

自驱动 Janus 微球的分数 Brownian 运动研究*

李 斐¹, 张鸿雁¹, 武美玲¹, 郑 旭², 崔海航¹

(1. 西安建筑科技大学 环境与市政工程学院, 西安 710055;

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

(本刊编委赵亚溥推荐)

摘要: Janus 微球是形状规则但表面构成不同的特殊颗粒.在 PIV 实验平台上,以 Pt-SiO₂ 型 Janus 颗粒 ($\phi = 1 \mu\text{m}, \phi = 2 \mu\text{m}$) 为研究对象,获取了通过非对称催化分解 H₂O₂ 产生自驱动情况下颗粒的不规则运动轨迹,通过统计得出不同观测时间下 Janus 颗粒在不同浓度 H₂O₂ 溶液 (0%, 2.5%, 5%, 10% 和 15%) 中的 Hurst 指数,实验清晰地表明了颗粒轨迹所具有的无规则运动与定向运动的叠加以及反常扩散特征.随后将这一复杂运动分解为随机的 Brownian (布朗) 运动、自驱动及随机转动的共同作用,并得出了不同因素所主导的特征时间尺度,合理地解释了所观察到的现象.

关键词: Janus 微球; 自驱动; Brownian 运动; Hurst 指数; 分形

中图分类号: O363.1 **文献标志码:** A

doi: 10.3879/j.issn.1000-0887.2014.06.008

引 言

悬浮于流体中的微小颗粒会做永不停息的无规则运动,即 Brownian 运动.20 世纪初, Einstein, Smoluchowski 和 Langevin 的开创性工作奠定了 Brownian 运动的理论基础,随后 Perrin 于 1908 年进行了实验验证.对于一个理想的球形 Brownian 粒子,一般认为在无规则分子热运动撞击下,时间间隔 Δt 内的位移量 L 呈现典型的 Gauss (高斯) 分布,均方位移 $\langle L^2 \rangle$ 则与观察时间 Δt 成正比,满足 $\langle L^2 \rangle = 2D\Delta t$, D 为扩散系数. Brownian 运动是分子无规则热运动的宏观体现,也是颗粒物宏观扩散运输的微观基础,表明颗粒体系自发地从高浓度向低浓度扩散以趋向平衡态的过程.

一直以来,有关各种 Brownian 运动的研究内容不断拓展,研究手段也不断更新.与理想的球形 Brownian 粒子不同,在椭球的 Brownian 运动实验中,发现椭球颗粒在长轴方向上比短轴方向扩散得更快,且 $\langle L^2 \rangle$ 不再满足 Gauss 分布,此时需要考虑随机转动对均方位移 $\langle L^2 \rangle$ 的影响^[1].通过对悬浮于空气中的 $3 \mu\text{m}$ 微球的 Brownian 运动进行极短时间尺度下的精确测量^[2],得到了空气分子与颗粒碰撞后数微秒时间内的速度与方向,证实了在这一时间尺度下颗粒运动的定向性.对于更小的液体分子,通过分子动力学模拟获得了不同空间尺度下液态氩分子的

* 收稿日期: 2014-01-16; 修订日期: 2014-04-03

基金项目: 国家自然科学基金 (21005058; 11272322; 11202219); 高等学校博士学科点专项科研基金 (20106120120011); 陕西省教育厅专项科研项目 (11JK0530)

作者简介: 李斐 (1989—), 女, 陕西咸阳人, 硕士生 (E-mail: ranxing310@126.com);
张鸿雁 (1961—), 女, 陕西汉中, 教授 (通讯作者, E-mail: zhanghongyan@xauat.edu.cn).

运动轨迹,发现在使用小于分子平均自由程的空间观测尺度时,分子运动的轨迹趋近于直线,而大于这一观测尺度时,则趋近于典型的 Brownian 运动^[3].上述研究对于充实和完善 Brownian 运动的理论具有重要的意义.

Janus 颗粒是物理或化学性质不同的两部分所构成颗粒的总称^[4-5].近年来,有关 Janus 颗粒的自驱动受到流体力学、凝聚态物理、化学、材料等领域的广泛关注.特别地,当一个微米级的球形两侧组成为催化/非催化表面时,与溶液混合后在反应侧/未反应侧会形成分子数的梯度,在扩散泳力的推动下将化学能转变为机械能^[6],而且这一运动会与微球固有的 Brownian 运动相叠加.由于自驱运动在微尺度下具有重要的应用前景,其机理研究正日益受到重视^[7].近些年来,Golestanian 等^[8],Howse 等^[9],Ke 等^[10]从不同角度研究了 Janus 微球的运动,但迄今对 Janus 颗粒的运动还没有形成统一的认识.目前,国内在 Janus 颗粒的制备加工方面已开展了许多工作^[11-12],但尚未开展与 Janus 颗粒动力学特性相关的研究.

在上述研究中,由于颗粒形状、观测的时间尺度与空间尺度等因素的变化,在特定阶段所观察到的颗粒运动形式不再具有典型 Brownian 运动的特征.本文将针对具有催化/非催化表面形式的 Janus 微球,研究几何形状为球形但组成不对称的微米级颗粒,通过 PIV 实验平台测量自驱动下颗粒的运动轨迹.在实验的基础上,统计不同观测时间下的位移并计算 Hurst 指数,对这一非典型 Brownian 运动的运动特征进行定量描述,最后通过建立简化的力学模型来获得对这一非均质颗粒运动内在规律的认识.

