$.每个格子选择1个单位随机矢量 \bar{R} ,将 \bar{v}_{i} 绕着 \bar{R} 旋转角度 α ,得到新的碰撞后速度 $\bar{v}_{i}(t + \Delta t) =$ $\bar{V}_{\Gamma} + \hat{\omega}_{\Gamma}(\alpha) \cdot (\bar{v}_{i} - \bar{V}_{\Gamma})$,其中 $\hat{\omega}_{\Gamma}(\alpha)$ 为旋转算符.

由于碰撞规则保证了体系满足质量、动量、能量 守恒以及保持相空间体积不变,涨落和流体效应能 自动地包含进来.此外,不需考虑溶液分子间复杂相 互作用力,因此,一方面步长大(可类比平均自由程), 另一方面计算量小,且其分格子方式适合并行计算, 效率高.在MPC方法中,溶液的基本参数,如扩散、 黏滞系数等都可以从实际模拟中精确表达出来,因 此,MPC方法适合后续解析计算.MPC特别适用于以 下情况:(1)热涨落和流体动力学;(2)雷诺数和 Peclet数在0.1~100量级的体系;(3)要求输运系数具 有严格的解析解的情况;(4)构成相互作用不清楚的 复杂体系.

对于基本MPC算法,除了随机旋转,还有其他 的一些规则,如安德森热库法,适合研究快速涨落和 暂态过程.当平均自由程远小于格子长度时,还必需 对格子随机移动以满足伽利略不变性.对于有多种 不同性质溶液分子组成的多组分系统,可以对该方 法进行适当改进.另外,该基本规则不满足体系角动 量守恒,需进一步改进以适用于特殊情况^[32].

2.2 反应多粒子碰撞动力学方法(RMPC)基本算法

如果在溶液中有多种反应发生,马达所处的环 境就构成了化学活化的复杂体系.对溶液的模拟,还 需要考虑反应动力学,要求对MPC算法进行拓展. Rohlf等人^[33]在充分利用MPC的特点基础上,提出了 RMPC.本课题组^[32]简单地拓展了该方法,使其适用 于快速稀疏的反应.这种方法已被应用到各类具有 化学反应的体系,如化学振荡、化学波、细菌趋化等. 在这里将对该基本算法做简要介绍.

设有反应

$$R_{\mu}: \sum_{\ell=1}^{s} v_{\ell}^{\mu} X_{\ell} \xrightarrow{k_{\mu}} \sum_{\ell=1}^{s} \overline{v}_{\ell}^{\mu} X_{\ell} \quad (\mu = 1, \cdots, r) , \qquad (3)$$

其中, k_{μ} 为反应常数, X_{ℓ} 为 *s*种化学反应物中的第 ℓ 种, v_{ℓ}^{μ} 和 \bar{v}_{ℓ}^{μ} 为 R_{μ} 的反应系数. 假设在格子Г中, 第 ℓ 种粒子的数目 N_{Γ}^{ℓ} , 格子内粒子数 $N_{\Gamma} = \sum_{\ell=1}^{s} N_{\Gamma}^{\ell}$. 以格 子为独立的研究对象, 假设格子间的反应在一个步 长之内没有关联.反应 R_{μ} 发生的概率与 X_{ℓ} , v_{ℓ}^{μ} , k_{μ} , Δt 都有关.在一个格子内,在时间 $t \rightarrow t + \Delta t$ 时间内, 发生 R_{μ} 的概率为

$$P_{\mu} = a_{\mu}^{\Gamma} \Delta t = k_{\mu} (V_{\rm C}) \prod_{\ell=1}^{s} \frac{N_{\ell}^{\Gamma}!}{(N_{\ell}^{\Gamma} - v_{\ell}^{\mu})!} \Delta t = k_{\mu} (V_{\rm C}) h_{\mu}^{\Gamma} \Delta t .$$
(4)

 $k_{\mu}(V_{\rm C})$ 是一个格子内的约化反应常数.因此,到时间 t'不发生反应及在t'+dt'发生反应 R_{μ} 的概率密度为 $P_{\mu}(t') = a_{\mu}^{\Gamma} e^{-a_{0}^{\Gamma} t'}$.RMPC中,在时间间隔 Δt 内发生反应 R_{μ} 的概率为

$$p_{\mu}^{\Gamma}(N^{\Gamma},\Delta t) = \int_{0}^{\Delta t} \mathrm{d}t^{i} p_{\mu}^{\Gamma}(t') = \frac{a_{\mu}^{\Gamma}}{a_{0}^{\Gamma}} \left(1 - \mathrm{e}^{-a_{0}^{\Gamma}\Delta t}\right), \qquad (5)$$

其中没有任何反应的概率是 $e^{-a_0^{\Gamma}\Delta t}$,发生反应的概率 为1- $e^{-a_0^{\Gamma}\Delta t}$,发生某个反应 μ 的概率为 $\frac{a_{\mu}^{\Gamma}}{a_0^{\Gamma}} (1-e^{-a_0^{\Gamma}\Delta t})$.

2.3 多粒子碰撞-分子动力学(MPC-MD)联合方法

当溶液中放入一个溶质粒子时,溶质粒子受到 溶液分子的碰撞.常见的例子有胶体、聚合物、自驱 动生物马达、细菌、红细胞、囊泡等.溶液可以通过 MPC来模拟,如何模拟溶质与溶液的相互作用呢?

目前已经发展了多种模拟溶液与溶质相互作用的MPC方法.最自然和直接的方法是用MPC-MD方法^[18~20].溶液应用MPC方法模拟,而溶质与溶液的相互作用,用分子动力学描述.该方法的优点是物理图像清晰、自然直接简单,能细致地刻画马达周围溶液环境,结果可靠.

