

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
НАУКИ

ОБЪЕДИНЕННЫЙ ИНСТИТУТ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР

РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

Сеношенко Рада Владимировна

**Динамика и самоорганизация активных броуновских частиц в
коллоидных системах**

1.3.14 - теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация

на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
д.ф.-м.н.

Васильев Михаил Михайлович

Москва 2026

Оглавление

Введение	4
1. Активное броуновское движение частиц в коллоидных системах	15
1.1. Активные броуновские частицы в жидкофазных дисперсионных средах	17
1.1.1. Активные суспензии	19
1.1.2. Активные микроэмульсии	26
1.1.3. Стабильность активных коллоидных систем в жидких средах	28
1.1.4. Поверхностный заряд активных частиц и их взаимодействие в коллоидной системе	29
1.1.5. Самоорганизация активных броуновских частиц в вязких средах	30
1.2. Механизмы активного броуновского движения частиц в коллоидных системах	33
1.2.1. Внешние электрические и магнитные поля	34
1.2.2. Химические реакции	41
1.2.3. Акустические волны	48
1.2.4. Воздействие излучения	50
2. Динамика активных броуновских частиц в суспензиях при внешнем воздействии	55
2.1. Методика получения суспензий янус-частиц	57
2.2. Экспериментальный комплекс и средства диагностики для изучения динамики суспензии активных частиц в жидкофазных коллоидных средах	60
2.3. Формирование поверхностного заряда в системе янус-частиц в вязкой среде	61
2.4. Динамика активных янус-частиц в коллоидных системах при внешнем воздействии	70
2.5. Выводы по главе 2	78
3. Динамика активных капель микроэмульсии сложного состава при внешнем воздействии	83
3.1. Методика синтеза активных капель микроэмульсии, содержащих поглощающие включения	84

3.2. Экспериментальный стенд для изучения динамики капель активных эмульсий сложного состава.....	89
3.3. Динамика активных капель микроэмульсий с активными броуновскими частицами при внешнем воздействии	90
3.4. Самоорганизация активных капель микроэмульсии сложного состава	95
3.5. Выводы по главе 3	97
4. Коллективная динамика активных броуновских частиц в объёме микроэмульсии.	100
4.1. Методика получения уединённых капель микроэмульсии с функциональными включениями	100
4.2. Экспериментальный комплекс для изучения динамики активных броуновских частиц в объёме микроэмульсии при внешнем воздействии	102
4.3. Динамика и самоорганизация активных броуновских частиц в объёме капли микроэмульсии при внешнем воздействии.....	104
4.4. Динамика капли микроэмульсии, содержащей активные частицы, при внешнем воздействии	110
4.5. Выводы по главе 4	119
5. Заключение.....	123
Список литературы.....	126

Введение

Актуальность темы исследований

В последние десятилетия наблюдается стремительное развитие исследований в области физики активной материи, которая представляет из себя класс неравновесных систем, способных преобразовывать внешнюю или внутреннюю энергию в собственную кинетическую энергию направленного движения отдельных составляющих. Подобные системы, находящиеся вдали от термодинамического равновесия, демонстрируют широкий спектр коллективных явлений: кластеризацию, фазовую сепарацию, вихревое движение, а также различные структурные переходы. Исследование активных коллоидных систем, в частности активных суспензий и микроэмульсий, представляет значительный интерес в первую очередь для фундаментальной науки в рамках понимания принципов самоорганизации в открытых диссипативных системах. Также исследуемая тематика находит применение в различных прикладных областях: при разработке биомиметических микроустройств, адресной доставки лекарств, технологий микроперемешивания и массопереноса, а также создании синтетических протоклеток.

Несмотря на значительный прогресс в теоретическом изучении активных броуновских частиц (янус-частиц, каталитических микромоторов, бактериальных суспензий), экспериментально слабо изучены коллективные взаимодействия в искусственных активных суспензиях, где частицы распределены в вязкой жидкости, а далекодействующие гидродинамические взаимодействия играют определяющую роль. Большинство существующих исследований сосредоточено либо на одиночных частицах, либо на системах с простой геометрией (изотропных частицах). При этом для синтетических янус-частиц в вязких средах практически отсутствуют данные о переходе от индивидуального термофоретического движения к коллективным вихревым структурам при внешнем воздействии.

В отличие от суспензий твёрдых частиц, активные микроэмульсии с функциональными наноразмерными включениями представляют собой малоизученную, но перспективную область для создания синтетических аналогов живых клеток. Теоретически описаны лишь отдельные примеры активного движения капель эмульсии, при этом систематически не исследованы одновременно три ключевых аспекта: роль включений как преобразователей поступающей энергии, возникновение активного броуновского движения самих капель и переход к коллективной динамике (включая внутрикапельную самоорганизацию).

В то же время, существующие механизмы активности коллоидных систем, основанные на внешних электрических/магнитных полях или химических реакциях, часто либо биологически несовместимы, либо требуют постоянного присутствия химического топлива. Альтернативой является термофоретический механизм, при котором происходит поглощение лазерного излучения покрытием или частицами с последующим возникновением локальных температурных градиентов. Этот механизм не требует протекания реакций в объёме среды и потенциально применим для биомедицинских приложений. Однако количественные оценки эффективности преобразования энергии лазерного излучения в механическое движение для таких систем, а также данные о диссипации энергии в системе остаются недостаточно изученными.

Также слабо исследована динамика активных броуновских частиц внутри пространственно-ограниченных объёмов, таких как уединённые капли микроэмульсий. В отличие от суспензий, граница раздела фаз «масло-вода» и гидродинамическая ловушка, формируемая силами поверхностного натяжения, создают новые условия для самоорганизации. Становится возможна как внутрикапельная сложная динамика частиц, так и поступательное перемещение всей капли микроэмульсии как единого целого.

Понимание этого двухэтапного движения важно для создания искусственных автономных «микроконтейнеров», способных к направленному транспорту целевых веществ.

Цель работы

Целью данной работы является экспериментальное исследование динамики и самоорганизации активных броуновских частиц различной природы в коллоидных системах (суспензиях и микроэмульсиях сложного состава) при внешнем воздействии, а также установление механизмов преобразования лазерной энергии в направленное движение на микро- и наноуровне. Для реализации поставленной цели были решены следующие задачи:

1. Исследование коллективной динамики в суспензии янус-частиц в вязкой среде при воздействии лазерного излучения постоянной интенсивности. Выявление характерных этапов эволюции вихревого движения, определение основных кинетических характеристик (скорости, коэффициенты диффузии, кинетическая энергия).
2. Исследование динамики капель микроэмульсии с функциональными включениями (наночастицами магнетита). Получение моодисперсных капель эмульсии вида «масло в воде», содержащих наночастицы магнетита, методом микрофлюидики. Изучение их активного броуновского движения при лазерном воздействии. Проведение оценки коэффициентов диффузии, критерия Пекле и эффективной кинетической температуры.
3. Исследование коллективной динамики внутри уединённой капли микроэмульсии, содержащей янус-частицы. Формирование уединённой капли с янус-частицами внутри. Комплексное изучение вихревой динамики частиц и поступательного движения самой капли при лазерном

воздействии: восстановление траекторий движения, зависимостей среднеквадратичного смещения во времени, расчёт коэффициентов диффузии.

4. Количественный анализ механизмов и эффективности преобразования энергии в коллоидных системах. Оценка вклада термофоретического механизма в активное движение. Расчёт поглощённой мощности, градиентов температуры, эффективности преобразования энергии для отдельных частиц, суспензий и капель. Определение гидродинамической эффективности преобразования энергии в вязкой среде и эффективности передачи импульса от включений к каплям микроэмульсий.

Научная новизна работы

1. Впервые экспериментально исследована эволюция коллективного вихревого движения в суспензии термофоретически активных янус-частиц в вязкой среде при лазерном воздействии. Установлены три последовательных этапа самоорганизации: формирование единого вихря, переходный режим с сужением центральной области и окончательное разделение на два противоположенных вихря.
2. Экспериментально показано, что активное броуновское движение капель микроэмульсии типа «масло в воде», содержащих поглощающие наночастицы, может быть инициировано лазерным излучением без протекания химических реакций.
3. Впервые экспериментально изучена коллективная динамика активных янус-частиц внутри уединённой капли микроэмульсии сложного состава при лазерном воздействии. Обнаружено формирование замкнутых вихревых потоков частиц внутри капли, а также направленное поступательное движение самой капли как целого.
4. Выполнена количественная оценка эффективности преобразования энергии в системе капли микроэмульсии, содержащей поглощающие

включения. Показано, что полная диссипация энергии от всех частиц внутри капли значительно превышает мощность, затрачиваемую на движение самой капли.

5. Изучен и количественно охарактеризован механизм активного движения в суспензиях янус-частиц и каплях микроэмульсий сложного состава при лазерном воздействии. Показано, что возникающего перепада температуры на масштабе одиночной поглощающей частицы достаточно для инициирования термофоретического движения, но недостаточно для возникновения конвективных потоков, что подтверждается экспериментально наблюдаемой коллективной динамикой.

Теоретическая и практическая значимость

С точки зрения **теоретической значимости**, полученные результаты расширяют представления о коллективной динамике активных броуновских частиц в вязких средах. Экспериментально наблюдаемое возникновение и эволюция сложного коллективного движения в суспензии активных янус-частиц является фундаментальным примером процесса самоорганизации, характерного для открытых диссипативных структур, находящихся вдали от равновесия. Количественно охарактеризован термофоретический механизм активного движения в коллоидных системах при лазерном воздействии. Показано, что локального градиента температуры ($\sim 10^6$ К/м) достаточно для инициирования движения, но недостаточно для возникновения конвекции, что позволяет сделать вывод о механизме активного броуновского движения в результате возникновения термофоретической силы, как доминирующего в коллоидных системах.

Впервые экспериментально изучена связь между коллективной динамикой активных частиц внутри капли и поступательным движением самой капли как целого. Показано, что эффективность передачи импульса от частиц к капле согласуется с теоретическими моделями для активных

микрокапель и приближается к значениям, характерным для внутриклеточного транспорта в живых системах. Созданные коллоидные системы (суспензии янус-частиц, микроэмульсии с наночастицами, уединённые капли с активными включениями) могут выступать физическими моделями для изучения механизмов амебоидного движения, внутриклеточного транспорта и коллективного поведения биологических микрообъектов, что важно для понимания принципов функционирования живых систем.

На практике экспериментально полученные активные коллоидные системы могут быть использованы для создания искусственных микромоторов, приводимых в движение лазерным излучением. Отсутствие необходимости в химическом топливе делает такие системы перспективными для биомедицинских приложений, включая адресную доставку лекарств и активное перемешивание. Показана возможность направленного перемещения уединённых капель микроэмульсии, содержащих активные частицы, под действием лазерного излучения. Это открывает перспективы для создания устройств микроперемешивания, дозирования и транспорта микрообъёмов жидкостей в лабораториях на чипе (lab-on-a-chip) и микрофлюидных системах.

Предложенный в работе подход к количественной оценке эффективности преобразования энергии может быть применён для сравнительного анализа различных типов активных микропловцов в экспериментах: как искусственных (каталитические, термофоретические, магнитно-индуцируемые), так и природных (бактерии, клеточные структуры). Полученные результаты о двухуровневой динамике в микроэмульсиях могут быть использованы при создании синтетических аналогов живых клеток (т.н. протоклеток), способных к автономному перемещению и выполнению целевых функций.

Сконструированные для работы экспериментальные стенды, методики синтеза и стабилизации активных частиц различных типов, а также алгоритмы анализа полученных в экспериментах видеоданных (восстановление траекторий, расчёт MSD, распределений скоростей) могут быть использованы на практике исследовательскими группами, работающими в области активной коллоидной материи.

Методология и методы исследования

Для получения капель эмульсии сложного состава использовалась система капельной микрофлюидики от Dolomite Microfluidics. Генерация капель эмульсии «масло в воде» осуществлялась при помощи гидрофильного чипа с диаметром пересечения каналов 100 мкм.

Диагностика динамики активных суспензий и микроэмульсий проводилась на установке, включающей стереомикроскоп Olympus SZX16 с встроенной видеокамерой Olympus SC 180. Для визуализации коллоидной системы использовался проходящий белый свет, создаваемый системой светодиодной подсветки Schott KL 1600 LED. Внешнее воздействие на коллоидные системы осуществлялось твердотельным лазером MGL-U-532 (длина волны 532 нм, максимальная плотность мощности 140 Вт/см²) и твердотельным лазером с длиной волны 450 нм (максимальная плотность мощности 45 Вт/см²).

Обработка видеозаписей экспериментов проводилась с использованием специализированного программного обеспечения. Для каждого кадра видеозаписи определялись координаты центров частиц, при исследовании капель эмульсии - координаты центра окружности. По полученным массивам координат при помощи специально написанного программного обеспечения на базе языка Python восстанавливались траектории движения частиц и капель, рассчитывались мгновенные скорости, среднеквадратичное смещение (MSD),

коэффициенты активной диффузии и средняя кинетическая энергия. Для оценки эффективности преобразования энергии использовался подход, основанный на сопоставлении поглощённой лазерной мощности и механической работы сил вязкого трения.

Положения, выносимые на защиту

1. При лазерно-индуцированном активном движении янус-частиц в суспензии частицы демонстрируют коллективные эффекты и формирование вихревого движения с коэффициентом диффузии, на 3 порядка превышающим пассивную броуновскую диффузию.
2. Методика генерации микроэмульсий сложного состава позволяет создавать коллоидные системы, активная броуновская динамика которых, обусловленная термофоретическим движением диспергированных функциональных частиц, поглощающих лазерное излучение, характеризуется коэффициентом диффузии $7.8 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ и критерием Пекле $2.2 \cdot 10^5$.
3. Механизм активного броуновского движения капли эмульсии сложного состава основан на поглощении лазерного излучения светопоглощающими внутрикапельными включениями (янус-частицами, наночастицами), приводящем к их нагреву и возникновению локальных температурных градиентов, инициирующих внутрикапельное движение включений и передачу импульса капле.
4. В результате исследования коллективного движения активных янус-частиц внутри уединённой капли микроэмульсии обнаружено формирование замкнутых вихревых потоков частиц и вызванное ими направленное поступательное движение капли с эффективностью преобразования энергии лазерного излучения в движение капли $\varepsilon_{\text{total}} = 1.7 \cdot 10^{-13}$ и эффективностью передачи импульса от янус-частиц капле

микроэмульсии $\varepsilon_t = 2.5 \cdot 10^{-4}$, являющимися характерными значениями для активных броуновских микрочастиц в вязких средах.

Личный вклад автора

Все представленные в диссертации результаты получены лично соискателем. Автором работы проведены все экспериментальные исследования, выполнена обработка видеоданных и расчёт динамических характеристик коллоидных частиц. Разработана программа на языке Python для комплексного анализа массивов координат частиц и расчёта основных динамических характеристик. Соискатель принимал участие в постановке задач, обсуждении результатов, подготовке рукописей статей и представлении докладов на конференциях.

Достоверность результатов и апробация работы

Достоверность полученных результатов подтверждается их высокой воспроизводимостью в сериях независимых экспериментов, а также согласием с данными, представленными в научных публикациях автора. Также достоверность полученных экспериментальных данных обеспечивалась использованием современного сертифицированного оборудования, прошедшего предварительную калибровку. Полученные в рамках диссертационной работы экспериментальные результаты согласуются с близкими по тематике теоретическими и экспериментальными работами в области физики мягкой материи.

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих российских и международных научных конференциях:

- Международные научные семинары «Non-Ideal Plasma Physics» (г. Москва, Россия) 2023-2025
- International Conference «Plasma Physics and Plasma Technology» (г. Минск, Беларусь) 2022, 2025
- International Conferences on Equations of State for Matter (Эльбрус, Россия) 2022-2026
- International Workshops «Complex Systems of Charged Particles and Their Interactions with Electromagnetic Radiation» (г. Москва, Россия) 2023-2026
- Всероссийская научная конференция МФТИ (г. Долгопрудный, Россия) 2021-2026
- 15-я международная конференция-школа молодых ученых "Волны и вихри в сложных средах" (Москва, Россия) 2024
- Всероссийская (с международным участием) конференция «Физика низкотемпературной плазмы» (Казань, Россия) 2026
- VI Школа молодых ученых «Химия и технология биологически активных веществ для медицины и фармации» (Москва, Россия) 2026

Исследования в рамках диссертационной работы поддержаны грантами РФФИ (проекты № 20-12-00345 и № 25-12-00406).

По материалам диссертации опубликовано 5 работ, из которых 4 работы - в рецензируемых научных журналах из перечня ВАК и международных баз данных (Scopus, Web of Science):

- Kononov E.A., Senoshenko R.V., Vasiliev M.M., Petrov O.F. // Active Brownian motion of emulsion droplets driven by nanoscale effects under laser irradiation // Physics of Fluids, Vol.36, Issue 11, pp. 117145, 2024 (doi: 10.1063/5.0240975).

- Сеношенко Р.В., Кононов Е.А., Васильев М.М., Петров О.Ф. // Вихревое движение в суспензии активных броуновских частиц при воздействии лазерного излучения // Журнал Экспериментальной и Теоретической Физики, т.4, вып. 167, с.594-600, 2025 (doi: 10.31857/S0044451025040133)
- Сеношенко Р. В., Киверин А. Д., Яковенко И. С., Кононов Е. А., Васильев М. М., Петров О. Ф. // Механизм активного движения в коллоидной системе сложного состава, содержащей активные броуновские частицы // Теплофизика высоких температур, т. 64, вып. 1, с. 229–236, 2026. (doi: <https://doi.org/10.7868/S3034610X26010201>).
- Сеношенко Р. В., Трухачев Ф. М., Кононов Е. А., Васильев М. М., Петров О. Ф. // Волновые процессы в системе синтезированных броуновских частиц // Теплофизика высоких температур, т. 64, вып. 1, с. 42–52, 2026. (doi: <https://doi.org/10.7868/S3034610X26010041>).
- Сеношенко Р.В., Васильев М.М., Петров О.Ф. Потенциал взаимодействия активных янус-частиц и его влияние на устойчивость кластера // Вестник ОИВТ, т.22, с. 39-43, 2026.

Объём и структура диссертации

Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения и библиографии. Полный объём диссертации составляет 142 страницы, включая 51 рисунок и 1 таблицу. Список цитируемой литературы содержит 162 наименования.

1. Активное броуновское движение частиц в коллоидных системах

Коллоидные системы представляют собой гетерогенные дисперсные системы, характеризующиеся наличием включений (дисперсной фазы) с линейными размерами от 1 нанометра до 100 микрометров, равномерно распределенных в объеме непрерывной (дисперсионной) среды [1]. Малый масштаб частиц обеспечивает их агрегативную устойчивость и равновесие с окружающей средой. Кроме того, для частиц, взвешенных в жидкой или газообразной среде, характерно броуновское движение в объеме среды.

Совокупность микро- и макрочастиц, образующих объемную структуру, называется дисперсной фазой, в то время как однородное вещество, в котором эти частицы распределены, выступает в роли дисперсионной среды (непрерывной фазы). Ключевой характеристикой коллоидной системы является ярко выраженная межфазная граница, разделяющая эти два компонента. Важно отметить, что агрегатное состояние как дисперсной фазы, так и дисперсионной среды может варьироваться: частицы могут находиться в твердом, жидком или газообразном состоянии, что определяет многообразие коллоидных структур.

Для полученных в лабораторных условиях коллоидных систем возможно задавать требуемые межфазные свойства частиц, что позволяет довольно точно регулировать внутрисистемные локальные взаимодействия. Потенциал взаимодействия между поверхностями соседних частиц может быть как отталкивающим, так и притягивающим и иметь различный порядок. Прежде всего он изменяется при варьировании расстояний между соседними частицами. В любой коллоидной системе существует некоторый отталкивающий энергетический барьер, замедляющий самопроизвольную агрегацию/коагуляцию частиц, действующий, как правило, за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [2]. Для препятствия слипанию частиц в систему может добавляться поверхностно-активное вещество (ПАВ), которое

действует как физический барьер, образуя плотный слой на поверхности коллоидных частиц (Рисунок 1).

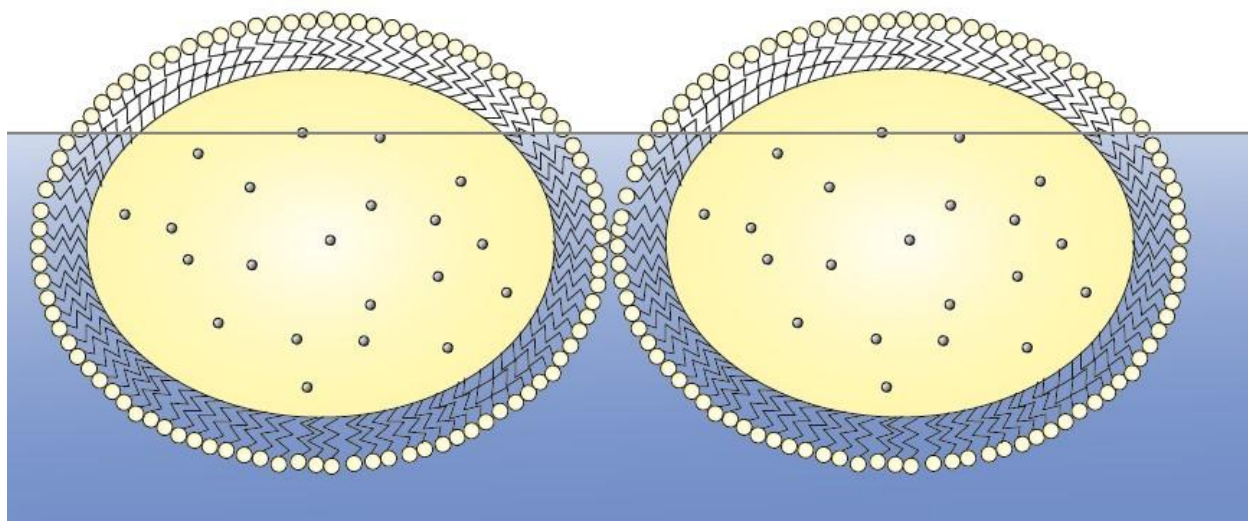


Рисунок 1. Слой поверхностно-активного вещества на поверхности активных капель эмульсии, содержащих поглощающие наноразмерные включения.

В экспериментальных исследованиях становится возможным с высокой точностью измерять силы межчастичного взаимодействия и размер частиц, что позволяет использовать коллоидные системы в качестве физической модели многих молекулярных и атомных процессов [3]. В таком случае можно визуализировать каждую отдельную частицу и зафиксировать её движение при внешнем воздействии. Также потенциал взаимодействия частиц может быть изменён при помощи введения в дисперсионную среду растворов электролитов или функциональных примесей.

Существует множество признаков, по которым может быть классифицирована коллоидная система: фазовый состав, превалирующий размер дисперсных частиц, степень дисперсности и т.д. Все коллоидные системы можно разделить на пассивные (равновесные) и активные. Равновесные системы уже хорошо изучены, тогда как активные (находящиеся в термодинамически неравновесном состоянии и получающие энергию извне)

стали подробно изучаться относительно недавно, и сложность их организации гораздо выше.

Фундаментальным объектом изучения в активных коллоидных системах являются активные броуновские частицы, которые способны преобразовывать внешнюю энергию в собственное направленное движение. Системы таких частиц могут демонстрировать сложную коллективную динамику и явления самоорганизации различного характера. Активным коллоидным системам свойственна, к примеру, самосборка – способность элементарных составных частей системы образовывать сложные структуры с новым функционалом (самовосстановление системы после разрушения, самопередвижение). В отличие от равновесных систем, активным коллоидным свойственно и изменение физических свойств: реологических (понижение вязкости), самодиффузия, самоэлектрофорез, изменение поверхностного натяжения и т.д. [4].

Активные коллоидные системы могут быть образованы различными фазами – например двумя жидкими с разной вязкостью (прямые и обратные эмульсии), твердой в жидкости (суспензии), твердой в газе (золи, пылевая плазма, твердые микрочастицы в сверхтекучем гелии [5,6]). Фазовый состав компонентов коллоидной системы позволяет индуцировать активность в ней различными методиками. Варьирование внешнего воздействия в зависимости от свойств активных частиц является основным контролирующим параметром при экспериментальном исследовании динамики и самоорганизации активных броуновских частиц в коллоидных средах.

1.1. Активные броуновские частицы в жидкофазных дисперсионных средах

Активные коллоидные системы часто используются в качестве модельных систем для понимания свойств живой материи [7]. Принципы взаимодействия между элементами в такой системе являются общими как для

коллективов живых организмов, так и для искусственных лабораторных коллоидных систем.

Особый интерес представляют жидкофазные активные системы (англ. Wet active systems), в которых частицы распределены в вязкой жидкости и значительно влияют на динамику далекодействующие гидродинамические взаимодействия. Наиболее характерным классом таких систем являются активные суспензии [8]. И частицы, и среда в них могут иметь как природное, так и синтетическое происхождение (Рисунок 2). Помимо гидродинамических сил, в таких системах значительное влияние оказывает межчастичное взаимодействие.

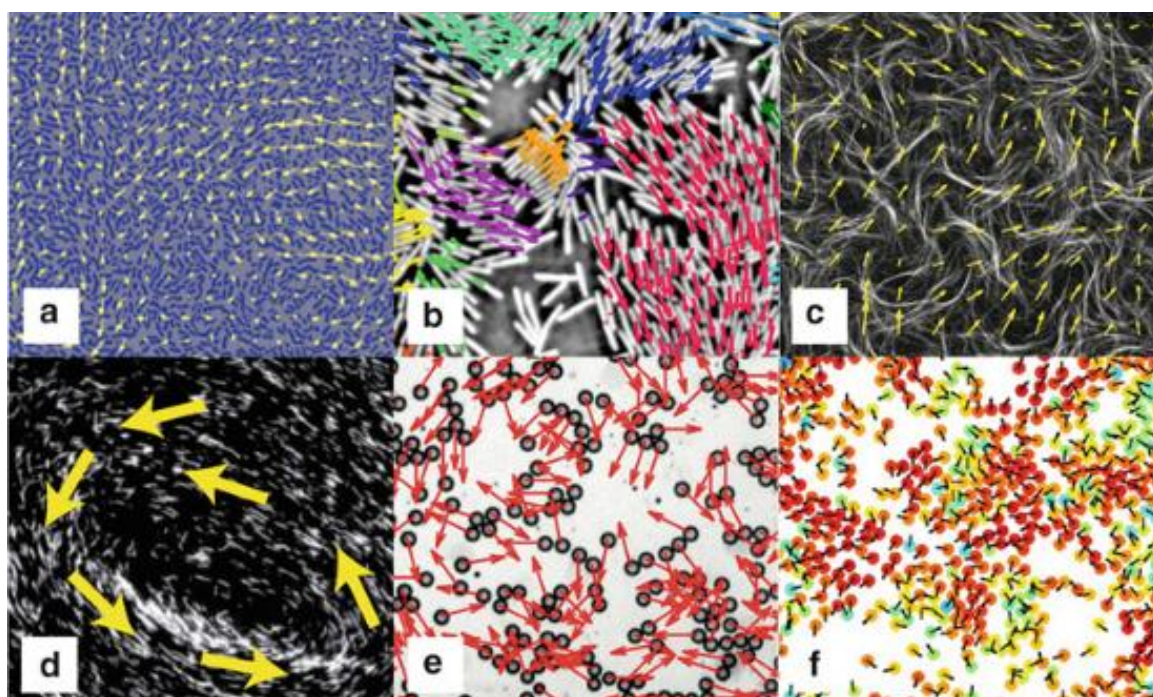


Рисунок 2. Примеры активных суспензий и движения в них. (а) Коллективное движение бактерий *Bacillus subtilis* [9], (b) Роевание суспензии бактерий [10], (c) Спонтанное движение в суспензии микротрубочек и кинезиновых моторов [11], (d) Вихревое движение в суспензии филаментов актина, перемещаемых миозиновыми молекулярными моторами [12], (e) Роевание в ячейке Хеле-Шоу [13], (f) Упорядочивание полярных микродисков [14].

В бактериальных активных суспензиях возможно возникновение различных коллективных эффектов: крупномасштабные нестационарные

вихри [9,15], локальное полярное упорядочивание [16], флуктуации плотности [17], усиление диффузии [18], активное перемешивание жидкой среды [17,19] и нестандартная реология в системе активных частиц. Часть этих эффектов также проявлялись в системах искусственных активных броуновских частиц: при численном моделировании обнаружилось вихреобразование в системе химически активируемых янус-частиц [20], экспериментально показано упорядочивание частиц в магнитном поле [21]. Однако экспериментально слабо изучены и описаны коллективные взаимодействия в активных суспензиях искусственного происхождения.

1.1.1. Активные суспензии

К суспензиям относят гетерогенные коллоидные системы, в которых дисперсионная среда представлена жидкостью, а дисперсная фаза - твердыми частицами [22]. Подобные системы широко распространены в различных сферах: типичными представителями выступают лакокрасочные материалы, а также ряд фармацевтических препаратов. В условиях лабораторных экспериментов суспензии нередко используются в роли модельных или функциональных коллоидных систем, в которых можно наблюдать активность [8,23].

Активные суспензии броуновских частиц представляют собой неравновесные системы, в которых микроразмерные частицы преобразуют энергию окружающей среды в собственное направленное движение, демонстрируя сложное коллективное поведение, принципиально отличающееся от классических пассивных суспензий. Самоорганизация активных суспензий броуновских частиц определяется их геометрией, механизмами взаимодействия и параметрами коллоидной системы.

Характерной особенностью как активных, так и пассивных суспензий является наличие броуновского движения дисперсных частиц, обусловленного их малыми размерами, не превышающими, как правило, нескольких

микрометров [24,25]. Данное явление играет ключевую роль в протекании диффузионных процессов и механизмов седиментации в подобных дисперсных системах. В условиях реальной дисперсионной среды распределение химического потенциала компонентов μ не является однородным. Самопроизвольно возникающий вследствие этого градиент инициирует диффузионный поток дисперсных частиц вдоль оси x , направленный на выравнивание потенциала под действием движущей силы [26]:

$$f_d = -\frac{d\mu}{dx} = -\frac{k_B T}{\rho} \frac{d\rho}{dx}, \quad (1)$$

Где ρ – концентрация дисперсной фазы, T – температура, k_B – постоянная Больцмана.

Вместе с тем в вязкой жидкой среде диффузии частиц противодействует сила вязкого трения. Скорость пассивного дрейфа коллоидной частицы в суспензии можно определить из следующего баланса:

$$f_d = -\nu v_0, \quad (2)$$

Где ν – кинематическая вязкость.

Для определения коэффициента пассивной диффузии частицы суспензии в вязкой среде используется уравнение Стокса-Эйнштейна:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\mu R}, \quad (3)$$

Где μ – динамическая вязкость среды, R – радиус частицы суспензии.

Так как частицы в суспензии распределены по объёму с ненулевой высотой h , в их системе происходит постоянная седиментация – движение частиц в поле сил тяжести [27]:

$$d \ln \rho = -\frac{mgdh}{k_B T}, \quad (4)$$

Где m – масса частицы, g – ускорение свободного падения.

Характерная длина седиментации для активных частиц будет больше, чем для пассивных, из-за сложности траекторий, вызванной увеличением эффективной диффузии частиц в среде [28]. Помимо флуктуаций в окружающей жидкой среде и действия силы тяжести, частицы приобретают собственную направленную скорость, которая отвечает за движение в горизонтальной плоскости (рисунок 3). Таким образом, в случае суспензии активных частиц в поле сил тяжести, их седиментационная составляющая движения в равной степени определяется как гидродинамическими взаимодействиями со средой и друг с другом, так и флуктуациями собственной скорости частиц.

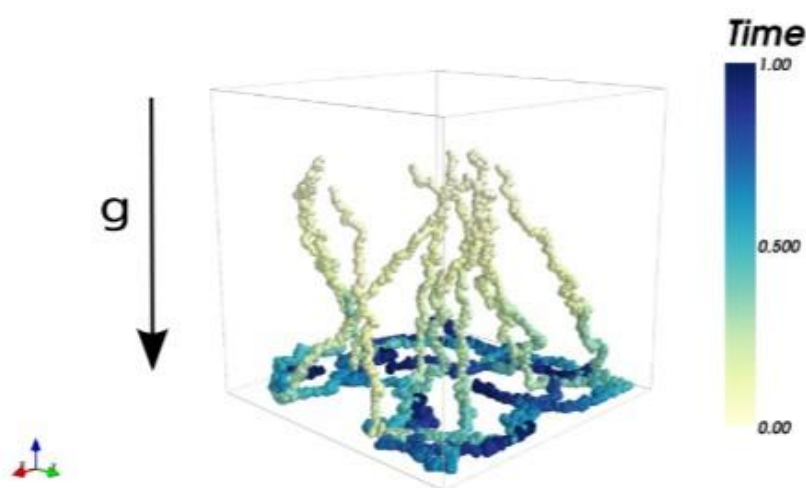


Рисунок 3. Восстановленные по результатам моделирования трехмерные траектории седиментирующих в вязкой среде слабовзаимодействующих активных броуновских частиц [28,29].

Также на частицы воздействует сила поверхностного натяжения, направленная на минимизацию суммарной свободной энергии U в системе:

$$\frac{dU}{ds} = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (5)$$

Где s – площадь поверхности дисперсной фазы, σ – удельная свободная поверхностная энергия (поверхностное натяжение)

Данная сила направлена на минимизацию общей площади дисперсной фазы, т.е. способствует сборке частиц в плотные структуры по типу сфер и слоёв (рисунок 4). Показатель поверхностного натяжения для большинства веществ линейно убывает с ростом температуры, что уменьшает скорость сборки коллоидных частиц.

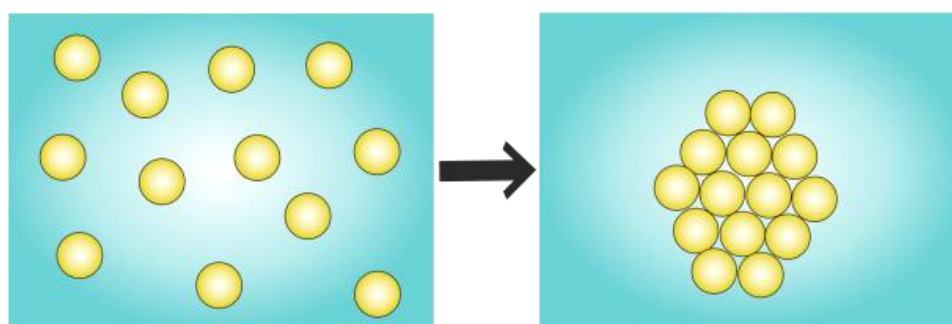


Рисунок 4. Схема сборки коллоидных частиц в дисперсионной среде под действием градиента поверхностного натяжения.

Для любой коллоидной системы с границей раздела фаз в жидкой среде характерно наличие двойного электрического слоя (ДЭС) у поверхности дисперсных частиц - это слой ионов, образующийся на поверхности частицы при адсорбции ионов дисперсионной среды либо диссоциации соединений, находящихся на поверхности дисперсной фазы (в т.ч. добавленных в неё ПАВ) [30]. Толщина и заряд ДЭС являются ключевыми факторами при расчёте электрокинетических свойств коллоидных частиц и их потенциалов взаимодействия [31].

Коллоидная частица приобретает поверхностный заряд, распределённый равномерно [1]. Ионы стабилизатора, непосредственно контактирующие с поверхностью частицы суспензии, носят название потенциалопределяющих.

К этому ионному слою из объема дисперсионной среды присоединены противоположно заряженные ионы - противоионы. В результате электростатического взаимодействия с потенциалопределяющими ионами формируется плотный адсорбционный слой толщиной δ , состоящий из малоподвижных противоионов. За ним следует диффузный слой толщиной λ , где располагаются оставшиеся противоионы. Эти частицы удерживаются электростатическим притяжением к ядру, но сохраняют способность к перемещению в жидкой фазе. Протяженность диффузного слоя варьируется в зависимости от характеристик среды и может в 10-100 раз превосходить толщину неподвижного адсорбционного слоя (см. Рисунок 5).