1 Brownian 运动的数学描述

一般认为 Brownian 运动的实质是一种无相关性的随机行走,其颗粒运动轨迹具有随机分形的特征^[13-15].理想的分形体应具有不变的分维数,但对于实际的分形体,研究表明其分形维数会随测量尺度的变化而变化,产生这种变化的原因在于实际存在的几何体不具有无限层次的自相似结构,只有在某个观测尺度范围内其自相似性才严格成立.通常,Brownian 运动的均方位移 $\langle L^2 \rangle$ 和观察时间 Δt 满足下式:

$$\langle L^2 \rangle = k \Delta t^{2H}, \quad (1)$$

式中, H 为 Hurst 指数^[16].随后, Mandelbrot 将 H 指数推广到 $0 \sim 1$ 之间的任意实数,引入了分数 Brownian 运动的概念^[17], H 指数成为了描述广泛意义上的分数 Brownian 运动的重要指标.当 $H = 0.5$ 时,即为标准 Brownian 运动;当 $H = 1$ 时,为直线运动;当 $0 < H < 0.5$ 时,此时轨迹曲线所构成的二维面较之标准的 Brownian 运动重叠部分更多;当 $0.5 < H < 1$ 时,这一类 Brownian 运动比标准 Brownian 运动向周围空间扩散得更快.与之相对应,宏观上分别称为正常扩散、弹道扩散^[18-19]、欠扩散和超扩散,从数学上看,后 3 类反常扩散来源于时间和空间上的非对称性.

利用双对数坐标中的斜率可以计算出 Hurst 指数 H .对式(1)两侧取对数可得

$$\lg \langle L^2 \rangle = 2H \lg \Delta t + \lg k. \quad (2)$$

可以看出,对于典型的 Brownian 运动均方位移 $\langle L^2 \rangle$ 与时间 Δt 在双对数坐标中整体呈直线,直线的斜率值为 H 指数的 2 倍,对于其它的 Brownian 运动,则需要根据曲线的具体形式计算不同时间尺度下的 H 指数,通过 H 指数的变化获得对运动的认识.

2 Janus 颗粒自驱运动实验

Janus 颗粒实验在中科院力学所 LNM 实验室(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics)

MicroPIV 系统上进行,实验系统主要包括 Olympus IX71 倒置荧光显微镜及 EMCCD 图像采集系统,其拍摄速度约为 35 fps.Pt-SiO₂型 Janus 颗粒是通过在普通 SiO₂微球(中国石油大学标准化中心生产),SEM 测量的粒径为 0.96±0.03 μm 和 2.08±0.05 μm.首先将颗粒悬浮液均匀地滴在抛光硅片上,然后低速旋转,使得 SiO₂微球溶液在硅片上均匀铺展并晾干,之后利用电子束蒸发镀膜工艺(中科院半导体所,美国 Innotec 电子束蒸发台)在单层 SiO₂微球的上半表面蒸镀 7 nm 厚的 Pt 膜.将 Pt-SiO₂颗粒水溶液、超纯水及浓度为 30%的 H₂O₂溶液按比例配置成所需浓度的溶液(0%,2.5%,5%,10%,15%).设定 EMCCD 的拍摄参数,两帧间隔为 0.05 s,曝光时间为 0.004 s,然后调节显微镜找到图像最清晰的位置,拍摄颗粒运动图像.由于 Janus 颗粒为一半 Pt、一半 SiO₂的结构,Pt 一侧在图像中为黑色,SiO₂一侧在图像中为灰色.本实验在 image J 图像处理软件上发展了针对性的图像处理方法,通过对 Janus 颗粒的灰度重构精确地确定了不同时刻图像中的颗粒几何中心,进而可以得到不同时刻颗粒的位移和整体的运动轨迹信息.在实验条件一致的前提下,在 10~15 滴(每滴 5 个不同位置)进行拍摄,获得的总位移数据量约为 10~20 万.详细的实验过程可参考文献[20-21]中的相关内容.

3 实验结果

3.1 均方位移

在对实验的图像序列进行处理后,可以得到颗粒中心在任一时刻的坐标 (x_i, y_i),从而计算出 Δt 时间内在 x, y 方向的位移 Δx_i, Δy_i,并进一步计算出颗粒的位移 L_i 及均方位移 ⟨L²⟩:

$$L_i = \sqrt{\Delta x_i^2 + \Delta y_i^2}, \tag{3}$$

$$\langle L^2 \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n L_i^2, \tag{4}$$

式中, n 的取值为所选取的 Δt 内两帧间隔的个数.

由实验数据整理的结果如图 1 所示.