由于保留了太多的微观自由度,为了解决高频 模,分子动力学的模拟步长很小,在介观层面模拟效 率不高.MPC方法中,溶液分子间没有相互作用力, 只需识别马达附近格子内的粒子(数目不大),计算它 们与马达的作用力,因此能提高MD的速度.

在MPC-MD方法中,系统是这样演化的: 仅计 算溶质和溶液分子的作用力,对所有粒子先做n步 MD(n通常为10²量级); 然后再做1步MPC碰撞,以改 变溶液粒子的速度,依次不断演化.

3 MPC-MD方法在自驱动马达模拟研究中的应用

3.1 平动马达模型和动力学性质

实验上实现的自泳平动微马达(microswimmer)

具有多种不同的几何结构,如棒状、球形、二聚体和 其他结构.主要的推进机制是自电泳、自扩散泳和自 热泳.在模拟上,由于模拟方法的局限性以及为了简 化模型,目前大多数的模拟工作都是研究二聚体形 状或球形的自扩散泳和自热泳驱动的微马达.下面 主要针对此类平动微马达做简单介绍.

二聚体结构的微马达可以通过两个连接在一起 的球形粒子来构造,其中一个粒子负责产生局域的 梯度场(活性粒子),例如浓度、温度、电场等;而另 一个粒子在这个梯度场下将受到1个对应的泳力,即 负责产生驱动力(驱动粒子),从而驱动这个二聚体沿 着其对称轴整体运动.自推进运动速度的大小和方 向依赖于驱动粒子所受到的泳力,即取决于该粒子 与溶剂分子之间的相互作用和梯度场的大小.图1是 自扩散泳和自热泳二聚体的示意图.

自扩散泳的驱动依赖浓度梯度场.当处于动态 平衡时,轴向的驱动力 F_{pro} 与摩擦力相等,即 $F_{\text{pro}} = f = \gamma u$.理论上,可通过计算驱动力和摩擦系 数得到驱动速度 $u = \frac{F_{\text{pro}}}{\gamma}$.在MPC中,摩擦系数可由 模拟中的参数设定,如液体温度、密度等^[30].通过在 径向边界条件下求解催化C球上的反应扩散方程,可 得到A,B粒子在N球周围的分布函数,计算出径向的 驱动力,从而得到速度,理论速度与模拟结果基本一 致^[7].模拟中,为了使驱动粒子产生非零的扩散泳驱



图1 (网络版彩色)(a) 自扩散泳微观二聚体示意图. C珠子表面可以 催化溶液中的化学反应A→B,产生分子溶质的浓度梯度,其中反应 溶剂分子从远离二聚体的区域注入;而N珠子感受到这个局域的浓 度梯度场产生扩散泳力,从而驱动二聚体整体运动. (b) 自热泳微观 二聚体.h珠子可以加热周围的液体(通过边界热浴)产生温度梯度, 其中溶剂具有一个固定的平均温度;而p珠子在该温度梯度下产生热 泳力,从而驱动二聚体自推进运动^[18]

Figure 1 (Color online) (a) Catalytic (C) and noncatalytic (N) dimer spheres and the collision events that occur on interaction of the A and B species with each sphere with the reaction $A \rightarrow B$. (b) Schematic diagram of the simulated nanodimer solution. The monomer can be heated to a fixed temperature and it is strongly linked to a second monomer p. The system has then a radially symmetric temperature gradient^[18]

动力,驱动粒子(C球)与两种溶剂分子必须有不同的 相互作用.

自热泳二聚体的自推进速度取决于自热泳力以 及二聚体沿轴向的流体力学摩擦系数^[18],摩擦系数 主要依赖于二聚体的大小和液体的黏度.固定二聚 体尺寸和忽略黏度随温度的变化时,二聚体的摩擦 系数保持不变,因此在该情况下,其自推进速度仅取 决于自热泳力.另一方面,热泳力依赖于h珠子所产 生的温度梯度和p珠子的热泳系数(即材料).二聚体 的自推进速度与h珠子产生的局域温度梯度和p珠子 的热泳系数之间具有很好的线性联系,与前面提到 的线性响应区域热泳力的表达式是一致的.

根据质量和能量守恒,自扩散泳二聚体所产生的浓度梯度场和自热泳二聚体所产生的温度梯度场都是随着距离的二次方衰减的.另一方面,二聚体是一个典型的力偶类型的人造细菌,所导致的流场具有推进者(pusher)或拉动者(puller)结构,也是随着距离的二次方衰减的^[32].因此,如果把多个此类自泳二聚体放在一起,它们之间不仅具有多体的流体力学作用,同时也具有梯度场所导致的复杂效应.这与通常的生物细菌和藻类是完全不同的.

在模拟自泳二聚体时,由于二聚体各向异性的 几何结构,将受到溶剂所施加的随机力矩作用,因此 二聚体的转动扩散动力学是固有的.与二聚体不同, 自泳双面球具有完全对称的几何结构,需要额外的 模拟技巧来引入转动扩散.对于球对称粒子而言,转 动扩散完全来自于粒子表面的无滑移或部分滑移类 型的边界条件.大体上有两种方式可以引入无滑类

型的边界条件:微观方式和介观方式.在微观方式 中,双面球粒子由若干个更小的珠子通过键势能约 束在一起而构成^[34,35];溶剂分子与双面球表面上的 每个珠子都具有势能相互作用,从而可以施加与双 面球表面相切的作用力,导致双面球的转动扩散.在 介观方式中,双面球仅用一个单珠子模拟^[32],无滑 边界条件可以通过设计珠子与溶剂分子之间的碰撞 规则来实现,比如溶剂分子的弹回碰撞规则(bounceback). 弹回碰撞规则指的是当溶剂粒子与界面相碰 时,其速度反向,由于双面球粒子处于运动状态,弹 回碰撞规则需要在双面球的参考系下执行,这不同 于固定边界的情况. 溶剂分子与双面球表面之间的 弹回碰撞可以导致正确的转动扩散行为.同时,为了 产生较强的自泳效应(自推进运动), 溶剂分子与双面 球之间可以通过势能相互作用耦合在一起. 在这样 的介观模型中, 溶剂分子与双面球之间包括两种不 同的相互作用方式.