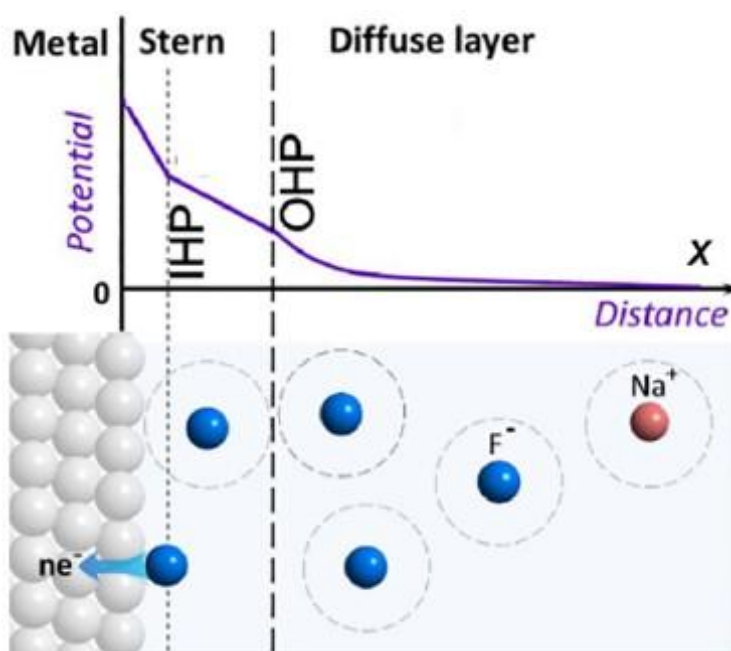


Рисунок 5. Строение двойного электрического слоя [32].

Упрощенно ДЭС можно представить как плоский конденсатор. Толщина и заряд слоёв ДЭС определяет устойчивость коллоидной системы к агрегации и коагуляции. Чем выше значение разности поверхностных потенциалов этих двух слоёв (дзета-потенциала), тем более устойчивой будет система. В случае суспензий, за счёт повышения ζ -потенциала ДЭС наиболее легко стабилизировать коллоидную систему.

В случае активных суспензий, к динамике пассивного дрейфа прибавляется направленная составляющая. Активные броуновские частицы демонстрируют различные способы движения в зависимости от своей конфигурации и свойств. Сферические частицы перемещаются с некоторой постоянной скоростью вдоль оси направленного движения [33], в то время как биологические организмы используют жгутиковое движение (т.н. проталкивание) (рисунок 6) [8]. Типичным представителем таких частиц являются бактерии *E. Coli*.

Стержнеобразные частицы самопроизвольно двигаются за счет приложения тангенциального напряжения к своим поверхностям (т.н. протягивание) (рисунок 6), причем воздействие этого напряжения происходит в разных местах в зависимости от типа и происхождения суспензии. Подобное движение характерно для бактерий типа *C. Reinhardtii*. Скорость плавания варьируется в зависимости от локальной плотности частиц и ориентации, при этом более высокие скорости были связаны с более высокой локальной плотностью в системе.

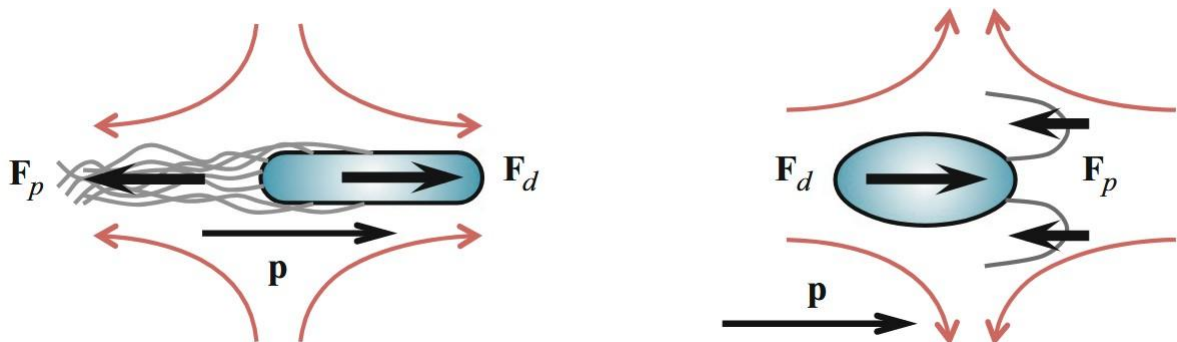


Рисунок 6. Схема движения активных частиц в суспензии, тип pusher – проталкивание (слева) и puller – протягивание (справа).

Вращательная составляющая движения играла решающую роль в определении итогового поведения частиц. Время релаксации вращения, $\tau_r = 1/(2D_r)$ характеризующее временной масштаб изменений ориентации частицы в пространстве:

$$t_R = \frac{1}{2D_R} \quad (6)$$

Где D_R – коэффициент вращательной диффузии.

Коэффициент диффузии вращения D_R линейно возрастает с ростом объемной доли частиц до определенных значений [34]. Бактерии демонстрируют комплексную поступательно-вращательную динамику, при этом случайные вращения могут прервать полностью направленное движение [35]. Эта частота вращения изменяется в зависимости от значений химических градиентов, вызванных процессом хемотаксиса в суспензии.

Примечательно, что большинство бактерий имеют линейный размер порядка 0.1-10 мкм (наименее крупные бактерии имеют диаметр $\approx 0,2$ мкм) и плотность примерно на 10% меньше воды [36]. Согласно классификации, суспензии бактерий также представляют собой коллоиды.

Искусственные микрообъекты, способные к программируемому движению, также называются микропловцами (англ. microswimmers) [37–39]. В активных системах при наличии внешнего потока энергии такие устройства способны демонстрировать коллективное поведение, сходное с живыми системами: агрегацию, роение, сборку и миграцию. Возможность регулировать коллективное поведение позволяет создавать системы, в которых ансамбль микропловцов выполняет общую задачу по транспорту/сепарации пассивных объектов. Условием возникновения движения в коллективе микропловцов является ламинарный режим движения, при котором общий для системы безразмерный критерий Рейнольдса Re составляет порядка единицы или менее:

$$Re = \frac{vR\rho}{\mu}, \quad (7)$$

где v – характерная скорость микропловца, R – средний гидравлический размер микропловца (порядка 1-100 мкм), ρ – плотность дисперсионной среды, μ – динамическая вязкость дисперсионной среды

1.1.2. Активные микроэмульсии

Сложные эмульсии – это комплексные системы, в которых дисперсная фаза содержит одну или более диспергированную непрерывную фазу (рисунок 7), т.е. подобные эмульсии состоят как минимум из трех фаз [40]. Эмульсия может содержать не только воду и масло: также в ней могут присутствовать твердые частицы и газ. Именно эмульсии сложного состава могут быть использованы как основа для создания активных микроэмульсий. В общем виде выделяют эмульсии двух типов: эмульсии вида «масло в воде», которые состоят из гидрофобной дисперсной фазы и дисперсионной среды – воды и водных растворов; и эмульсии вида «вода в масле», в которых дисперсная фаза на водной основе диспергирована в гидрофобную дисперсионную среду.



Рисунок 7. Изображение капель микроэмульсии сложного состава (двойной эмульсии), полученное при помощи стереомикроскопа.

Эмульсии с концентрацией дисперсной фазы более 0.1% являются термодинамически нестабильными системами из-за наличия значительной межфазной контактной поверхности масло-вода. Также в системе протекают процессы коалесценции, способствующие слиянию капель дисперсной фазы, процессы седиментации, вызывающие всплывание капель, оствальдово созревание – укрупнение капель эмульсии больше критического размера за счёт растворения более мелких капель и процессы коагуляции. Устойчивость капель эмульсии к агрегации обеспечивает стабилизатор – обычно это поверхностно-активное вещество, твердые нерастворимые микро- и наночастицы или высокомолекулярное соединение, который адсорбируется на поверхности капель и препятствует их объединению. Тип используемого стабилизатора определяет состав эмульсии, а также её вид.

При наличии в системе микроэмульсии механизма активности, её капли способны к активному броуновскому движению. Активные микроэмульсии демонстрируют значительно более интенсивное движение по сравнению с пассивными. Эффективная кинетическая температура в активных системах на несколько порядков превышает значение пассивного термического движения [41]. Эффективные гидродинамические силы, вызванные активным движением в системе, также на несколько порядков превышают пассивные броуновские [42]. Самоорганизация в подобных системах зависит от величины и типа воздействия. Капли активной микроэмульсии способны к вращению, угловая скорость которого зависит от интенсивности воздействия [43]. Переход к вращающимся каплям происходит при некотором критическом безразмерном параметре.

Также капли могут формировать упорядоченные протяжённые структуры [44]. Одна и та же активная эмульсия может формировать различные структуры в зависимости от условий окружающей среды

(ограничения): нестабильные цепочки из капель или перемещающиеся полосы в ячейках Хеле-Шоу [42]. Это происходит из-за чувствительности активных гидродинамических сил к граничным условиям – силы отталкивания у плоской стенки в несколько раз больше, чем на границе раздела фаз. Предположительно, именно границы определяют, может ли активная микроэмульсия перейти в метастабильные состояния или же принять единственную устойчивую конфигурацию [45].

Активные эмульсии демонстрируют качественно новые реологические режимы, недоступные пассивным системам. «Исчезающей вязкостью» называется возникновение однонаправленного макроскопического потока с исчезающей кажущейся вязкостью (т.н. «сверхтекучее» состояние) [45]. Также наблюдается «переменная вязкость», при которой капли микроэмульсии переходят в движение в поле сил вязкого трения и сверхтекучее состояние через несколько этапов внешнего воздействия.

1.1.3. Стабильность активных коллоидных систем в жидких средах

Получение стабильных во времени коллоидных частиц достигается различными методами. В зависимости от физических и химических свойств коллоидных частиц и среды, используются механизмы стабилизации – от создания механического барьера из поверхностно-активного вещества (ПАВ) до электростатического отталкивания сольватных оболочек самих частиц.

В случае суспензий, наиболее эффективным способом стабилизации коллоидной системы является увеличение дзета-потенциала ДЭС. Из-за присущей суспензиям седиментационной и агрегативной неустойчивости в стандартных условиях, в них также добавляют ПАВ или периодически перемешивают при длительном хранении.

Для микроэмульсий основным механизмом стабилизации является предотвращение созревания Оствальда, что подразумевает предотвращение

увеличения капель сверх критического радиуса за счет слияния с более мелкими каплями [46]. Наиболее простой метод, применяемый как для простых, так и для множественных эмульсий, заключается в использовании неионогенных ПАВ [47,48]. Также возможно получение так называемых эмульсий Пиккеринга, которые стабилизируются с помощью наночастиц, распределенных на поверхности капли [49]. В подобных системах на стабильность влияют тип и концентрация стабилизирующих частиц, условия окружающей среды (рН, температура и ионная сила), и структура межфазного слоя на границе капля-среда.

1.1.4. Поверхностный заряд активных частиц и их взаимодействие в коллоидной системе

В любой коллоидной системе, находящейся в среде, характерно наличие поверхностного заряда у дисперсных частиц. В случае активных частиц, кулоновские взаимодействия частиц в системе оказывают значительное влияние на их динамику и самоорганизацию. Заряд коллоидных частиц в вязких (жидкофазных) средах возникает в результате формирования двойного электрического слоя (ДЭС) на границе раздела фаз твердые частицы – жидкая среда. Существует несколько основных механизмов этого процесса. Одним из них является ионизация поверхностных функциональных групп, происходящая в полярных растворителях, где диссоциация этих групп сообщает поверхности частицы заряд, а высвободившиеся противоионы переходят в окружающую частицу жидкость [50]. Другим фундаментальным механизмом выступает избирательная адсорбция ионов, описываемая правилом Фаянса-Панета. Согласно этому правилу, на поверхности кристаллического агрегата преимущественно адсорбируются потенциалопределяющие ионы, входящие в состав его кристаллической решетки, что определяет знак и величину заряда частицы.

В то же время, асимметрия распределения поверхностного заряда на коллоидной частице (в частности, на янус-частице) может быть механизмом её активного движения в жидкой среде. Ключевым условием здесь выступает соизмеримость размера частицы с дебаевской длиной экранирования: когда радиус частицы R меньше или сравним с ней, вклад ближнего электростатического поля становится существенным. В этом случае равномерный по поверхности поток ионов в сочетании с неравномерным распределением поверхностного заряда ($\sigma(\theta) = \sigma_0(1 \pm \cos \theta)$) порождает асимметричное поле (рисунок 8), которое создаёт локальный градиент концентрации ионов и диффузиофоретический поток жидкости, движущий частицу [51]. При наличии такого потока скорость частицы может достигать единиц мкм/с и линейно зависеть от величины поверхностного заряда σ .

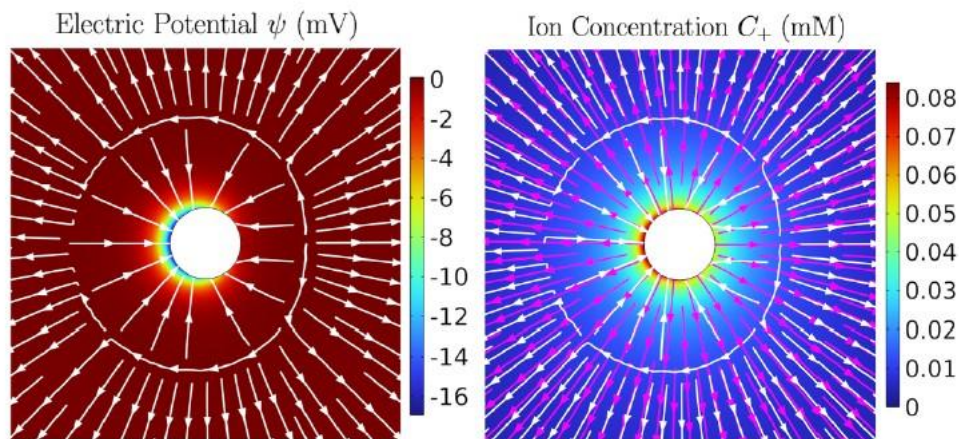


Рисунок 8. Распределение электрического потенциала и концентрации ионов вблизи поверхности асимметричной коллоидной частицы радиусом 20 нм.

1.1.5. Самоорганизация активных броуновских частиц в вязких средах

По аналогии с пылевой плазмой [52], в суспензиях активных броуновских частиц возможны структурные переходы [52–54]. В случае

сильновзаимодействующих коллоидных частиц (порядка 20000 элементарных зарядов), представляющих собой микрочастицы в водной среде, в монослойной структуре наблюдаются такие эффекты, как двухстадийное плавление [55]. В подобной системе с экранированным кулоновским потенциалом также наблюдалась промежуточная «гексатическая» фаза, характерная для двухэтапного структурного перехода. Её наличие можно оценить по виду зависимости ориентационной корреляционной функции:

$$g_6(r) = \langle \exp[-6i\theta(0)] \cdot \exp[-6i\theta(r)] \rangle \quad (8)$$

Где $\theta(r)$ – угол радиус-вектора между центрами частицы и её ближайшего соседа.

Функция $g_6(r)$ показывает, как флуктуирует ориентация локального порядка в структуре активных частиц по мере удаления от некоторой единичной частицы. Поведение корреляционных функций на больших расстояниях r позволяет однозначно различать «фазы» (структурные изменения). Для системы сильновзаимодействующих частиц из [55] корреляционные функции имеют следующий вид (рисунок 9):

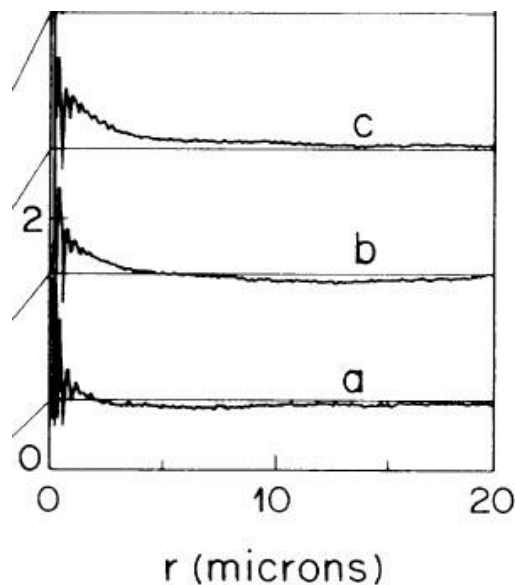


Рисунок 9. Характерные зависимости ориентационных корреляционных функций для суспензии сильновзаимодействующих коллоидных частиц.

Для промежуточной фазы характерно двухстадийное изменение $g_6(r)$: флуктуации около константы, степенное убывание, резкий экспоненциальный спад. «Гексатическая» фаза - единственная фаза в квазидвумерных структурах, в которой трансляционный (короткодействующий) порядок уже разрушен, а ориентационный (дальнодействующий) порядок еще сохраняется на больших расстояниях. В отличие от классической коллоидной плазмы, в структурах в суспензиях наблюдается больше топологических изменений (рисунок 10). На наблюдаемые явления также влияют такие параметры, как локальная плотность частиц в среде (ϕ) и критерий Пекле (Pe), который характеризует вклад активного направленного движения в общую динамику частиц.

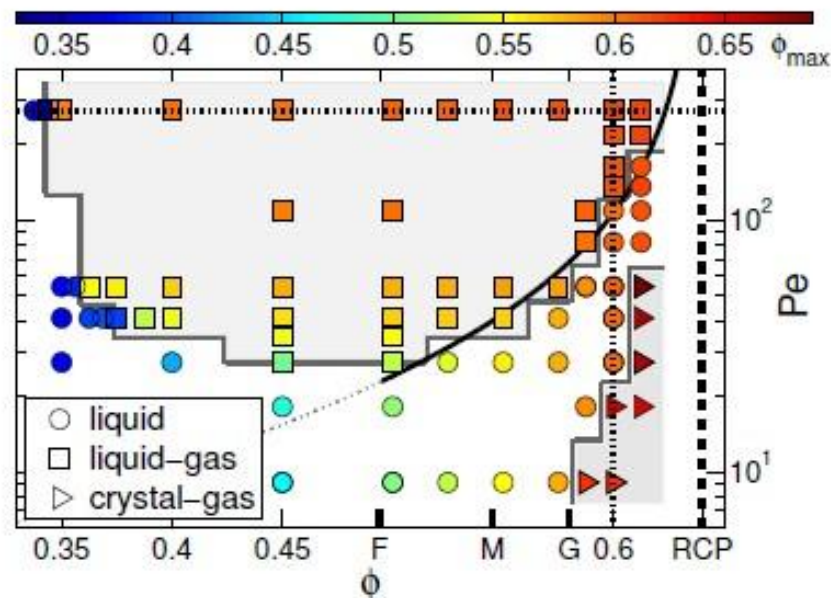


Рисунок 10. Фазовая диаграмма состояния активной суспензии, в которой наблюдаются структурные переходы [33].

Геометрическое ограничение коллоидной системы (англ. confinement) играет значительную роль в организации коллективного движения, вводя понятие характерной длины (соотношения линейного размера частицы и всей системы). В круговых доменах суспензия может находиться в одном из трех состояний: равновесном (без потока), устойчивом вихревом или хаотическом, в зависимости от параметра активности α и числа Пекле плавания Pe_s , характеризующего силу конфайнмента [56]. Переходы между этими

состояниями контролируются соотношением размера системы и внутренней корреляционной длины. В геометрии кругового канала наблюдается последовательность переходов от равновесия к однонаправленной накачке, затем к бегущим волнам и хаосу [56]. Время установления коллективного движения также критически зависит от размера системы: для фазово-разделенных систем оно растет экспоненциально ($\tau \sim \exp(L/\xi_0)$), что объясняет, почему в системах конечного размера коллективные эффекты могут не наблюдаться в пределах экспериментального времени наблюдения [57].

1.2. Механизмы активного броуновского движения частиц в коллоидных системах

Активное движение может реализовываться при помощи различных механизмов преобразования внешней энергии (рисунок 11). Основными параметрами, влияющими на выбор того или иного метода сообщения системе энергии, являются восприимчивость частиц к внешним воздействиям и устойчивость непрерывной среды. Одним из наиболее распространённых методов классификации механизмов движения в активных системах является их различия по способу поступления внешней энергии.

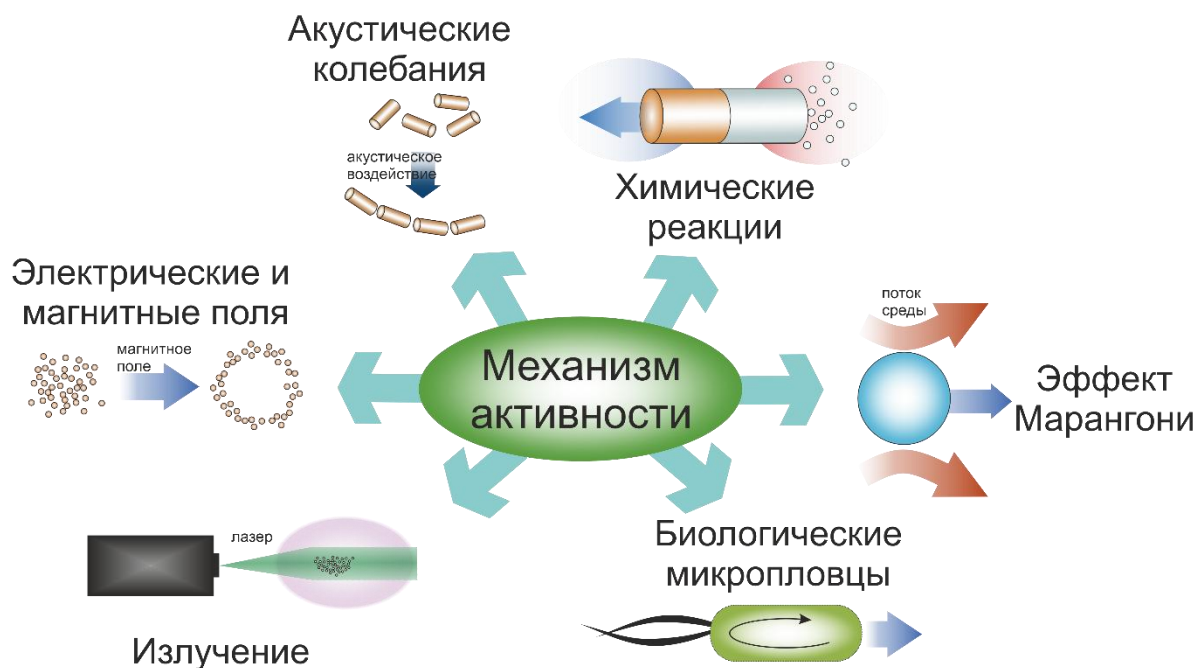


Рисунок 11. Классификация активных броуновских частиц по их механизму активности.

1.2.1. Внешние электрические и магнитные поля

При помощи электрических и магнитных полей, прикладываемых к системе извне, становится возможным наблюдать крупномасштабные коллективные свойства в активных системах. Самоорганизация активных частиц в таких системах зависит от множества факторов: физических свойств дисперсионной среды и магнитной восприимчивости активных частиц, амплитуды и частоты поля, наличию заряда у частиц либо у их поверхности. Таким образом, варьируя эти параметры, можно управлять скоростью и направлением активного движения коллоидных частиц.

При условии, что и частицы, и среда магнитовосприимчивы, движение частиц в коллоидной системе при наличии магнитного поля определяется разностью показателей магнитной восприимчивости коллоидных фаз.

Аналогичная закономерность существует и в электрических полях – ключевой характеристикой можно считать разность коэффициентов диэлектрической проницаемости. Магнитные поля напрямую не воздействуют ни на частицы, ни на среду, и не могут индуцировать электрохимические реакции.

При воздействии электрического поля нарушаются сольватные оболочки (слои адсорбированных ионов среды) в двойном электрическом слое у поверхности коллоидных частиц (Рисунок 12, а). В общем случае при воздействии магнитного поля внутри твердой дисперсной частицы упорядочиваются локальные магнитные моменты (Рисунок 12, b).

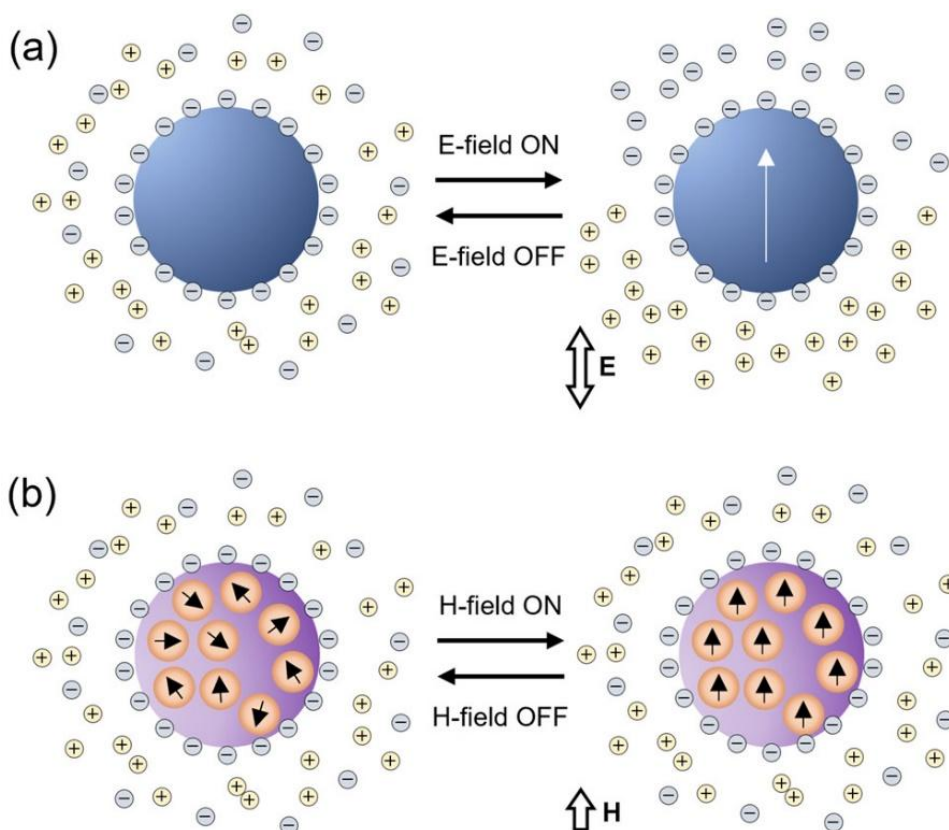


Рисунок 12. Схема воздействия внешних электрического (а) и магнитного (b) полей на коллоидную частицу [7].

Электрическое поле наиболее действенно для масштабных структур, в которых коллоидные частицы со слабой электропроводностью могут относительно легко поляризоваться в жидких проводящих средах. Если дисперсионная среда является достаточно сильным электролитом, во

взаимодействие с электрическим полем вступают и содержащиеся в ней несвязанные ионы, что может приводить к их перемещению в объёме раствора и возникновению приповерхностных потоков вещества у поверхности коллоидных частиц.

В таких масштабных системах дальнodelствующее притяжение между частицами, которое вызывает их агрегацию, обусловлено гидродинамическим потоком окружающей жидкости. Данный поток вызван искажениями в приложенном электрическом поле из-за неоднородностей в "двойном слое" ионов и противоионов, адсорбированных на поверхности электрода [21]. Скорость потока, а, следовательно, и сила межчастичного притяжения напрямую зависят от силы приложенного тока.

В работе [58] изучалось движение кремниево-титановых янус-частиц (Рисунок 13, а) в растворе сильного электролита NaCl при воздействии электрического поля переменного тока (AC). Скорость и направление самопроизвольного движения, а также силу притяжения между частицами, по утверждению авторов, возможно задавать, варьируя частоту приложенного электрического поля и ионную концентрацию раствора коллоидной среды. Сильное притяжение частиц при высокой концентрации ионов приводит к образованию протяженных цепочек (Рисунок 13, б), что объясняется квадрупольным распределением заряда на частицах, причём направление движения частиц может быть любым. Частота колебаний цепочек частиц зависит от приложенного напряжения и, следовательно, от величины локального момента сил частицы.

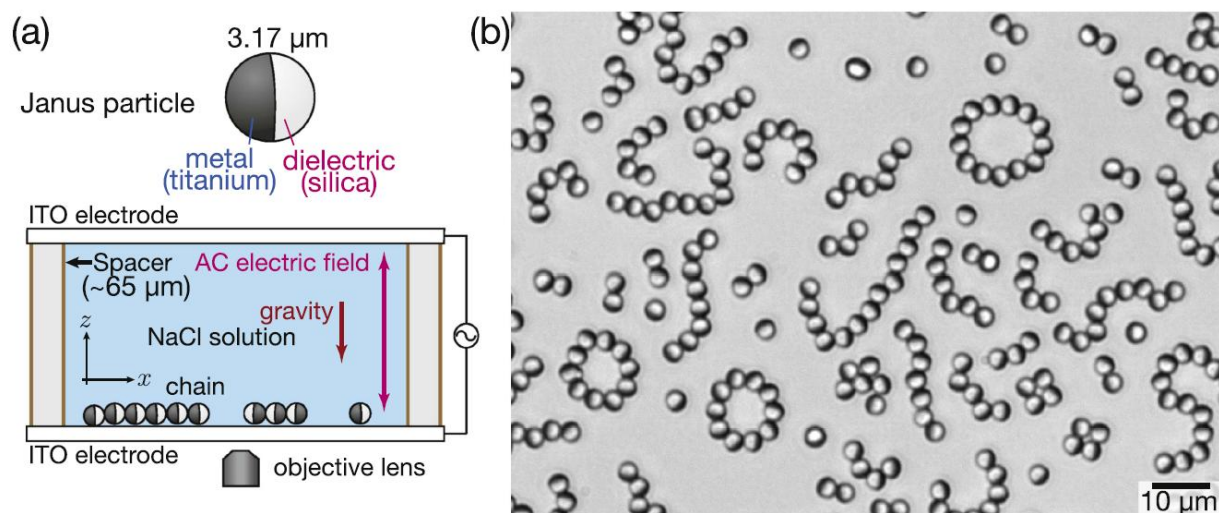


Рисунок 13. (a) Изображение янус-частицы и схема эксперимента, (b) Экспериментальный снимок при параметрах 1 МГц, 30 В_{pp}, 0,1 мМоль – формирование цепочек частиц вследствие сил притяжения между ними.

Схожие эффекты ранее были описаны численно в работе [59] при проведении компьютерного моделирования. В вышеупомянутых работах также отмечается сходство в поведении цепочки активных частиц и эукариотических жгутиков живых организмов (бактерий и водорослей), а также колебаний пассивных филаментов у белков. Ранее в [60] приводилась динамическая модель двумерных колебаний (осцилляций) и вращений органических филаментов, которая при соответствующих граничных условиях описывает сходную с экспериментом [58] динамику.

Помимо квазиодномерных цепочечных структур, в коллоидных системах, активируемых постоянным внешним электрическим полем (DC), также возможно наблюдать двумерные замкнутые кольцевые и вращающиеся вихревые структуры. Например, в системе металлических микрочастиц (120 μм, бронза), находящихся в жидкофазной смеси этанола и толуола с низкой проводимостью (менее 20 кВ/см) при воздействии постоянного электрического поля перпендикулярного направления стало возможным наблюдать различные статические и динамические структуры. В первом случае это двумерные (вигнеровские) кристаллы (Рисунок 14, а) и соты

(Рисунок 14, b), во втором - тороидальные вихри (Рисунок 14, c) и пульсирующие кольца (Рисунок 14, d) [61].

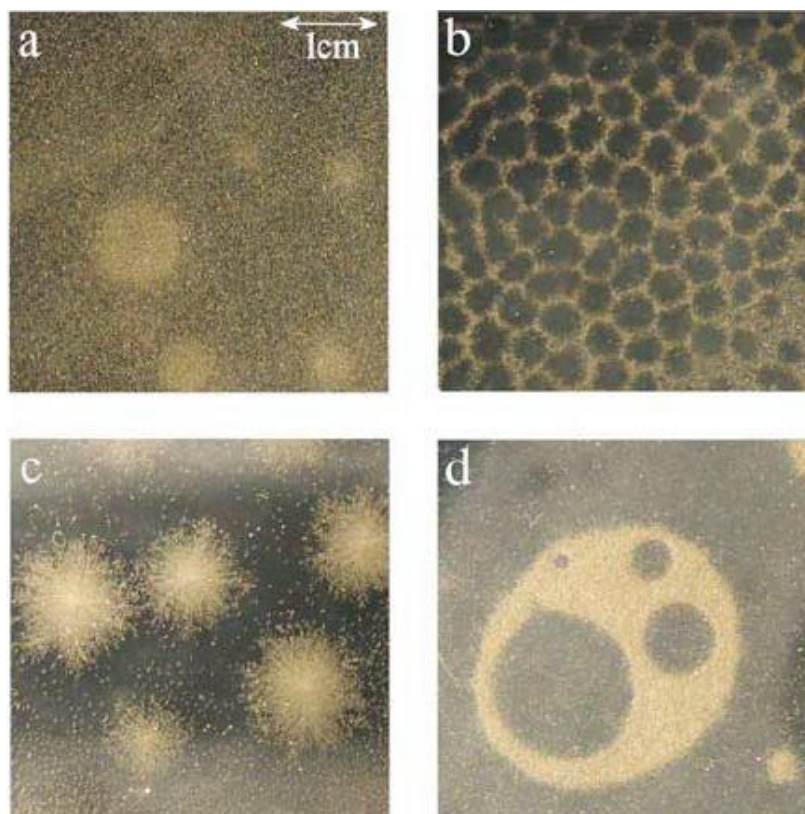


Рисунок 14. Фотографии структур, образующихся в коллоидной системе из [61]: (a) статические кластеры, (b) сотового многоугольники, (c) "нисходящие" тороидальные вихри и (d) пульсирующие кольца.

При аналогичной конфигурации экспериментальной установки и той же дисперсионной среде авторами [61] были проведены эксперименты в системе 40 мкм медных сфер. Наблюдаемые структуры были схожи с вышеупомянутыми. Также было экспериментально установлено, что при увеличении напряженности поля либо повышении концентрации спирта статические структуры переходят в динамические: для систем среднего размера происходит образование колец, а для крупномасштабных – образование вихрей. При смене направления поля вращающиеся вихри видоизменяются до пульсирующих колец.

Тем же исследовательским коллективом позднее экспериментально наблюдались иные виды структур при использовании частиц из других металлов. Например, в системе 1.5-3 мкм частиц золота в растворе этанола при воздействии электрического поля самопроизвольно формировались проволочные и дендритные структуры [62]. Также было обнаружено, что увеличение концентрации этанола до 15-20 об.% приводит к образованию вихревых структур из протяженных цепочечных.

В случае магнитовосприимчивых коллоидных частиц относительно распространенным свойством является их магнитная анизотропия. Замечено, что частицы с постоянным магнитным диполем чаще всего спонтанно объединяются в протяжённые цепочки либо формируют кольца даже в отсутствие внешнего воздействия [63]. Однако итоговый тип структуры частиц определяется и приложенным к ним воздействием: возможны самые различные конфигурации в зависимости от силы и направления магнитного поля. Иногда из коллоидных частиц формируются магнитные монодомены, которые имеют вектор намагниченности, не совпадающий с основным вектором намагниченности материала [64]. Комбинацией поверхностных и магнитных свойств дисперсных частиц определяется их итоговое расположение в системе [65], что будет рассмотрено далее.

При наблюдении активной самосборки на поверхности раздела фаз жидкость-воздух в [66] нарушалась симметрия потоков вещества на поверхности жидкости. Взвешенные на границе раздела твёрдые ферромагнитные 100 мкм сферы из никеля при воздействии внешнего магнитного поля формировали «змею» - движущийся протяжённый объект, скорость v которого можно было оценить как:

$$v \sim \frac{f A^2}{a_0}, \quad (9)$$

где f – частота магнитного поля, A – амплитуда поля, a_0 – протяжённость «змеи»

Наблюдаемые явления были успешно описаны ранней феноменологической моделью [67], основанной на амплитудном уравнении для поверхностных волн, соединенном с крупномасштабной гидродинамикой. Данная модель описывает как формирование динамических структур из «змей», так и поверхностную структуру гидродинамических потоков дисперсионной среды.

Методика магнитного индуцирования в [68] была успешно скомбинирована с химическим индуцированием (раздел 2.3.3) каталитических реакций в объёме среды. Была разработана интеллектуальная система, которая объединяет динамическое управление магнитным полем и ультрафиолетовым излучением с определением положения и скорости коллоидных частиц в ней с помощью сбора и анализа изображений на базе Matlab. В качестве активных частиц использовались кубики гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) с поверхностью, модифицированной светочувствительным полимером. Система проявляла способность к самокоррекции: фиксируемое видеокамерой мгновенное изображение анализировалось, и вносились корректировки в интенсивность и направление воздействия магнитного поля и излучения, что позволяло частицам двигаться по заданным заранее траекториям (Рисунок 15).