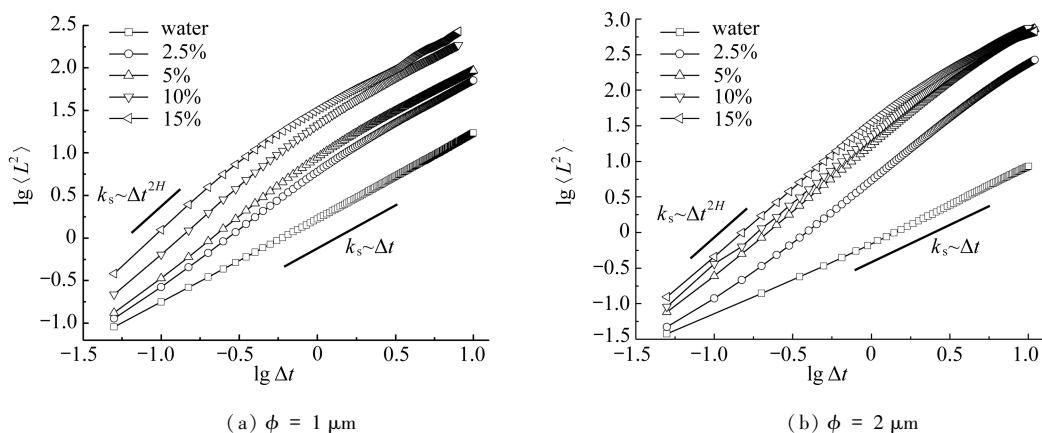
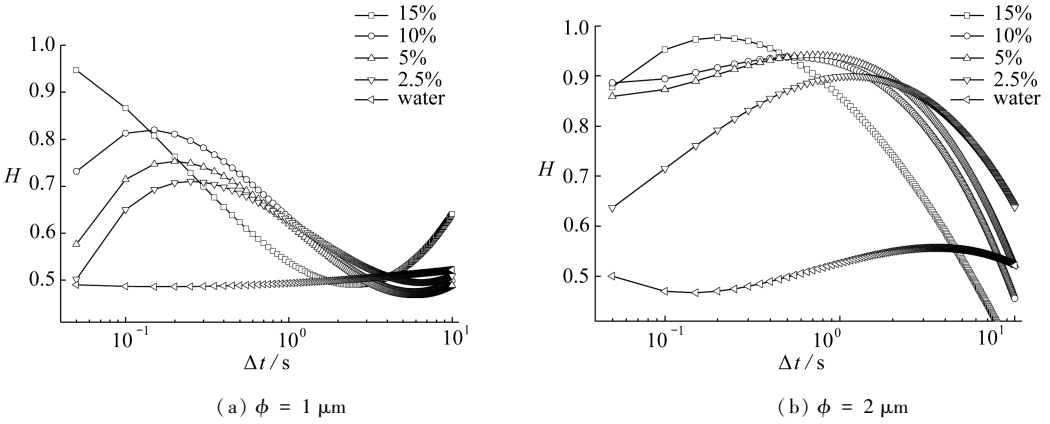


图 1 Janus 微球的 lg ⟨L²⟩ ~ lg Δt 曲线

Fig.1 The relationship of lg ⟨L²⟩ ~ lg Δt for Janus microspheres with different diameters

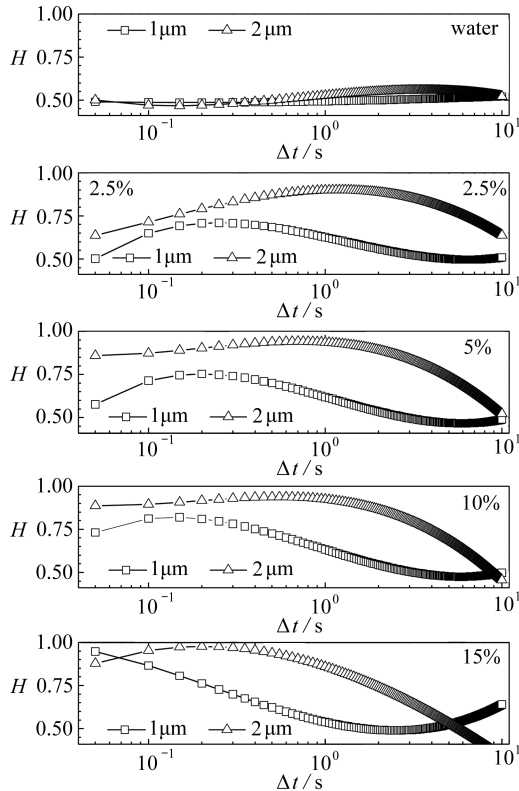
图 1 为 φ = 1 μm 和 φ = 2 μm 的 Janus 微球的 ⟨L²⟩ ~ Δt 双对数曲线,从图中可以看出,两种颗粒曲线具有共同的变化趋势.首先,在纯水中的曲线基本呈一直线,斜率约为 1.当 Janus 微球被放入 H₂O₂溶液中,曲线斜率开始随时间 Δt 变化,在初始阶段,曲线基本呈线性,斜率与纯

水中的 Brownian 运动接近,随后曲线的倾斜程度逐渐增加,至数据的末端曲线又恢复为直线。对比两种颗粒不同阶段的转变位置可以看出,在 H_2O_2 溶液中,2 μm 颗粒的曲线斜率由增加至趋稳的转折时间较 1 μm 颗粒所需的转折时间更长。



(a) $\phi = 1 \mu\text{m}$

(b) $\phi = 2 \mu\text{m}$



(c) $\phi = 1 \mu\text{m}$ 与 $\phi = 2 \mu\text{m}$ 的对比

(c) The comparison between $\phi = 1 \mu\text{m}$ and $\phi = 2 \mu\text{m}$

图 2 不同浓度下 $\Delta t \sim H$ 时间的变化曲线

Fig.2 The relationship curve of $\Delta t \sim H$ for Janus microspheres suspended in different-concentration H_2O_2 solutions

3.2 浓度对 H 指数的影响

对图 1 数据进行拟合,得到 $\lg \langle L^2 \rangle \sim \lg \Delta t$ 的四阶拟合多项式(决定系数 $R^2 > 0.9995$)。进一步计算出多项式的一阶导数得出所对应的斜率,根据公式(2) 计算不同 Δt 下的 H 指数(图

2) .可以看出,在最低浓度(纯水)中的数据基本与 $H = 0.5$ 的标准 Brownian 运动符合,验证了实验和数据处理方法的可靠性.而对于最大浓度 15% 下的数据,具有与其他浓度数据不太一致的趋势.需要说明,造成这一现象的原因可能是由于这一浓度下颗粒的运动范围过大,出离了显微镜观察视野,造成统计的实验数据偏少,但文中仍保留这一数据,以充实对整体变化趋势的认识.