引入无滑移边界条件后,根据双面球的方向矢 量规定一个产生梯度场的半球(图2),该半球可以通 过催化反应产生分子溶质的浓度梯度或者通过边界 热浴产生温度梯度,进而模拟自扩散泳或自热泳运 动.在自产生的浓度梯度下,双面球受到扩散泳力, 从而驱动自身沿着对称轴运动.通过改变溶液分子 与双面球之间的相互作用或催化的化学反应,可以 灵活地调节双面球的自推进速度,如图2所示.自热 泳的双面球可以利用类似的方法进行模拟,但是催 化半球变为加热半球(利用边界热浴),并且溶液通常 只包括一种成分.此类模拟上实现的自泳双面球所



图 2 (网络版彩色)(a) 自扩散泳双面球. 其中, 右半球表示催化化学反应A→B, 反应物溶剂分子从远离双面球的区域注入. 双面球与A和B成 分具有不同的势能相互作用, 此外, A和B溶液粒子与双面球表面具有弹回碰撞耦合. (b) 双面球粒子产生的稳态B粒子浓度分布^[32] **Figure 2** (Color online) (a) Potential interactions between the two solvent species and the Janus particle. Schematic representation of the catalytic and non-catalytic hemispheres of the Janus particle and the interaction of the A and B species with each hemisphere, for the A→B reaction. The right hemisphere corresponds to the catalytic part. (b) Local number density distribution of B-type particles induced by a self-diffusiophoretic Janus particle with the A→B reaction^[32]

导致的流场具有源偶结构,随着距离的三次方衰减, 比场梯度的衰减更快(二次方),因此运动过程中所导 致的流体力学效应相对较弱.

3.2 转动马达的模型和动力学性质

两种不同的转动马达,一种具有非对称的材料, 另一种具有非对称的几何结构.首先考虑材料非对称性的马达,如图3(a)所示.它由3个大小相同的珠 子构成,形成一个可以绕转中心转动的刚体,悬浮在 一个由A和B两种成分组成的二元溶液中^[36].3个珠子 由不同的材料构成,因此具有不同的功能.



图 3 (网络版彩色)(a) 转动马达示意图. 体系中含有 2 种流体粒子 (A和B)以及 3 个珠子组成转动马达, 3 个珠子编号分别为I, II, III. 当 A流体粒子碰撞到III号珠子时发生反应,按照一定的概率变成B粒 子; 当B粒子超出体系中心距离为*Rw*时,以概率一变为A粒子.(b) 静 止马达所产生的B流体粒子的浓度分布^[36]

Figure 3 (Color online) (a) Sketch of simulation system setup. Chemical reaction from A to B is catalyzed by beads III and when the distance between system center and B is greater than Rw, chemical reaction from B to A takes place. (b) Concentration distribution of B solvent in steady state^[36]

每个珠子的具体功能和性质总结如下:珠子I对 A,B流体粒子具有不同的相互作用.因此在流体粒 子的浓度梯度下,可以产生扩散泳力.珠子II也对A, B流体粒子具有不同的相互作用,也会产生扩散泳 力,但是其产生的驱动力不同于珠子I(否则没有净力 矩).珠子III催化化学反应A→B,负责产生局域的 浓度梯度.为了维持稳定的化学反应,必须不断有反 应物注入体系.在模拟中,利用相反的化学反应 B→A实现反应物的注入,类似的技巧已经被成功 地用来模拟其他自扩散泳微观机械.在珠子III表面 上,化学反应A→B以一定的反应概率P_r进行,通过 调节P_r可以调节B流体粒子的浓度梯度,进而调节珠 子I,II的扩散泳力大小.

图4显示了马达转动速率随着珠子III上的反应速率的变化关系.随着反应速率的增加,B粒子的浓度梯度增加,从而转动角速度相应增加;但当*P*₁>0.1后,



图 4 (网络版彩色)(a)转动马达角速度随珠子Ⅲ上反应概率的变化.
(b)不同材料(相互作用)组合的微观马达转动的角位移作为时间的函数.此时仅改变珠子Ⅱ与B流体粒子之间的相互作用.实心符号代表 吸引势,空心符号代表排斥势^[36]

Figure 4 (Color online) Angular velocity as a function of reaction probability. (b) Angular velocity changes along with the change of potential of beads II and keep potential of beads I. Filled symbols represent attractive potential, and hollow symbols represent repulsive potential^[36]

转动角速度达到饱和,进一步增大反应速率并不增加转动角速度.这是因为当反应速率增加到一定程度时,A流体粒子不足以快速地扩散到珠子III表面,限制了反应产物B流体粒子浓度梯度的进一步提高,导致了扩散限制的反应饱和.图4展示了不同相互作用势组合(即不同材料)对马达转动角速度的影响,所有改变的势都是指改变珠子II与B流体粒子的作用势.