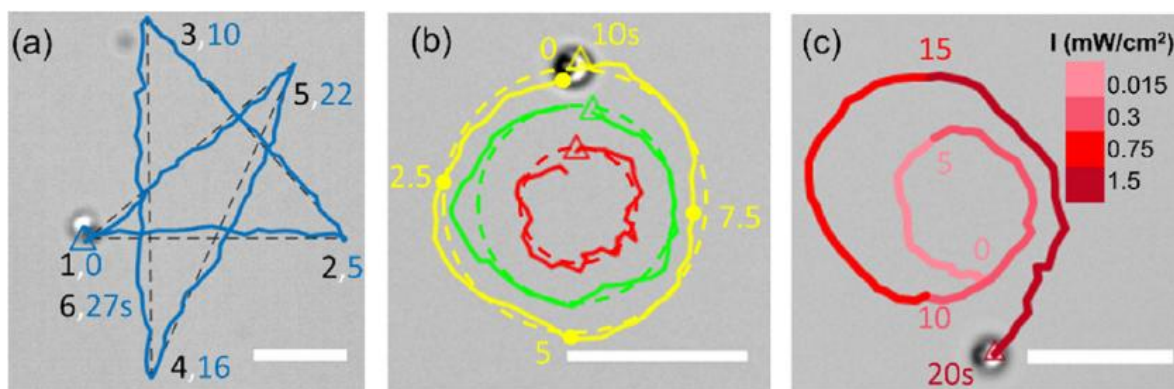


Рисунок 15. Траектории, полученные программируемой навигацией по заданному пути (а) пентаграммообразная - изменялось направление

магнитного поля, (b) окружностей различных диаметров при непрерывном магнитном поле и излучении различной частоты, (c) спиральная траектория при изменении и направления поля, и интенсивности света.

Следует отметить, что электромагнитные методы индуцирования применимы в первую очередь к крупномасштабным проводящим структурам микрочастиц, которые находятся в жидкой дисперсионной среде. При таком способе сообщения энергии невозможно контролировать отдельные частицы в системе, однако возможно наблюдать различные коллективные явления.

1.2.2. Химические реакции

Химически активируемые системы характеризуются способностью преобразовывать свободную химическую энергию своих компонентов либо энергию образования/разрушения химических связей в механическую энергию движения посредством химических реакций. Скорости химически активированных микропловцов являются наибольшими среди всех изученных активных систем. Частицы могут приводиться в движение путём протекания поверхностных химических реакций, которые создают локальные градиенты в системе, за счет изменения рН дисперсионной среды, изменения дзета-потенциала коллоидных частиц и других методов [69–73].

В рассмотренной ранее работе [68] использование поверхностных фотокаталитических реакций позволяло задавать радиус движения функционализированных микрокубиков гематита при их круговом и спиралевидном движении в растворе перекиси водорода. Образование на поверхности слоя полимера из 3-метакрил-оксипропил-3-метоксисилана делало частицы ассиметричными (янус-частицами). Так как гематит является полупроводником, он может ускорять реакцию разложения H_2O_2 с образованием ионов (H^+ и OH^-) и O_2 при воздействии ультрафиолетового излучения. В результате нарушается симметрия распределения ионов у

поверхности частицы, и она движется в направлении с меньшей концентрацией полимера посредством ионного диффузиофореза.

При добавлении в систему вещества со значением рН, отличающимся от рН дисперсионной среды, возможно протекание эффекта рН-таксиса (англ. рН taxis). В [74] в систему микрочастиц полистирена дивинил-бензола, функционализированных наночастицами палладия и находящихся в водном растворе перекиси водорода, добавлялся гидроксид натрия. Катализируемый палладием процесс разложения перекиси водорода незначительно повышает рН в системе, который дополнительно увеличивается добавлением щёлочи, что и создаёт суммарный градиент рН, приводящий частицы в движение (Рисунок 16). При повышении рН с 3.1 до 7.1 скорость частиц составляла ~ 1.5 мм/с, а при рН от 7.1 до 10.1 - 2 мм/с.

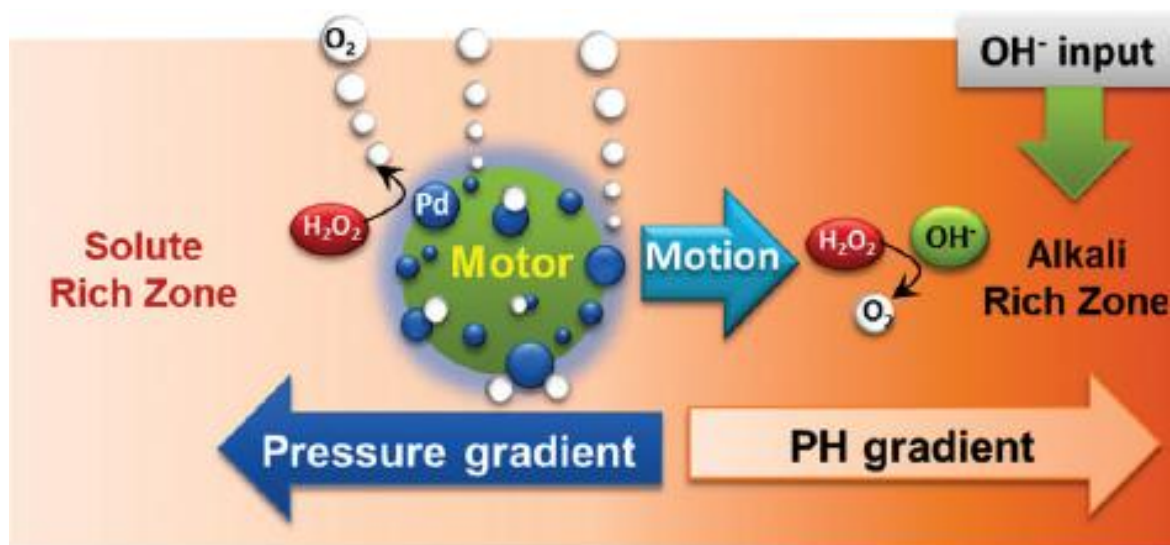
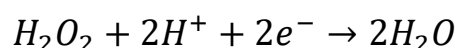
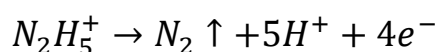
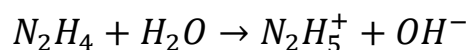


Рисунок 16. Схема протекания рН-таксиса у поверхности активной частицы.

Помимо градиента рН, на движение такой частицы влияет и градиент давления, создаваемый кислородными пузырьками, которые выделяются при химической реакции. В результате этих воздействий на частицу она двигалась в сторону с наибольшим показателем рН, что отличается от, например, эффекта Марангони. Как упоминается в [75], для подобных частиц в растворах перекиси водорода средняя скорость будет определяться разностями рН среды и добавляемого вещества – они прямо пропорциональны. Также оказывает

влияние и материал покрытия частицы – например, частицы с серебряным покрытием двигались медленнее, чем Cu/Pt микропловцы тех же размеров.

Коллективные эффекты также свойственны для химически активируемых систем. Одним из наиболее распространённых методов сообщения коллоидной системе химической энергии является протекание приповерхностной реакции разложения перекиси водорода. В работе [76] было экспериментально изучено роение суспензии из золотых микрочастиц в жидкой среде путём добавления в систему электролита. Роение индуцировалось химической реакцией разложения перекиси водорода, которая начиналась при добавлении в систему гидразина. Изменение концентрации микрочастиц и модификация их поверхности алканэтиолами позволяла контролировать размер и форму итоговой роящейся структуры. Роение являлось обратимым – при добавлении избыточного количества катализатора гидразина возникал избыток ионов OH^- , что влияло на pH среды (Рисунок 17). Градиенты концентраций тех или иных ионов возникали при одновременном протекании следующих реакций диссоциации:



Выделение в коллоидной системе свободных ионов и продуктов реакций не является симметричным относительно поверхности частиц, что позволяет задавать их направление движения.

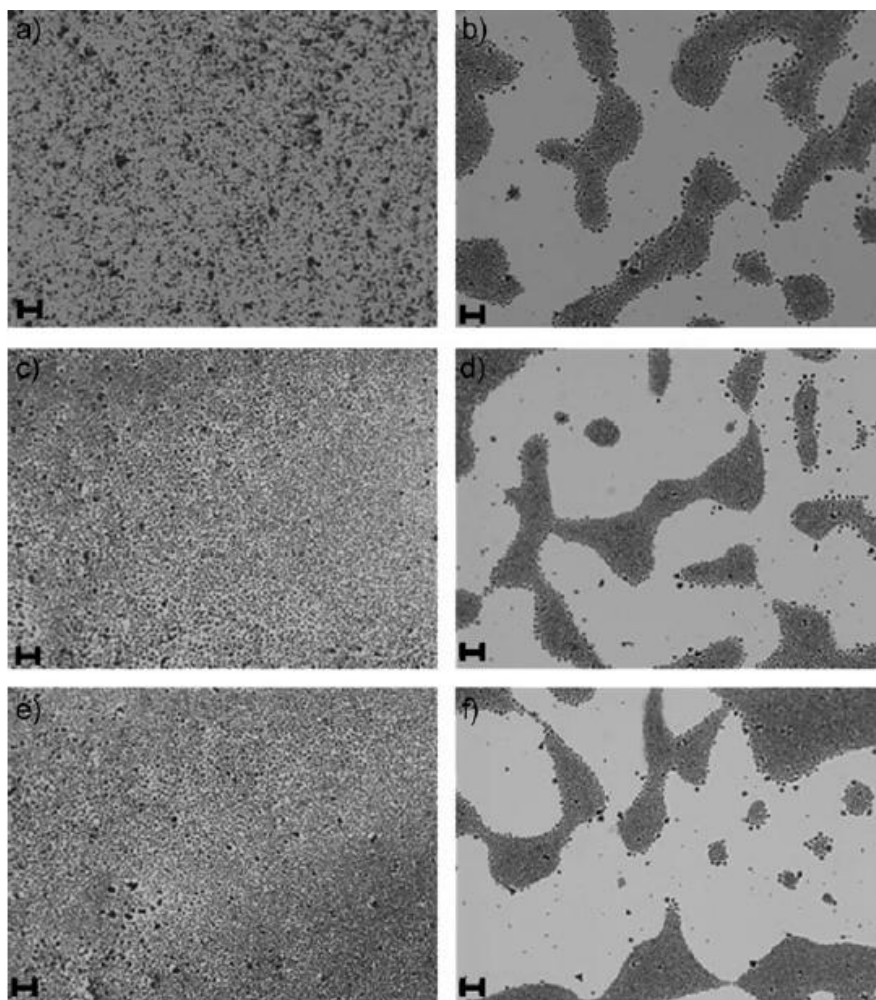


Рисунок 17. Обратимое роение золотых микрочастиц. (a) первое добавление гидразина, (b) 1 минута после добавления, (c) добавка гидразина после рассеивания роя, (d) повторное роение, (e) и (f) повторение цикла.

Отмечено, что наблюдаемое движение согласуется с диффузиофоретической моделью [77]. Эффект диффузиофореза в растворах электролитов возникает из-за различной диффузии ионов, которые создают временные локальные электрические поля у поверхности частицы и локальное давление продуктов реакций, что и приводит частицу в движение (Рисунок 18). Подобное явление часто реализуется в химически активируемых коллоидных системах.

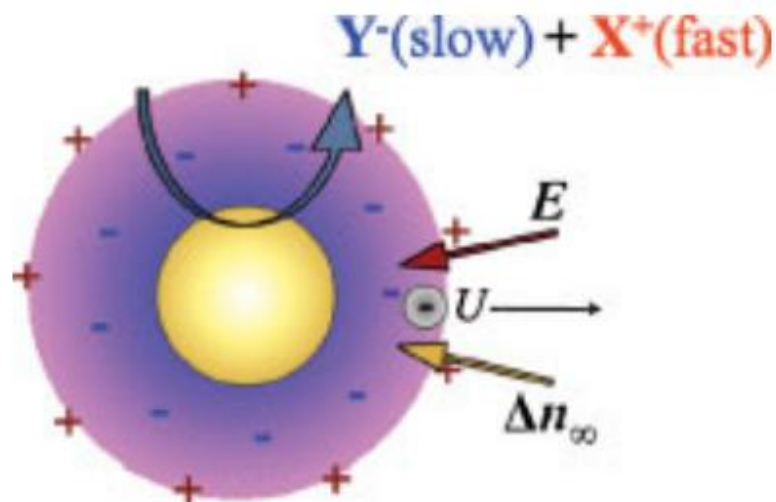


Рисунок 18. Схема диффузиофореза у коллоидной частицы: X^+ и Y^- - ионные продукты с различной скоростью диффузии. E – электрическое поле, создаваемое диффузией ионов, n – общая концентрация электролита, U - скорость частицы.

При наличии в термодинамически неравновесной системе нескольких жидких фаз (например, в дисперсионной среде) может возникать эффект Марангони (эффект Марангони-Гиббса). Когда существует разница значений поверхностного натяжения σ , возникает градиент поверхностного натяжения $\nabla_s \sigma$, влекущий за собой возникновение потока жидкости, направленного из области с наибольшим поверхностным натяжением к области с наименьшим. Скорость движения жидкости v также будет зависеть от её вязкости:

$$v \sim \frac{\nabla_s \sigma}{\mu}, \quad (10)$$

Где μ – вязкость жидкости с наибольшей концентрацией.

Подобные локальные градиенты поверхностного натяжения должны поддерживаться гидродинамической неустойчивостью [78]. Для реализации

активного движения в коллоидных системах возможно несколько способов возникновения потока Марангони:

1. Введение в систему с жидкофазной дисперсионной средой химически инертного вещества, имеющего поверхностное натяжение значительно больше/меньше, чем у исходной среды.
2. Индуцирование химических реакций внутри самой системы, протекающих на/около поверхности коллоидных частиц и предполагающих получение продуктов с поверхностным натяжением значительно больше/меньше, чем у исходной среды.

Первый способ реализовывался, например, в исследовании [79], где изучалась поверхностно-активируемая эмульсия. Путём добавления раствора аммиака в ёмкость с монодисперсной эмульсией октана в воде производилась активная самосборка капле в упорядоченный двухмерный «кристалл». Установлено, что при однократном добавлении аммиака скорость роста структуры была линейной - в зависимости от добавленной концентрации составляла от 200 до 2000 мкм/с. При низких скоростях капле структура преимущественно увеличивалась, а при высоких – разрушалась (Рисунок 19).

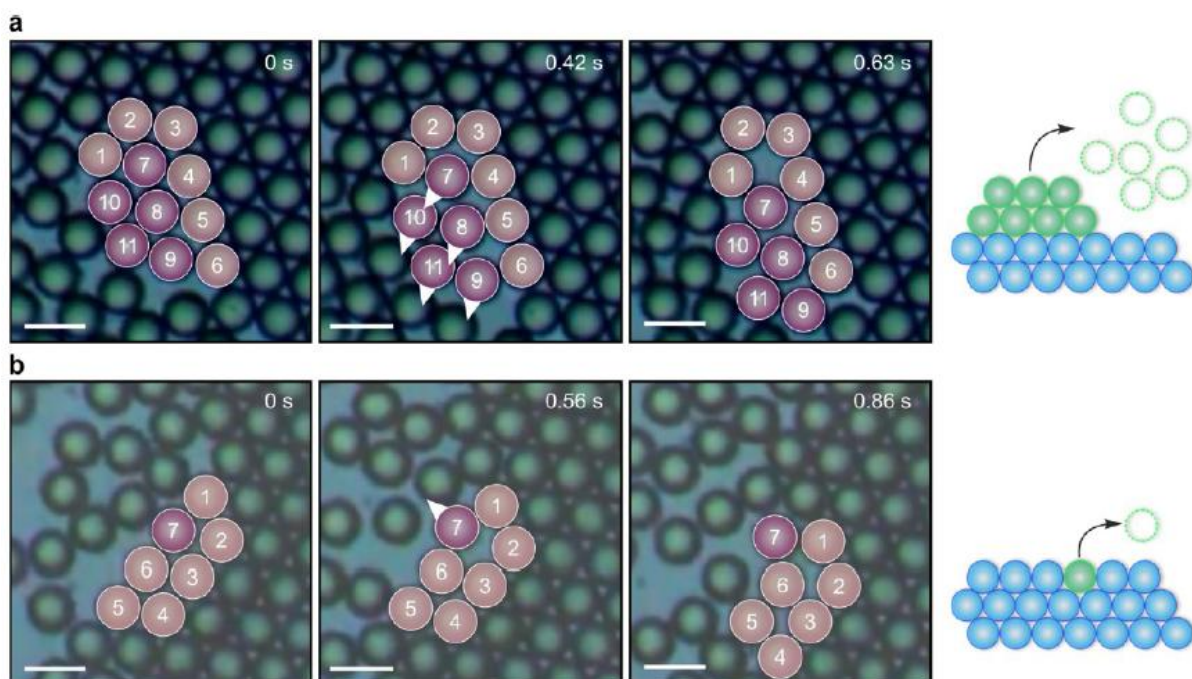


Рисунок 19. Отделение капель от поверхности «кристалла» из активных эмульсионных капель.

При помощи внешнего лазерного воздействия в [80] на межфазной границе жидкость-газ реализовывалось активное движение в кристалле из магнитных микросфер. Поверхностное натяжение изменяется в зависимости от температуры, что влечёт за собой возникновение $\nabla_s \sigma$ – градиента поверхностного натяжения. В подобной системе частицы агрегировались в области нагрева.

В 2001 году [81] экспериментально было обнаружено явление самосборки наночастиц в жидкой среде. С помощью направленных потоков дисперсионной среды различной концентрации (раствор этанола либо пропанола) в химически модифицированной форме из поли(диметилсилоксана) (PDMS) из полупроводниковых нанотрубок (англ. nanotubes) и нанопроводов (англ. nanowires) размером около 3 нм формировался монослой. Далее путем наложения слоев друг на друга и их стыковке в пространстве, образовывалась пространственная структура (Рисунок 20).

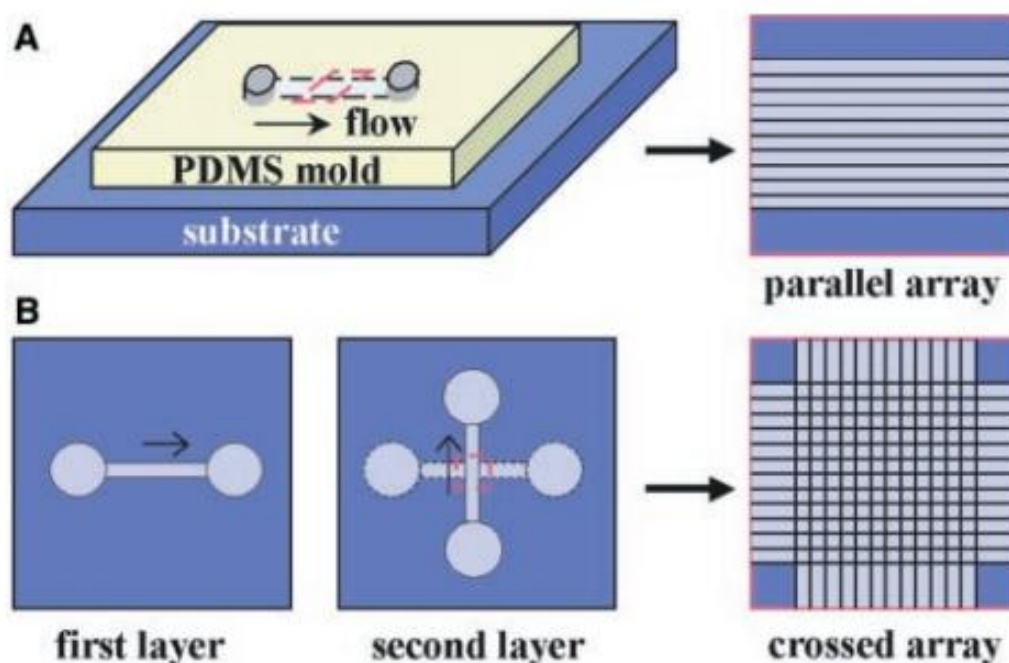


Рисунок 20. Схема этапов самосборки нанотрубок в пространственную структуру.

1.2.3. Акустические волны

Акустический метод индуцирования активных систем является одним из наиболее биосовместимых и независящих от свойств дисперсионной среды. Однако необходимость механического воздействия акустических волн на коллоидные частицы ограничивает его применение в биомедицинских разработках.

Например, при помощи стоячих ультразвуковых волн можно удерживать и вращать металлические микростержни (Au-Ru или Au-Pt), а также собирать их в заданную структуру [82]. Сами стержни могут находиться как в воде, так и в растворах, обладающих значительной ионной силой. Таким способом удавалось достичь достаточно высокой скорости микропловца (~ 200 мкм/с). Кроме того, наблюдалось формирование кольцевых и полосатых пространственных структур и цепочек. Асимметрия формы и состава стержня приводила к движению вдоль его оси - механизм, который условно называли

самоакустофорезом. Баланс сил, воздействующих на каждый стержень в системе, представлен на Рисунке 21.

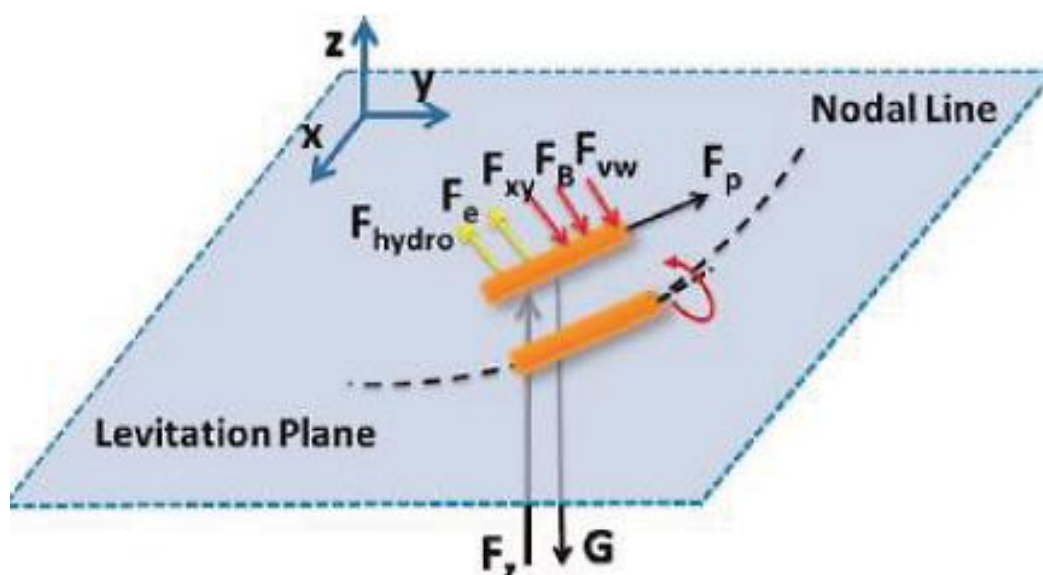


Рисунок 21. Иллюстрация сил, которые действуют на металлический стержень в акустическом поле при самосборке в цепочку. Красным и желтым цветами обозначены силы, сближающие и отталкивающие стержни, соответственно. F_z - сила основного излучения в направлении z ; G - гравитационная сила; F_p - сила тяги; F_{hydro} - гидродинамическая сила вязкости; F_e - электростатическая сила; F_{xy} - поперечная составляющая силы основного излучения в плоскости левитации; F_B - сила Бьеркнеса; F_{vw} - сила Ван-дер-Ваальса [82].

Метод сообщения движения частицам в акустическом поле в общем случае обуславливается эффектом акустофореза – возникновения движения при существующем градиенте акустического давления [69]. На взвешенные частицы в зоне распространения акустической стоячей волны будет действовать сила акустического излучения. Если физические свойства частицы отличаются от свойств окружающей среды, то частица будет перемещаться. Амплитуда движения частицы зависит от её размера и формы, частоты звуковой волны. Направление движения частицы зависит от её собственной плотности и скорости звука в материале частицы, а также от аналогичных параметров дисперсионной среды [83].

Также было доказано влияние седиментации на движение активных частиц в поле акустической волны. В экспериментальной работе [70] исследования движения золотых микростержней в водной среде под действием акустических волн проводились в условиях гипергравитации (1,8g) и микрогравитации ($10^{-2}g$). Было обнаружено, что в отсутствии седиментации частицы формируют протяжённый кластер в горизонтальной плоскости, причём сами частицы выровнены по вертикальной оси.

1.2.4. Воздействие излучения

При воздействии излучения на коллоидную систему можно как вызвать эффект термофореза, так и индуцировать различные химические реакции. Если сами частицы могут нагреваться, то они не требуют дополнительного покрытия светопоглощающим материалом. Термофоретический эффект наиболее сильно проявляется у металлических частиц [84].

Если используемые коллоидные частицы имеют однородное покрытие из одного материала, то при их нагреве не возникает значительного температурного градиента. Скорость движения частицы определяется разностью свойств её поверхности и среды: удельной площадью поверхности частицы и показателями теплопроводности веществ [85]. Общая термофоретическая скорость частицы определяется как:

$$v_T = -D_T \nabla T, \quad (11)$$

Где D_T – термофоретическая подвижность (термический коэффициент тепловой диффузии), ∇T – температурный градиент.

В наиболее общем плане термофоретическую скорость можно охарактеризовать коэффициентом термофоретической диффузии K_T :

$$v_T = -K_T \frac{\mu \nabla T}{\rho T}, \quad (12)$$

Где μ , ρ , T – вязкость, плотность и температура дисперсионной среды соответственно.

Для суспензий термофоретическая подвижность находится в диапазоне $10^{-8} < D_T < 10^{-7} \frac{\text{см}^2}{\text{с}\cdot\text{К}}$. Для крупнодисперсных коллоидных систем преобладающей является именно термическая диффузия. Температурный градиент в большинстве случаев возникает при движении частиц из более нагретых областей в более холодные. Зависимость термофоретической подвижности от размера коллоидной частицы наиболее явно выражена в суспензиях, однако может не проявляться в наноразмерных эмульсиях [86].

В активных суспензиях, стабилизированных поверхностно-активным веществом, может реализовываться и обратный термофоретический эффект. Частицы с поверхностным адсорбционным слоем ПАВ перемещаются из области с низкой температурой в более нагретую область [87].

Эффект движения натуральных или искусственных частиц при световом воздействии называется фототаксисом [88]. Положительный фототаксис подразумевает собой движение частицы в направлении источника света, в обратном случае реализуется обратный фототаксис. Одним из лимитирующих факторов возникновения фототаксиса в жидкофазных коллоидных системах является необходимость сохранения низкого критерия Рейнольдса. Вклад эффекта фототаксиса в активное движение в общем случае возникает прежде всего из-за градиента концентрации ионов, приводящий к движению частиц из освещенной области (с наибольшей концентрацией) в «теневую» (с меньшей концентрацией).

Если поверхность коллоидных частиц имеет функциональное покрытие из фоточувствительных изомеров, то в системе возможно индуцировать активное движение при помощи эффекта диффузионного осмоса. При воздействии излучения молекулы оптических изомеров (диастереомеров) переходят в новую конфигурацию, меняя ориентацию функциональных групп

относительно кратной химической связи в молекуле. Из-за различной формы молекулы, различного расстояния между заместителями и функциональными группами (разные значения электронной плотности) и различных дипольных моментов изомеры будут иметь разные физические свойства. Симметричные транс-изомеры имеют меньшую полярность молекулы, более низкую температуру кипения и меньшую растворимость, а несимметричные цис-изомеры – соответственно бóльшие значения и меньшую стабильность при нормальных условиях.

Светоиндуцированное активное движение применяется и в более сложных системах с реакциями изомеризации – молекулярных машинах. Подобные системы молекул способны к направленному движению и транспорту веществ по аналогии с моторными белками в организме, производя диссипацию энергии от постоянного внешнего источника. К упомянутому выше стабильному транс-изомеру азобензола возможно присоединение пассивной линейной молекулы целевого вещества («полезной нагрузки»). В результате протекания реакции изомеризации молекулярный мотор будет совершать однонаправленное движение через макромолекулу (номер 1 на Рисунке 22). по предложенной схеме (Рисунок 22, b) [89].

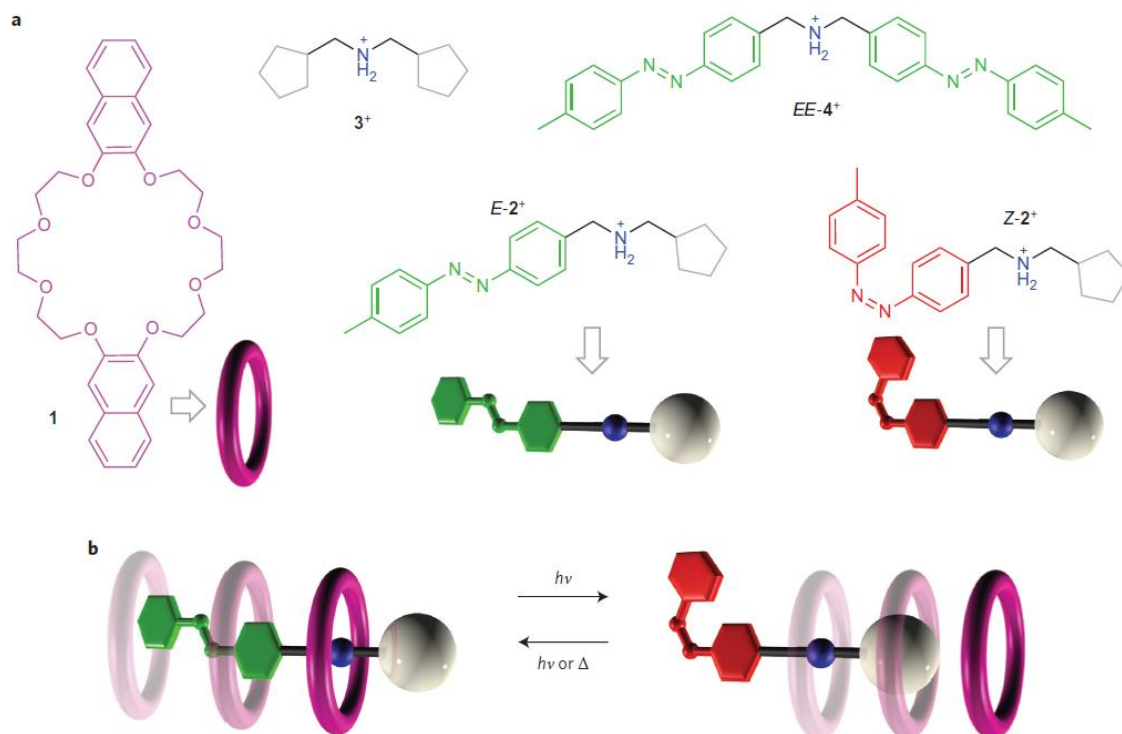


Рисунок 22. (а) Компоненты молекулярной машины из [89], (б) Иллюстрация механизма однонаправленного перемещения молекулярного мотора через циклическую макромолекулу при воздействии излучения.

Обратимость реакции изомеризации позволяет сделать цикл движения мотора замкнутым. Выбор изомера и воздействия определяется константой скорости реакции изомеризации на той или иной стадии цикла. Следующая стадия, предполагаемая для реализации двумерного активного движения по такому же механизму – формирование двухслойной мембраны из фотоактивных молекул.

Комбинацией термофоретического и фотоизомеризационного механизмов светового индуцирования приводились в движение активные частицы в [90]. Используемые микрочастицы из биоразлагаемого полимера имели половину покрытия из золотых наночастиц, способного поглощать излучение (Рисунок 23).

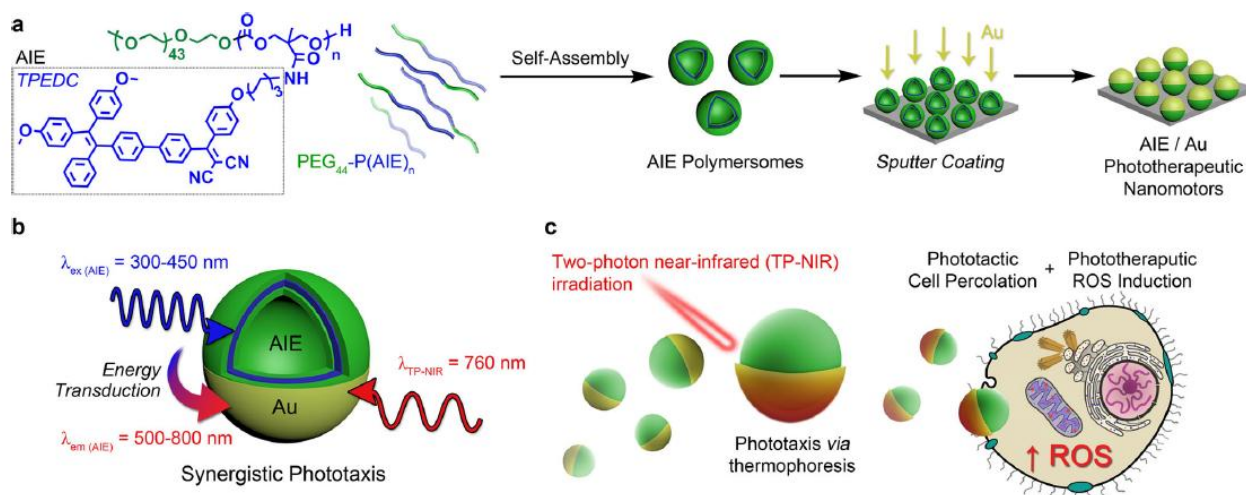


Рисунок 23. Схема изготовления активных частиц с частичным металлическим покрытием и их взаимодействие с излучением.

Примечательно, что скорость направленного движения у таких частиц без золотого покрытия была на 45% меньше, чем у используемых в эксперименте [90].

Помимо химических реакций, индуцируемых при помощи излучения, возможно воздействовать лазерным излучением на частицы в пылевой (коллоидной) плазме.

2. Динамика активных броуновских частиц в суспензиях при внешнем воздействии

Изучение динамики систем активных броуновских частиц вызывает значительный интерес во многих областях науки на протяжении последних десятилетий [41,91–93]. Активные броуновские частицы могут поглощать поступающую извне энергию, накапливать её и преобразовывать в собственную кинетическую энергию. Системы, обменивающиеся энергией с окружающей средой, способны проявлять уникальные свойства и демонстрировать значительные динамические изменения. Характер возникающих в системе структур - от фазового разделения [94,95] и динамической кластеризации [25] до крупномасштабных когерентных течений, определяется геометрией частиц, механизмами их взаимодействия и внешними параметрами, такими как объёмная концентрация в суспензии и окружающая среда.

Для искусственных броуновских частиц также возможно индуцирование согласованного активного движения через воздействие внешних полей [61,65], поверхностные химические реакции [74,96] и воздействие излучения [89,97]. Для контролируемой динамики в системах таких частиц возможно использовать источники внешней энергии. Из существующих искусственных коллоидов наиболее оптимальными свойствами обладают так называемые «wet active systems»: суспензии, эмульсии и т.д., в которых дисперсные частицы находятся в жидкой непрерывной среде. Наличие внутрисистемного взаимодействия между частицами может приводить к интересным комплексным явлениям в их динамике [98]. Тип взаимодействия между элементами в такой системе является общим как для коллективов живых организмов, так и для искусственных лабораторных коллоидных систем.

В подобных системах возможны коллективные взаимодействия компонентов, приводящие к новой динамике в масштабе всей структуры: от

перестройки и изменения внутреннего порядка [16,21] до усиления диффузии [18] и вихревого движения [98,99]. Вместе с тем, экспериментально слабо изучены подобные эффекты в системах искусственных активных янус-частиц контролируемым внешним воздействием. Одной из наиболее интересных особенностей искусственных микрочастиц является их направленная самосборка.

Способность к вихревому движению присуща неравновесным активным системам различного происхождения и масштаба [100,101]. Вихревое движение свойственно как природным, так и искусственным системам: от мурмурации в стаях птиц и атмосферных циклонов до квантовых вихрей в сверхпроводниках [102]. Переход к коллективной динамике в живых системах имеет различные причины: поиск питательных веществ в колонии бактерий [103], принятие наиболее аэродинамически выгодного положения при перелёте у птиц [104]. В таком случае происходит преобразование полученной от среды энергии биохимическим методом в собственную кинетическую энергию движения, тогда как в искусственно созданных системах механизм преобразования энергии может быть более разнообразным. Общей чертой такого изменения является стремление системы к состоянию с минимальными затратами энергии при сохранении прежних характеристик движения [5]. В качестве искусственных биомиметических широко используются активные коллоидные системы [21]. В случае искусственных коллоидов переход к вихревому типу движения объясняется хиральностью частиц, позволяющей им двигаться вокруг некоторой мгновенной оси [22]. Экспериментально вихревое движение наблюдалось в различных живых бактериальных суспензиях [23] и предсказывалось теоретическими моделями для бактериальных систем [24] и для некоторых видов суспензий [25]. Также вихреобразование наблюдалось в системах искусственных активных броуновских частиц с градиентом внешнего воздействия: при численном моделировании в

системе химически активируемых янус-частиц [26] и экспериментально в поверхностно-активной эмульсии [27], также показано упорядочивание частиц в магнитном поле [7].