图 2 给出两种颗粒分别处于不同浓度溶液中的 $\Delta t \sim H$ 指数曲线.通过对比分析可以看出如下的规律或现象:

1) 整体上,在实验所能使用的最小观测时间间隔 ($\Delta t = 0.05$ s) 下, H 指数介于 $0.6 \sim 1$ 之间,然后,随着时间间隔的增加两种颗粒的 H 指数均呈下降的趋势.如前所述, $H = 1$ 和 0.5 分别代表直线运动和无规则运动.因此,这一 H 指数整体下降的趋势说明了颗粒在较短观察时间间隔下具有更多的定向运动成分,而随着观察时间间隔的加长,则呈现出无规则运动.

2) 此外,对于 $1 \mu\text{m}$ 颗粒,约在 $\Delta t = 5$ s 时完全趋近于 $H = 0.5$ 的线,而 $2 \mu\text{m}$ 颗粒尽管整体趋势相同,但在实验观测所能使用的最大时间间隔内 ($\Delta t = 15$ s),仍未完全趋近 $H = 0.5$ 的线,说明小颗粒从定向运动向无规则运动转变的特征时间更早.特别地,对于同一粒径,可以看到,不同浓度下的 H 指数线几乎在同一时间间隔下趋近至 $H = 0.5$ 的线,即这一转变的特征时间近似与浓度无关.

3) 从细部来看,在短时间间隔 ($\Delta t < 0.1$ s) 情况下,对于两种粒径的颗粒,其 H 指数均随着溶液浓度的增加而增加, H 指数的范围介于 $0.6 \sim 1$ 之间,其中 $1 \mu\text{m}$ 颗粒的 H 指数整体略低于 $2 \mu\text{m}$ 颗粒.这说明高浓度会增加颗粒所具有的定向运动成分,而大颗粒则较之小颗粒具有更多的定向运动成分.

4) 更深入的观察还可以看到,在短时间间隔 ($\Delta t < 1$ s) 情况下,两种颗粒在高浓度溶液情况下, H 指数会表现出较长时间的水平趋势,而同样时间间隔下,低浓度溶液中的 H 指数则呈现先上升后下降的趋势.说明,小颗粒的运动还具有从无规则的随机运动先趋向于定向运动,而后再转向无规则运动的特征,而大颗粒或高浓度情况下,这一趋势并不明显.

4 Janus 颗粒的力学模型

在典型的球形粒子的 Brownian 运动中,受外界流体分子的随机撞击,球形颗粒会同时发生平移与旋转,但由于旋转不会影响平移位移的统计量,在平动扩散系数的计算中通常不考虑旋转因素.而 Pt-SiO₂ 型 Janus 颗粒由于非对称的结构将产生自驱动力,这一驱动力的瞬时方向取决于颗粒在这一时刻的姿态,这时必须考虑外部流体分子随机碰撞力矩所产生的瞬时转角变化.因此,Janus 自驱动过程应该包括 3 个动力学因素的贡献:随机撞击的 Brownian 力、随机撞击产生的 Brownian 力矩以及由于自建浓度梯度引起的自驱动力.下面针对这一问题建立包含上述因素的简化力学模型,尝试对这一问题进行解释.

4.1 Brownian 力、Brownian 力矩与自驱动力

流体分子撞击颗粒产生随机的 Brownian 运动,可将其等效为在颗粒上施加一个随机的 Brownian 力,其表达式为^[22]

$$F_{\text{Brownian}} = \xi \sqrt{\frac{12\pi k_B T \mu R_p}{\Delta t}}, \quad (5)$$

式中, ξ 为随机数, k_B 为 Boltzmann(玻尔兹曼) 常数, T 为热力学温度, μ 为动力粘滞系数, R_p 为粒子半径, Δt 为观察时间间隔.明显地, Brownian 力随观察时间间隔的增大而减小,在短时间间

隔内这一瞬时力更大,长时间间隔下 Brownian 力则趋近于 0.

与平动扩散相对应的是转动扩散,即颗粒在随机 Brownian 力矩的作用下,产生一瞬时的随机转角而随机转动.通常,采用转动角速度 Ω 来描述转角变化的快慢,其大小取决于转动力矩与颗粒表面流体粘滞力的比值,可表示为

$$\Omega = \frac{d\theta}{dt} = \frac{\Gamma_\theta}{f_r}, \tag{6}$$

式中, Γ_θ 为力矩, f_r 为流体粘滞力的摩擦系数($8\pi\mu R_p^3$).这里,假设产生 Janus 颗粒随机转动力矩的力与 Brownian 力为同一量级,力臂为颗粒的半径,将式(5)代入式(6)中,整理可得

$$\Omega = \frac{d\theta}{dt} \approx \frac{\Delta\theta}{\Delta t} \sim \frac{F_{\text{Brownian}} \cdot R_p}{8\pi\mu R_p^3} \sim \sqrt{\frac{3k_B T}{16\pi\mu R_p^3}} \cdot \sqrt{\frac{1}{\Delta t}}. \tag{7}$$

对某一给定大小的颗粒,其转角 $\Delta\theta$ 与观察时间 Δt 存在如下关系:

$$\Delta\theta \sim \sqrt{\frac{3k_B T}{16\pi\mu R_p^3}} \cdot (\Delta t)^{1/2}. \tag{8}$$

因此,在短时间间隔内,颗粒的转角很小,而随着时间 Δt 的增大,颗粒具有出现大转角的可能.

Pt-SiO₂型 Janus 颗粒在 H₂O₂ 溶液中,颗粒表面将发生催化分解反应,使得颗粒两侧产生浓度梯度,驱动颗粒从浓度高的一侧向浓度低的一侧运动.已有不同力学模型描述这一过程,其中扩散泳力是较常用的一种,认为扩散泳力正比于浓度梯度,可简单表述为 $F_{\text{DFP}} = \sigma \cdot \nabla c$, ∇c 为 Janus 颗粒自建的浓度梯度, σ 为迁移速率常数,在粒径和 H₂O₂ 溶液浓度给定的情况下, σ 为一常数.当粒径或溶液浓度增加时, σ 会相应增加,即大颗粒或高 H₂O₂ 溶液浓度下的扩散泳力 F_{DFP} 会更大.