接下来我们将讨论由于纯粹的几何形状的非对 称性导致的自驱动转动. 一个非对称的微齿轮悬浮 在二元溶液中,齿轮由同一种材料构成,溶液包括A 和B两种成分^[37].齿轮的边缘是由一系列小的珠子所 构成,每个珠子通过较硬的势能固定于一个可以绕 中心自由转动的刚性的齿轮边缘上.齿轮与溶液之 间的耦合是通过齿轮边缘处的珠子与溶液分子之间 的相互作用来实现的, 珠子与A溶液粒子和B溶液粒 子具有不同的相互作用势. 图5显示了一个自扩散泳 的微观齿轮,齿轮的边界可以均匀地催化溶液中的 化学反应,同时系统的外边界可以不断地向系统内 部输入反应物,从而维持一个稳定化学反应.由于齿 轮边缘的锯齿状结构,除了导致径向的浓度梯度外, 也可能导致平行于齿轮边缘的切向浓度梯度,如图5 所示. 由于存在切向的浓度梯度, 齿轮的边界将受到 扩散泳力. 由于齿轮的非对称结构, 长边与短边的扩 散泳力将产生一个净力矩作用在齿轮上,从而驱动 齿轮自发地单向转动.

当改变齿轮与溶液粒子之间的相互作用时,即 改变齿轮的扩散泳性质,齿轮将改变其转动速度的 大小甚至方向.为了显示空间对称性破缺对实现自 驱动转动的重要性,模拟了一个具有对称几何形状 的齿轮.在这种情况下,短边和长边的扩散泳力所贡 献的力矩完全抵消,因此齿轮没有净的平均转动.

通过调节齿轮表面的催化反应概率,可以调节 齿轮边界处的切向浓度梯度,进而改变齿轮边界所 受到的扩散泳力和施加在齿轮上的力矩.图6显示了 齿轮转动角速度随着切向的反应产物浓度梯度的变 化曲线.图6(a)中,齿轮具有较高的温度,而系统的 边界具有较低的温度.随着切向浓度梯度的增加,转 动角速度单调的线性增加,这一依赖关系与线性响 应下的扩散泳力和浓度梯度的线性联系是一致的. 图6(b)是齿轮边缘处温度分布的放大图,可以明显地 看到沿着齿轮的长边和短边存在切向的温度梯度, 温度梯度指向齿轮边缘的凹角处.



图 5 (网络版彩色)(a) 自扩散泳微齿轮.齿轮的边界可以催化溶液 中的化学反应 A→B,反应物分子从系统的边界处(圆形边界)持续地 注入,同时反应产物不断地从边界处输出到系统外. (b) 一个固定的 齿轮所产生的稳态的B流体粒子浓度分布.齿轮边界的凹角处具有 更高的反应产物浓度^[37]

Figure 5 (Color online) (a) Sketch of the simulation setup of the eighttooth microgear within a circular wall. Inset depicts the chemical reaction from A to B catalyzed by the edges of the microgear. (b) Product concentration fraction distribution in the steady state^[37]

相似的微齿轮设计也能利用自热泳效应来驱动, 此时齿轮的边界不是催化化学反应而是加热周围的 流体,同时系统的边界具有较低的温度,用以输出热 量^[37].模拟时,高温的齿轮和低温的边界可以容易 地通过边界热浴来实现,齿轮边缘和系统边界处的 珠子分别具有较高和较低的热运动的动能(热运动速 度分别从高温和低温的Maxwell速度分布中抽取). 当系统达到稳定时,除了径向的温度梯度外,沿着齿 轮的边界也存在切向的温度梯度(图6).切向的温度



图 6 (网络版彩色)(a) 固定的自热泳齿轮所产生的稳态温度分布.(b) 齿轮边缘处温度分布的放大图,可以明显地看到沿着齿轮的长边和短边 存在切向的温度梯度,温度梯度指向齿轮边缘的凹角处^[19]

Figure 6 (Color online) (a) Steady state distribution of the solvent temperature. (b) Zoom-in in the neighborhood of one gear tooth, indicating the temperature gradients in the long and short $edges^{[19]}$

梯度可以导致热泳力施加在齿轮的边界上,由于齿轮的非对称性,长边和短边的热泳力可以贡献一个 净力矩在齿轮上,从而导致齿轮的单向转动.

3.3 化学活化介质与马达的相互作用动力学

众所周知, 生物体系是一个巨大的生化反应网络, 这类环境往往是化学活化的, 展示了各种反应扩散过程^[38]. 基于泳机理的自驱动马达由梯度场驱动, 而梯度场受到周围复杂时空变化环境的影响. 最近, Epstein和Xu^[39]提出反应扩散过程深刻影响微/纳尺

度马达动力学行为,特别是对马达的集体行为.他们 在微纳尺度另洛索夫-扎鲍廷斯基(BZ)反应中,发现 了丰富多彩的化学斑图(图7).本课题组应用反应扩 散方程对这些斑图(如螺旋波^[40]、混沌^[41]、图灵斑 图^[42])的动力学性质做了一些前期研究.

以一个简单的活化环境为例,如果燃料粒子既 参与马达催化反应又参与溶液反应,马达-梯度场体 系的非平衡态受到改变,马达的运动将对周围溶液 组成和反应非常敏感.以二聚物球形马达为例^[43]. 催化端(C)发生反应 A → B(图1(a)),生成B粒子



图 7 微乳液BZ反应中的各类斑图^[39]

Figure 7 Pattern formation in BZ miciremulsion^[39]

的浓度场如图8(a)所示, $k_1=0$ 对应C球周围B粒子浓度曲线如图8(b)中不可逆反应所示.如果溶液是化学活化的,发生的反应 B+2A $\xrightarrow{k_2}$ 3A 将减小B粒子的浓度梯度(可逆不平衡反应),从而影响惰性球N周围B浓度的不对称分布,影响马达速度.当两种反应达到动态平衡($k_1/k_1 = k_2/k_2 = n_B^{eq}/n_A^{eq}$)时,图8所示的B浓度梯度场将消失(可逆平衡反应),布朗运动将取代自驱动.