2.1. Методика получения суспензий янус-частиц

В качестве дисперсной фазы, способной поглощать лазерное излучение, были выбраны частицы с неполным металлическим покрытием (янус-частицы). В качестве основы для их получения использовались калиброванные микрочастицы меламин-формальдегида (МФ) с диаметром 2.05 мкм производства MicroParticles GmbH (Berlin, Germany). На предварительно подготовленной и обезжиренной стеклянной подложке формировался монослой из МФ-частиц, который далее помещался в вакуумную камеру установки для нанесения металлических покрытий. В качестве мишени для распыления в разряде использовалась медь высокой степени чистоты.

При помощи технологии магнетронного осаждения из плазменной среды высокочастотного разряда [105] на верхнюю часть поверхности частиц наносился слой металлического покрытия толщиной ~ 150 нм. Процесс напыления проводился при давлении инертного газа в камере $3.31 \cdot 10^{-2}$ Торр с потоком 18 ст. см³/мин. Подробное описание методики формирования покрытия на микрочастицах приведено в работе [106]. Снимок полученных частиц, сделанный с помощью сканирующей электронной микроскопии, приведен на Рисунке 24. Синтезированные частицы при внешнем воздействии способны к поглощению и преобразованию энергии и относятся к классу активных броуновских объектов, способных проявлять уникальные динамические свойства [107] [108].

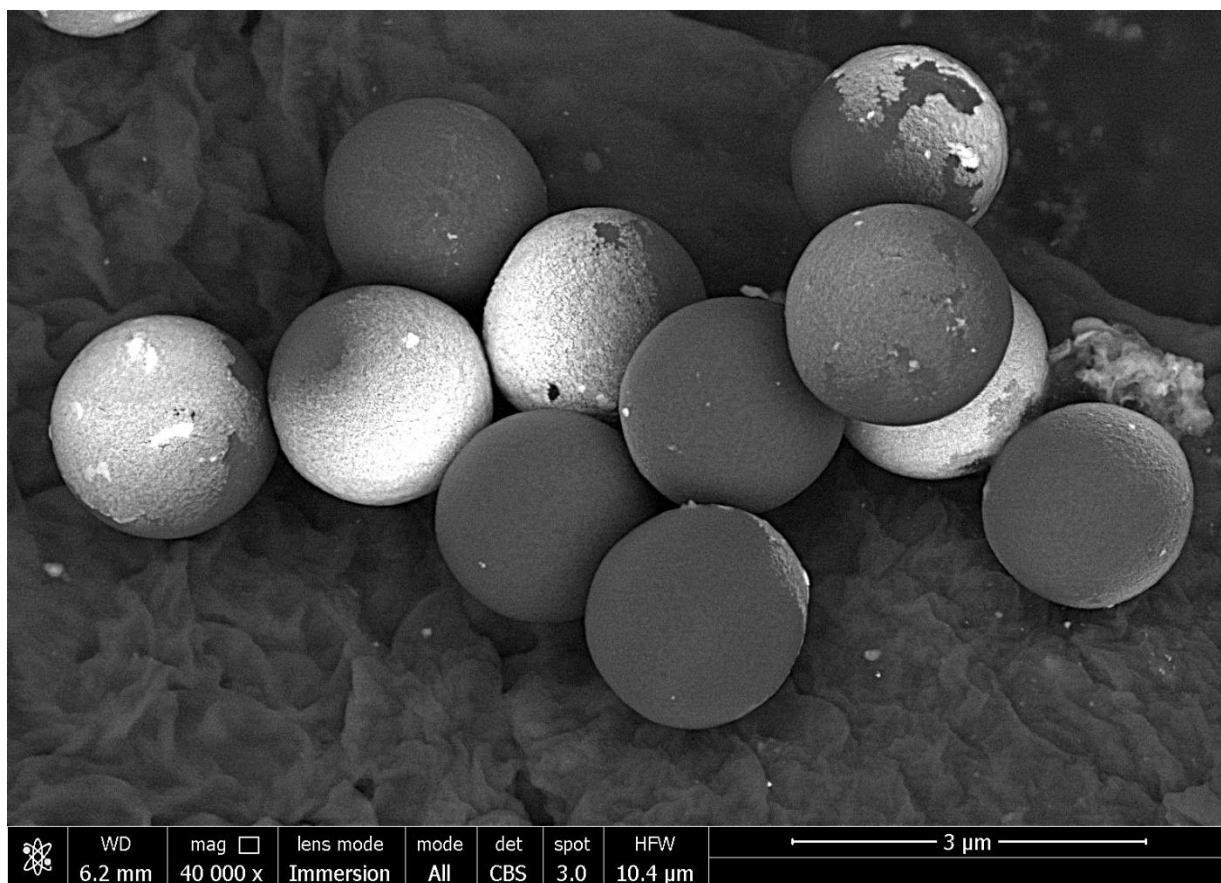


Рисунок 24. Изображение микрочастиц меламин-формальдегида с медным покрытием, полученное при помощи СЭМ-микроскопии (NOVA NanoSem 650). Светлые участки соответствуют медному поглощающему покрытию, тёмные – меламин-формальдегиду.

После нанесения поглощающего покрытия поверхность частиц покрывалась равномерным слоем стабилизатора для предотвращения их коагуляции в жидкой среде. В качестве стабилизатора использовалось неионогенное поверхностно-активное вещество Tween-80 (Sigma-Aldrich) с молекулярной формулой $C_{64}H_{124}O_{26}$. Растворимость Tween-80 в дистиллированной воде составляет порядка 100 мл стабилизатора на 1 л воды. После добавления стабилизатора частицы перемешивались, что позволяло получить равномерное покрытие всей их поверхности.

Для получения суспензии янус-частиц в качестве дисперсионной среды использовалась смесь предельных углеводородов – минеральное масло (жидкий парафин). Динамическая вязкость среды составила 0.4 Па·с.

При нагреве до 360°C среда сохраняет свои физические свойства, а также не взаимодействует с находящимися в ней частицами. Небольшое количество масла смешивалось со стабилизированными янус-частицами, далее интенсивно механически перемешивалось до получения однородной взвеси частиц и разбиения их агломератов. Высокая вязкость среды значительно замедляла седиментацию частиц.

При помощи механической пипетки, погруженной на несколько миллиметров в каплю масла, суспензия помещалась в центр капли среды. Сформированная система частиц в количестве более 1000 была объёмной эллипсоидной со средним поперечным размером ≈ 300 мкм, центральная часть системы частично находилась вне фокуса оптической системы микроскопа с видеокамерой (Рисунок 25).

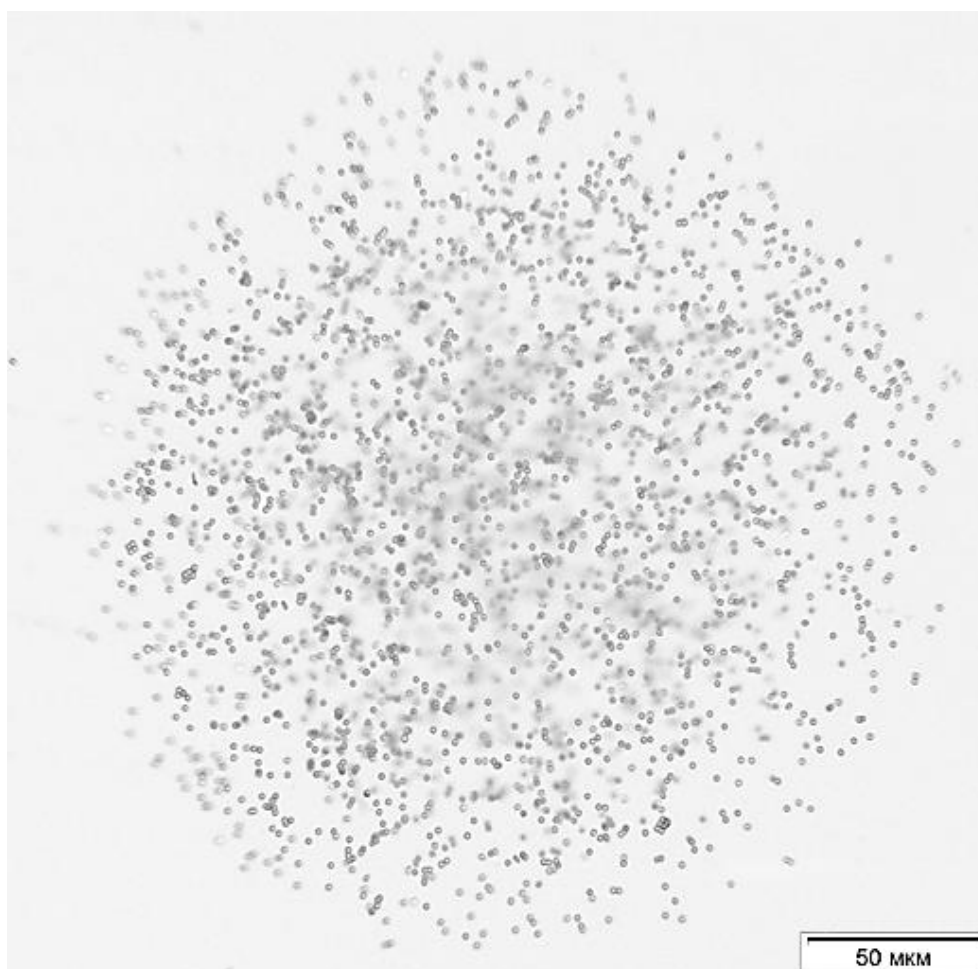


Рисунок 25. Фотография исходной неподвижной структуры из янус-частиц в минеральном масле до воздействия лазерного излучения.

2.2. Экспериментальный комплекс и средства диагностики для изучения динамики суспензии активных частиц в жидкофазных коллоидных средах

Схема установки для исследования динамики суспензий активных частиц в вязких средах представлена на Рисунке 26. Для наблюдения за системой использовался стереомикроскоп Olympus SZX16. Система, располагающаяся на стандартном предметном стекле, помещалась на предметный столик микроскопа. Во время видеосъёмки между объективом микроскопа и предметным стеклом также был установлен светофильтр, отсекающий лазерное излучение используемой длины волны в поле зрения камеры. В качестве источника излучения был использован твердотельный лазер MGL-U-532 с длиной волны 532 нм и плотностью мощности 140 Вт/см^2 .

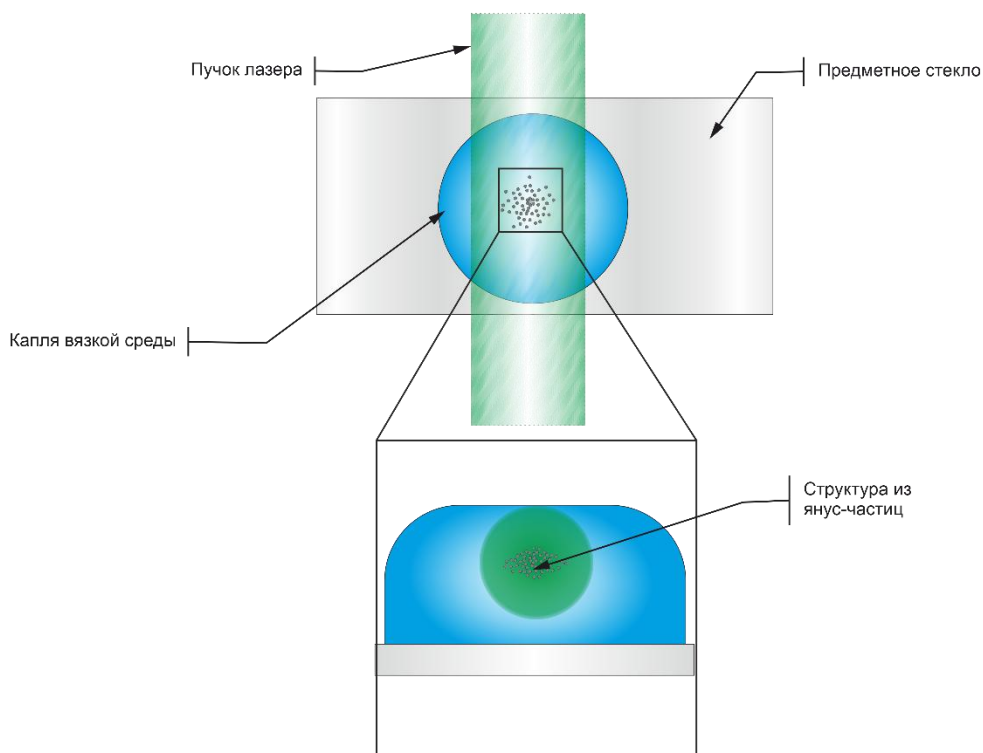


Рисунок 26. Экспериментальный комплекс для воздействия на суспензии активных броуновских частиц при помощи лазерного излучения.

Для регистрации динамики частиц была использована встроенная в микроскоп высокоскоростная видеокамера с частотой съёмки 14.62 кадра в секунду, масштабом съёмки 0.3 мкм/пиксель и размерами области наблюдения 2448 на 1840 пикселей.

2.3. Формирование поверхностного заряда в системе янус-частиц в вязкой среде

Характер взаимодействия активных коллоидных частиц в системе определяется параметрами окружающей дисперсионной среды и их поверхностным зарядом. В плазменной среде с низким уровнем экранирования частицы спонтанно приобретают заряд порядка 10^4 элементарных единиц за счет потоков электронов и ионов. Это приводит к

сильному электростатическому взаимодействию и формированию гексагонально упорядоченных структур в системах янус-частиц [109].

В вязких средах, например, в суспензиях в минеральном масле, янус-частицы демонстрируют принципиально иное поведение: при наличии термофоретической силы в них наблюдается коллективное вихревое движение, при этом значительного влияния поверхностного заряда на динамику не происходит. Данное различие обусловлено преобладанием различных физических механизмов: в средах со слабым экранированием заряда преобладают дальнедействующие электростатические силы, тогда как в вязких средах коллективная динамика определяется гидродинамическими и термофоретическими эффектами [110].

В системах заряженных янус-частиц в плазме электростатические взаимодействия играют определяющую роль в формировании пространственной конфигурации частиц. Приобретение частицами электрического заряда индуцирует возникновение устойчивых электростатических связей между соседними частицами. Возникающие кулоновские силы способствуют образованию кластеров внутри структуры, что особенно заметно при повышении мощности лазерного излучения. Равновесие между электростатическими и гравитационными силами, в свою очередь, определяет итоговое пространственное распределение частиц в объеме плазмы. Наблюдаемые при увеличении мощности лазера структурные переходы позволяют предположить, что энергия излучения трансформируется в потенциальную энергию межчастичного взаимодействия. С ростом интенсивности лазера увеличение потенциальной энергии ведет к усилению внутрисистемных связей и формированию более упорядоченных структур из частиц.

По аналогии с плазменной средой, в растворах электролитов также возможно сильное межчастичное взаимодействие. В отличие от водных электролитов, где степень диссоциации поверхностных групп высока, в среде

с низкой диэлектрической проницаемостью энергетические затраты на ионизацию сопоставимы с выигрышем от отделения противоионов, что приводит к формированию слабозаряженных поверхностей. Тем не менее, даже малый заряд способен влиять на устойчивость коллоидных систем [111]. В слабополярной среде энергия взаимодействия двух коллоидных частиц достигает $\sim 10 k_B T$ [112]. Более того, анизотропия поверхности янус-частиц может приводить к ориентационно-зависимому взаимодействию, что качественно отличает их от изотропно заряженных сфер.

Проведена оценка взаимодействий между янус-частицами в эксперименте из Главы 2. Исследована задача об устойчивости наблюдаемой квазидвумерной структуры на длительных экспериментальных временах. По экспериментальным изображениям характерные межчастичные расстояния в системе принимают значения порядка 3-6 мкм, (см. Рисунок 25 в разделе 2.1). В исследуемой экспериментальной системе будем учитывать следующие параметры: радиус частицы $a = 1.025$ мкм, расстояние между центрами частиц $r \approx 3 \div 6$ мкм, межчастичный зазор $h = r - 2a$, динамическая вязкость среды $\mu = 0.4$ Па · с, относительная диэлектрическая проницаемость среды $\varepsilon = 2.2$, температура среды $T = 300$ К. В расчётах будем считать частицы сферическими, полностью одинаковыми, с равномерным медным покрытием на половине каждой сферы, а также полностью покрытыми однородным слоем ПАВ (Рисунок 27).

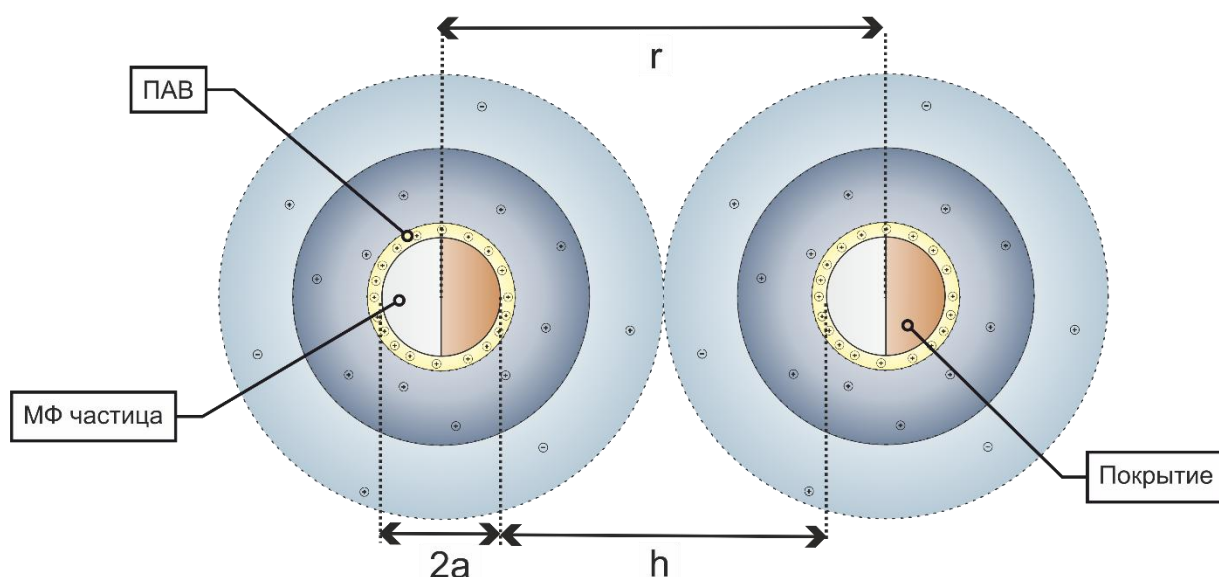


Рисунок 27. Схема взаимодействия соседних янус-частиц в структуре. Асимметрия распределения заряда между металлической и полимерной полусферами, а также различие в адсорбции ПАВ приводят к появлению ориентационно-зависимых сил взаимодействия.

Характерный масштаб короткодействующих сил (ван-дер-ваальсовых и стерических) существенно меньше наблюдаемых межчастичных зазоров [113], однако их корректное описание необходимо для понимания того, почему система не формирует однородный плотный агрегат и какие механизмы препятствуют слипанию частиц при случайных сближениях.

Для двух сферических частиц радиуса a энергия ван-дер-ваальсового притяжения описывается классическим выражением [114]:

$$U_{vdw}(r) = -\frac{A_H}{6} \left[\frac{2a^2}{r^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{r^2} + \ln \left(\frac{r^2 - 4a^2}{r^2} \right) \right] \quad (13)$$

где A_H - константа Гамакера. Для используемых янус-частиц в жидком парафине оценка даёт $A_H \approx 5 \cdot 10^{-20}$ Дж.

Подстановка экспериментальных значений показывает, что при контакте частиц ($r = 2a$) энергия притяжения составляет $|U_{vdw}(r)| \approx 0.15 k_B T$. При

увеличении зазора до калибра частицы $h \approx 1$ мкм вклад ван-дер-ваальсовых сил уменьшается на несколько порядков.

Помимо ван-дер-ваальсова притяжения, существенную роль играет стерическое отталкивание. Tween-80 как неионогенное ПАВ формирует на поверхности частиц адсорбционный слой h_{surf} толщиной около 3 нм (длина половины молекулы ПАВ, находящейся на поверхности). При перекрытии таких слоёв возникает стерическое отталкивание, которое может быть описано потенциалом вида:

$$U_{steric}(r) = \begin{cases} k_B T \left(1 - \frac{r - 2a}{2h_{surf}}\right)^2, & 2a < r < 2a + 2h_{surf} \\ 0, & r \geq 2a + 2h_{surf} \end{cases} \quad (14)$$

где $k_B T$ задаёт энергетический порог отталкивания. Высота стерического барьера в контакте достигает $10-50k_B T$, что эффективно предотвращает необратимое слипание частиц при случайных столкновениях.

Важной особенностью рассматриваемой системы является анизотропия стерического отталкивания, обусловленная различной адсорбцией молекул ПАВ на металлической и полимерной полусферах [115]. Для описания анизотропии используется ориентационный множитель S , который учитывает взаимную ориентацию частиц при контакте:

$$S(\widehat{n}_1, \widehat{n}_2, \hat{r}) = \frac{1}{2} [1 + (\widehat{n}_1 \cdot \hat{r})(\widehat{n}_2 \cdot \hat{r})] \quad (15)$$

где $\widehat{n}_1, \widehat{n}_2$ - единичные векторы, направленные от центра частицы к её металлизированной полусфере, $\hat{r}$ - единичный вектор вдоль линии центров. Тогда эффективный стерический потенциал принимает вид:

$$U_{steric}^{eff}(\widehat{n}_1, \widehat{n}_2, \hat{r}) = S(\widehat{n}_1, \widehat{n}_2, \hat{r}) \cdot U_{steric}(r) \quad (16)$$

При контакте разнородных полусфер $S = 0$, стерическое отталкивание практически отсутствует, и сближение частиц характеризуется только

описанным ранее ван-дер-ваальсовым притяжением ($|U_{vdW}(r)| \approx 0.15 k_B T$), что энергетически выгодно. При контакте одноимённых полусфер $S = 1$, стерический барьер достигает $10-50 k_B T$, что делает такую конфигурацию энергетически менее выгодной.

Наряду с межчастичными взаимодействиями, на устойчивость наблюдаемой структуры влияет тепловое (пассивное броуновское) движение частиц. Оценка пассивной диффузии по формуле (3) дает смещение частицы за 1 час на 2.78 мкм, что означает, что наблюдаемая долговечность кластера обусловлена не только наличием потенциального минимума, но и высокой вязкостью среды.

Поскольку короткодействующие силы не способны удерживать частицы на наблюдаемых микронных расстояниях, необходимо проанализировать дальнедействующие взаимодействия, среди которых наиболее существенным представляется электростатический вклад. Для двух эффективных зарядов q , находящихся в среде с диэлектрической проницаемостью ε , энергия кулоновского взаимодействия определяется выражением:

$$U_C(r) = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon} \frac{q^2}{r} \quad (17)$$

Эффективный заряд частицы q , при котором кулоновская энергия сравнивается с $k_B T$ на заданном расстоянии r , находится из условия $U_C(r) = k_B T$:

$$q(r) = \sqrt{4\pi\varepsilon_0\varepsilon r k_B T} \quad (18)$$

Для количественной оценки роли электростатики рассмотрены три характерных пространственных масштаба: калибр частицы $2a \approx 2$ мкм (диаметр частицы), расстояние между центрами $r = 3a \approx 3.075$ мкм и среднее межцентровое расстояние 4.5 мкм. Подставляя соответствующие значения, получаем:

$$r = 2 \text{ мкм}: q \approx 10.1e$$

$$r = 3.075 \text{ мкм}: q \approx 10.9e$$

$$r = 4.5 \text{ мкм}: q \approx 13.4e$$

В реальной системе всегда присутствует некоторое количество свободных ионов, что приводит к экранированию кулоновского взаимодействия. Модифицированный потенциал принимает вид Дебая-Хюккеля [116]:

$$U_C^{scr}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{q^2}{r} e^{-r/\lambda} \quad (19)$$

где λ - длина экранирования. Условие $U_C^{scr}(r) = k_B T$ для среднего расстояния $r=4.5$ мкм даёт следующие оценки для разных возможных длин экранирования:

$$\lambda \rightarrow \infty: q \approx 13.4e$$

$$\lambda \approx 10 \text{ мкм}: q \approx 13.4e$$

$$\lambda \approx 5 \text{ мкм}: q \approx 16.0e$$

$$\lambda \approx 2 \text{ мкм}: q \approx 38.7e$$

Асимметрия распределения заряда между металлической и полимерной полусферами приводит к появлению эффективного дипольного момента p . В пределе слабого экранирования для наиболее выгодной конфигурации контакта разноимённых сторон (меламин-формальдегид и медь):

$$U_{dd}^{MF-Cu}(r) = -\frac{2}{4\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{p^2}{r^3} \quad (20)$$

Свяжем эффективный заряд q с дипольным моментом p . В простейшей модели янус-частицы с зарядами $\pm Q/2$ на полусферах дипольный момент оценивается как:

$$p = Q \cdot a \cdot \zeta \quad (21)$$

где $\zeta \approx 0.5 - 0.7$ - геометрический фактор. При $Q = 15e$ получаем $p \approx 1.5 \cdot 10^{-24}$ Кл · м. Подстановка этого значения в формулу (22) при $r = 4.5$ мкм и бьеррумовской длине $\lambda_B = e^2 / (4\pi\epsilon_0\epsilon k_B T) \approx 28$ нм даёт энергию диполь-дипольного взаимодействия:

$$|U_{dd}| \approx \frac{2\lambda_B p^2}{r^3} \cdot \frac{1}{k_B T} \approx 0.8 k_B T \quad (22)$$

Объединяя все рассмотренные вклады с учетом анизотропии поверхностных свойств янус-частиц, полный парный потенциал взаимодействия частиц можно считать аддитивным, он имеет следующий вид:

$$U_{pair}(\widehat{n}_1, \widehat{n}_2, \hat{r}) = S(\widehat{n}_1, \widehat{n}_2, \hat{r}) \cdot U_{steric}(r) + U_{vdW}(r) + U_{dd}(r) \quad (23)$$

На рисунке 28 представлены две предельные конфигурации взаимодействия янус-частиц и соответствующие зависимости полного потенциала U_{pair} от безразмерного расстояния r/a . При $S = 0$ (контакт Cu-MF) стерическое отталкивание пренебрежимо мало, и частицы притягиваются друг к другу. При $S = 1$ (контакт Cu-Cu или MF-MF) на малых расстояниях действует высокий стерический барьер, при котором вероятность наблюдать такую конфигурацию снижается. Серая область соответствует экспериментальному диапазону расстояний, в котором $|U_{pair}| \sim k_B T$.

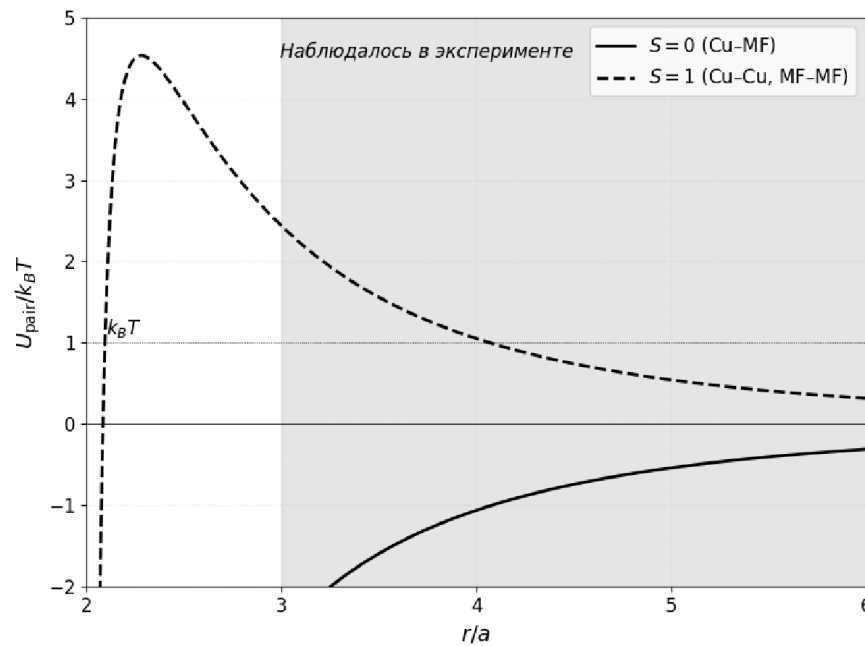


Рисунок 28. Зависимость полного потенциала U_{pair} от безразмерного расстояния r/a , заштрихованная область соответствует экспериментально наблюдаемому диапазону $r/a \approx 3 \div 6$. Сплошная линия соответствует контакту разнородных полусфер (Cu-MF), стерическое отталкивание отсутствует. Пунктирная линия соответствует контакту одноимённых полусфер (Cu-Cu или MF-MF) с максимальным стерическим барьером.

Тип движения определяется комбинацией сил, действующих на частицы в определённый момент времени. Наличие в структуре межчастичных гидродинамических эффектов взаимодействия влияло на их коллективную динамику, вынуждая поток разделяться на несколько частей. Направление разделения не совпадало с осью лазера, а определялось случайным образом, исходя из начальной ориентацией частиц относительно поперечного сечения лазера – частицы, развёрнутые к лазеру медной частью, имели больший температурный градиент ∇T и приобретали мгновенные скорости на порядок выше остальных и увлекали за собой окружающие частицы. При длительной экспозиции этот эффект уже не был определяющим.

2.4. Динамика активных янус-частиц в коллоидных системах при внешнем воздействии

При воздействии лазерного излучения постоянной интенсивности 140 Вт/см^2 на суспензию янус-частиц в минеральном масле было зарегистрировано возникновение коллективного вихревого движения, которое в отсутствие внешнего воздействия полностью отсутствовало. Предварительные эксперименты с исходными частицами меламина-формальдегида, не имеющими медного покрытия, показали, что лазерное излучение той же интенсивности не вызывает их движения. Это подтверждает, что ключевым фактором, инициирующим их сложную динамику, является наличие металлического слоя, поглощающего лазерное излучение.

Наблюдение за системой (рисунок 29, а) на протяжении всего времени экспозиции позволило выделить последовательные этапы эволюции коллективного вихревого движения. Начальный этап (230 с.) характеризовался формированием единого вихря, в котором вся система частиц вовлекалась в упорядоченное вращение (рисунок 29, б). В последующем структура претерпевала перестройку (310 с.), сопровождавшуюся сужением центральной области и появлением двух обособленных ансамблей частиц (рисунок 29, в). На заключительном этапе (186 с.) происходило окончательное разделение единого вихря на два противоположенных вихря (рисунок 29, г).

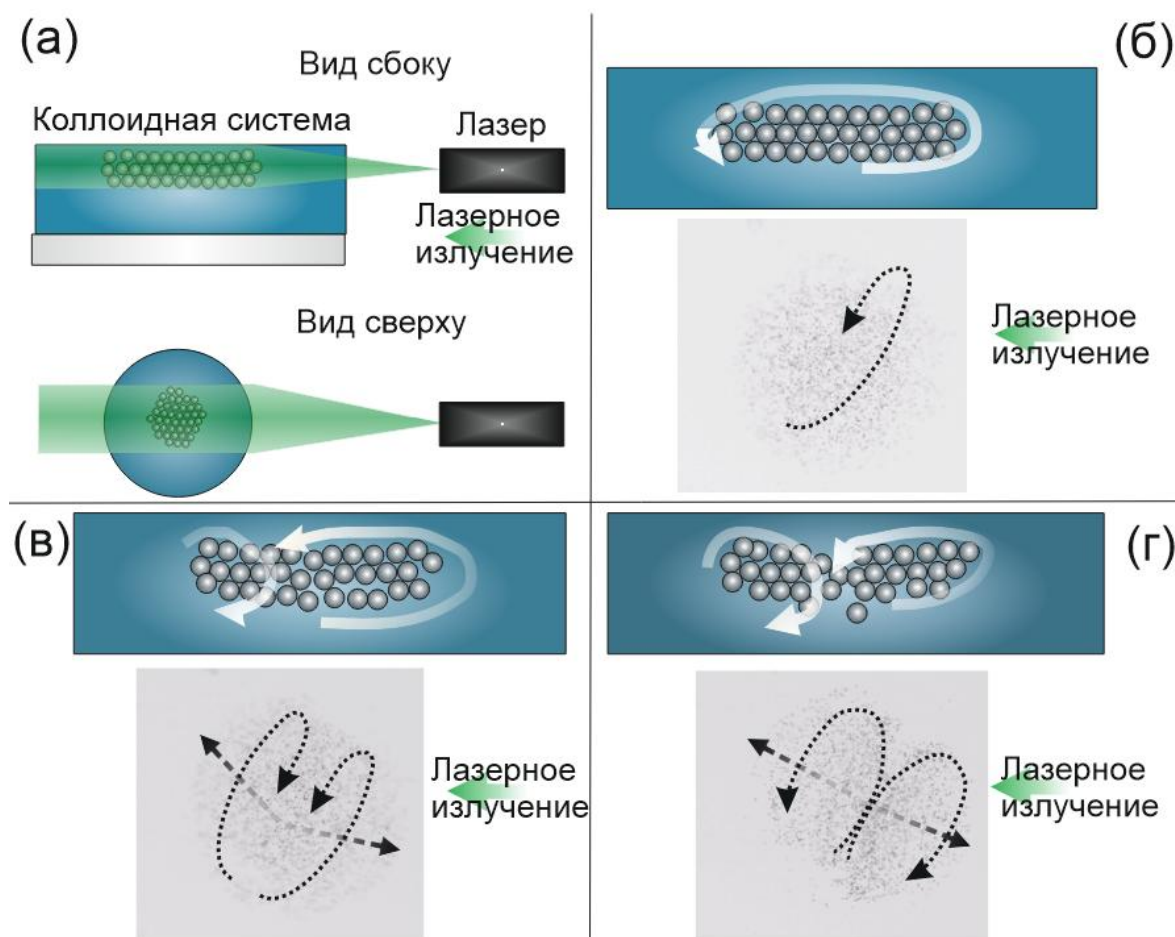


Рисунок 29. Эволюция коллективного вихревого движения в суспензии янус-частиц при экспозиции в лазерном пучке. Белыми стрелками обозначено направление движения. (а) Общий вид системы, где вид сбоку соответствует вертикальному сечению, а вид сверху - области наблюдения видеокамеры, (б) один вихрь, (в) переходный режим, (г) два вихря.

Для анализа характера движения частиц были построены траектории их коллективного вихревого движения, представленные на рисунке 30.

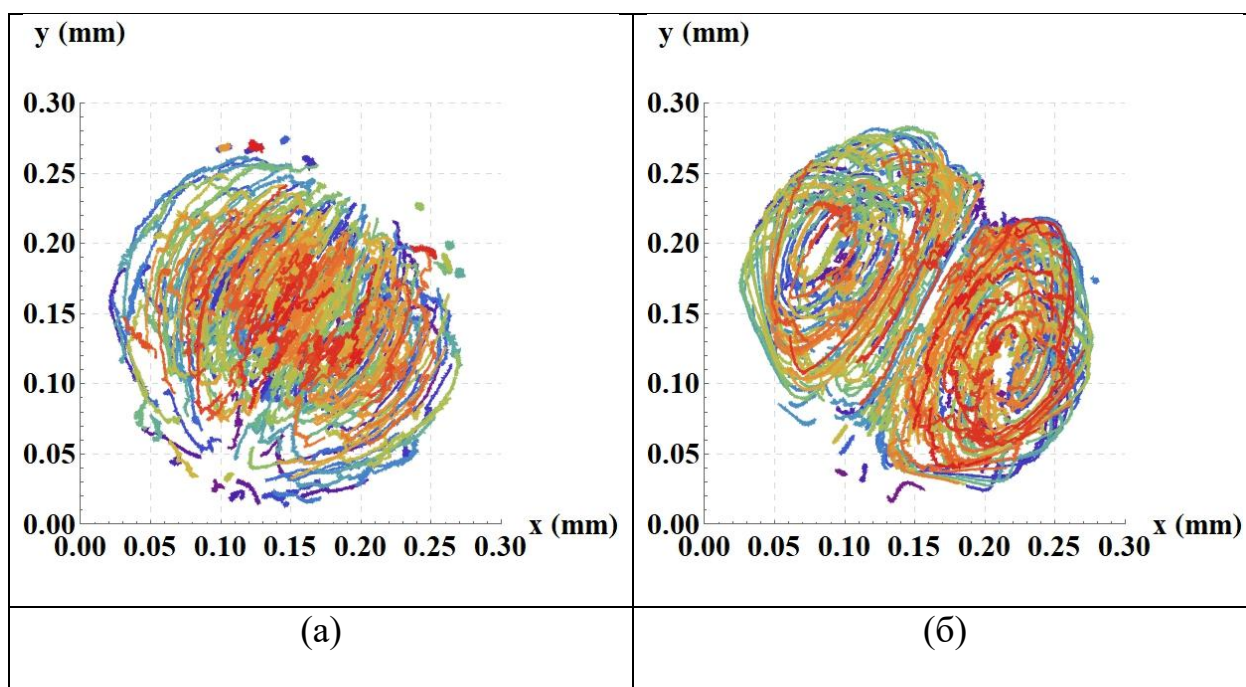


Рисунок 30. Характерные траектории частиц: (а) один вихрь, (б) разделение структуры, вихревое движение.