依据上述公式计算,并结合已有的实验结果及相关文献,对于不同粒径、不同浓度下的上述 3 种动力学因素的数据整理如表 1 所示.

表 1 不同粒径 Janus 颗粒的特征参数对比

Table 1 Comparison of the characteristic parameters of Janus microspheres with different sizes

$\Delta t/s$	$\phi = 1 \mu\text{m}$			$\phi = 2 \mu\text{m}$						
	$F_{\text{DFP}} \times 10^{14} / \text{N}$			$F_{\text{Brownian}} / \text{N}$	$\Delta\theta / (^\circ)$	$F_{\text{DFP}} \times 10^{14} / \text{N}$			$F_{\text{Brownian}} / \text{N}$	$\Delta\theta / (^\circ)$
	2.5%	5%	10%			2.5%	5%	10%		
10^{-4}				8.73×10^{-13}	1				1.23×10^{-12}	0
10^{-3}				2.76×10^{-13}	3				3.90×10^{-13}	1
10^{-2}				8.73×10^{-14}	8				1.23×10^{-13}	3
10^{-1}	2.18	3.78	6.25	2.76×10^{-14}	25	6.79	9.50	10.3	3.90×10^{-14}	9
1				8.73×10^{-15}	80				1.23×10^{-14}	28
5				3.86×10^{-15}	180					
40									1.93×10^{-15}	180

4.2 平动特征时间 τ_T 与转动特征时间 τ_R

首先,通过比较 Brownian 力与自驱动力的大小,可以得到划分随机平动与定向平动居于主导的特征时间,即根据 $F_{\text{Brownian}} = F_{\text{DFP}}$ 计算出与平动相关的特征时间 τ_T .当粒径为 1 μm 时,在 2.5%, 5%, 10% 的 H₂O₂ 溶液浓度,平动特征时间分别为

$$\tau_{T2.5\%} = 0.160 \text{ s}, \tau_{T5\%} = 0.053 \text{ s}, \tau_{T10\%} = 0.020 \text{ s};$$

当粒径为 2 μm 时,在同样浓度下 τ_T 分别为

$$\tau_{T2.5\%} = 0.048 \text{ s}, \tau_{T5\%} = 0.022 \text{ s}, \tau_{T10\%} = 0.019 \text{ s}.$$

对于纯水则意味着这一时间趋于无穷大.

其次,根据公式(8)可以进一步计算不同粒径下颗粒随机转动的特征时间 τ_R .区别于利用 $\tau_R \sim 1/D_R$ (D_R 为旋转扩散系数)的数量级估算方式,认为只有当颗粒转角覆盖 $\pm\pi$ 时,颗粒才达到了完全意义的随机转动,具有向任意方向转动的可能,故取 $\Delta\theta = \pm\pi$,计算出转动的特征时间 τ_R .粒径为 1 μm 时, $\tau_{R1\mu\text{m}} \approx 5 \text{ s}$; 粒径为 2 μm 时, $\tau_{R2\mu\text{m}} \approx 40 \text{ s}$.这一时间尺度远大于平动的时间尺度 τ_T .另外由公式(8)也可以看出这一特征时间是与浓度无关的.

4.3 Janus 颗粒分数 Brownian 运动的 3 个阶段

总体来看,由于 3 种影响 Janus 颗粒运动状态的力学因素与 Δt 的依赖关系不同,其中, F_{Brownian} 随 Δt 的增大而减小,外部转矩产生的转角 $\Delta\theta$ 随 Δt 的增大而增大,扩散泳力则保持不变.因此,观察所采用的 Δt 将决定所获得的物理图像.下面通过比较观察时间 Δt 与特征时间 τ_T 与 τ_R 的关系,阐述 Pt-SiO₂ 型 Janus 颗粒在不同浓度中产生不同运动形式的原因.

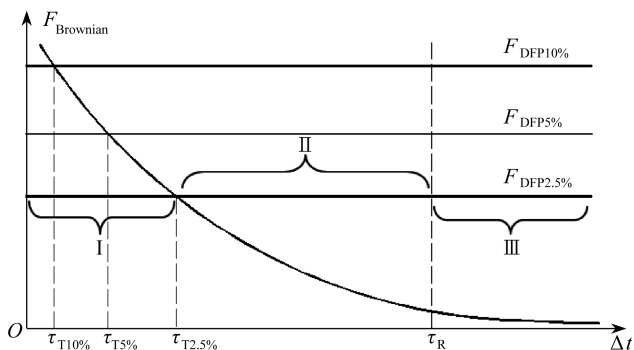


图 3 Janus 颗粒运动的特征时间示意图

Fig.3 Schematic of the characteristic times of a Janus microsphere's motion

图 3 给出了同一颗粒粒径不同溶液浓度下由不同 τ_T 和 τ_R 划分所得到的运动分区:

1) I 区——Brownian 运动 ($\Delta t < \tau_T \ll \tau_R$): 这时 Δt 远小于 τ_R , 颗粒旋转很小, 以平动运动为主. 又由于 $\Delta t < \tau_T$, F_{Brownian} 大于 F_{DFP} , 因此这一区间为 Brownian 运动所产生的平动居于主导的运动.

2) II 区——自驱动 ($\tau_T < \Delta t < \tau_R$): 这一阶段 Δt 适中, F_{DFP} 的作用超过 F_{Brownian} 的贡献, 同时完全意义上的随机转动尚未达到, 总体特征是定向性. 尽管不能将其理解为各个因素简单地线性叠加, 但这一区间仍可看成是整体趋势从 Brownian 运动向类 Brownian 运动过渡的阶段.