因此,环境对马达的动力学性质影响是非常明显的.在活化生化网络环境中,环境提供燃料,并吸收产生的产物,以保持整个体系的循坏.从这个角度来说,如果要使设计的马达在实际环境中能实现预想功能,需要研究环境对其动力学的影响.生化体系有各种各样的化学振荡,展示生命的节律^[38]. Robertson和Kapral^[44]应用RMPC方法,用Selkov模型模拟了糖酵解过程中的振荡性质,马达在该振荡介质中的驱动力和速度都展示了振荡行为.



图 8 (网络版彩色)(a) B粒子浓度场分布. (b) 三种反应情况下(不可 逆、可逆不平衡、可逆平衡), 粒子在C球周围的分布关系^[7,43]

Figure 8 (Color online) (a) The average number density profile of B molecules in the vicinity of the nanodimer. (b) The local steady state concentration of B particles around the catalytic sphere C for an irreversible reaction, a reversible reaction which breaks the detailed balance, and a reversible reaction which satisfies detailed balance^[7,43]

化学波在反应扩散系统中是很常见的. 化学波 对马达动力学性质的影响, 以及是否可以应用化学 波控制马达运动,引起了人们很大的兴趣.生化系统 中的化学波复杂丰富,有各种不同的形式.近期,本 课题组^[20]应用RMPC方法,构造了一个简单的化学 波,并且研究了该化学波与二聚物马达的相互作用 动力学. 模拟的体系是一个准二维系统, 一半全部为 A粒子(A相),一半全部为B粒子(B相)(图9).在系统 中发生的自催化反应 $B+2A \xrightarrow{k_2} 3A$, k为反应常数, 使得在A/B界面形成一个化学波峰(A相自左向右传 播). 碘/亚砷酸系统可由此自催化反应精确描述^[45]. 实验上已研究过其形成的化学波峰[46]. 当化学波峰 的行进速度小于马达速度时,马达将从富有燃料的A 相(图9(a))追上化学波峰(图9(b), (c)),并保持跟随化 学波的运动(图9(d)). 由于此时B相没有燃料, 马达的 轴向速度迅速减小(图9(f)),在波峰上随波做布朗运 动.一旦催化端朝向A相,马达将获得自驱动能力, 离开波峰. 如果初始时刻马达在化学波峰的前面(B 相)做布朗运动,一旦A相的波峰来临,马达也会朝A 相运动.不管初始条件如何,当燃料的化学波峰来 临,马达与波峰作用后都将沿着化学波反向运动,整 个过程如同马达在波峰上被反射.

较早之前, Mikhailovt和Meinkohn^[47]就预测化学 波能影响活化和非活化的粒子的运动性质. 当然, 这 里展示的化学波对马达的作用只是一个简单的例子. 由于化学波丰富的形态和性质属性,马达与之相互 作用的机理也不同.一方面,需要研究它们之间的相 互作用,掌握活化介质对马达动力学性质的影响,设 计符合生物活化体系的马达;更进一步地,可以利用 活化介质,探索更好的驱动机理,更方便地控制马达 运动的方法. 譬如, 可以利用图灵条状斑图, 以斑图 为预设的路径,限制马达的定向长程运动,这与非生 物马达在微管中的运动类似[48];也可以利用丰富的 斑图结构为衬底,进行活化纳米粒子的自组装.另一 个方面,马达催化端发生的反应,也会对活化介质中 的反应扩散动力学性质产生影响,特别是当系统处 于动力学分岔点附近的时候,譬如驱使系统动力学 失稳形成螺旋波或湍流、驱动双稳介质从一个吸引子 到另一个吸引子等丰富的动力学现象.

3.4 自驱动马达的趋化动力学

生物系统中趋化动力学的研究有着悠久的历史.



图 9 (网络版彩色)二聚物马达与化学波峰的相互作用过程. (a)~(e) 马达在燃料丰富区域自左向右运动, 追上波峰并在波峰上完成翻转后反方运动; (f) 在波峰上时马达的轴向速度趋于 0^[20]

Figure 9 (Color online) Dynamics of the self-propelled nanodimer in presence of a chemical wave front. (a)–(e) The instantaneous configuration of A and B molecules in the vicinity of the noncatalytic particle in a slice. (f) The average center of mass velocity of the nanodimer versus time^[20]

1881年, Engelmann^[49]在研究光合作用过程中发现细 菌喜欢向含氧丰富的区域游动. 1888年, Pfeffer^[50]利 用实验装置第一次观测到趋化现象. 细菌的趋化通 过信号感应、分子间信号传递、信号响应3个阶段完 成. 细菌能探测引诱物的浓度变化, 通过"记忆效应" 决定趋利避害的趋化过程. 随着对生物科学的重视 和生物技术的飞速发展, 细菌趋化仍然是一个研究 热点, 许多问题(如信号响应动力学等)仍被持续关注 研究中^[51].

与生物马达相比,人工制备的自驱动马达结构 非常简单,但是也展示了趋化行为.2007年,Hong等 人^[52]在实验中首次发现了2µm长的铂-金纳米棒马达 也具有趋化性质.把一块浸了H₂O₂的凝胶置于容器 中央形成H₂O₂梯度场,以H₂O₂的燃胶置于容器 中央形成H₂O₂幕浓度区域(凝胶周围),表现出趋化性. 由于Pt-Au马达没有复杂的信号传导机制,其趋化机 理引起了人们的很大兴趣.Hong课题组^[53~55]提出其 趋化机理为"活化扩散",即平移扩散系数的梯度导 致的统计规律.更进一步的实验发现,马达趋化还与 其旋转扩散有关,当马达趋向高浓度区域时,其旋转 变慢,驰豫时间变长,旋转扩散系数减小,有利于马 达的趋化行为.