По траекториям (а) и (б) наблюдаемое движение большинства частиц можно охарактеризовать как вихревое движение с одним направлением вращения. Тогда как на траекториях (в) характер движения изменяется на сложное вихревое, происходит разделение структуры на две разнонаправленно вращающихся части.

Были определены средние скорости янус-частиц для каждого этапа развития коллективного вихревого движения: при начальном вихревом движении скорость составила 1.4 мкм/с со стандартным отклонением 2.9 мкм/с, для второго этапа 2.3 мкм/с и 5.6 мкм/с соответственно, а для сложного вихревого движения 2.0 мкм/с и 4.8 мкм/с. В [117] авторами предполагается, что при переходе к сложному коллективному движению скорость активных микрообъектов в суспензии будет около десятков мкм/с в воде, для более вязких сред значения становятся близки к полученным. Также для сравнения, янус-частицы в водной среде в работе [118] имели скорость на порядок выше (~ 10 мкм/с).

Для каждого анализируемого этапа также приведено распределение скоростей частиц по обеим осям движения (рисунок 31 (а-в)). Распределения скоростей по осям X и Y (рисунок 31 (а, б)) отличаются от стандартного распределения Гаусса. Видно, что для третьего этапа эволюции коллективного вихревого движения янус-частиц (серая линия, рисунок 31 (а, б)) наблюдается смещение в отрицательную область, на основе чего можно предположить, что разделение системы на два вихря произошло из-за разделения частиц по динамическим характеристикам.

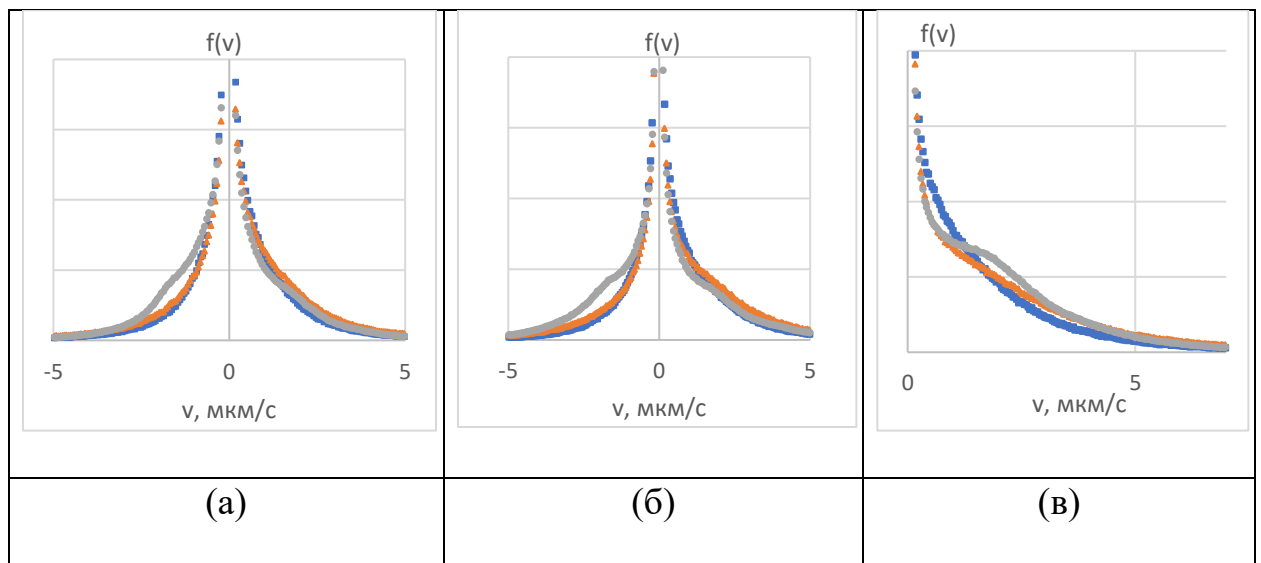


Рисунок 31. Распределения скоростей для всех частиц в системе. (а). Движение по оси X вдоль направления лазерного луча, (б) Движение по оси Y перпендикулярно направлению лазерного луча, (в) Функция распределения скоростей в плоскости наблюдения. Синим обозначены скорости для начального одного вихря, оранжевым – для движения при переходном режиме, серым – для двух вихрей.

Была определена средняя кинетическая энергия движения частиц по формуле $E_k = 0.5 m \langle v \rangle^2$. Значение для первого этапа движения составило $E_{k1} = 5.6 \cdot 10^{-7}$ эВ, для второго и третьего соответственно $E_{k2} = 2 \cdot 10^{-6}$ эВ и $E_{k3} = 1.4 \cdot 10^{-6}$ эВ. Заметно изменение кинетической энергии в системе по мере эволюции коллективного вихревого движения янус-частиц.

Были построены зависимости среднеквадратичного смещения янус-частиц от времени для каждого этапа развития коллективного вихревого движения (Рисунок 32). Согласно [119], по тангенсу угла наклона кривых среднеквадратичного смещения можно охарактеризовать режим движения частиц. Вид зависимостей $\langle r^2 \rangle$ для каждого этапа меняется. Для этапа с одним вихрем (рисунок 32(1)) наклон кривой MSD соответствует $\langle r^2 \rangle \sim t^1 \div t^2$ т.н. кроссоверу (плавному переходу) между баллистическим ($\langle r^2 \rangle \sim t^2$) и диффузионным ($\langle r^2 \rangle \sim t^1$), что характеризует преобладание направленного вихревого движения над хаотичным [120]. Время релаксации импульса в таком случае составит $\tau = m/(6\pi\mu a) \sim 10^{-9}$ с, что значительно меньше временного разрешения видеозаписи (0.07 с.), по этой причине баллистический режим движения экспериментально не наблюдался [121]. Для второго этапа (рисунок 32(2)) наклон кривой тоже соответствует кроссоверу, но на длительных временах (>80 секунд) наблюдается приближение зависимости к диффузионной из-за рандомизации движения. Для третьего этапа с двумя вихрями в системе янус-частиц (рисунок 32(3)) зависимость $\langle r^2 \rangle$ на коротких временах также соответствует кроссоверу, но на длительных временах зависимость $\langle r^2 \rangle \sim const$, что соответствует движению частиц в пределах гидродинамической ловушки – достижению границ капли и уход из поля наблюдения.

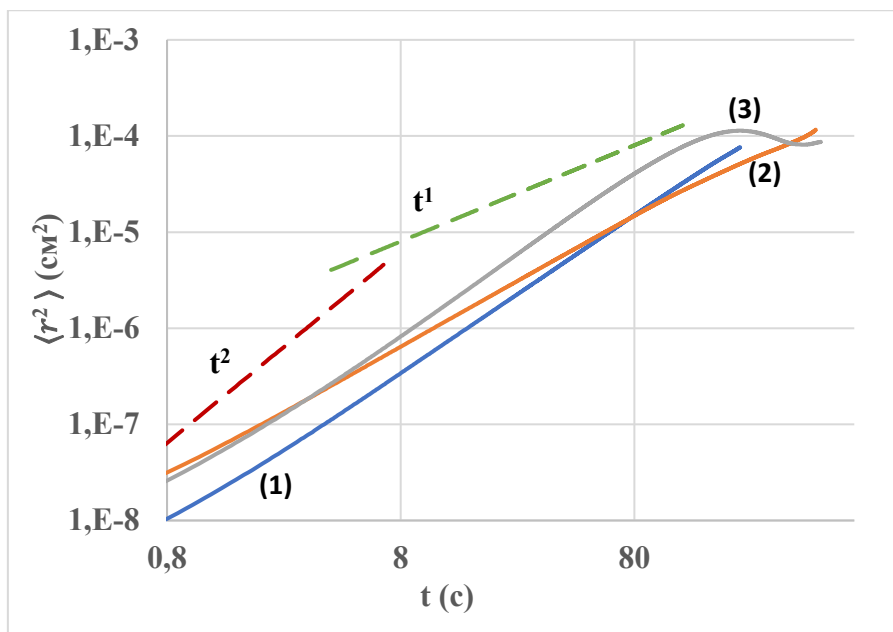


Рисунок 32. Графики зависимостей среднеквадратичного смещения $\langle r^2 \rangle$, усреднённые для всех частиц. (1) – Один вихрь, синяя линия; (2) – Переходный режим, оранжевая линия; (3) – Два вихря, серая линия. Для сравнения приведены зависимости $\langle r^2 \rangle \sim t^2$ – красная пунктирная линия и $\langle r^2 \rangle \sim t^1$ – зелёная пунктирная линия.

Движение классической броуновской частицы можно охарактеризовать коэффициентом термической диффузии, полученным из формулы Эйнштейна (3). Для исследуемой системы $T = 293\text{ K}$, $\eta = 0.4\text{ Па} \cdot \text{с}$, что дает $D_T = 5.4 \cdot 10^{-12}\text{ см}^2/\text{с}$.

В то же время, по экспериментально полученным зависимостям MSD можно определить коэффициент диффузии частиц из соотношения $MSD = 4Dt$. Таким образом, для промежуточного этапа (рисунок 32(2)) значение коэффициента диффузии составило $D_2 = 6.1 \cdot 10^{-8}\text{ см}^2/\text{с}$, для этапа с формированием двух вихрей (рисунок 31(3)) $D_3 = 1.5 \cdot 10^{-7}\text{ см}^2/\text{с}$. Экспериментально полученные значения коэффициентов диффузии янус-частиц для различных этапов развития вихревого движения превышают коэффициент диффузии для такой же пассивной броуновской частицы на несколько порядков. Для сравнения, в работе [16] для суспензий с живыми

бактериями коэффициент диффузии составил $2 \cdot 10^{-5}$ см²/с, а в работе [118] для искусственных янус-частиц коэффициент диффузии составил $3.8 \cdot 10^{-9}$ см²/с.

Описать характер движения активной броуновской частицы можно с помощью диффузионного критерия Пекле [122], отражающим соотношение направленного активного броуновского движения к случайному:

$$Pe = \frac{L \cdot v}{D_T}, \quad (24)$$

где $L = 2.05$ мкм – линейный размер частицы, $v \approx 2$ мкм/с – средняя скорость частицы за всё время наблюдения, откуда $Pe = 1.5 \cdot 10^4$, тогда как для активного броуновского движения характерно $Pe > 1$.

Для объяснения наблюдаемого эффекта активного движения янус-частиц при экспозиции в лазерном пучке можно предположить, что на их поверхности мог возникнуть локальный температурный градиент, связанный с неравномерным нагревом частицы в результате поглощения лазерного излучения металлическим покрытием (коэффициент поглощения $>0,6$). В результате мог реализовывался эффект термофореза [123], возникала термофоретическая сила, приводящая в активное движение янус-частицы.

Оценим разницу температуры на границе раздела «поверхность частицы – среда». Поглощённая частицей мощность лазерного излучения составляет $Q_{abs} = w \sigma_{abs} I$, где $w = 0.49$ – коэффициент поглощения у частицы, соразмерной с длиной волны [123], $\sigma_{abs} = 0.5\pi R^2 = 1.6 \cdot 10^{-12}$ – сечение поглощения, $I = 140$ Вт/см² – интенсивность воздействующего лазера. Для исследуемой частицы поглощенная мощность составит $Q_{abs} = 1.1 \cdot 10^{-6}$ Вт.

По закону Фурье тепло, передаваемое частицей среде за 1 секунду, можно оценить как:

$$Q = -\lambda S \nabla T, \quad (25)$$

где λ – теплопроводность (0.12 Вт/м · К для вазелинового масла), $S = 6.3 \cdot 10^{-12} \text{ м}^2$ – площадь теплоотдачи для частицы, ∇T – градиент температуры. Полагая, что всё поглощённое частицей тепло передаётся окружающей среде, найдём градиент температуры $\nabla T \approx 1.4 \cdot 10^6 \text{ К/м}$. Тогда на масштабе, характерном для одиночной частицы, изменение температуры составит $\Delta T_0 \approx 2.8 \text{ К}$.

Оценим возможный нагрев окружающей частицы жидкости. В отличие от локального градиента на поверхности одиночной частицы, объёмный нагрев определяется полной тепловой мощностью, непрерывно выделяемой всеми частицами. Суммарная мощность, рассеиваемая 1000 янус-частицами в области наблюдения, составляет $1000 \cdot Q_{\text{abs}} \approx 1.1 \text{ мВт}$. Отвод тепла от слоя жидкости диаметром 300 мкм происходит при стационарном перепаде температур. Для рассеяния рассчитанной выше мощности частиц требуется разница температур [124]:

$$\Delta T_{\text{drop}} = \frac{1000 \cdot Q_{\text{abs}}}{4\pi\lambda R_{\text{drop}}} \quad (26)$$

Для экспериментальных данных получим $\Delta T_{\text{drop}} \approx 5 \text{ К}$ – повышение температуры среды. Наличие конвективного потока жидкости в системе можно оценить при помощи критерия Рэлея [125]:

$$Ra = \frac{g\beta\Delta T_{\text{drop}}D_{\text{drop}}^3}{\nu\alpha} \quad (27)$$

Где g – ускорение свободного падения, β – коэффициент теплового расширения масла ($7.0 \cdot 10^{-4} \text{ К}^{-1}$), D_{drop} – диаметр структуры, ν – кинематическая вязкость жидкости ($2.35 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}$ для вазелинового масла), α – коэффициент температуропроводности ($\alpha = \frac{\lambda}{\rho_{\text{vas}} c_{\text{vas}}} = 6.6 \cdot 10^{-8} \text{ м}^2/\text{с}$). При данном перепаде температур критерий принимает значение $Ra \approx 0.14$, что на несколько порядков ниже значения для возникновения конвективного потока

($Ra \geq 1100$), который в этом случае не реализуется из-за сил вязкого трения. Следовательно, макроскопическая конвекция в капле отсутствует, а наблюдаемое сложное движение частиц обусловлено исключительно их собственной активностью и локальным термофоретическим эффектом в поле градиента ΔT_0 на масштабе размера одиночной частицы.

2.5. Выводы по главе 2

В данной главе диссертации подробно изложены методика, экспериментальное исследование и основные результаты изучения динамики активных броуновских частиц (янус-частиц меламина-формальдегида с частичным медным покрытием) в вязкой коллоидной среде при воздействии лазерного излучения. Работа охватывает этапы от синтеза и стабилизации частиц до анализа их коллективного поведения и физических механизмов, лежащих в основе наблюдаемых эффектов.

Первая часть главы посвящена методике получения суспензий янус-частиц. В качестве дисперсной фазы выбраны моодисперсные сферические микрочастицы меламина-формальдегида диаметром 2.05 мкм, на которые методом магнетронного осаждения наносилось медное покрытие толщиной около 150 нм. Полученные янус-частицы обладают способностью поглощать лазерное излучение благодаря металлической части и относятся к классу активных броуновских объектов. После нанесения покрытия поверхность частиц стабилизировалась неионогенным ПАВом Tween-80 для предотвращения коагуляции. Дисперсионной средой служило минеральное масло с динамической вязкостью 0.4 Па·с, что обеспечивало высокую стабильность суспензии и значительное замедление седиментации. Формирование объёмной структуры осуществлялось механическим помещением суспензии в центр капли масла того же состава, в результате чего создавалась эллипсоидная система из более чем 1000 частиц со средним поперечным размером около 300 мкм.

Также описан экспериментальный комплекс и средства диагностики активного броуновского движения в суспензиях микрочастиц. Для наблюдения за динамикой частиц использовался стереомикроскоп, оснащённый видеокамерой. Образец помещался на его предметный столик, а между объективом и предметным стеклом устанавливался светофильтр для отсека лазерного излучения. Источником внешнего воздействия служил твердотельный лазер с длиной волны 532 нм и плотностью мощности 140 Вт/см². Такая конфигурация позволяла одновременно воздействовать на суспензию и проводить видеорегистрацию с частотой 14.62 кадра в секунду и пространственным разрешением 0.3 мкм на пиксель.

Проанализирован процесс формирования поверхностного заряда и межчастичных взаимодействий в системе янус-частиц в вязкой среде. Отмечается, что в вязких средах, таких как минеральное масло, при наличии термофоретической силы доминирующую роль начинают играть гидродинамические и термофоретические эффекты, тогда как вклад поверхностного заряда становится незначительным. На основе предложенных оценок парного потенциала показано, что короткодействующих сил недостаточно для длительной стабильности структуры. Анизотропия стерического взаимодействия показывает, что контакт разнородных полусфер (Cu-MF) энергетически выгоден, тогда как контакт одноимённых полусфер маловероятен из-за высокого стерического барьера. Это приводит к формированию чередующихся структур частиц во время эксперимента. Высокая вязкость среды приводит к медленной диффузии, т.е. наблюдаемая структура обусловлена не только наличием потенциального минимума, но и замедлением диффузии частиц.

Оценен эффективный заряд янус-частиц в минеральном масле, который принимает значения порядка $10 \div 20$ элементарных зарядов, что согласуется с представлениями о слабозаряженных частицах в масле. Согласно проведённым расчётам, на микронных расстояниях единственным

дальнодействующим вкладом, способным влиять на стабильность структуры, является анизотропная электростатическая составляющая U_{dd} . Энергия взаимодействия двух сферических янус-частиц достигает $|U_{dd}| \approx 0.8 k_B T$.

Подробно описана динамика активных янус-частиц в коллоидных системах при воздействии лазерного излучения. Экспериментально установлено, что под действием лазера постоянной интенсивности в суспензии последовательно наблюдаются три различных этапа коллективного вихревого движения. На начальном этапе продолжительностью 230 с. формируется единый вихревой поток, в котором вся система частиц вовлекается в упорядоченное вращение. Далее на протяжении 310 с. происходит изменение эллипсоидной структуры: центральная область сужается, и появляются два обособленных ансамбля частиц. На заключительном этапе (186 с.) наблюдается окончательное разделение единого вихря на два противоположно направленных вихря. Построенные траектории частиц для каждого этапа наглядно демонстрируют переход от однонаправленного вихревого движения к сложному многовихревому режиму.

Средние скорости частиц составили 1.4 мкм/с на первом этапе, 2.3 мкм/с на переходном и 2.0 мкм/с на этапе двух вихрей. Полученные значения хорошо согласуются с теоретическими оценками для активных суспензий в вязких средах и на порядок ниже скоростей янус-частиц в воде, что объясняется высокой вязкостью минерального масла. Анализ распределений скоростей показал их отклонение от классического распределения Гаусса. Для финального этапа двух вихрей наблюдается смещение в область отрицательных значений, что свидетельствует о разделении частиц по динамическим характеристикам. Кинетическая энергия системы изменилась с начальной $5.6 \cdot 10^{-7}$ эВ до $1.4 \cdot 10^{-6}$ эВ на конечном этапе, что указывает на перераспределение энергии в процессе эволюции коллективного движения.

Зависимости среднеквадратичного смещения от времени для каждого этапа демонстрируют различные динамические режимы. На этапе исходного

вихря наблюдается кроссовер между баллистическим и диффузионным режимами без выхода на чистую диффузию. Переходный этап также характеризуется кроссовером, но при длительных временах (более 80 с.) появляется диффузионный режим. На конечном этапе двух вихрей на больших временах зависимость MSD выходит на постоянное значение, что соответствует движению частиц в пределах гидродинамической ловушки. Рассчитанные коэффициенты диффузии составили $6.1 \cdot 10^{-8}$ см²/с для переходного этапа и $1.5 \cdot 10^{-7}$ см²/с для этапа двух вихрей, что на несколько порядков превышает коэффициент пассивной броуновской диффузии ($5.4 \cdot 10^{-12}$ см²/с). Сравнение с литературными данными показывает, что полученные значения находятся в диапазоне между коэффициентами диффузии для живых бактерий ($\sim 10^{-5}$ см²/с) и искусственных янус-частиц в воде ($\sim 10^{-9}$ см²/с). Число Пекле, рассчитанное для системы, составило $1.5 \cdot 10^4$, что значительно превышает единичное значение и подтверждает преобладание направленного активного движения над случайным броуновским.

Предположено, что причиной активного броуновского движения частиц служит локальный термофорез, который развивается из-за возникновения градиента температуры на поверхности янус-частиц при их неравномерном нагреве. Металлическое покрытие эффективно поглощает лазерное излучение, создавая градиент температуры на поверхности частицы. Анализ теплового баланса для всей системы показывает, что нагрева окружающей жидкости недостаточно для возникновения конвективных потоков в системе. Таким образом, наблюдаемое сложное вихревое движение обусловлено именно активным термофоретическим движением частиц, а не гидродинамической неустойчивостью среды.

В совокупности представленные в данной главе результаты формируют основу для создания и исследования активных коллоидных систем в суспензиях. Также качественно и количественно описан переход от индивидуального термофоретического движения янус-частиц к

формированию коллективных вихревых структур при воздействии лазерного излучения.

3. Динамика активных капель микроэмульсии сложного состава при внешнем воздействии

Одним из примеров активных коллоидных систем в вязких средах, легко воссоздающихся и наблюдаемых в лабораторных условиях, являются микроэмульсии. Свойства и динамика таких систем могут варьироваться в широких пределах и меняться в зависимости от задач. Микроэмульсии во многом повторяют свойства существующих в природе объектов и даже служат основой для создания синтетических аналогов клеток (протоклеток) [126,127] и бактериальных микрообъектов [128].

В живых организмах можно выделить функциональные части, исполняющие роль молекулярных моторов [129]. Они обладают размером порядка 10^{-8} м и не только обеспечивают подвижность всего организма, но и выполняют ключевые регуляторные функции в широком спектре биологических процессов. Характерным примером служит внутриклеточный транспорт, выступающий в качестве одного из основных двигательных механизмов для амёбоидных клеток (например, амёб и лейкоцитов) [130,131]. Воздействие внешних факторов на такие активные системы способно модифицировать характер перемещения их внутриклеточных компонентов [29].

Заимствование принципов живой природы открывает возможности для лабораторного синтеза так называемых биовдохновлённых микрообъектов (англ. bioinspired microobjects) - неравновесных систем, чье строение и функциональность имитируют свойства живых систем [132]. Особое внимание в этом контексте заслуживают активные микроэмульсии, демонстрирующие поведение, аналогичное природным микрообъектам. Характер движения в таких средах близок к динамике как одноклеточных, так и многоклеточных организмов [133]. Механизм активности в подобных эмульсиях может быть реализован за счет использования синтетических аналогов молекулярных

моторов – нано- и микрочастиц, которые определенным образом реагируют на внешнее управляющее воздействие.

3.1. Методика синтеза активных капель микроэмульсии, содержащих поглощающие включения

Для изучения динамики активных капель микроэмульсии сложного состава была получена коллоидная система вида «масло в воде» - прямая эмульсия. Дисперсионная среда эмульсионной системы представляла собой водный раствор неионогенного стабилизатора Tween-80 производства Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Объёмная концентрация стабилизатора Tween-80 в дисперсионной среде составляла 1.3 %. Используемая для приготовления раствора вода предварительно фильтровалась через обратноосмотическую мембрану. На обезжиренном предметном стекле из раствора стабилизатора формировалась капля с поперечным размером ≈ 20 мм. Для формирования капель эмульсии в качестве основы для дисперсной фазы было использовано вазелиновое масло, представляющее собой смесь предельных углеводородов. Капли эмульсии формировали у верхней границы среды квазидвумерный кластер (Рисунок 33).

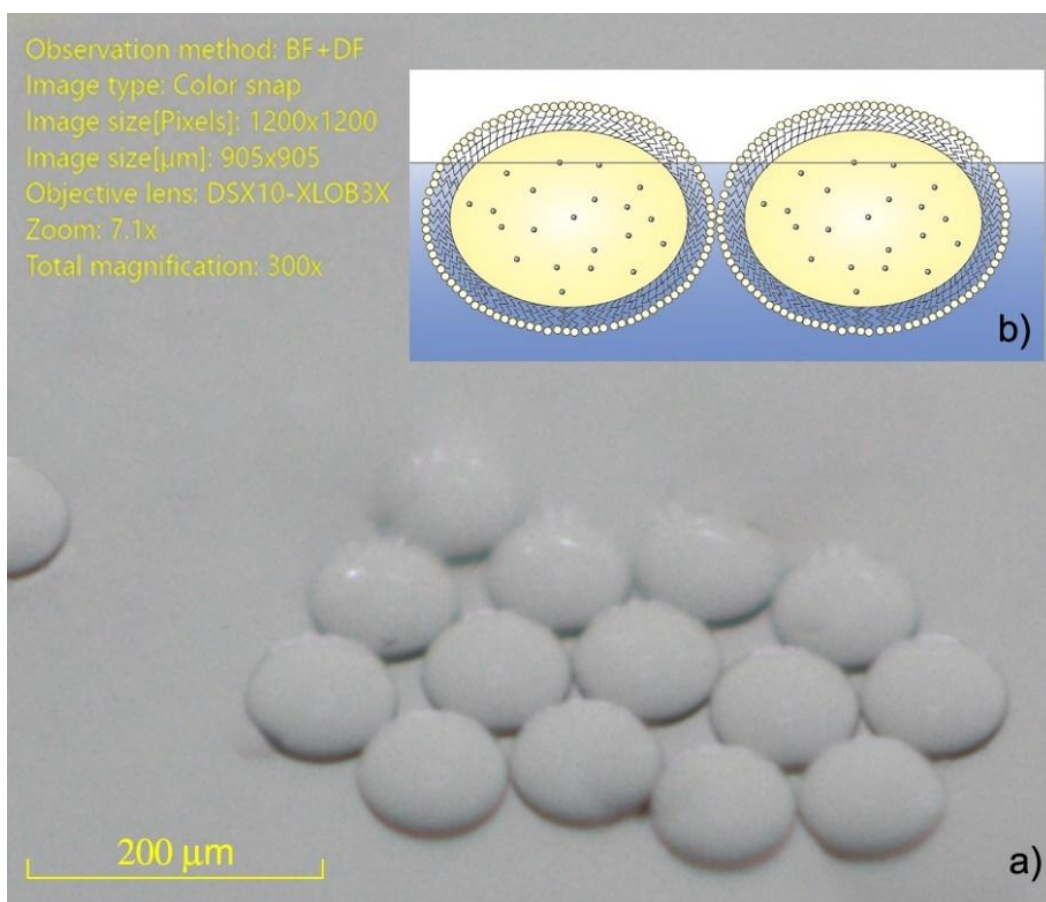


Рисунок 33. (а) Кластер из монодисперсных капель эмульсии вазелинового масла в воде, снятый под углом 45 градусов к нормали поверхности образца. Снимок получен при помощи оптико-цифрового микроскопа Olympus DSX1000 (Токуо, Япония). (б) Схематичное изображение сечения капель микроэмульсии с включениями в дисперсной фазе, стабилизированной лиофобным ПАВ.

Молекулярный слой ПАВ был равномерно распределен на поверхности всех капель, примесей в веществе не содержалось (рисунок 33). Молекулы слоя ПАВ своей лиофильной частью были погружены в масляную фазу, при этом сцепляясь в объёме, и формируя плотную структуру [134]. Это предотвращало слияние капель под действием свободной энергии в коллоидной системе. Капли эмульсии располагались в приповерхностном слое дисперсионной среды и выступали над поверхностью среды на ~10% своего объема.

Вазелиновое масло содержало равномерно распределенные по объему наночастицы магнетита, средний размер которых составлял ~ 10 нм. Наночастицы магнетита помещались в масло путем диспергирования их водной суспензии (т.н. феррофлюида) в объем масла в течение длительного времени до получения равномерной смеси с соотношением объёмов 3 к 97 (3% об.). В свою очередь, объемная концентрация наночастиц магнетита в исходной суспензии составляла $\approx 21\%$. Полученная смесь выдерживалась при температуре 70°C в течение 1.5 часов, затем подвергалась интенсивному перемешиванию. Далее готовая дисперсная фаза охлаждалась до комнатной температуры.

Монодисперсные капли микроэмульсии, содержащие наночастицы магнетита, формировались с помощью технологии капельной микрофлюидики. Схема стенда, произведенного Dolomite microfluidics (Royston, UK) для формирования прямых эмульсий, представлена на рисунке 34. Для генерации капель эмульсии методом фокусировки потоков был использован гидрофильный чип с X-конфигурацией каналов величиной 100 мкм. Избыточное давление в канале с маслом составляло 400 мПа, в канале с водным раствором стабилизатора 200 мПа, давление не изменялось в течение всего процесса генерации капель.

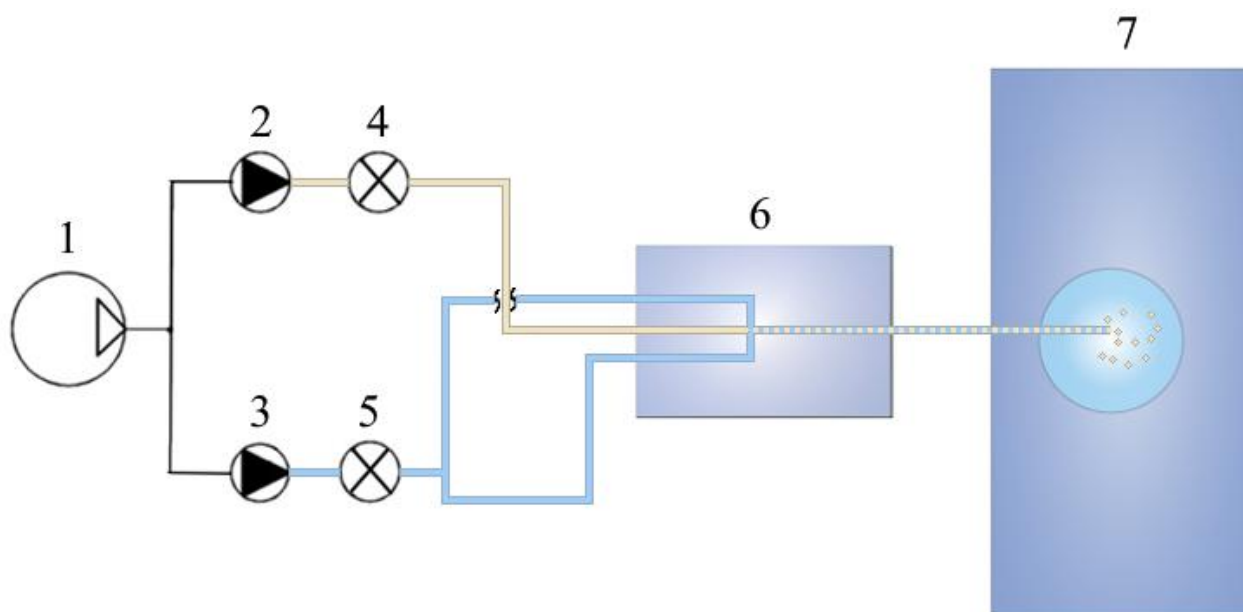


Рисунок 34. Схема стенда микрофлюидики, использовавшейся для генерации монодисперсных капель эмульсии сложного состава: 1 – компрессор, 2 – камера давления с маслом, 3 – камера давления с водой, 4,5 – вентили, 6 – микрофлюидный чип, 7 – готовая эмульсия на предметном стекле.

Средний диаметр капель d , получаемых методом фокусировки потоков, определяется выражением [135]:

$$d = D_o \omega \left(Q_d / Q_c \right)^\varepsilon \quad (28)$$

где D_o – диаметр каналов чипа,

ω и ε – эмпирические функции, определяющие геометрические параметры микрофлюидного устройства,

Q_d – объемный расход вещества дисперсной фазы,

Q_c – объемный расход вещества дисперсионной среды.

Для исследования представляют интерес калиброванные монодисперсные капли диаметром от 50 до 70 мкм. Исходя из требований к диаметру капель, регулировались значения избыточного давления в каналах. Таким образом, было рассчитано оптимальное соотношение расхода компонентов. Принимая значение функций геометрии устройства равными $\omega = 3.4$ и $\varepsilon = 0.25$ [136], диаметр канала $D_o = 250$ мкм, зададим диапазон оптимальных диаметров получаемых капель как $50 \text{ мкм} \leq d \leq 70 \text{ мкм}$. Тогда соотношение расходов реагентов Q_d / Q_c должно принимать следующие значения:

$$1.17 \cdot 10^{-5} \leq Q_d / Q_c \leq 4.49 \cdot 10^{-5}$$

При генерации капель потоки дисперсионной среды и дисперсной фазы приняли значения $Q_d = 3.84 \cdot 10^{-5}$ мкл/мин и $Q_c = 1.15$ мкл/мин соответственно. Их соотношение составляет:

$$Q_d/Q_c = 3.34 \cdot 10^{-5}$$

От гидродинамического режима течения жидкостей в каналах зависят итоговые характеристики капель, в частности, их форма. Критерий Рейнольдса для потока жидкости в каналах микрочипа определяется выражением (7).

Скорость потока в каналах можно рассчитать по следующей формуле:

$$v = \frac{\Delta p R^2}{4\mu L} \quad (29)$$

Δp – избыточное давление в канале, R – радиус сечения канала

Принимая для используемого экспериментального стенда:

$$R_1 = R_2 = R = 0.25 \text{ мм}$$

$$L_1 = 10 \text{ см}$$

$$L_2 = 20 \text{ см}$$

Скорости в канале с водой и в канале с маслом соответственно составили:

$$v_1 = 1.59 \text{ м/с}$$

$$v_2 = 0.11 \text{ м/с}$$

Полученные капли диспергировались напрямую в объём капли дисперсионной среды. Полученный образец микроэмульсии в вязкой среде выдерживался на предметном столике стереомикроскопа до начала эксперимента. В результате формировался неподвижный кластер из монодисперсных капель эмульсии, имевших диаметр 65 мкм (рисунок 35).

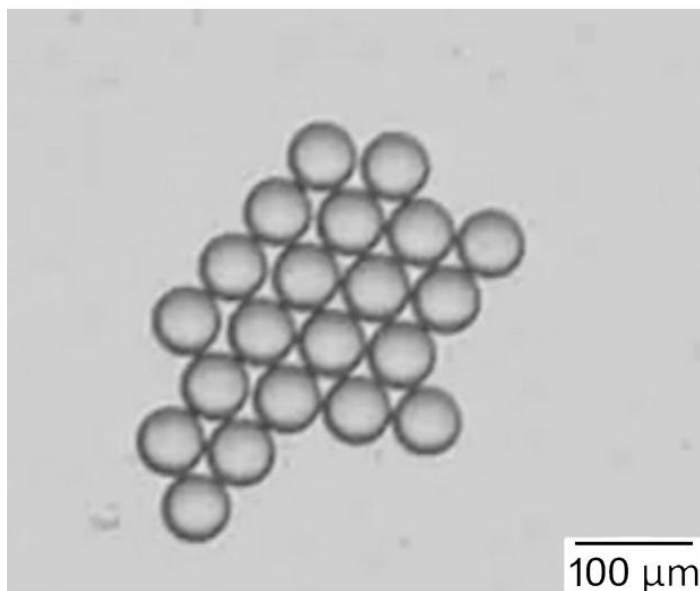


Рисунок 35. Изображение полученной структуры из капель эмульсии, содержащих водную суспензию наночастиц магнетита.

3.2. Экспериментальный стенд для изучения динамики капель активных эмульсий сложного состава

Схема экспериментального стенда для изучения динамики капель активных капель эмульсий сложного состава представлена на рисунке 36. Стекланный слайд с образцом помещается на предметный столик стереомикроскопа Olympus SZX16 (Tokyo, Japan) со встроенной в оптическую систему видеокамерой Olympus SC 180 (Tokyo, Japan) так, чтобы исследуемая структура из капель эмульсии располагалась в центре поля зрения видеокамеры. Для визуализации коллоидной системы используется проходящий белый свет, создаваемый системой светодиодной подсветкой Schott KL 1600 LED (Mainz, Germany). Эмульсия подвергается воздействию лазерного излучения при помощи твердотельного лазера MGL-U-532 (Changchun, China) с длиной волны 532 нм и максимальной мощностью 1.5 Вт. При этом лазерный пучок с круглым сечением диаметром 1.2 мм направлен таким образом, чтобы проходить через центр сформированной эмульсионной структуры. Для отсечения рассеянного лазерного излучения перед объективом видеокамеры установлен ослабляющий светофильтр для длины волны 532 нм.

Кластер из капель целиком попадал в пучок лазера, положение лазера в течение эксперимента не менялось.