3) III 区——类 Brownian 运动 ($\Delta t > \tau_R \gg \tau_T$): 这时 Δt 远大于 τ_T , F_{Brownian} 的作用可以忽略, 而随机转矩引起的转动扩散现象居于主导. 这一阶段在颗粒姿态及力 F_{DFP} 的共同作用下, 颗粒会出现与典型 Brownian 运动类似的随机运动, 但其强度取决于 F_{DFP} , 随机性则由转角决定, 因此这一区间称之为“类 Brownian 运动”.

为简洁起见, 图 3 仅给出了一种颗粒粒径. 对于不同粒径的情况, 曲线和相应特征点的位置会有所变化. 对于更大的粒径, F_{Brownian} 曲线将右移, 与不同浓度对应的 F_{DFP} 曲线将抬高, 与 τ_R 对应的垂线将右移.

在区分了不同的运动类型后, 将从 H 指数角度解释所观察到实验状态. 如前所述, 完全的

随机运动(Brownian 或类 Brownian 运动)其 H 指数均为 0.5,而定向运动则为 1.各个典型阶段的 H 指数及变化的示意图如图 4 所示,其中图 4(a)为 I \rightarrow II 阶段的变化,图 4(b)为 II \rightarrow III 阶段的变化.

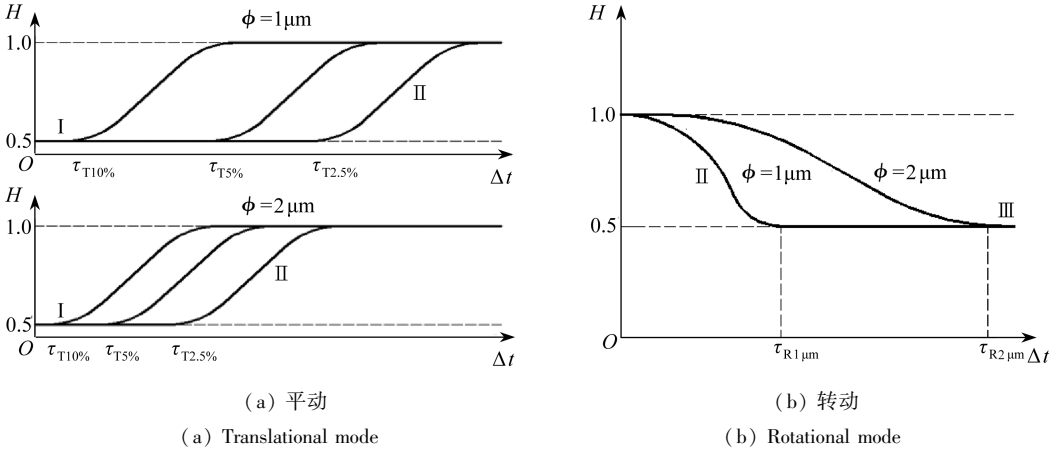


图 4 Janus 颗粒不同动力学模式下的 H 指数示意图

Fig.4 Schematic of index H of the Janus microspheres with different dynamic modes

根据图 4(a),可以看出,当 Brownian 力主导时,颗粒呈现无规则 Brownian 运动, $H = 0.5$.当 $\Delta t > \tau_T$ 后, F_{DFP} 大于 $F_{Brownian}$ 的贡献, H 指数则开始增加,理想状态趋近于 $H = 1$ 的直线运动.需要强调的是,这一过程与溶液浓度和颗粒粒径均有关,在不同浓度 H_2O_2 溶液中,颗粒 Brownian 力与扩散泳力达到平衡的 τ_T 不同,表现为高浓度下颗粒更早地从 Brownian 运动向自驱运动转变,而低浓度下更晚.根据图 4(b)可以看出,在 F_{DFP} 主导时 $H = 1$,当 Δt 趋近于 τ_R 后, F_{DFP} 与随机转动叠加,产生了完全随机的类 Brownian 运动, H 指数恢复至 0.5,这一过程仅与粒径有关, H_2O_2 溶液浓度越小,平动特征时间 τ_T 越大.

4.4 模型与实验的对比

根据实验数据可知,实验所使用的采样时间间隔(由 CCD 决定)介于 0.05~12 s 之间,没有完全覆盖两种颗粒的特征时间 τ_T 和 τ_R 所划分的运动区间,因此实验数据无法对整个模型进行验证.尽管如此,这一片段的实验数据也充分证明了模型的合理性.

首先,通过实验可以看到对于 1 μm 的颗粒,在不同浓度下几乎在同一时间趋近了 $H = 0.5$ 的类 Brownian 运动线,趋近的时间约为 $\Delta t = 5$ s 处,与模型的预测很好地吻合;而 2 μm 颗粒在大时间尺度下,看似没有规律,但根据模型可知,其相应的 τ_R 约为 40 s,而目前实验最大时间间隔 $\Delta t = 12$ s,远未达到这一阶段,因此,在实验曲线上表现为 H 指数正处于整体开始下降的阶段.

其次,实验还验证了模型关于浓度的影响.以最小时间间隔 $\Delta t = 0.05$ s 截取图 4(a)的曲线,可以看到,对于同一颗粒其高浓度线位于低浓度线的上方,且高浓度线更接近于直线运动的 $H = 1$ 线.这一趋势,在不同粒径的对比上同样正确,即大粒径颗粒较小粒径颗粒更早趋近于直线运动,因此,同样浓度下,2 μm 颗粒一般位于 1 μm 颗粒线的上方.