由于小尺度和强涨落,实验上对趋化过程的细 致描述有一定难度.数值模拟提供了强有力的工具. 本课题组^[56]应用MPC方法建立了准二维的燃料梯度 场模型(图10(a)).在马达趋化过程中,二聚物马达的 轨迹和旋转都呈现随机特性.对随机过程进行大量 模拟、统计发现,当马达催化球朝向高浓度区域时 $\theta < 90^{\circ}(\theta指马达N指向C的轴与x正方向之间的夹角),$ 其轴向速度分量V_R和质心速度 < V_{emx}>都比背离时 $(<math>\theta < 90^{\circ}$)要大(图10(b)); $\theta < 90^{\circ}$ 时,其转动也要相对慢 一些.因此,可以认为人工自驱动马达的趋化机理是 扩散系数(包括平移和旋转)有偏向导致的统计规律.

另一个数值模拟可研究的是决定趋化速度的因素,而在实验上有一定难度.通过对趋化过程的分析,可以大致地给出趋化速度的关系 $V_{cmx} = \eta x = \lambda(\tau_{R})\gamma kx$,其中x为到燃料浓度0点的距离,k为燃料场梯度, γ 为马达对燃料场浓度变化的敏感系数,其表现为旋转驰豫时间 τ_{R} 的增函数.其中参数 τ_{R} 由马达的几何形状、反应性质等决定.

马达几何形状影响趋化动力学性质.Baraban等 人^[54]在Ψ形微流芯片中发现杆状和球状马达都偏向 燃料浓度高的区域,展示出趋化行为,而且双面胶球 的趋化性更明显.Morqan等人^[55]设计了火柴棒状的 马达,有很好的趋化性.不管马达几何形状如何变 化,通过模拟研究和分析,对其的影响可归结为对2 个基础物理参数(γ和 τ_R)的影响^[56],前者刻画了马达 对浓度场的敏感性.一般地,在一定浓度时驱动力越 强,γ越大;后者是旋转驰豫时间 τ_R,能增强趋化性. 设计有良好趋化性的马达,首先马达的构型要对浓 度场敏感,提高能量转化以提高驱动力;还要有较大 的 τ_R,需要将马达设计成杆状,这或许是生物系统中



图 10 (网络版彩色)(a) 燃料粒子线性梯度场. (b) 从大量趋化过程 中统计出的轴向速度分量V_R和质心速度<V_{emx}>与偏向角度θ的关 系^[56]

Figure 10 (Color online) (a) The concentration profile of solvents and fuel particles. (b) Distribution of $V_{\rm R}$ on the orientational angle $\theta^{[56]}$

细菌大部分是杆状的原因.

4 结论和展望

本文回顾了利用混合介观模拟方法研究自泳微 马达的进展.该模拟方法中,溶剂利用粗粒化的

参考文献

1 Wang W, Li S X, Mair L, et al. Acoustic propulsion of nanorod motors inside living cells. Angew Chem Int Ed, 2014, 53: 3201-3204

- 2 Xu T L, Soto F, Gao W, et al. Reversible swarming and separation of self-propelled chemically powered nanomotors under acoustic fields. J Am Chem Soc, 2015, 137: 2163–2166
- 3 Balzani V, Credi A, Clemente-Leon M, et al. Autonomous artificial nanomotor powered by sunlight. Proc Natl Acad Sci USA, 2006, 103: 1178–1183
- 4 Chang S T, Panuov V N, Petsev D N, et al. Remotely powered self-propelling particles and micropumps based on miniature diodes. Nat Mater, 2007, 6: 235–240
- 5 Gao W, Sattayasamitsathit S, Manesh K M, et al. Magnetically powered flexible metal nanowire motors. J Am Chem Soc, 2010, 132: 11403–14405
- 6 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
- 7 Ruckner G, Kapral R. Chemically powered nanodimers. Phys Rev Lett, 2007, 98: 150603
- 8 Mou F Z, Li Y, Chen C R, et al. Single-component TiO2 tubular microengines with motion controlled by light-induced bubbles. Small,

MPC方法来模拟,而微马达以及微马达与溶剂的相 互作用利用MD进行模拟.该混合模拟方案不仅具有 极高的模拟效率,而且能够正确地描述实际体系中 所具有的本质物理过程,如热涨落、流体力学作用、 热传导、质量扩散、耗散等.因此,该方案特别适合 用来研究自泳微马达系统,能够提供正确的微观物 理信息.利用该混合模拟方法设计了不同形式的自 泳微马达,包括自泳平动马达(二聚物和双面球)和自 泳镜马达,包括自泳平动马达(二聚物和双面球)和自 泳转动微马达(转子和齿轮),并且研究了它们的动力 学性质.进一步地利用该模拟方法研究了复杂的环 境系统对自泳平动微马达的动力学行为的影响,主 要介绍了马达与化学波峰作用和马达趋化两个例子. 这些研究都表明该混合介观模拟方法是研究自泳微 马达的一个理想和强有力的工具.