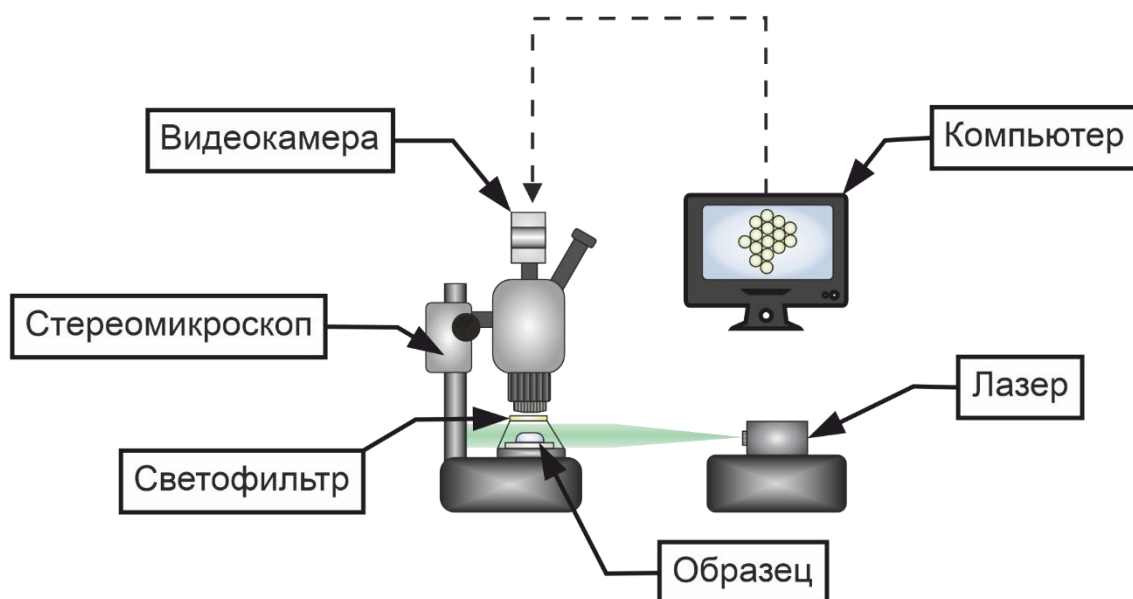


Рисунок 36. Схема экспериментального стенда для изучения динамики капель активных эмульсий сложного состава.

Была получена видеозапись движения капель при воздействии лазерного излучения с постоянной плотностью мощности 140 Вт/см^2 . Частота съемки составляла 21.8 кадр/с, а разрешение кадра 2.5 мкм/пикс.

3.3. Динамика активных капель микроэмульсий с активными броуновскими частицами при внешнем воздействии

В отсутствие лазерного излучения капли эмульсии образовывали плотную неподвижную структуру. При интенсивности лазерного излучения 140 Вт/см^2 экспериментально наблюдалось направленно-случайное движение капель эмульсии (рисунок 37). В верифицирующих экспериментах с каплями эмульсии, не содержавших наночастицы, лазерное излучение той же интенсивности не приводило их в движение.

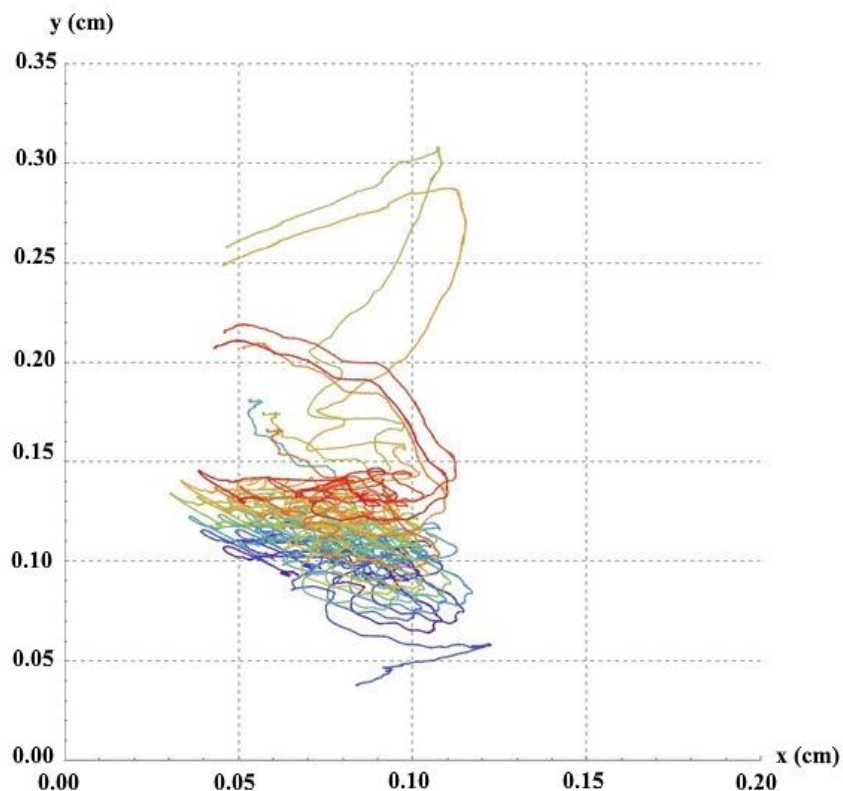


Рисунок 37. Траектории движения центров всех капель эмульсии в кластере.

Для анализа движения капель эмульсии были построены графики зависимостей среднего квадратичного смещения капель эмульсии от времени. Кривые MSD для трёх характерных капель эмульсий в описываемом эксперименте, а также их траектории за всё время эксперимента приведены на рисунке 38. Зависимости MSD и траектории отражают различное поведение капель эмульсии.

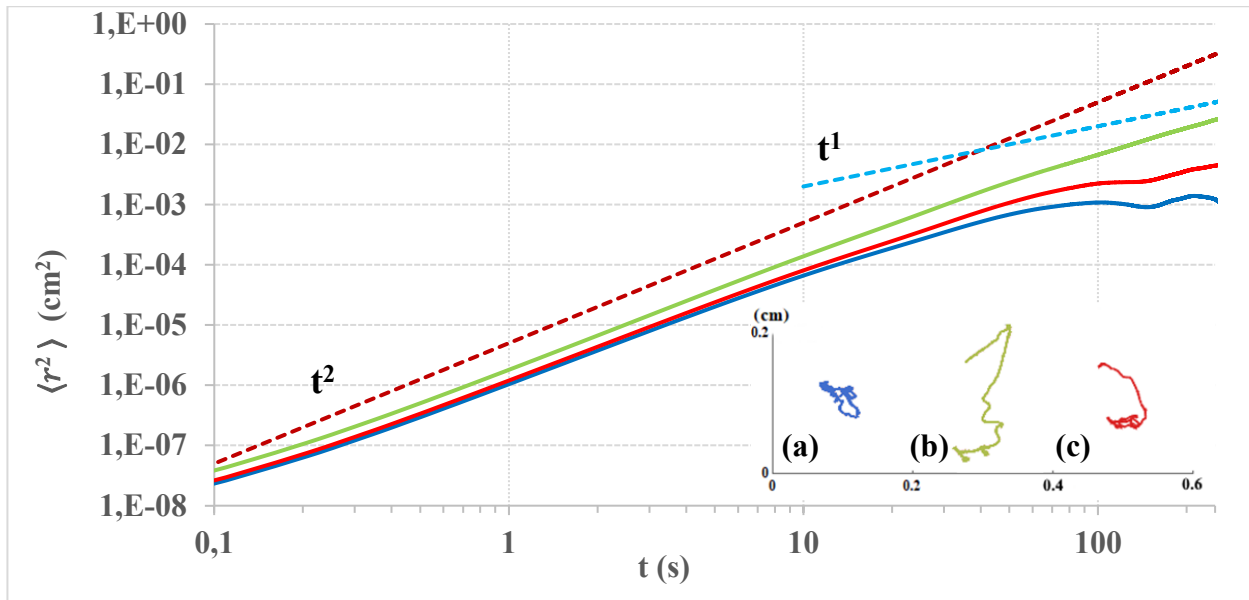


Рисунок 38. Графики зависимости среднего квадратичного смещения $\langle r^2 \rangle$ каплей эмульсии от времени. На дополнительной вставке приведены характерные траектории движения капель, цвета которых соответствуют их кривым MSD: (a) локализованное, (b) с заметным преобладанием направленного движения и (c) комбинированное.

Согласно главе 2, можно выделить несколько характерных режимов движения активных броуновских частиц в вязких средах. На графиках среднеквадратичного смещения не наблюдается наличия зависимости $\langle r^2 \rangle \sim t^2$, то есть баллистический режим движения капель на анализируемых временах не реализуется. Для капель, движение которых было локализовано (рис. 38(a)), кроссовер наблюдается на временах $t < 50$ с, после чего зависимость MSD выходит на плато $\langle r^2 \rangle \sim const$, что является признаком ограниченного движения капель в ловушке. Гидродинамическая ловушка могла образовываться в результате действия сил Архимеда и поверхностного натяжения. Эти силы также могли способствовать сборке капель в плотные структуры в центре дисперсионной среды [137]. Для капель с заметным преобладанием направленного движения зависимость MSD (рис. 38(b)) практически на всем временном интервале соответствует кроссоверу $\langle r^2 \rangle \in (t, t^2)$, и только на временах $t > 250$ наблюдается приближение к нормальной диффузии $\langle r^2 \rangle \sim t$. Для капель с комбинированным видом движения (рис.

38(c)) кроссовер наблюдается на временах $t < 70$ с, после чего зависимость MSD соответствует нормальной диффузии. Наблюдаемые различия зависимостей и расхождение в абсолютных значениях MSD, а также различия динамических свойств у капель эмульсий могли быть вызваны различным содержанием наночастиц магнетита в каплях эмульсии.

Для количественных оценок будем считать капли эмульсии сферическими. Характерное время релаксации импульса пассивной броуновской частицы можно оценить как $\tau_p = m/\gamma$ [138], где m – масса погруженной в жидкость сферической частицы, γ – коэффициент трения Стокса, определяемый как $\gamma = 6\pi\eta R$ [139], где η – сдвиговая вязкость жидкости (динамическая вязкость), R – радиус частицы. Для капли эмульсии характерного радиуса $R_{av} = 32.5$ мкм масса составит $m_{av} \approx 1.3 \cdot 10^{-10}$ кг, динамическая вязкость водного раствора стабилизатора $\eta \approx 10^{-3}$ Па·с, тогда коэффициент трения Стокса $\gamma \approx 7 \cdot 10^{-7}$ кг/с, а характерное время релаксации составит $\tau_p \approx 3 \cdot 10^{-4}$ с. На очень коротких временных масштабах $t \ll \tau_p$ динамика коллоидной частицы определяется ее инерцией, и движение является баллистическим [138]. Как видно из расчетов, времена баллистического режима классического броуновского движения капель на порядки меньше временного разрешения видеосъемки. Таким образом, баллистический режим броуновского движения капель $\langle r^2 \rangle \sim t^2$ экспериментально не мог наблюдаться.

Движение классической броуновской частицы можно охарактеризовать коэффициентом термической диффузии, полученным из формулы Эйнштейна (3). Таким образом, для капли эмульсии характерного радиуса R_{av} при температуре среды $T \approx 294$ К коэффициент трансляционной диффузии составит $D_T \approx 6.6 \cdot 10^{-11}$ см²/с. В то же время, для наблюдаемого режима движения можно оценить коэффициент диффузии из соотношения $MSD = 4D_{eff}t$ [120]. Среднее значение коэффициента диффузии для капель, содержащих наночастицы магнетита, составляло $D_{eff} \approx 7.8 \cdot 10^{-6}$ см²/с.

Экспериментально полученные коэффициенты диффузии D_{eff} каплей эмульсии на 5 порядков превышали приведенный выше расчетный коэффициент трансляционной диффузии D_T , рассчитанный для пассивных частиц. Также полученные коэффициенты диффузии для каплей эмульсии сложного состава превосходили значения для твердых янус-частиц, движущихся при воздействии лазерного излучения, $D_{eff} \approx 4 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ [118] на 3 порядка, и приближались по значению к коэффициенту диффузии для бактериальной системы природного происхождения $D_{eff} \approx 4 \cdot 10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ [139].

Средняя измеренная скорость каплей составляла $v_{av} \approx 11.1 \text{ мкм/с}$. На основе средней измеренной скорости была сделана оценка средней кинетической энергии каплей $E_k \approx 0.1 \text{ эВ}$. Известно [119], что признаком активного броуновского движения частицы является существенное отличие (на порядки) его кинетической температуры от температуры теплового движения молекул среды $k_B T_{env} \approx 0.03 \text{ эВ}$. В то же время, приведённые ранее прямые оценки через среднюю скорость движения каплей отличаются всего в несколько раз. Это можно объяснить тем, что для достоверного измерения позиции и эффективной скорости коллоидной частицы в вязкой среде (жидкости) необходимы временное разрешение $\sim 10 \text{ нс}$ и пространственное разрешение $\sim 0.1 \text{ нм}$ [121], не реализуемые в нашем эксперименте. Описанный выше подход оценки отрыва кинетической температуры частицы от среды не подходит из-за сильно заниженных регистрируемых значений скорости движения каплей эмульсии в вязкой среде. В этом случае для нахождения эффективной кинетической температуры капли предложено использовать формулу Эйнштейна (3) и соотношение коэффициентов диффузии: определенного экспериментально D_{eff} и рассчитанного для пассивной капли D_T . В результате получим соотношение $D_{eff}/D_T = k_B T_{eff}/k_B T_{env}$, откуда $k_B T_{eff} \approx 3.5 \cdot 10^3 \text{ эВ}$. В свою очередь, получена оценка эффективной скорости капли эмульсии $v_{eff} \approx 3 \text{ мм/с}$, которую приобретала бы капля в невязкой

среде. Таким образом, значение эффективной кинетической температуры капель эмульсии существенно отличается от температуры теплового движения молекул среды. Это означает, что существует механизм преобразования энергии внешнего источника (лазерного излучения) в энергию их собственного движения, что характерно для активных броуновских частиц.

3.4. Самоорганизация активных капель микроэмульсии сложного состава

Для описания активного движения капель эмульсии был рассчитан критерий Пекле. Рассчитанное по формуле (24) значение для эксперимента составляет $Pe \approx 2.2 \cdot 10^5$ ($L = 65$ мкм, $v_{av} \approx 1.1 \cdot 10^{-3}$ см/с, $D_T \approx 6.6 \cdot 10^{-11}$ см²/с). Для сравнения приведем расчетные значения числа Пекле для активного криогенного коллоида [98] $Pe \approx 8 \cdot 10^5$, для активных янус-частиц [118] $Pe \approx 58$ ($L = 1$ мкм, $v_{cp} \approx 1 \cdot 10^{-3}$ см/с, $D_T \approx 3.5 \cdot 10^{-9}$ см²/с) и для коллоидной системы бактерий [139] $Pe \approx 1.2 \cdot 10^3$ ($L = 10$ мкм, $v_{cp} \approx 6.2 \cdot 10^{-4}$ см/с, $D_T \approx 10^{-9}$ см²/с). Таким образом, исследованные в данной работе капли эмульсии сложного состава могут демонстрировать направленное движение ($Pe \gg 1$), характерное для активного броуновского.

Для объяснения наблюдаемого эффекта активного самодвижения капель эмульсии рассмотрим механизм, основанный на функциональной роли наночастиц магнетита, содержащихся в каплях эмульсии, в качестве конвертора поступающей извне энергии лазерного излучения (рисунок 39). Наночастицы магнетита поглощали лазерное излучение, что могло приводить к их нагреву [140]. В ходе эксперимента не наблюдалось эффектов парообразования жидкости при воздействии лазерного излучения на эмульсионную систему, что позволяет сделать вывод о высокой скорости отвода тепловой энергии от наночастиц магнетита окружающим маслом. В таком случае нагрев наночастиц магнетита лазерным излучением мог приводить к возникновению локального градиента температуры, который, в

свою очередь, мог вызывать их движение в результате действия термофоретической силы, так называемый эффект термофореза [118,140]. Наночастицы, двигаясь в случайных направлениях внутри капель эмульсии, могли передавать окружающему маслу импульс в результате действия вязких сил и создавать внутрикапельные потоки жидкости, что могло приводить к движению самих капель эмульсии в случайном направлении.

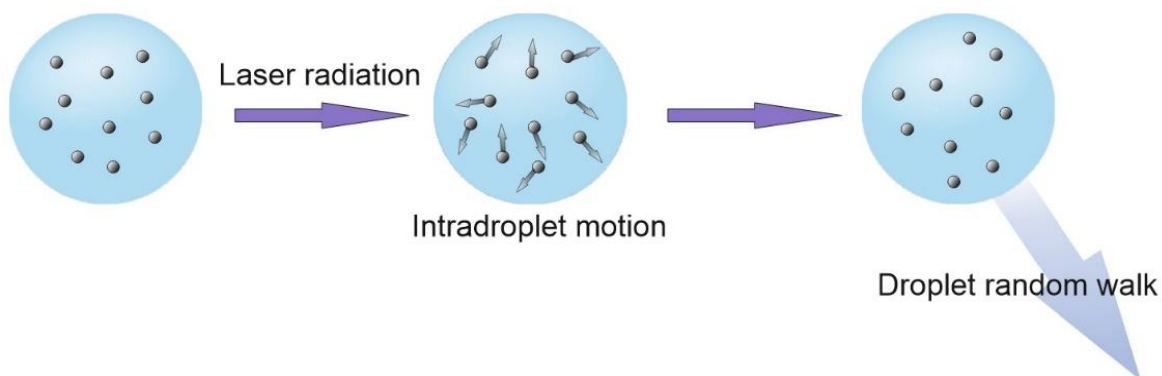


Рисунок 39. Схема механизма активного направленного движения капли микроэмульсии, содержащей наночастицы магнетита.

Упомянутые ранее движущиеся части субмикронного мотора, приводящего в движение клетку, имеют размерность около 10^{-8} м, что совпадает по размерности с наночастицами магнетита, содержащихся в каплях эмульсии. В этом случае механизм активного движения становится эффективным, если при нормальных условиях в среде с вязкостью, близкой к вязкости воды, коллоидной частице требуется больше времени для диффузии на длину тела, чем для направленного движения на то же расстояние [141], что наблюдается в нашей работе. Проведем оценку эффективности механизма движения капель эмульсии. Для оценки будем считать наночастицы магнетита сферическими с радиусом $R_{in} = 5$ нм. Фактор эффективности поглощения излучения частицами размером, меньшим длины волны излучения (532 нм), согласно теории Ми [142], составляет $Q_{abs} \approx 0.01$. Таким образом, из $Q_{abs} = \sigma_{abs}/\pi R_{in}^2$, сечение поглощения одной наночастицы составляет $\sigma_{abs} \approx 7.9 \cdot 10^{-15}$ см². Тогда мощность лазерного излучения, поглощаемая уединенной

частицей в капле эмульсии может быть оценена как $I_{las} \cdot \sigma_{abs} \approx 1.1 \cdot 10^{-12}$ Вт. Примерное количество наночастиц в капле эмульсии составляло $\approx 1.7 \cdot 10^9$, что дает оценочную поглощаемую каплей мощность излучения $W_{abs} \approx 1.9$ мВт. В то же время, механическую мощность, приводящую каплю эмульсии в движение, можно оценить как $W_m = 6\pi\eta r \cdot v^2 \approx 7.5 \cdot 10^{-17}$ Вт [143]. В таком случае энергетическая эффективность составит $W_m/W_{abs} \approx 1.7 \cdot 10^{-14}$, что совпадает по порядку величины с оценками для движения коллоидных частиц, основанного на эффекте термофореза. То есть, динамические характеристики капель эмульсии будут зависеть от концентрации и свойств поглощающих частиц в капле и ее линейных размеров. Таким образом, мы наблюдаем эффективную работу механизма активности капель эмульсии, основанного на функциональной роли наночастиц магнетита, в условиях, когда в движении наночастиц существенную роль играет броуновское движение [141].

3.5. Выводы по главе 3

Проведено экспериментальное исследование динамики капель эмульсий сложного состава при воздействии лазерного излучения интенсивностью 140 Вт/см². Эксперимент проводился в эмульсионной системе типа масло в воде, представляющей собой помещенные в водный раствор стабилизатора монодисперсные капли масла размером 65 мкм, содержащие наночастицы (~10 нм) магнетита. Схожими размерами также обладают и молекулярные моторы в живых клетках.

Выявлено различное поведение капель эмульсии, в том числе как локализованное, так и с заметным преобладанием направленного движения. При этом для всех капель эмульсии наблюдалось движение в переходном режиме между баллистическим и диффузионным, наличие которого характерно для активного броуновского движения в вязкой среде. Экспериментально полученный коэффициент диффузии ($7.8 \cdot 10^{-6}$ см²/с) на 5 порядков превышает расчетный для пассивных капель эмульсии ($6.6 \cdot 10^{-11}$

см²/с) и приближается к характерному значению для систем природного происхождения.

Предложен подход для оценки эффективной кинетической температуры движения коллоидной частицы в вязкой среде. Показано, что значение эффективной кинетической температуры 3500 эВ каплей эмульсии существенно отличается от температуры теплового движения молекул среды 0.03 эВ. То есть, существует механизм преобразования энергии внешнего источника в энергию их собственного движения.

Предложен возможный механизм наблюдаемого активного движения капель с учетом функциональной роли наночастиц магнетита, содержащихся внутри капли эмульсии. Наночастицы магнетита могли эффективно поглощать лазерное излучение, в результате чего возникающая термофоретическая сила могла вызывать их движение. В свою очередь, это приводило к движению самой капли эмульсии в результате передачи импульса капле от движущихся внутри нее наночастиц. В условиях, когда для наночастиц магнетита существенную роль играет броуновское движение, механизм активности, основанный на наноразмерных эффектах, являлся эффективным.

При сравнении экспериментальных результатов глав 2 и 3 стоит отметить, что при одинаковом значении плотности мощности воздействующего лазера (140 Вт/см²) наблюдалось активное движение в обеих коллоидных системах – суспензии янус-частиц и микроэмульсии с янус-частицами. В случае микрочастиц с меньшим сопротивлением среды (янус-частиц в минеральном масле) происходила самоорганизация в системе с формированием и дальнейшей эволюции вихревого движения. Для капель микроэмульсии с наночастицами магнетита из главы 3 скорость направленного движения и коэффициент диффузии превышали на порядок скорость янус-частиц из 2 главы, что может быть связано с более высокой концентрацией поглощающих включений в каплях и их характерным размером, превышающим калибр янус-частиц. По сравнению ключевых характеристик в

таблице 1 (скорость, критерий Пекле и эффективность энергопреобразования) можно утверждать, что механизм преобразования внешней энергии в микроэмульсиях комплексного состава сложнее и эффективнее.

Таблица 1

Параметр	Янус-частицы	Капли микроэмульсии
Линейный размер, мкм	2.05	65
Вязкость среды, Па·с	0.4	0.001
Средняя скорость, мкм/с	2.0	11.1
Коэффициент диффузии, см ² /с	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$7.8 \cdot 10^{-6}$
Критерий Пекле	$1.5 \cdot 10^4$	$2.2 \cdot 10^5$
Эффективная кинетическая температура, эВ	702	3500
Эффективность преобразования энергии	$1.0 \cdot 10^{-14}$	$1.7 \cdot 10^{-14}$

4. Коллективная динамика активных броуновских частиц в объёме микроэмульсии.

4.1. Методика получения уединённых капель микроэмульсии с функциональными включениями

Уединённая капля эмульсии с активными броуновскими частицами во внутренней фазе формировалась механическим способом (Рисунок 40). Во избежание растекания на стеклянной подложке (предварительно обезжиренном предметном стекле) до проведения наблюдений создавалась контактная граница из несмешивающегося с водой вязкого силиконового масла (вязкость около $0.92 \text{ Па}\cdot\text{с}$). Во внутреннюю область масляного кольца с помощью механической пипетки вводилась дисперсионная среда. Использование поршневого механизма с калиброванным каналом, погружаемым в дисперсионную среду, позволяло получать как полидисперсные капли эмульсии, так и отдельные капли. Для исследования непосредственно на стеклянной подложке была получена капля эмульсии микронного размера, находящаяся в объёме капли среды.

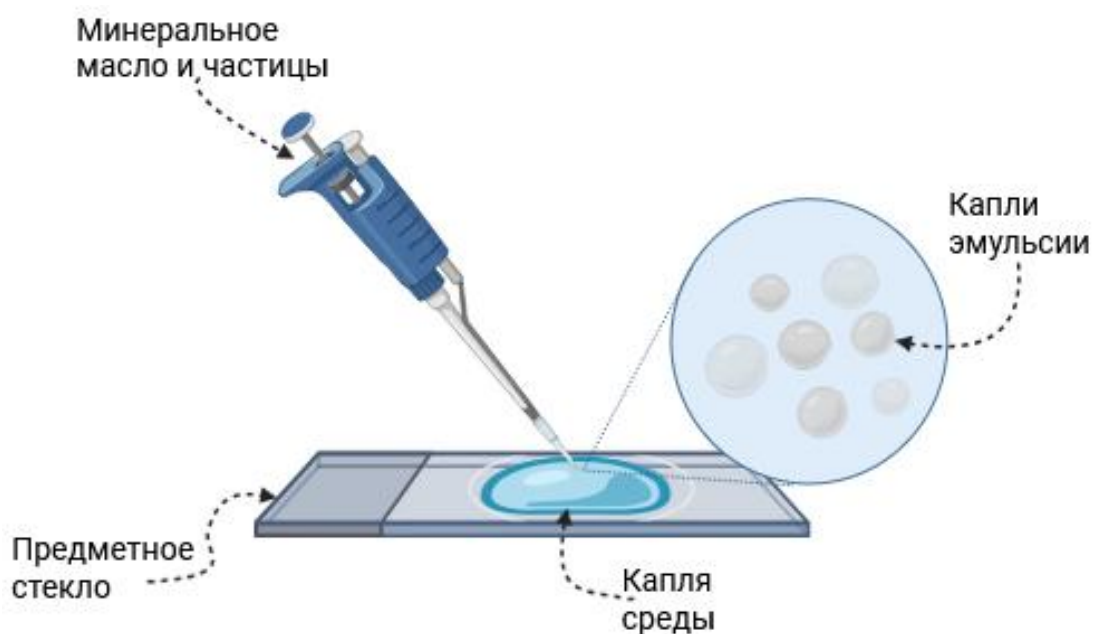


Рисунок 40. Схематическое изображение механического метода получения капель микроэмульсий сложного состава непосредственно на стеклянной подложке.

Дисперсионной средой служил раствор поверхностно-активного вещества - лаурилсульфата натрия (ПАВ SLS) в водной среде. Предварительно экспериментально была подобрана оптимальная концентрация SLS в дисперсионной среде: достаточная для длительной стабилизации капель эмульсии, но не превышающая значение критической концентрации мицеллообразования (8,3 ммоль/л). Молярная концентрация итогового раствора составляла 8 мМоль. Характерный диаметр капли такого раствора на предметном стекле достигал 30 мм. Дисперсной фазой выступало вазелиновое масло (смесь предельных углеводородов) с равномерно распределёнными в его объёме функциональными включениями (активными броуновскими частицами). Масло со стабилизированными частицами помещалось в ёмкость объёмом 10 мл, соединённую с поршневым механизмом. Стабилизация капли во времени обеспечивалась образованием слоя поверхностно-активного вещества на границе контакта фаз «масло-вода».

В качестве активных броуновских частиц, входящих в состав капли, в эксперименте использовались монодисперсные янус-частицы диаметром 2.05 мкм, стабилизированные при помощи неионогенного ПАВ Span-80 производства Sigma-Aldrich (Steinheim, Germany). Синтез частиц осуществлялся посредством плазменного напыления в соответствии с методикой из работы [106]. Основа каждой янус-частицы представляла собой сферу из инертного полимера (меламин-формальдегида), способного эффективно рассеивать излучение. На часть поверхности было нанесено поглощающее покрытие из меди толщиной 200 нм. Благодаря своей анизотропной структуре, подобные частицы демонстрируют динамику, свойственную активным броуновским частицам. Концентрация частиц в дисперсной фазе составила $21 \cdot 10^6$ микрочастиц на 1 см^3 .

Для исследования внутрикапельной динамики активных микрочастиц была сформирована уединённая капля эмульсии сложного состава, содержащая полученные стабилизированные янус-частицы (рисунок 41). Диаметр капли составил 390 мкм.

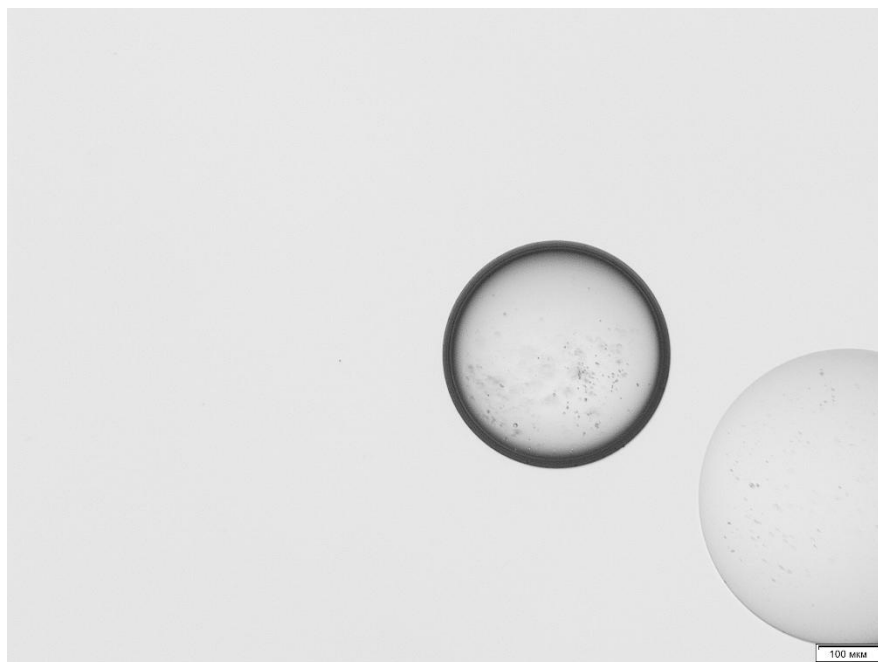


Рисунок 41. Снимок полученной капли эмульсии сложного состава, содержащей активные броуновские частицы в дисперсной фазе/

4.2. Экспериментальный комплекс для изучения динамики активных броуновских частиц в объёме микроэмульсии при внешнем воздействии

Схема эксперимента представлена на рисунке 42. Образец коллоидной системы (уединённой капли микроэмульсии или кластера из капель) на предметном стекле размещался на столике стереомикроскопа Olympus SZX16 (Tokyo, Japan), обеспечивая постоянное нахождение исследуемой капли и содержащихся в ней частиц в поле зрения видеокамеры. Рассеянное белое освещение, создаваемое светодиодной системой, проходило через образец, визуализируя его. Наблюдаемое движение фиксировалось видеокамерой

Olympus SC 180 (Tokyo, Japan), встроенной в оптическую систему микроскопа. Фокус стереомикроскопа настраивался так, чтобы в области наблюдения находились как сами микрочастицы, так и капля эмульсии. Съёмка велась с частотой 16 кадр/с и пространственным разрешением 0.5 мкм/пиксель.

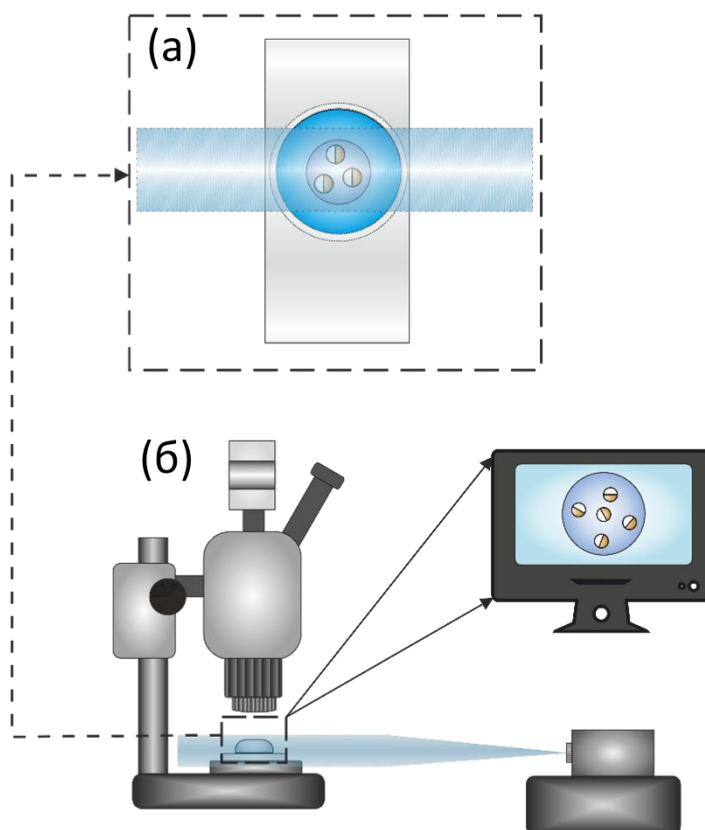


Рисунок 42. Схематичное изображение (а) Воздействия лазерного пучка на предметное стекло с коллоидной системой (вид сверху); (б) Экспериментальной установки для изучения движения в активных коллоидных системах.

Воздействие на каплю с частицами осуществлялось при помощи твердотельного лазера название (длина волны 450 нм, макс. мощность 20 Вт). Интенсивность лазерного излучения, постоянно направленного через центр наблюдаемой зоны, поддерживалась на уровне 45.14 Вт/см² и не менялась в ходе эксперимента. Для улучшения наблюдения и дальнейшего распознавания между предметным столиком микроскопа и объективом был установлен ослабляющий светофильтр, отсекающий лазерное излучение. Сечение пучка

при используемом значении интенсивности представлено на рисунке 43. Область воздействия лазера представляла собой прямоугольник с размерами 7958 мкм на 1991 мкм площадью 0.1584 см².

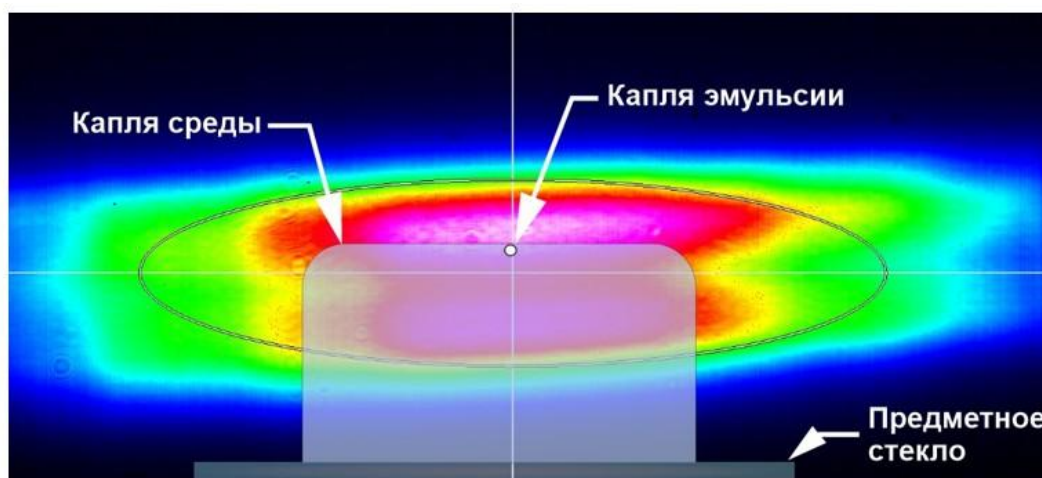


Рисунок 43. Распределение интенсивности излучения в поперечном сечении лазерного пучка. В масштабе эксперимента добавлена капля микроэмульсии (белый цвет) и капля дисперсионной среды (серый цвет) на стеклянном слайде.

Сформированная до начала воздействия экспериментальная система приводилась в неподвижное состояние до включения лазера. Полученные видеоданные были обработаны с помощью специализированного программного обеспечения. В результате были получены координаты как самих частиц, так и центра капли эмульсии на каждом кадре.

4.3. Динамика и самоорганизация активных броуновских частиц в объёме капли микроэмульсии при внешнем воздействии

До начала эксперимента (при выключенном лазере) движения в системе не наблюдалось. После включения лазера постоянной мощности наблюдалось возбуждение движения в системе. При воздействии излучения было зарегистрировано активное броуновское движение поглощающих

микрочастиц внутри капли, а также поступательное перемещение всей капли в целом. Восстановлены траектории движения активных янус-частиц в объёме капли эмульсии за всё время экспозиции в лазерном пучке (рисунок 44).