最后,对于最小浓度 2.5%,实验数据表明其具有 H 指数先升高后降低的趋势.模型同样表明,只有在低浓度下,其平动特征时间 $\tau_T = 0.048$ s,非常接近所使用的最小时间间隔 $\Delta t = 0.05$ s,这时能够观察到 Brownian 运动主导的阶段.因此,合理地揭示了在低浓度下完整出现 H 指数先上升而后下降的原因.其余情况下,受溶液浓度和颗粒粒径的影响,在现有实验条件下

只是获得了整个运动的片段。

5 讨论与结论

首先,由于现有实验条件所限,目前的数据无法支撑模型的全部结论,接下来需要不断改进实验手段,深入研究这一现象。如本文中的采样最小时间间隔为 0.05 s,无法获得更小时间间隔的以 Brownian 运动为主导的颗粒运动轨迹;此外,显微镜的视野受到硬件条件的限制,高浓度下颗粒运动范围极易超出视野,导致统计数据量不够;实验中也并没有考虑催化放热反应导致的温度升高的影响等。后续可以通过硬件条件的改善来逐步充实数据。

其次,这一模型可为后续实验提供定性的依据。目前简化模型已可以大体预示在现有观察时间和实验条件下的不同现象,证明了其合理性。据此,可以针对性地开展验证性实验,如在图 3 右下区域所代表的极低浓度下的颗粒运动实验,将有可能获得颗粒 H 指数直接从 Brownian 运动向类 Brownian 运动转化的过程,而不会经历自驱动的情况,但目前这一区域尚无数据支撑。

再次,现有模型仍有很大的改进余地。如在 τ_R 的确定过程中,从式(8)可以看出 τ_R 与溶液浓度无关。但是,目前部分实验数据表明 τ_R 会随着浓度的增加而减小,另一部分实验结果则给出了相反的趋势,这时非常有必要从模型出发找出出现这些矛盾现象的原因;其次,在过渡的自驱动阶段,各个因素之间的影响仍无法简单确定,不能简单地认为这一过程是 3 种机理的叠加,因此这里仍有很多问题需要解决。对于高浓度下的颗粒运动特性,沿用目前的模型也会出现较大的偏差,此时由于溶解性 O_2 的不断积累变成尺寸可观的气泡并破裂,导致以分子数浓度为基础的自驱动力模型不再成立。

接下来,笔者认为宏观上这一实验还具有非平衡态热力学方面的意义。由热力学可知系统自发趋近于热力学平衡态的过程是系统无规则性最大化的过程。Brownian 运动是颗粒物扩散的微观基础,大量颗粒将在 Brownian 运动作用下自发地均匀分布,实现系统无规则性的最大化。对于这样一个已经达到平衡态的系统,在大时间尺度下再次进入类 Brownian 运动的状态很难解释。笔者认为,根源在于自驱动将两个相对独立的随机现象(或热力学平衡态)进行关联后,纳入了原本不显现的自由度(Janus 颗粒的姿态与转角),而 Janus 颗粒的反常扩散行为可以认为是体系通过获得外部催化分解的能量从一个低自由度的平衡态向另一个高自由度的平衡态的自发转变,这一研究将为反常扩散提供一种可能的动力学机制。

最后,本文研究的是组成不对称但几何形状为球形的微米级颗粒,对于形状非对称的球形颗粒,如椭球形颗粒不在本文讨论范围之内。文献[1]开展了对椭球形颗粒无自驱动的 Brownian 运动研究,说明其均方位移与时间间隔为非线性关系。而一旦加入自驱动,且假定自驱动方向与椭球的长轴一致,可以推断颗粒会具有更强烈的定向能力,与标准的 Brownian 运动偏离更大。

总之,本文以 1 μm 和 2 μm 直径 Janus 颗粒在不同浓度下的自驱运动 $\langle L^2 \rangle \sim \Delta t$ 的实验数据为基础,计算得出了 H 指数随 Δt 的变化曲线。 H 指数变化表明观察时间间隔不同时颗粒可能分别处于 Brownian 运动、自驱动及类 Brownian 运动状态,所处状态受颗粒大小和浓度高低的影响。通过建立包含 Brownian 力、Brownian 力矩及自驱动力 3 个因素的简化力学模型,获得了平动特征时间 τ_T 及转动特征时间 τ_R , 据此合理地划分了 3 个运动阶段以及各个阶段的主导力学因素。通过与实验结果的比对,模型能够较好地解释所观察到的现象。这一研究为后续 Janus 颗粒的研究奠定了基础,同时也为热力学非平衡态及反常扩散行为的研究提供了基础实验数据。

参考文献(References):