自泳微马达能够在流体环境中执行微观任务, 因此特别适合应用于微流系统之中,有重要的实用 价值.此外,自泳微马达具有固有的非平衡特点,因 此由多个自泳微马达所组成的溶液构成了一类新的 非平衡系统——活性胶体溶液.活性胶体展现出显著 不同于被动胶体系统的非平衡结构和动力学行为, 目前对它的非平衡物理问题的研究已经吸引了极大 的兴趣.以上这两方面指出了利用混合介观模拟方 法研究自泳微马达的重要方向和趋势:一方面利用 该模拟方案进一步设计新颖高效的微观器件,为实 验上实现高性能的微观机器提供理论观点和依据; 另一方面利用该方案模拟包含多个自泳微马达的胶 体溶液,研究其有趣的非平衡结构和动力学行为,从 而为建立相应的非平衡统计物理提供模拟上的依据. 2015, 11: 2564-2570

- 9 Wu Z G, Wu Y J, He W P, et al. Self-propelled polymer-based multilayer nanorockets for transportation and drug release. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 7000–7003
- 10 Shiroguchi K, Kinosita K, Myosin V. Walks by lever action and Brownian motion. Science, 2007, 316: 1208–1212
- 11 Gao L, Liu Q, Zhang Y Y, et al. Constructing an array of anchored single-molecule rotors on gold surfaces. Phys Rev Lett, 2008, 101, 197209
- 12 Vu H T, Chakrabarti S, Hinczewski M, et al. Discrete step sizes of molecular motors lead to bimodal non-Gaussian velocity distributions under force. Phys Rev Lett, 2016, 117: 078101
- 13 Zhao Y P. Surface and Interface Physical Mechanics (in Chinese). Beijing: Science Press, 2012 [赵亚溥. 表面与界面物理力学. 北京: 科学出版社, 2012]
- 14 Howse J R, Jones R A L, Ryan A J, et al. Self-motile colloidal particles: From directed propulsion to random walk. Phys Rev Lett, 2007, 99: 048102
- 15 Ke H, Ye S, 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
- 16 Valadares L F, Tao Y G, Zacharia N S, et al. Catalytic nanomotors: Self-propelled sphere dimers. Small, 2010, 6: 565–572
- 17 Mei Y F, Solovev A 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
- 18 Yang M C, Ripoll M. Simulations of thermophoretic nanoswimmers. Phys Rev E, 2011, 84: 061401
- 19 Yang M C, Ripoll M. A self-propelled thermophoretic microgear. Soft Matter, 2014, 10: 1006–1011
- 20 Thakur S, Chen J X, Kapral R. Interaction of a chemically propelled nanomotor with a chemical wave. Angew Chem Int Ed, 2011, 50: 10165–10169
- 21 Ouyang Q. Pattern Formation in Reaction-diffusion System (in Chinese). Shanghai: Science and Technology Education Publishing House, 2012 [欧阳颀. 反应扩散系统中的斑图动力学. 上海: 科技教育出版社, 2000]
- 22 Kapral R, Showalter K. Chemical Waves and Patterns. New York: Springer, 1995
- 23 Squires T M, Quake S R. Microfluidics: Fluid physics at the nanoliter scale. Rev Mod Phys, 2005, 77: 977
- 24 Bocquet L, Charlaix E. Nanofluidics, from bulk to interfaces. Chem Soc Rev, 2010, 39: 1073-1095
- 25 Lauga E, Powers T R. The hydrodynamics of swimming microorganisms. Rep Prog Phys, 2009, 72: 096601
- 26 Elgeti J, Winkler R G, Gompper G. Physics of microswimmers-single particle motion and collective behavior: A review. Rep Prog Phys, 2015, 78: 056601
- 27 Anderson J L. Colloid transport by interfacial forces. Ann Rev Fluid Mech, 1989, 21: 61-99
- 28 Golestanian R, Liverpool T B, Ajdari A. Designing phoretic micro- and nano-swimmers. New J Phys, 2007, 9: 265–269
- 29 Malevanets A, Kapral R. Mesoscopic model of solvent dynamics. J Chem Phys, 1999, 110: 8605–8613
- 30 Kapral R. Multiparticle collision dynamics: Simulation of complex systems on mesoscales. Adv Chem Phys, 2008, 140: 89–146
- 31 Gompper G, Ihle T, Kroll D M, et al. Multi-particle collision dynamics: A particle-based mesoscale simulation approach to the hydrodynamics of complex fluids. Adv Polym Sci, 2009, 221: 1–99
- 32 Yang M C, Wysocki A, Ripoll M. Hydrodynamic simulations of self-phoretic microswimmers. Soft Matter, 2014, 10: 6208-6218
- 33 Rohlf K, Fraser S, Kapral R. Reactive multiparticle collision dynamics. Computer Phys Commun, 2008, 179: 132–139
- 34 Chen J X, Zhu J X, Zhao Y H, et al. Simulating bistable biochemical systems by means of reactive multiparticle collision dynamics. Commun Nonlinear Sci Numer Simulat, 2014, 19: 2505–2512
- 35 Lugli F, Brini E, Zerbetto F. Shape governs the motion of chemically propelled Janus swimmers. J Phys Chem C, 2012, 116: 592–598
- 36 Shen M, Liu R, Hou M, et al. Mesoscale simulation of self-diffusiophoretic microrotor. Acta Phys Sin, 2016, 65: 170201
- 37 Yang M C, Ripoll M, Chen K. Catalytic microrotor driven by geometrical asymmetry. J Chem Phys, 2015, 142: 254902
- 38 Goldbeter A. Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms. Cambridge: Cambridge University Press, 1997
- 39 Epstein I R, Xu B. Reaction-diffusion processes at the nano- and microscales. Nat Nanotechnol, 2016, 11: 312–319
- 40 Chen J X, Guo M M, Ma J. Termination of pinned spirals by local stimuli. Europhys Lett, 2016, 113: 38004
- 41 Chen J X, Mao J W, Xu J R, et al. Suppression of spirals and turbulence in inhomogeneous excitable media. Phys Rev E, 2009, 79: 066209
- 42 Chen W Q, Zhang H, Ying H P, et al. Transition from turing stripe patterns to hexagonal patterns induced by polarized electric fields. J Chem Phys, 2007, 127: 154708
- 43 Thakur S, Kapral R. Dynamics of self-propelled nanimotors in chemically active media. J Chem Phys, 2011, 135: 024509
- 44 Robertson B, Kapral R. Nanomotor dynamics in a chemically oscillating medium. J Chem Phys, 2015, 142: 154902