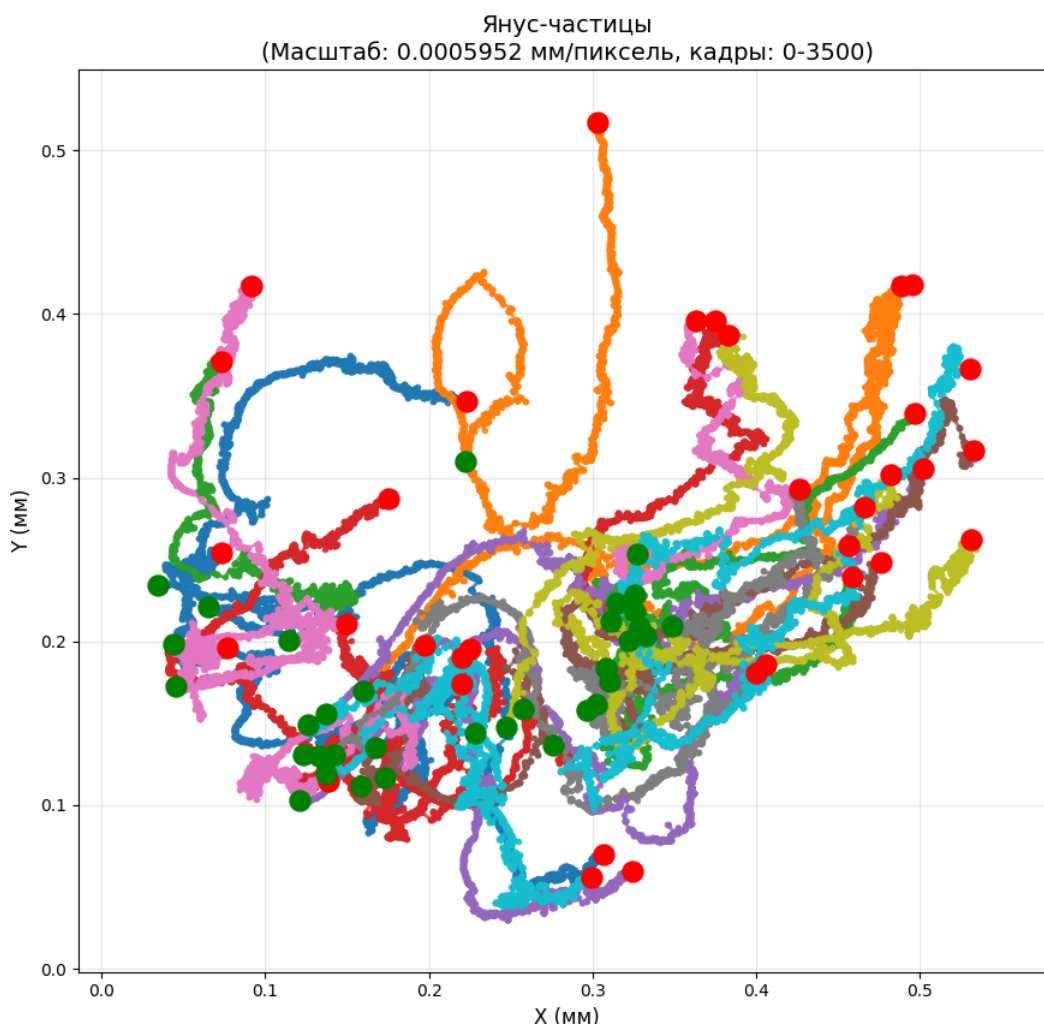


Рисунок 44. Траектории движения 34 характерных янус-частиц в объёме капли микроэмульсии при воздействии лазерного излучения.

По траекториям активных частиц можно охарактеризовать их движение как сложное вихревое. Наблюдалось формирование замкнутых потоков внутри капли эмульсии. Область каждой траектории имела размер, приближенный по значению к диаметру общей структуры янус-частиц в объеме.

Для характеристики динамики частиц были построены зависимости их среднеквадратичного смещения (MSD) во времени (рисунок 45). Данную характеристику можно оценить по формуле:

$$MSD = \langle |\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (30)$$

Где $\vec{r}_i$ – радиус-вектор (расстояние до частицы) от начала координат.

Можно выделить несколько характерных режимов движения для частиц в вязкой среде. Баллистический режим ($MSD \sim t^2$) на малых временах не наблюдается, что может быть связано с ограниченным разрешением съемки [121]. Диффузионный режим ($MSD \sim t^1$) заметен на длительных временах, динамика частиц соответствует движению в гидродинамической ловушке. Переходный режим ($MSD \sim t^{1.5}$), который соответствует промежуточному режиму от баллистического до диффузии, движение частиц носит случайно-направленный характер [119]. Зависимость MSD для переходного режима называют кроссовером [120], выраженное наличие которого характерно для движения в вязких средах [144].

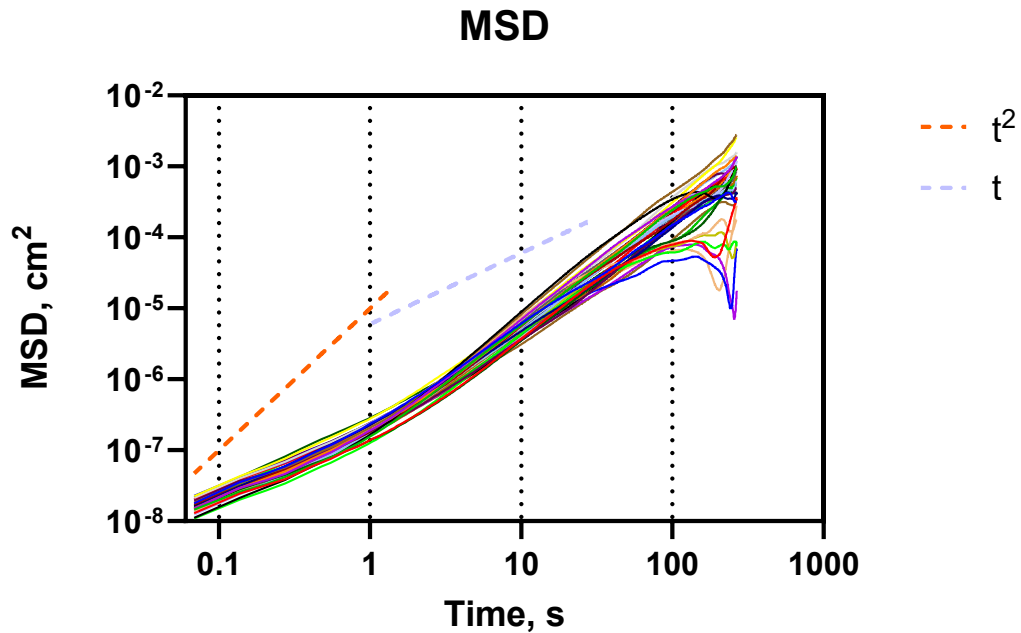


Рисунок 45. Зависимости MSD от времени для 34 характерных янус-частиц. Для сравнения приведены зависимости $MSD \sim t^2$ и $MSD \sim t^1$.

На рисунке 45 участок *MSD*, соответствующий баллистическому движению частиц, не прослеживается. Это может быть характерно для активных частиц с значительным самодвижением (англ. self-propulsion), т.е. значительным преобладанием активной составляющей движения над пассивной [145]. Флуктуации *MSD* на поздних временах ($t > 100$ с) могут быть следствием попадания в гидродинамическую ловушку, обусловленную достижением частицами границы капли и действием сил межфазного натяжения. Также заметен перегиб в зависимостях *MSD* на временах $t \approx 1$ с, что может быть обусловлено накоплением частицами энергии. Например, в экспериментах с химически активными янус-частицами больший угол наклона к горизонтальной оси имеют частицы с наибольшим запасом «топлива» [146]. Можно предположить, что в случае системы в вязкой среде, в которой возможно возникновение эффекта термофореза, угол наклона кривых *MSD* отражает способность частицы аккумулировать тепловую энергию лазера. Для янус-частиц это может соответствовать в частности доле покрытия частицы [147]. Примечательно, что для природных броуновских моторов зависимость имеет схожий вид [139,148] .

По видеоданным о движении янус-частиц были восстановлены их скорости. Средняя скорость частиц составила 8.3 мкм/с. Распределение скоростей частиц показано на рисунке 46. Стоит отметить, что скорости всех частиц имеют один порядок, и незначительные отличия в скоростях могут быть обусловлены различной долей покрытия [147,149].

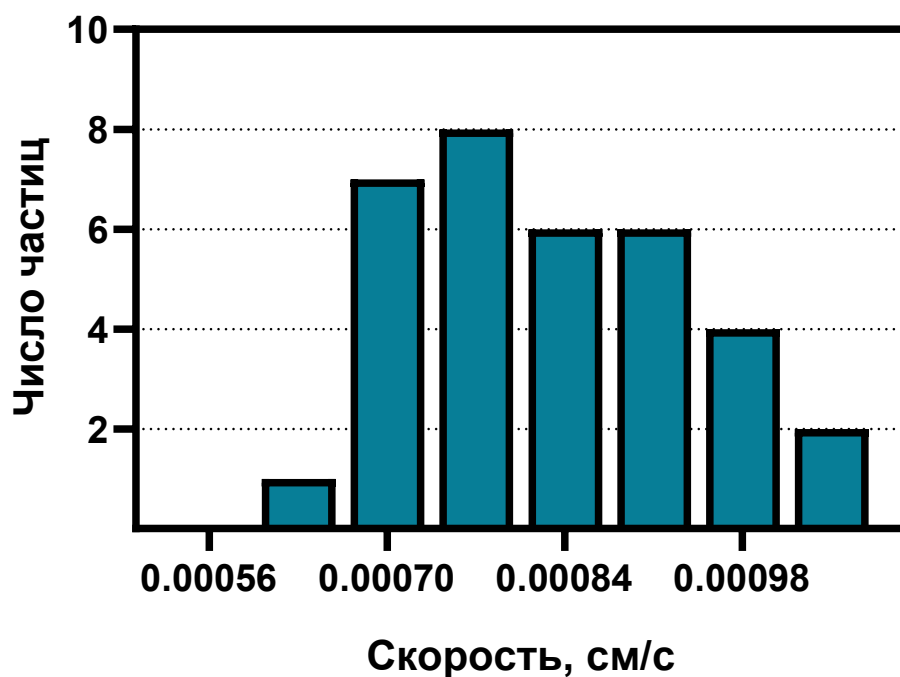


Рисунок 46. Распределение скоростей частиц внутри капли эмульсии, усредненных за все время эксперимента.

Накопленную частицами энергию можно оценить через кинетическую энергию движения по формуле $E_k = 0.5mv^2$ (усреднена за всё время наблюдения для каждой частицы), где m – масса янус-частицы, v – средняя скорость за все время наблюдения. Распределение энергий частиц показано на рисунке 47.

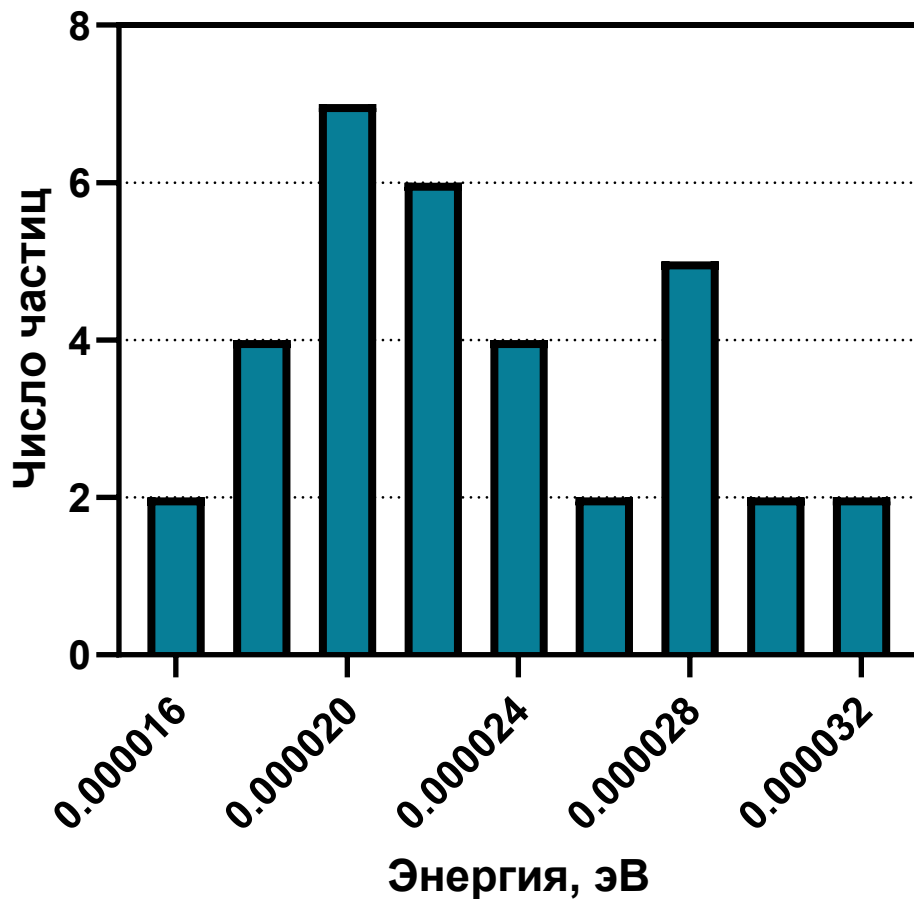


Рисунок 47. Распределение кинетической энергии для активных янус-частиц в объёме капли микроэмульсии.

При движении внутрикапельных включений происходит увлечение в движение прилегающего слоя окружающей их жидкости. Данный слой аккумулирует тепловую энергию, передаваемую от нагретого металлического участка поверхности частиц, и далее передаёт её капле эмульсии. Толщина масляного слоя, в котором формируется температурный градиент (толщина теплового пограничного слоя δ), может быть оценена из соотношения $\delta = d / Nu$, где d - диаметр сферической обтекаемой частицы, Nu - число Нуссельта. В условиях ламинарного течения подвижный слой по толщине сопоставим с размером самой частицы и составляет $\sigma \approx 2$ мкм [150]. С учётом вовлечённого в движение слоя масла среднее значение кинетической энергии одной активной микрочастицы составило приблизительно $1.2 \cdot 10^{-3}$ эВ. Поскольку

капля эмульсии содержала порядка 1000 поглощающих микрочастиц, их общая энергия движения достигала ≈ 1.2 эВ.

Движение частиц в вязкой среде можно охарактеризовать коэффициентом диффузии. Для пассивного броуновского движения, при котором движение частиц вызвано только флуктуациями окружающей среды, возможно определить коэффициент диффузии D_T по формуле (3). Для янус-частиц ($R_{\text{ч}} \approx 1$ мкм), двигающихся в объёме капли с вязкостью $\eta = 0.4$ Па · с, коэффициент пассивной диффузии составляет $D_T = 5.36 \cdot 10^{-12}$ см²/с. По соотношению $MSD = 4Dt$ можно определить экспериментально коэффициент диффузии D , который для янус-частиц составляет $5.35 \cdot 10^{-7}$ см²/с.

4.4. Динамика капли микроэмульсии, содержащей активные частицы, при внешнем воздействии

Помимо коллективного движения активным броуновских частиц в объёме капли, наблюдалось направленное перемещение всей капли в целом. Восстановлена траектория движения центра капли микроэмульсии за всё время её экспозиции в лазерном пучке (рисунок 48).

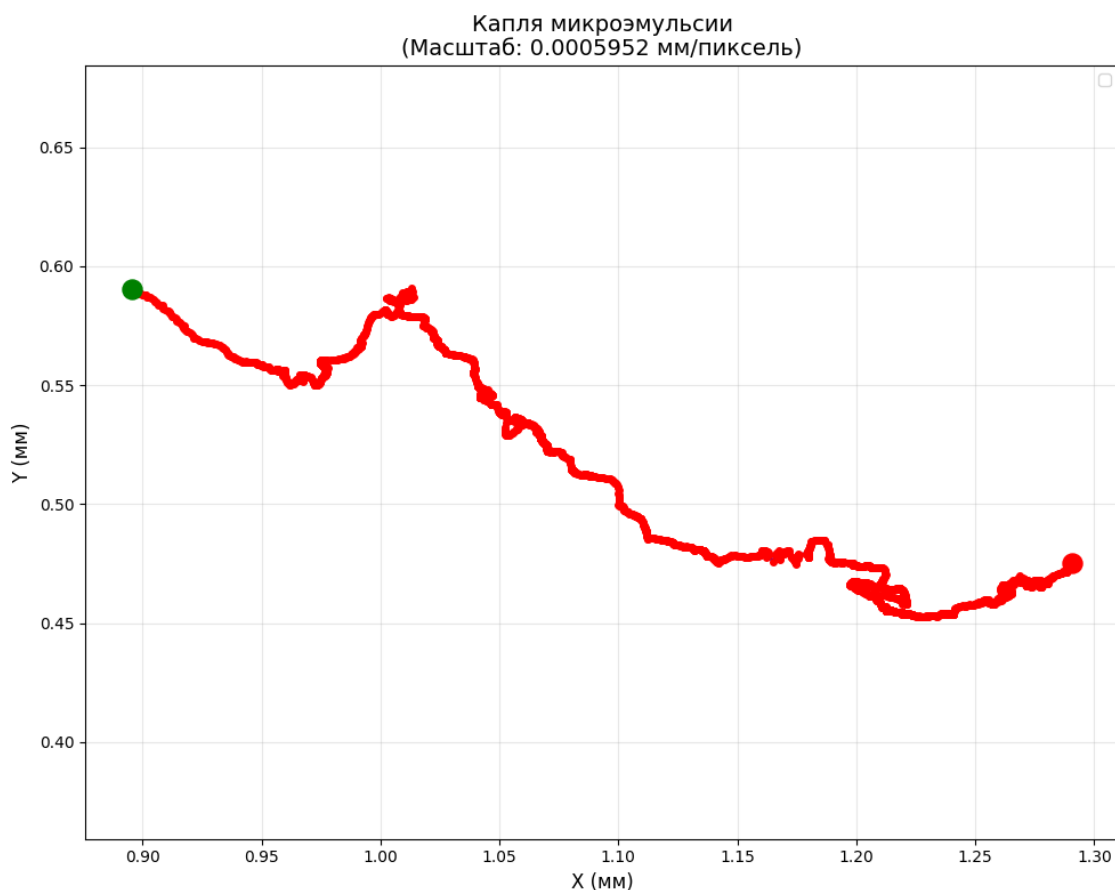


Рисунок 48. Траектория движения центра капли микроэмульсии при воздействии лазерного излучения.

По восстановленной траектории движения капли можно утверждать о направленном характере её движения. Это может быть обусловлено формированием коллективного потока активных броуновских частиц в результате их самоорганизации в её объёме.

Для капли микроэмульсии также была построена зависимость среднеквадратичного смещения от времени (рисунок 49). По преобладанию баллистического режима движения можно охарактеризовать движение капли как поступательное.

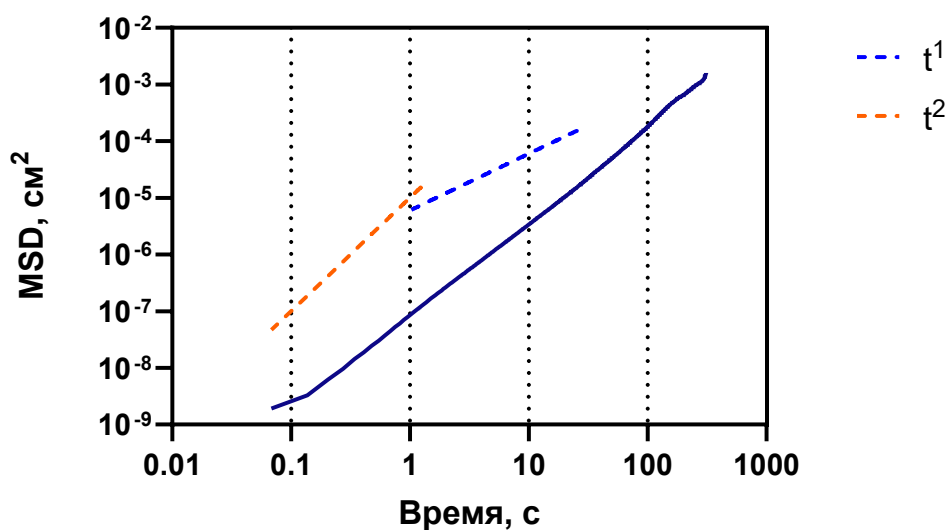


Рисунок 49. Зависимости MSD от времени для капли микроэмульсии. Для сравнения приведены зависимости $MSD \sim t^2$ и $MSD \sim t^1$.

По координатам движения была рассчитана средняя скорость капли за всё время наблюдения. Средняя скорость капли составила 4.1 мкм/с, её положение на распределении скоростей частиц показано на рисунке 50 (пунктирная вертикальная линия). Разница в скоростях капель и частиц обусловлена диссипацией кинетической энергии в системе капли микроэмульсии (часть передаваемой от частиц энергии посредством сил вязкого трения уходит на нагрев минерального масла внутри капли).

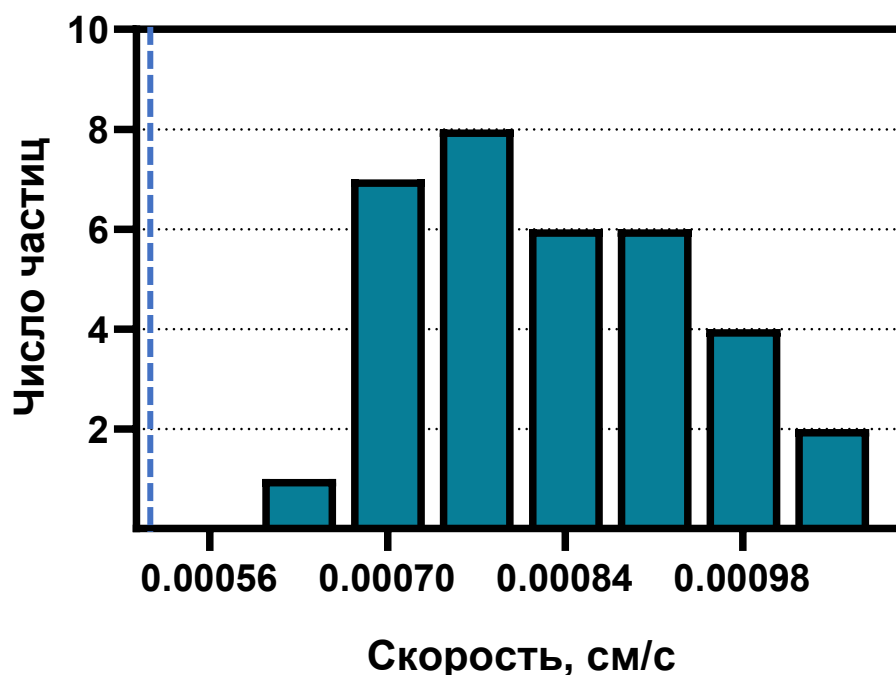


Рисунок 50. Распределение скоростей частиц внутри капли микроэмульсии, усредненных за все время эксперимента. Пунктирной линией обозначена скорость капли эмульсии.

В то же время, кинетическая энергия движущейся активной капли эмульсии составила $\approx 3.4 \cdot 10^{-2}$ эВ. Следовательно, суммарная энергия движения внутрикапельных включений на порядок (приблизительно в 30 раз) превышала кинетическую энергию самой капли. При этом некоторая доля энергии рассеивалась за счёт диссипативных процессов в окружающей среде.

Рассмотрим возможный механизм активного движения капли микроэмульсии, содержащей активные броуновские частицы в дисперсной фазе, при действии лазерного излучения (рисунок 51). Движение капли возникает в результате совокупности взаимосвязанных физических явлений: фототермического нагрева, появления локальных градиентов у поверхности частиц и возникновения течений вязкой внутрикапельной жидкости (масляной фазы).

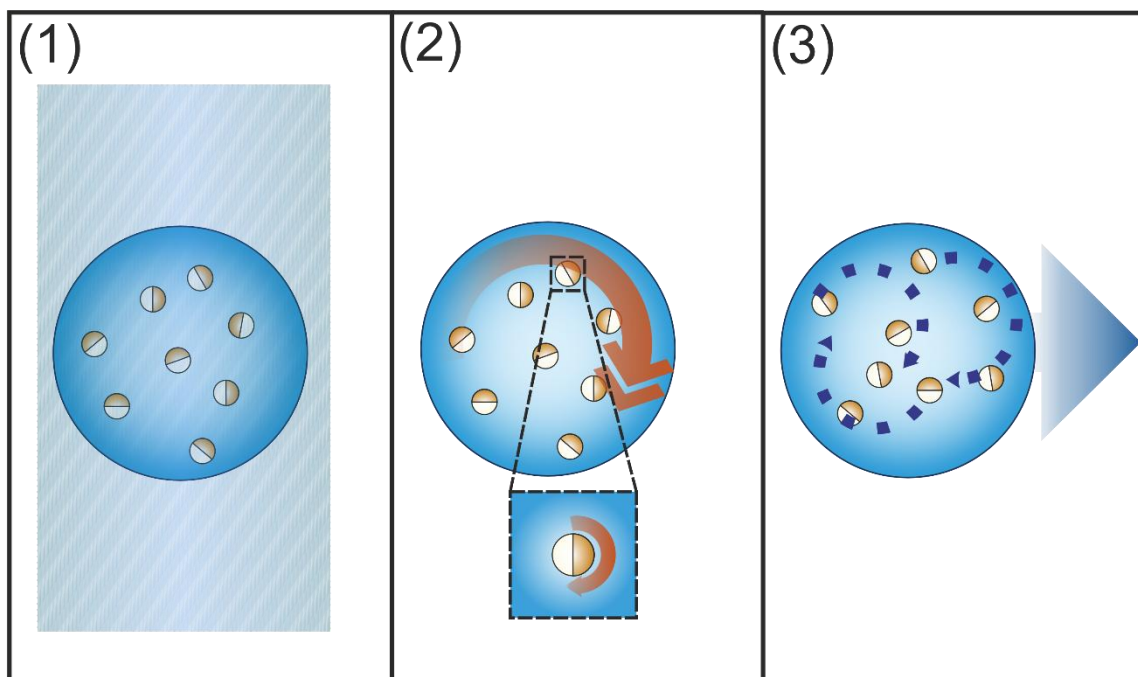


Рисунок 51. Схема механизма активного движения капли микроэмульсии, содержащей активные броуновские частицы в дисперсной фазе, при воздействии лазерного излучения. (1) Нагрев янус-частиц в капле лазерным излучением, (2) Возникновение температурного градиента в системе, (3) Течения жидкости (минерального масла), вызывающие перемещение капли микроэмульсии.

После включения лазера с длиной волны, соответствующей спектру поглощения материала поверхности янус-частиц, покрытые металлом участки активных частиц нагреваются вместе с тонким слоем окружающей их жидкости [151]. Возникает разница температур на границе раздела частицы-жидкость капли микроэмульсии (рисунок 51, (1) этап). Далее у поверхности янус-частиц возникает локальный температурный градиент из-за неравномерного нагрева поверхности частицы. В результате в капле микроэмульсии возникает термофоретическая сила (рисунок 51, (2) этап), приводящая в активное движение янус-частицы (рисунок 51, (3) этап) [87,152,153].

Вследствие термофоретического движения янус-частиц, в объёме капли возникает результирующий поток вязкой дисперсной фазы эмульсии (минерального масла). Каждая активная частица во время движения в поле действия вязких сил увлекает за собой слой жидкости, создавая локальный поток порядка диаметра самой частицы (единицы микрометров). Гидродинамические взаимодействия в системе частиц являются дальнодействующими и возникают вследствие передачи импульса через жидкую среду (силами вязкого трения). Движение каждой частицы создаёт поле скоростей окружающей среды, которое воздействует на все остальные частицы в капле. Возмущения поля скорости, создаваемые активным движением одной частицы, воздействуют на соседние частицы, изменяя их скорость и направление движения [154,155].

Оценим эффективность преобразования энергии в системе капли микроэмульсии сложного состава. Исследуемая система представляет собой каплю микроэмульсии сложного состава радиуса $R_{\text{droplet}} \approx 200$ мкм, содержащую $N \approx 1000$ активных янус-частиц. Каждая частица имеет радиус $R_{\text{jp}} \approx 1$ мкм и частичное металлическое покрытие толщиной 200 нм, способное поглощать лазерное излучение. Частицы диспергированы в масляной фазе внутри капли (вязкость $\eta_{\text{oil}} = 0.2$ Па·с). Капля эмульсии движется во внешней дисперсионной водной среде (вязкость $\eta_{\text{water}} = 10^{-3}$ Па·с). Воздействие на каплю осуществляется твердотельным лазером ($\lambda = 450$ нм) с интенсивностью $I \approx 45$ Вт/см². Экспериментально измеренные средние скорости: $v_{\text{jp}} \approx 8$ мкм/с для активных частиц внутри капли, $v_{\text{droplet}} \approx 4$ мкм/с для капли микроэмульсии соответственно.

Для расчета эффективности преобразования энергии лазерного излучения в механическую энергию для одиночной частицы можно записать выражение для поглощенной ей мощности:

$$W_{\text{abs}} = \omega \cdot \sigma_{\text{abs}} \cdot I \quad (31)$$

Где $\omega = 0.5$ – коэффициент поглощения меди,

$$\sigma_{abs} = 0.5\pi R_{jp}^2 = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2 - \text{сечение поглощения,}$$

I – интенсивность лазера.

Тогда поглощенная частицей мощность составит $W_{abs} = 3.5 \cdot 10^{-7}$ Вт.

При движении частицы в вязкой среде полезная механическая мощность равна работе силы Стокса F_q за единицу времени:

$$W_{jp} = F_{jp} \cdot v_{jp} = 6\pi \cdot \eta_{oil} \cdot R_{jp} \cdot v_{jp}^2 \quad (32)$$

Где $\eta_{масло} = 0.2$ Па · с – вязкость масла в капле.

Для одиночной частицы, движущейся внутри вязкой капли микроэмульсии, $W_{jp} = 2.4 \cdot 10^{-16}$ Вт.

В общем случае эффективность преобразования энергии для активных микрочастиц рассчитывается как соотношение полезной механической мощности к подведённой мощности [143]. Эффективность преобразования энергии отдельной янус-частицей оценивается как $\varepsilon_{1ч} = W_{jp} / W_{abs}$ и составляет $\varepsilon \approx 7 \cdot 10^{-10}$. Полученное значение совпадает по порядку величины с эффективностью каталитических микромоторов на основе янус-частиц на пузырьковой тяге, движущихся в водной среде [156]. При сравнении с термофоретически активными микромоторами в водной дисперсионной среде из [157], эффективность исследуемых янус-частиц на 3 порядка выше. Это может быть связано с различиями в тепло- и массопереносе в обеих системах.

Частицы, двигаясь внутри капли в случайных направлениях, передают импульс окружающему маслу через силы вязкого трения. В результате усреднения случайно-направленного движения отдельных частиц возникает ненулевой суммарный импульс, передаваемый капле микроэмульсии. Однако значительная часть энергии рассеивается внутри капли за счёт вязкого трения

между частицами и маслом, а также за счёт внутренних течений масла [158]. Оценим общую диссипацию энергии в коллоидной системе капли микроэмульсии, содержащей янус-частицы. Вклад в диссипацию вносит как каждая янус-частица, так и сама капля в целом. Для системы из N янус-частиц внутренняя диссипация мощности в капле микроэмульсии составит $W_{jp\ all} = N \cdot W_{jp} = 2.4 \cdot 10^{-13}$ Вт. Диссипация энергии во внешней среде состоит из затрат мощности на перемещение капли $W_{droplet}$ и может быть представлена как затраты на преодоление каплей сил вязкого трения водной дисперсионной среды:

$$W_{droplet} = F_{droplet} \cdot v_{droplet} = 6\pi \cdot \eta_{\text{water}} \cdot R_{droplet} \cdot v_{droplet}^2 \quad (33)$$

Значение $W_{droplet} = 6 \cdot 10^{-17}$ Вт показывает, что рассеяние поступающей в систему энергии лазерного излучения происходит преимущественно в дисперсной фазе ($W_{droplet} < W_{jp\ all}$). Полная мощность, рассеиваемая в системе, составит $W_{total} = W_{droplet} + W_{jp\ all} \approx W_{jp\ all} = 2.4 \cdot 10^{-13}$ Вт.

Соотношение $\varepsilon_t = W_{droplet} / W_{jp\ all}$ описывает, какая часть суммарной механической мощности всех активных янус-частиц преобразуется в механическую мощность поступательного движения капли микроэмульсии (эффективность передачи импульса посредством сил вязкого трения). Значение $\varepsilon_t \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ показывает, что менее 1% переданной системе мощности затрачивается на движение капли, остальная часть рассеивается в её объёме. Согласно [159], для природных активных коллоидных частиц в вязких средах (клеток) большая часть энергии, производимой внутренними молекулярными моторами (моторными белками кинезином и динеином), также диссипирует внутри цитоплазмы, а не переходит в движение клетки как целого объекта.

Для сравнительного анализа эффективности движения микропловцов в вязких средах используется такая характеристика как эффективность Лайтхилла (гидродинамическая эффективность) [158,160]. Она представляет из себя отношение полезной механической мощности, затрачиваемой на движение объекта (микропловца) как целого, к полной мощности, диссипируемой системой во внешнюю среду. Для капли микроэмульсии, содержащей частицы в дисперсной фазе, полная диссипация включает как потери внутри капли, так и потери при её движении во внешней жидкости. Можно записать выражение для гидродинамической эффективности как:

$$\varepsilon_L = W_{droplet} / W_{total} \quad (34)$$

В случае исследуемой микроэмульсии $W_{droplet} < W_{j\text{p all}}$, и гидродинамическая эффективность численно равна эффективности передачи импульса $\varepsilon_L \approx \varepsilon_t = 2.5 \cdot 10^{-4}$. Согласно [158], для активных броуновских микрокапель $\varepsilon_L = 10^{-3} \div 10^{-5}$ в зависимости от соотношения вязкостей внутренней и внешних жидких фаз, что хорошо согласуется с экспериментальными данными. В исследовании [158] показано, что капли могут иметь более высокую эффективность по сравнению с твёрдыми частицами при малом параметре внутренней диссипации (низким потерям энергии на преодоление вязких сил, случай малой вязкости дисперсионной среды).

При рассмотрении коллоидной системы как единого целого, наиболее характерным будет значение эффективности преобразования энергии лазерного излучения в собственное движение капли микроэмульсии:

$$\varepsilon_{total} = W_{droplet} / N \cdot W_{abs} \quad (35)$$

Рассчитанное значение составит $\varepsilon_{total} = 1.7 \cdot 10^{-13}$. Для подобных систем, двигающихся в условиях низких чисел Рейнольдса [161], характерно

низкое аккумулярование энергии активными микропловцами и преобладание затрат на непрерывное перемещение [162].

4.5. Выводы по главе 4

В данной главе работы описано экспериментальное исследование коллективной динамики активных броуновских частиц (янус-частиц) внутри уединённой капли микроэмульсии сложного состава, а также вызванного ими поступательного движения самой капли при воздействии лазерного излучения. На основе анализа полученных видеоданных, траекторий движения, среднеквадратичных смещений, динамически характеристик и оценок энергии сформулированы основные выводы.

Разработана и реализована методика формирования стабильных уединённых капель микроэмульсии с активными янус-частицами в дисперсной фазе. Подобрана концентрация ПАВ SLS (8 мМ), обеспечивающая длительную стабилизацию капель без мицеллообразования. Диаметр полученной капли с янус-частицами составил 390 мкм, концентрация частиц $21 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$ соответственно. Применены монодисперсные янус-частицы (диаметр 2.05 мкм) с медным покрытием в качестве внутренних активных частей, что позволило инициировать движение капли за счёт эффекта термофореза без протекания поверхностных химических реакций в коллоидной системе.

Экспериментально подтверждено инициирование коллективного вихревого движения активных частиц во внутренней фазе микроэмульсии под действием лазерного излучения. При отсутствии воздействия коллоидная система неподвижна. Воздействие лазерного излучения ($\lambda = 450 \text{ нм}$, интенсивность 45.14 Вт/см^2) вызывает активное броуновское движение янус-частиц внутри капли. Восстановленные траектории частиц демонстрируют сложное вихревое движение с формированием замкнутых потоков, размер области каждой траектории сопоставим с диаметром всей структуры частиц в

капле. Траектория движения капли микроэмульсии имеет направленный характер, что исключает случайное броуновское смещение и свидетельствует о возникновении результирующего потока жидкости внутри капли за счёт коллективного термофоретического движения частиц.