- [1] Han Y, Alsayed A M, Nobili M, Zhang J, Lubensky T C, Yodh A G. Brownian motion of an ellipsoid[J]. *Science*, 2006, **314**(5799): 626-630.
- [2] LI Tong-cang, Kheifets S, Medellin D, Raizen M G. Measurement of the instantaneous velocity of a Brownian particle[J]. *Science*, 2010, **328**(5986): 1673-1675.
- [3] 万黎明, 刘朝, 刘方, 曾丹苓. 液体分子分数布朗运动的研究[J]. 工程热物理学报, 2005, **26**(增刊): 5-8.(WAN Li-ming, LIU Chao, LIU Fang, ZENG Dan-ling. Fractional Brownian motion of liquid molecular[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2005, **26**(supp 1): 5-8. (in Chinese))
- [4] Granick S, Jiang S, Chen Q. Janus particles[J]. *Physics Today*, 2009, **62**: 68.
- [5] Lee K J, Yoon J, Lahann J. Recent advances with anisotropic particles[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2011, **16**(3): 195-202.
- [6] Chernyak V G, Starikov S A, Beresnev S A. Diffusiophoresis of an aerosol particle in a binary gas mixture[J]. *Journal of Applied Mechanics and Technical Physics*, 2001, **42**(3): 445-454.
- [7] Kapral R. Perspective: nanomotors without moving parts that propel themselves in solution [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2013, **138**(2): 020901.
- [8] Golestanian R, Liverpool T B, Ajdari A. Designing phoretic micro-and nano-swimmers[J]. *New Journal of Physics*, 2007, **9**(5): 126.
- [9] Howse J R, Jones R A L, Ryan A J, Gough T, Vafabakhsh R, Golestanian R. Self-motile colloidal particles: from directed propulsion to random walk[J]. *Physical Review Letters*, 2007, **99**(4): 048102.
- [10] KE Hua, YE Sheng-rong, Carroll R L, Showalter K. Motion analysis of self-propelled Pt-silica particles in hydrogen peroxide solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, **114**(17): 5462-5467.
- [11] 陈云华, 王朝阳, 李煜, 童真. Janus 粒子制备研究[J]. 化学进展, 2009, **21**(4): 615-621. (CHEN Yun-hua, WANG Chao-yang, LI Yu, TONG Zhen. Synthesis of Janus particles[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, **21**(4): 615-621. (in Chinese))
- [12] 杨轶, 叶伟, 陈晓. 非对称性 Janus 粒子的制备与可控组装[J]. 物理化学学报, 2012, **28**(11): 2525-2535.(YANG Yi, YE Wei, CHEN Xiao. Preparation and controlled assembly of asymmetric Janus particles [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2012, **28**(11): 2525-2535. (in Chinese))
- [13] 赵凯华, 罗蔚茵. 热学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998: 268-313.(ZHAO Kai-hua, LUO Weiyin. *Thermology*[M]. Beijing: Higher Education Press, 1998: 268-313. (in Chinese))
- [14] 马晓栋, 路俊哲. 布朗粒子轨迹的分形维数的计算[J]. 新疆师范大学学报(自然科学版), 2007, **26**(2): 40-41.(MA Xiao-dong, LU Jun-zhe. The calculation of the fractal dimension of locus of Brownian particle[J]. *Journal of Xinjiang Normal University(Natural Sciences)*, 2007, **26**(2): 40-41. (in Chinese))
- [15] 张济忠. 分形[M]. 北京: 清华大学出版社, 1995: 138-140.(ZHANG Ji-zhong. *Fractals*[M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1995: 138-140. (in Chinese))
- [16] Beckers J V L, de Leeuw S W. Fractal structure and specific surface of nanoporous silica[J]. *International Journal of Inorganic Materials*, 2001, **3**(2): 175-178.
- [17] Mandelbrot B, 文志英, 苏虹. 分形对象[M]. 北京: 世界图书出版公司, 1999: 23-25.(Mandelbrot B, WEN Zhi-ying, SU Hong. *Fractal Object*[M]. Beijing: World Publishing Corporation,

- 1999; 23-25. (in Chinese))
- [18] 林方, 包景东. 基于连续时间无规行走模型研究反常扩散[J]. 物理学报, 2008, **57**(2): 696-702. (LIN Fang, BAO Jing-dong. Approach of continuous time random walk model to anomalous diffusion [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(2): 696-702. (in Chinese))
- [19] Bao J D, Zhuo Y Z. Ballistic diffusion induced by a thermal broadband noise[J]. *Physical Review Letters*, 2003, **91**(13): 138104.
- [20] 宫春亮. Janus 颗粒自驱动实验及运动特性分析[D]. 硕士学位论文. 西安: 西安建筑科技大学, 2013: 12-26. (GONG Chun-liang. *Motion Analysis & Experiment Research for Self-Propelled Janus Particles*[D]. Master Thesis. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2013: 12-26. (in Chinese))
- [21] ZHENG Xu, ten Hagen B, Kaiser A, WU Mei-ling, CUI Hai-hang, LI Zhan-hua, Löwen H. Non-Gaussian statistics for the motion of self-propelled Janus particles: experiment versus theory[J]. *Physical Review E*, 2013, **88**(3): 032304.
- [22] Kim M, Zydney A L. Effect of electrostatic, hydrodynamic, and Brownian forces on particle trajectories and sieving in normal flow filtration[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004, **269**(2): 425-431.

Study on Fractional Brownian Motion of Self-Propelled Janus Microspheres

LI Fei¹, ZHANG Hong-yan¹, WU Mei-ling¹, ZHENG Xu², CUI Hai-hang¹

(1. School of Environment and Municipal Engineering,

Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, P.R.China;

2. State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics,
CAS, Beijing 100190, P.R.China)

(Recommended by ZHAO Ya-pu, M. AMM Editorial Board)

Abstract: Janus microspheres are a special class of particles with regular shape but irregular surface composition. On the PIV experimental platform, a self-propulsion experiment about Pt-SiO₂ Janus microspheres with 1 μm and 2 μm diameters was carried out. The stochastic trajectories of the particles self-propelled by the asymmetrical catalytic decomposition of H₂O₂ were obtained. The Hurst indexes related to different observation time intervals were calculated through statistic analysis of the particles suspended in different-concentration (0%, 2.5%, 5%, 10% and 15%) solutions. From the experimental data, it is clear that the stochastic trajectory of a Janus microsphere is the superposition of a random motion and a directional motion, and the particle undergoes abnormal diffusion. Then, the current complex motion is deemed as the combined action of Brownian motion, self-propulsion and random rotation. The characteristic time scales, within which different dynamic factors are dominating, are obtained, and the model presents a reasonable explanation about the observed phenomena.

Key words: Janus microsphere; self-propulsion; Brownian motion; Hurst index; fractal

Foundation item: The National Natural Science Foundation of China (21005058; 11272322; 11202219)