- 45 Horvath D, Petrov V, Scott S K, et al. Instabilities in propagating reaction-diffusion fronts. J Chem Phys, 1993, 98: 6332-6334
- 46 Miton R A, Scott S K. Instabilities of cubic autocatalytic waves on two and three dimensional domains. J Chem Phys, 1995, 102: 5271-5277
- 47 Mikhailov A, Meinkohn D. Self-motion in physico-chemical systems far from thermal equilibrium. Lect Notes Phys, 1997, 484: 334–345
- 48 Ghosh A, Fischer P. Controlled propulsion of artificial magnetic nanostructured propellers. Nano Lett, 2009, 9: 2243-2245
- 49 Engelmann T W. Neue methode zur untersuchung der sauerstoffausscheidung pflanzlicher undthierischer organismen. Pflufers Arch Ges Physiol, 1881, 25: 285–292
- 50 Pfeffer W. Uber chemotaktische bewegungen von bacterien, flagellaten and volvocineen. Untersuch Bot Inst, 1888, 2: 582-663
- 51 Si G W, Wu T L, Tu Y H, et al. Pathway-based mean-field model for *Escherichia coli* Chemotaxis. Phys Rev Lett, 2012, 109: 048101
- 52 Hong Y Y, Blackman N M K, Kopp N D, et al. Chemotaxis of nonbiological colloidal rods. Phys Rev Lett, 2007, 99: 178103
- 53 Ke H, Ye S G, 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
- 54 Baraban L, Harazim S M, Sanchez S, et al. Chemotactic behavior of catalytic motors in microfluidic channels. Angew Chem Int Ed, 2013, 52: 5552–5556
- 55 Morqan A R, Dawson A B, Mckenzie H S, et al. Chemotaxis of catalytic silica-manganese oxide "matchstick" particles. Mater Horiz, 2014, 1: 65–68
- 56 Chen J X, Chen Y G, Ma Y Q. Chemotactic dynamics of catalytic dimer nanomotors. Soft Matter, 2016, 12: 1876–1883

Summary for "自驱动马达在复杂环境中的设计和介观模拟"

Design and mesoscopic description of self-propelled nanomotor in complex environment

CHEN JiangXing^{1*} & YANG MingCheng²

¹Department of Physics, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China;

² Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

* Corresponding author, E-mail: jxchen@hdu.edu.cn

Self-propulsion of micron and nanoscale objects in the low Reynolds number regime are commonly observed in biological systems. Micron and nanoscale synthetic self-propelled objects have been fabricated recently and the mechanisms that underlie their operation have been described. Researches about such motors are the interesting topic because of their potential applications as vehicles for drug delivery, cargo transport, motion-based bio-sensing, nanoscale assembly, targeted synthesis, nano- and microfluidics, etc. One type of such motors based on phoretic self-propulsion exhibit various dynamical phenomena that have attracted increasing attentions in the front interdiscipline fields of soft condensed matter, statistical physics, and nanotechnology. Studies on designing interesting nano-motor that can execute special tasks and exploration of their dynamics behavior in complex active matter have been more attractive recently.

In this review, we introduce the mesoscopic dynamical scheme that is based on a coarse-grain description of molecular collisions-multiple particles collision dynamics (MPC). There are several attractive features of such a mesoscopic description. Due to simple dynamics, it is both easy and efficient to simulate. The equations of motion are easily written and the techniques of nonequilibriun statistical mechanics can be used to derive macroscopic laws and correlation function expressions for the transport properties. One can derive accurate analytical expressions for the transport coefficient. Especially, the mesoscopic description can be combined with full molecular dynamics in order to describe the properties of solute species, such as motor or colloids, in solution. Since all of the physical conservation laws are satisfied, hydrodynamic interactions, which play an important role in the dynamical properties of such systems, are automatically taken into account without additional assumption. This method can be combined with full molecular dynamics (MD) to construct a hybrid MPC-MD method. Furthermore, the reaction in solution can be taken into account, which extends the method as reactive multiple particles dynamics (RMPC). Therefore, the mesoscopic method can be utilized to simulate complex systems.

In these examples, the motors move by selfphoresis, where the gradient of some field across the motor, which is generated by asymmetrical activity. It induces fluid flow in the surrounding medium resulting in propulsion. The phoretic propulsion mechanisms include self-electrophoresis, self-diffusiophoresis and selfthermophoresis. Here, we describe the basic theory for phoretic propulsion mechanisms.

Then, we briefly review the process of simulation on self-propelled motor in recent years. Especially, we introduce the results in designing motor with different dynamics by means of MPC. For example, an asymmetric gear with homogeneous surface properties is presented as a prototype to fabricate catalytic microrotors.

Lastly, we introduce the dynamical properties of sphere dimer motors, composed of linked catalytic and non-catalytic monomers, in active media. Synthetic chemically powered nanomotors often rely on the environment for their fuel supply. The propulsion properties of such motors can be altered if the environment they move is chemically active. Two examples are presented. The chemotactic properties of a sphere dimer motor are studied in a gradient field of fuel. We also consider how a sphere dimer motor moves in a chemically active medium and interacts with a chemical wave. It is found that a chemical wave can reflect a dimer motor, which suggests that the effect can provide a possible mechanism for the control of nanomotor motion in a patterned chemical system. Our investigation provides an introduction to the broader issue of self-propulsion in active media and suggests the possibility of a new class of applications and control scenarios.

multiple particles collision dynamics, self-propulsion of micron and nanoscale motor, self-phoretic mechanism, chemical active media

doi: 10.1360/N972016-00877