Помимо внутрикапельной динамики, наблюдается поступательное перемещение всей капли как целого объекта. Средняя скорость капли составила 4.1 мкм/с, что по порядку величины сравнимо со средней скоростью отдельных частиц (8.3 мкм/с), но ниже из-за диссипации энергии лазерного излучения на преодоление сил вязкого трения внутри дисперсной (масляной) фазы. Высокая вязкость масляной фазы по сравнению с водной средой приводит к тому, что капля перемещается с меньшей скоростью, чем отдельные частицы. Разница вязкостей обеспечивает возможность передачи импульса от частиц к границе раздела фаз и поступательного перемещения капли, что невозможно в микроэмульсии с дисперсной фазой малой вязкости.

Зависимости среднеквадратичного смещения (MSD) от времени не содержат явно выраженного участка баллистического движения ($MSD \sim t^2$), что указывает на значительное преобладание активной самодвижущейся компоненты над пассивной броуновской диффузией. На малых временах $t \approx 1$ обнаружен перегиб на кривых MSD, характерный для аккумуляции частицами энергии. Угол наклона может отражать долю металлического покрытия янус-частиц.

Определён коэффициент активной диффузии. Экспериментально полученный коэффициент диффузии янус-частиц ($D = 5.35 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}$) более чем на пять порядков превышает теоретически рассчитанный коэффициент пассивной броуновской диффузии ($D_T = 5.36 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2/\text{с}$). Это количественно доказывает активную природу движения, не связанную с тепловыми флуктуациями среды.

Предложен и обоснован возможный механизм активного движения капли. Механизм включает три последовательных этапа: (1) фототермический нагрев покрытия янус-частиц лазерным излучением, (2) возникновение локальных температурных градиентов и термофоретической силы в системе, (3) генерация гидродинамических потоков в масляной фазе, передача импульса от частиц всей капле. Показано, что гидродинамические взаимодействия между частицами являются дальнодействующими: движение каждой частицы создаёт поле скоростей, воздействующее на соседние частицы, что приводит к возникновению коллективного потока внутри капли.

Выполнены количественные оценки эффективности преобразования энергии в системе. Эффективность отдельной частицы составляет $\varepsilon \approx 7 \cdot 10^{-10}$, что сопоставимо по эффективности уединённых каталитических микромоторов и на три порядка выше, чем для термофоретических моторов в воде. Полная диссипация энергии внутри капли от всех частиц значительно превышает мощность, затрачиваемую на движение самой капли. Можно утверждать, что основная часть аккумулированной энергии рассеивается внутри дисперсной фазы, а не переходит в поступательное движение капли.

Эффективность передачи импульса от частиц к капле $\varepsilon_t \approx 2.5 \cdot 10^{-4}$ соответствует типичным значениям гидродинамической эффективности для химически активных микрокапель ($10^{-3} \div 10^{-5}$) и схоже со значением для природных клеточных моторов, где большая часть энергии рассеивается внутри цитоплазмы. Полная эффективность преобразования энергии лазера в движение капли $\varepsilon_{total} = 1.7 \cdot 10^{-13}$, что характерно для микропловцов в условиях низких чисел Рейнольдса.

В совокупности полученные результаты подтверждают возможность управления коллективной динамикой активных броуновских частиц внутри микроэмульсии и использования их в качестве внутренних микромоторов для направленного перемещения всей капли. Разработанная методика и полученные данные о динамике в системе создают основу для дальнейших

исследований в области активной коллоидной материи, включая создание искусственных хемотаксических систем, устройств для смешения микрообъемов жидкости и автономных микроконтейнеров для направленного транспорта лекарственных веществ. Полученные данные также важны для понимания физических принципов движения живых клеток и внутриклеточного транспорта, где аналогичные механизмы преобразования энергии и гидродинамической передачи импульса играют существенную роль.

5. Заключение

В диссертационной работе выполнено экспериментальное исследование динамики и самоорганизации активных броуновских частиц в коллоидных системах - суспензиях и микроэмульсиях сложного состава при внешнем лазерном воздействии. Установлены механизмы преобразования поданной извне энергии в направленное движение на микро- и наноуровне, а также количественно охарактеризованы динамические и энергетические параметры изучаемых активных систем в условиях вязкой среды.

Исследование коллективной динамики в суспензии янус-частиц в вязкой среде при лазерном воздействии постоянной интенсивности позволило впервые экспериментально наблюдать трёхстадийную эволюцию вихревого движения. На начальном этапе наблюдается формирование единого вихревого потока, вовлекающего всю систему частиц в упорядоченное вращение. В процессе эволюции структура претерпевает перестройку, сопровождающуюся сужением центральной области и появлением двух обособленных ансамблей частиц. На заключительном этапе происходит окончательное разделение единого вихря на два противоположных вихря. Анализ зависимостей среднеквадратичного смещения показал, что с развитием вихревой структуры характер движения частиц качественно изменяется. На начальном этапе преобладает направленное вихревое движение. На заключительном этапе после разделения вихря движение частиц становится ограниченным (в режиме гидродинамической ловушки), что указывает на ослабление дальнедействующих гидродинамических взаимодействий между двумя обособленными ансамблями частиц.

В коллоидной эмульсионной системе, состоящей из капель вязкого масла с поглощающими наночастицами, при лазерном воздействии наблюдалось активное броуновское движение капель. Подтверждена активная природа их движения: экспериментальный коэффициент диффузии на пять порядков превышает расчётное значение для пассивной броуновской диффузии.

Предложенный подход к оценке эффективной кинетической температуры показал, что при воздействии лазера капли приобретают энергию, существенно превышающую энергию теплового движения молекул среды. Наблюдаемое активное движение объясняется термофоретическим механизмом. Наночастицы магнетита, поглощая лазерное излучение, нагреваются и создают локальные температурные градиенты, что приводит к их движению. Передача импульса от движущихся наночастиц окружающему маслу через силы вязкого трения вызывает перемещение всей капли.

При исследовании уединённой капли микроэмульсии сложного состава, содержащей диспергированные янус-частицы с медным покрытием, при лазерном воздействии наблюдалось активное движение как частиц в объёме капли, так и самой капли в среде. Анализ траекторий частиц показал, что внутри капли формируются замкнутые вихревые потоки, размер области которых сопоставим с диаметром всей структуры частиц. Зависимости среднеквадратичного смещения не содержат выраженного баллистического участка, что указывает на значительное преобладание активного движения над пассивной броуновской диффузией. Обнаруженный перегиб на кривых MSD на малых временах интерпретируется как аккумуляция частицами энергии, причём угол наклона может отражать долю металлического покрытия янус-частиц. Направленное перемещение самой капли возникает в результате термофоретического коллективного движения частицами внутри капли. Механизм такого движения включает три последовательных этапа: фототермический нагрев металлического покрытия частиц лазерным излучением, возникновение локальных температурных градиентов и термофоретической силы внутри капли, возникновение потока в масляной фазе, который через силы вязкого трения передает импульс всей капле. Показано, что гидродинамические взаимодействия между частицами являются дальнедействующими: движение каждой частицы создаёт поле скоростей, воздействующее на соседние частицы, что приводит к возникновению

коллективного потока внутри капли. Количественный анализ эффективности преобразования энергии показал, что полная диссипация энергии от всех янус-частиц внутри капли значительно превышает мощность, затрачиваемую на движение самой капли. Эффективность передачи импульса от частиц к капле составляет $2.5 \cdot 10^{-4}$. Полученные результаты демонстрируют принципиальную возможность управления коллективной динамикой активных частиц внутри ограниченного объёма и использования их в качестве внутренних активных броуновских микромоторов для направленного транспорта капель эмульсии.

Список литературы

1. Cosgrove, T. *Colloid Science: Principles, Methods and Applications*; Blackwell publishing: Oxford, 2005; ISBN 978-1-4051-2673-1.
2. Matusiak, J.; Grządka, E. Stability of Colloidal Systems - a Review of the Stability Measurements Methods. *aa* **2017**, *72*, 33, doi:10.17951/aa.2017.72.1.33.
3. Lu, P.J.; Weitz, D.A. Colloidal Particles: Crystals, Glasses, and Gels. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2013**, *4*, 217–233, doi:10.1146/annurev-conmatphys-030212-184213.
4. Aranson, I.S. Active colloids. *Успехи физических наук* **2013**, *183*, 87–102, doi:10.3367/UFNr.0183.201301e.0087.
5. Petrov, O.F.; Boltnev, R.E.; Vasiliev, M.M. Experimental Evolution of Active Brownian Grains Driven by Quantum Effects in Superfluid Helium. *Sci Rep* **2022**, *12*, 6085, doi:10.1038/s41598-022-09523-z.
6. Boltnev, R.E.; Vasiliev, M.M.; Petrov, O.F. Two-Dimensional Brownian Motion of Active Particle on Superfluid Helium Surface. *Sci Rep* **2023**, *13*, 22538, doi:10.1038/s41598-023-49672-3.
7. Harraq, A.A.; Choudhury, B.D.; Bharti, B. Field-Induced Assembly and Propulsion of Colloids. *Langmuir* **2022**, *38*, 3001–3016, doi:10.1021/acs.langmuir.1c02581.
8. Saintillan, D.; Shelley, M.J. Theory of Active Suspensions. In *Complex Fluids in Biological Systems*; Spagnolie, S.E., Ed.; Biological and Medical Physics, Biomedical Engineering; Springer New York: New York, NY, 2015; pp. 319–355 ISBN 978-1-4939-2064-8.
9. Dunkel, J.; Heidenreich, S.; Drescher, K.; Wensink, H.H.; Bär, M.; Goldstein, R.E. Fluid Dynamics of Bacterial Turbulence. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 228102, doi:10.1103/PhysRevLett.110.228102.

10. Zhang, H.P.; Be'er, A.; Florin, E.-L.; Swinney, H.L. Collective Motion and Density Fluctuations in Bacterial Colonies. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2010**, *107*, 13626–13630, doi:10.1073/pnas.1001651107.
11. Sanchez, T.; Chen, D.T.N.; DeCamp, S.J.; Heymann, M.; Dogic, Z. Spontaneous Motion in Hierarchically Assembled Active Matter. *Nature* **2012**, *491*, 431–434, doi:10.1038/nature11591.
12. Schaller, V.; Weber, C.; Semmrich, C.; Frey, E.; Bausch, A.R. Polar Patterns of Driven Filaments. *Nature* **2010**, *467*, 73–77, doi:10.1038/nature09312.
13. Thutupalli, S.; Seemann, R.; Herminghaus, S. Swarming Behavior of Simple Model Squirmer. *New J. Phys.* **2011**, *13*, 073021, doi:10.1088/1367-2630/13/7/073021.
14. Weber, C.A.; Hanke, T.; Deseigne, J.; Léonard, S.; Dauchot, O.; Frey, E.; Chaté, H. Long-Range Ordering of Vibrated Polar Disks. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *110*, 208001, doi:10.1103/PhysRevLett.110.208001.
15. Dombrowski, C.; Cisneros, L.; Chatkaew, S.; Goldstein, R.E.; Kessler, J.O. Self-Concentration and Large-Scale Coherence in Bacterial Dynamics. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 098103, doi:10.1103/PhysRevLett.93.098103.
16. Cisneros, L.H.; Kessler, J.O.; Ganguly, S.; Goldstein, R.E. Dynamics of Swimming Bacteria: Transition to Directional Order at High Concentration. *Phys. Rev. E* **2011**, *83*, 061907, doi:10.1103/PhysRevE.83.061907.
17. Sokolov, A.; Goldstein, R.E.; Feldchtein, F.I.; Aranson, I.S. Enhanced Mixing and Spatial Instability in Concentrated Bacterial Suspensions. *Phys. Rev. E* **2009**, *80*, 031903, doi:10.1103/PhysRevE.80.031903.
18. Orozco, J.; Jurado-Sánchez, B.; Wagner, G.; Gao, W.; Vazquez-Duhalt, R.; Sattayasamitsathit, S.; Galarnyk, M.; Cortés, A.; Saintillan, D.; Wang, J. Bubble-Propelled Micromotors for Enhanced Transport of Passive Tracers. *Langmuir* **2014**, *30*, 5082–5087, doi:10.1021/la500819r.
19. Kurtuldu, H.; Guasto, J.S.; Johnson, K.A.; Gollub, J.P. Enhancement of Biomixing by Swimming Algal Cells in Two-Dimensional Films. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2011**, *108*, 10391–10395, doi:10.1073/pnas.1107046108.

20. Madden, I.P.; Wang, L.; Simmchen, J.; Luijten, E. Hydrodynamically Controlled Self-Organization in Mixtures of Active and Passive Colloids. *Small* **2022**, *18*, 2107023, doi:10.1002/smll.202107023.
21. Yeh, S.-R.; Seul, M.; Shraiman, B.I. Assembly of Ordered Colloidal Aggregates by Electric-Field-Induced Fluid Flow. *Nature* **1997**, *386*, 57–59, doi:10.1038/386057a0.
22. Coussot, P.; Ancey, C. Rheophysical Classification of Concentrated Suspensions and Granular Pastes. *Phys. Rev. E* **1999**, *59*, 4445–4457, doi:10.1103/PhysRevE.59.4445.
23. Kichatov, B.; Korshunov, A.; Sudakov, V.; Kolobov, A.; Gubernov, V.; Golubkov, A.; Kiverin, A. Kinetics of Cluster Formation in Active Suspension: Coarsening Regime. *The Journal of Chemical Physics* **2020**, *153*, 084902, doi:10.1063/5.0013665.
24. Ness, C.; Seto, R.; Mari, R. The Physics of Dense Suspensions. *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* **2022**, *13*, 97–117, doi:10.1146/annurev-conmatphys-031620-105938.
25. Konno, T.; Norisuye, T.; Sugita, K.; Nakanishi, H.; Tran-Cong-Miyata, Q. Dynamics of Micron-Sized Particles in Dilute and Concentrated Suspensions Probed by Dynamic Ultrasound Scattering Techniques. *Ultrasonics* **2016**, *65*, 59–68, doi:10.1016/j.ultras.2015.10.022.
26. Hunter, R.J. Introduction to Modern Colloid Science.
27. Pal, R. Modeling of Sedimentation and Creaming in Suspensions and Pickering Emulsions. *Fluids* **2019**, *4*, 186, doi:10.3390/fluids4040186.
28. Vachier, J. Of the Georg-August University School of Science (GAUSS).
29. Vachier, J.; Mazza, M.G. Dynamics of Sedimenting Active Brownian Particles. *Eur. Phys. J. E* **2019**, *42*, 11, doi:10.1140/epje/i2019-11770-6.
30. Henderson, D.; Boda, D. Insights from Theory and Simulation on the Electrical Double Layer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 3822, doi:10.1039/b815946g.

31. Bohinc, K.; Kralj-Iglič, V.; Iglič, A. Thickness of Electrical Double Layer. Effect of Ion Size. *Electrochimica Acta* **2001**, *46*, 3033–3040, doi:10.1016/S0013-4686(01)00525-4.
32. Wu, J. Understanding the Electric Double-Layer Structure, Capacitance, and Charging Dynamics. *Chem. Rev.* **2022**, *122*, 10821–10859, doi:10.1021/acs.chemrev.2c00097.
33. Wysocki, A.; Winkler, R.G.; Gompper, G. Cooperative Motion of Active Brownian Spheres in Three-Dimensional Dense Suspensions. *EPL* **2014**, *105*, 48004, doi:10.1209/0295-5075/105/48004.
34. Saintillan, D.; Shelley, M.J. Emergence of Coherent Structures and Large-Scale Flows in Motile Suspensions. *Journal of The Royal Society Interface* **2012**, *9*, 571–585, doi:10.1098/rsif.2011.0355.
35. Sokolov, A.; Aranson, I.S. Physical Properties of Collective Motion in Suspensions of Bacteria. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 248109, doi:10.1103/PhysRevLett.109.248109.
36. Poon, W.C.K. From Clarkia to Escherichia and Janus: The Physics of Natural and Synthetic Active Colloids 2013.
37. Overduin, H. The Physics of Life BY GABRIEL POPKIN.
38. Ketzetzi, S.; Rinaldin, M.; Dröge, P.; Graaf, J.D.; Kraft, D.J. Activity-Induced Interactions and Cooperation of Artificial Microswimmers in One-Dimensional Environments. *Nat Commun* **2022**, *13*, 1772, doi:10.1038/s41467-022-29430-1.
39. Dai, B.; Wang, J.; Xiong, Z.; Zhan, X.; Dai, W.; Li, C.-C.; Feng, S.-P.; Tang, J. Programmable Artificial Phototactic Microswimmer. *Nature Nanotech* **2016**, *11*, 1087–1092, doi:10.1038/nnano.2016.187.
40. McClements, D.J. Advances in Fabrication of Emulsions with Enhanced Functionality Using Structural Design Principles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2012**, *17*, 235–245, doi:10.1016/j.cocis.2012.06.002.

41. E. A. Kononov; R. V. Senoshenko; M. Vasiliev; O. F. Petrov Active Brownian Motion of Emulsion Droplets Driven by Nanoscale Effects under Laser Irradiation. *The Physics of Fluids* **2024**, doi:10.1063/5.0240975.
42. Thutupalli, S.; Geyer, D.; Singh, R.; Adhikari, R.; Stone, H. Flow-Induced Phase Separation of Active Particles Is Controlled by Boundary Conditions. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2018**, *115*, 5403–5408, doi:10.1073/pnas.1718807115.
43. Bonelli, F.; Carenza, L.N.; Gonnella, G.; Marenduzzo, D.; Orlandini, E.; Tiribocchi, A. Lamellar Ordering, Droplet Formation and Phase Inversion in Exotic Active Emulsions. *Sci Rep* **2019**, *9*, 2801, doi:10.1038/s41598-019-39190-6.
44. Carenza, L.N.; Gonnella, G.; Marenduzzo, D.; Negro, G. Chaotic and Periodical Dynamics of Active Chiral Droplets. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2020**, *559*, 125025, doi:10.1016/j.physa.2020.125025.
45. Negro, G.; Carenza, L.N.; Lamura, A.; Tiribocchi, A.; Gonnella, G. Rheology of Active Polar Emulsions: From Linear to Unidirectional and Unviscid Flow, and Intermittent Viscosity. *Soft Matter* **2019**, *15*, 8251–8265, doi:10.1039/C9SM01288E.
46. Binks, B.P.; Horozov, T.S. COLLOIDAL PARTICLES AT LIQUID INTERFACES., doi:10.1017/CBO9780511536670.
47. Liu, W.; Sun, D.; Li, C.; Liu, Q.; Xu, J. Formation and Stability of Paraffin Oil-in-Water Nano-Emulsions Prepared by the Emulsion Inversion Point Method. *Journal of Colloid and Interface Science* **2006**, *303*, 557–563, doi:10.1016/j.jcis.2006.07.055.
48. An, H.; Cao, G.; Bai, Y.; Wang, D.; Meng, F. Study on the Stability of Emulsion Based on Molecular Dynamics. *Journal of Dispersion Science and Technology* **2021**, *42*, 1723–1732, doi:10.1080/01932691.2021.1931290.

49. Sawiak, L.; Bailes, K.; Harbottle, D.; Clegg, P.S. Mixing Time, Inversion and Multiple Emulsion Formation in a Limonene and Water Pickering Emulsion. *Front. Chem.* **2018**, *6*, 132, doi:10.3389/fchem.2018.00132.
50. Hiemenz, P.C.; Rajagopalan, R. *Principles of Colloid and Surface Chemistry*; 3. ed., ev.expanded.; CRC, Taylor & Francis: Boca Raton, Fla., 1997; ISBN 978-0-8247-9397-5.
51. Shrestha, A.; Olvera De La Cruz, M. Enhanced Phoretic Self-Propulsion of Active Colloids through Surface Charge Asymmetry. *Phys. Rev. E* **2024**, *109*, 014613, doi:10.1103/PhysRevE.109.014613.
52. Sahu, S.M.; Dhaka, A.; Bandyopadhyay, P.; Sen, A. Confinement-Driven Structural Transitions in a Dusty Plasma Crystal. *Sci Rep* **2025**, *15*, 41053, doi:10.1038/s41598-025-24973-x.
53. Marcus, A.H.; Rice, S.A. Phase Transitions in a Confined Quasi-Two-Dimensional Colloid Suspension. *Phys. Rev. E* **1997**, *55*, 637–656, doi:10.1103/PhysRevE.55.637.
54. Marcus, A.H.; Rice, S.A. Observations of First-Order Liquid-to-Hexatic and Hexatic-to-Solid Phase Transitions in a Confined Colloid Suspension. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 2577–2580, doi:10.1103/PhysRevLett.77.2577.
55. Murray, C.A.; Van Winkle, D.H. Experimental Observation of Two-Stage Melting in a Classical Two-Dimensional Screened Coulomb System. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *58*, 1200–1203, doi:10.1103/PhysRevLett.58.1200.
56. Theillard, M.; Alonso-Matilla, R.; Saintillan, D. Geometric Control of Active Collective Motion 2016.
57. Salahshour, M.; Rouhani, S. Collective Movement and Collective Information Acquisition With Signaling. *Front. Phys.* **2021**, *9*, 668283, doi:10.3389/fphy.2021.668283.
58. Nishiguchi, D.; Iwasawa, J.; Jiang, H.-R.; Sano, M. Flagellar Dynamics of Chains of Active Janus Particles Fueled by an AC Electric Field. *New J. Phys.* **2018**, *20*, 015002, doi:10.1088/1367-2630/aa9b48.

59. Kaiser, A.; Babel, S.; Ten Hagen, B.; Von Ferber, C.; Löwen, H. How Does a Flexible Chain of Active Particles Swell? *The Journal of Chemical Physics* **2015**, *142*, 124905, doi:10.1063/1.4916134.
60. Sekimoto, K.; Mori, N.; Tawada, K.; Toyoshima, Y.Y. Symmetry Breaking Instabilities of an *In Vitro* Biological System. *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 172–175, doi:10.1103/PhysRevLett.75.172.
61. Sapozhnikov, M.V.; Tolmachev, Y.V.; Aranson, I.S.; Kwok, W.-K. Dynamic Self-Assembly and Patterns in Electrostatically Driven Granular Media. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 114301, doi:10.1103/PhysRevLett.90.114301.
62. Sapozhnikov, M.V.; Aranson, I.S.; Kwok, W.-K.; Tolmachev, Y.V. Self-Assembly and Vortices Formed by Microparticles in Weak Electrolytes. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 084502, doi:10.1103/PhysRevLett.93.084502.
63. Liljeström, V.; Chen, C.; Dommersnes, P.; Fossum, J.O.; Gröschel, A.H. Active Structuring of Colloids through Field-Driven Self-Assembly. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2019**, *40*, 25–41, doi:10.1016/j.cocis.2018.10.008.
64. Singh, G.; Chan, H.; Baskin, A.; Gelman, E.; Repnin, N.; Král, P.; Klajn, R. Self-Assembly of Magnetite Nanocubes into Helical Superstructures. *Science* **2014**, *345*, 1149–1153, doi:10.1126/science.1254132.
65. Luis-Hita, J.; Sáenz, J.J.; Marqués, M.I. Active Motion Induced by Random Electromagnetic Fields. *ACS Photonics* **2022**, *9*, 1008–1014, doi:10.1021/acsp Photonics.1c01906.
66. Snezhko, A.; Belkin, M.; Aranson, I.S.; Kwok, W.-K. Self-Assembled Magnetic Surface Swimmers. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *102*, 118103, doi:10.1103/PhysRevLett.102.118103.
67. Belkin, M.; Snezhko, A.; Aranson, I.S.; Kwok, W.-K. Driven Magnetic Particles on a Fluid Surface: Pattern Assisted Surface Flows. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 158301, doi:10.1103/PhysRevLett.99.158301.

68. Li, Y.; Wang, S.; Zhang, X.; Gao, Y. Programmable and Adaptable Navigation of a Magnetic and Photoactive Colloid. *JCIS Open* **2022**, *8*, 100061, doi:10.1016/j.jciso.2022.100061.
69. Lenshof, A.; Magnusson, C.; Laurell, T. Acoustofluidics 8: Applications of Acoustophoresis in Continuous Flow Microsystems. *Lab Chip* **2012**, *12*, 1210, doi:10.1039/c2lc21256k.
70. Dumy, G.; Jeger-Madiot, N.; Benoit-Gonin, X.; Mallouk, T.E.; Hoyos, M.; Aider, J.-L. Acoustic Manipulation of Dense Nanorods in Microgravity. *Microgravity Sci. Technol.* **2020**, *32*, 1159–1174, doi:10.1007/s12217-020-09835-7.
71. Lagzi, I.; Soh, S.; Wesson, P.J.; Browne, K.P.; Grzybowski, B.A. Maze Solving by Chemotactic Droplets. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 1198–1199, doi:10.1021/ja9076793.
72. Stark, H. Artificial Chemotaxis of Self-Phoretic Active Colloids: Collective Behavior. *Acc. Chem. Res.* **2018**, *51*, 2681–2688, doi:10.1021/acs.accounts.8b00259.
73. Saha, S.; Ramaswamy, S.; Golestanian, R. Pairing, Waltzing and Scattering of Chemotactic Active Colloids. *New J. Phys.* **2019**, *21*, 063006, doi:10.1088/1367-2630/ab20fd.
74. Dey, K.K.; Bhandari, S.; Bandyopadhyay, D.; Basu, S.; Chattopadhyay, A. The pH Taxis of an Intelligent Catalytic Microbot. *Small* **2013**, *9*, 1916–1920, doi:10.1002/smll.201202312.
75. Moo, J.G.S.; Wang, H.; Pumera, M. Influence of pH on the Motion of Catalytic Janus Particles and Tubular Bubble-Propelled Micromotors. *Chemistry A European J* **2016**, *22*, 355–360, doi:10.1002/chem.201503473.
76. Kagan, D.; Balasubramanian, S.; Wang, J. Chemically Triggered Swarming of Gold Microparticles. *Angew Chem Int Ed* **2011**, *50*, 503–506, doi:10.1002/anie.201005078.
77. Hong, Y.; Diaz, M.; Córdova-Figueroa, U.M.; Sen, A. Light-Driven Titanium-Dioxide-Based Reversible Microfireworks and Micromotor/Micropump

- Systems. *Adv Funct Materials* **2010**, *20*, 1568–1576, doi:10.1002/adfm.201000063.
78. Schmitt, M.; Stark, H. Swimming Active Droplet: A Theoretical Analysis. *EPL* **2013**, *101*, 44008, doi:10.1209/0295-5075/101/44008.
 79. Kichatov, B.; Korshunov, A.; Sudakov, V.; Gubernov, V.; Yakovenko, I.; Kiverin, A. Crystallization of Active Emulsion. *Langmuir* **2021**, *37*, 5691–5698, doi:10.1021/acs.langmuir.1c00630.
 80. Li, B.-W.; Zhong, M.-C.; Ji, F. Laser Induced Aggregation of Light Absorbing Particles by Marangoni Convection. *Applied Sciences* **2020**, *10*, 7795, doi:10.3390/app10217795.
 81. Huang, Y.; Duan, X.; Wei, Q.; Lieber, C.M. Directed Assembly of One-Dimensional Nanostructures into Functional Networks. *Science* **2001**, *291*, 630–633, doi:10.1126/science.291.5504.630.
 82. Wang, W.; Castro, L.A.; Hoyos, M.; Mallouk, T.E. Autonomous Motion of Metallic Microrods Propelled by Ultrasound. *ACS Nano* **2012**, *6*, 6122–6132, doi:10.1021/nn301312z.
 83. Namnabat, M.S.; Moghimi Zand, M.; Houshfar, E. 3D Numerical Simulation of Acoustophoretic Motion Induced by Boundary-Driven Acoustic Streaming in Standing Surface Acoustic Wave Microfluidics. *Sci Rep* **2021**, *11*, 13326, doi:10.1038/s41598-021-90825-z.
 84. Brenner, H.; Bielenberg, J.R. A Continuum Approach to Phoretic Motions: Thermophoresis. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **2005**, *355*, 251–273, doi:10.1016/j.physa.2005.03.020.
 85. Uspal, W.E. Theory of Light-Activated Catalytic Janus Particles. *The Journal of Chemical Physics* **2019**, *150*, 114903, doi:10.1063/1.5080967.
 86. Burelbach, J. Thermophoresis in Colloidal Suspensions.
 87. Avital, E.J.; Miloh, T. Self-Thermophoresis of Laser-Heated Spherical Janus Particles. *Eur. Phys. J. E* **2021**, *44*, 139, doi:10.1140/epje/s10189-021-00128-4.

88. Li, W.; Wu, X.; Qin, H.; Zhao, Z.; Liu, H. Light-Driven and Light-Guided Microswimmers. *Adv Funct Materials* **2016**, *26*, 3164–3171, doi:10.1002/adfm.201505378.
89. Ragazzon, G.; Baroncini, M.; Silvi, S.; Venturi, M.; Credi, A. Light-Powered Autonomous and Directional Molecular Motion of a Dissipative Self-Assembling System. *Nature Nanotech* **2015**, *10*, 70–75, doi:10.1038/nnano.2014.260.
90. Cao, S.; Shao, J.; Wu, H.; Song, S.; De Martino, M.T.; Pijpers, I.A.B.; Friedrich, H.; Abdelmohsen, L.K.E.A.; Williams, D.S.; Van Hest, J.C.M. Photoactivated Nanomotors via Aggregation Induced Emission for Enhanced Phototherapy. *Nat Commun* **2021**, *12*, 2077, doi:10.1038/s41467-021-22279-w.
91. Buttinoni, I.; Volpe, G.; Kümmel, F.; Volpe, G.; Bechinger, C. Active Brownian Motion Tunable by Light. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 284129, doi:10.1088/0953-8984/24/28/284129.
92. Romanczuk, P.; Bär, M.; Ebeling, W.; Lindner, B.; Schimansky-Geier, L. Active Brownian Particles: From Individual to Collective Stochastic Dynamics. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2012**, *202*, 1–162, doi:10.1140/epjst/e2012-01529-y.
93. Avni, Y.; Komura, S.; Andelman, D. Brownian Motion of a Charged Colloid in Restricted Confinement. *Phys. Rev. E* **2021**, *103*, 042607, doi:10.1103/PhysRevE.103.042607.
94. Von Grünberg, H.; Keim, P.; Maret, G. Phase Transitions in Two-Dimensional Colloidal Systems. In *Soft Matter*; Gompper, G., Schick, M., Eds.; Wiley, 2007; pp. 41–86 ISBN 978-3-527-31370-9.
95. Bauermann, J.; Bartolucci, G.; Weber, C.A.; Jülicher, F. Theory of Reversed Ripening in Active Phase Separating Systems 2025.
96. Sen, A.; Ibele, M.; Hong, Y.; Velegol, D. Chemo and Phototactic Nano/Microbots. *Faraday Discuss.* **2009**, *143*, 15, doi:10.1039/b900971j.

97. Feldmann, D.; Arya, P.; Lomadze, N.; Kopyshev, A.; Santer, S. Light-Driven Motion of Self-Propelled Porous Janus Particles. *Applied Physics Letters* **2019**, *115*, 263701, doi:10.1063/1.5129238.
98. Petrov, O.F.; Statsenko, K.B.; Vasiliev, M.M. Active Brownian Motion of Strongly Coupled Charged Grains Driven by Laser Radiation in Plasma. *Sci Rep* **2022**, *12*, 8618, doi:10.1038/s41598-022-12354-7.
99. Yang, C.; Zeng, Y.; Xu, S.; Zhou, X. The Coherent Motions of Thermal Active Brownian Particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 13027–13032, doi:10.1039/D2CP05984C.
100. Humphries, N.E.; Queiroz, N.; Dyer, J.R.M.; Pade, N.G.; Musyl, M.K.; Schaefer, K.M.; Fuller, D.W.; Brunnschweiler, J.M.; Doyle, T.K.; Houghton, J.D.R.; et al. Environmental Context Explains Lévy and Brownian Movement Patterns of Marine Predators. *Nature* **2010**, *465*, 1066–1069, doi:10.1038/nature09116.
101. Fernandez-Rodriguez, M.A.; Grillo, F.; Alvarez, L.; Rathlef, M.; Buttinoni, I.; Volpe, G.; Isa, L. Feedback-Controlled Active Brownian Colloids with Space-Dependent Rotational Dynamics. *Nat Commun* **2020**, *11*, 4223, doi:10.1038/s41467-020-17864-4.
102. Han, K.; Kokot, G.; Tovkach, O.; Glatz, A.; Aranson, I.S.; Snezhko, A. Emergence of Self-Organized Multivortex States in Flocks of Active Rollers. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2020**, *117*, 9706–9711, doi:10.1073/pnas.2000061117.
103. Saintillan, D.; Shelley, M.J. Instabilities, Pattern Formation, and Mixing in Active Suspensions. *Physics of Fluids* **2008**, *20*, 123304, doi:10.1063/1.3041776.
104. Flack, A.; Nagy, M.; Fiedler, W.; Couzin, I.D.; Wikelski, M. From Local Collective Behavior to Global Migratory Patterns in White Storks.
105. Chen, C.; Cheng, Y.; Dai, Q.; Song, H. Radio Frequency Magnetron Sputtering Deposition of TiO₂ Thin Films and Their Perovskite Solar Cell Applications. *Sci Rep* **2015**, *5*, 17684, doi:10.1038/srep17684.

106. Kononov, E.A.; Vasiliev, M.M.; Vasilieva, E.V.; Petrov, O.F. Particle Surface Modification in the Near-Electrode Region of an RF Discharge. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2931, doi:10.3390/nano11112931.
107. Melzer, A.; Marder, T.; Schütt, S.; Boltz, H.-H.; Ihle, T.; Knappek, C.A.; Maier, D.; Mohr, D.P. Metal-Coated Plastic Spheres in Dusty Plasmas as Active Particles: Single Particle Dynamics and Melting of Dust Clusters. *Physics of Plasmas* **2025**, *32*, 123702, doi:10.1063/5.0297966.
108. Vasiliev, M.M.; Petrov, O.F.; Alekseevskaya, A.A.; Ivanov, A.S.; Vasilieva, E.V. Dynamic Effects of Laser Action on Quasi-Two-Dimensional Dusty Plasma Systems of Charged Particles. *Molecules* **2020**, *25*, 3375, doi:10.3390/molecules25153375.
109. Васильев, М.М.; Алексеевская, А.А.; Косс, К.Г.; Васильева, Е.В.; Петров, О.Ф. Самоорганизация кластеров активных броуновских частиц в коллоидной плазме при воздействии лазерного излучения. *Teplofizika vysokih temperatur* **2023**, *61*, 825–829, doi:10.31857/S0040364423060170.
110. Löwen, H. Colloidal Dispersions in External Fields. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 460201, doi:10.1088/0953-8984/24/46/460201.
111. Waggett, F.; Shafiq, M.D.; Bartlett, P. Failure of Debye-Hückel Screening in Low-Charge Colloidal Suspensions. *Colloids and Interfaces* **2018**, *2*, 51, doi:10.3390/colloids2040051.
112. Sainis, S.K.; Merrill, J.W.; Dufresne, E.R. Electrostatic Interactions of Colloidal Particles at Vanishing Ionic Strength. *Langmuir* **2008**, *24*, 13334–13337, doi:10.1021/la8024606.
113. Luckham, P.F. Manipulating Forces between Surfaces: Applications in Colloid Science and Biophysics. *Advances in Colloid and Interface Science* **2004**, *111*, 29–47, doi:10.1016/j.cis.2004.07.008.
114. Israelachvili, J.N. Intermolecular and Surface Forces.
115. Hieronimus, R.; Raschke, S.; Heuer, A. How to Model the Interaction of Charged Janus Particles. *The Journal of Chemical Physics* **2016**, *145*, 064303, doi:10.1063/1.4960424.

116. Apostol, M. Screening Length in Concentrated Electrolytes. *Chemical Physics* **2022**, 558, 111514, doi:10.1016/j.chemphys.2022.111514.
117. Aditi Simha, R.; Ramaswamy, S. Hydrodynamic Fluctuations and Instabilities in Ordered Suspensions of Self-Propelled Particles. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, 89, 058101, doi:10.1103/PhysRevLett.89.058101.
118. Jiang, H.-R.; Yoshinaga, N.; Sano, M. Active Motion of a Janus Particle by Self-Thermophoresis in a Defocused Laser Beam. *Phys. Rev. Lett.* **2010**, 105, 268302, doi:10.1103/PhysRevLett.105.268302.
119. Bechinger, C.; Di Leonardo, R.; Löwen, H.; Reichhardt, C.; Volpe, G.; Volpe, G. Active Particles in Complex and Crowded Environments. *Rev. Mod. Phys.* **2016**, 88, 045006, doi:10.1103/RevModPhys.88.045006.
120. Lisin, E.A.; Vaulina, O.S.; Lisina, I.I.; Petrov, O.F. Motion of a Self-Propelled Particle with Rotational Inertia. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2022**, 24, 14150–14158, doi:10.1039/D2CP01313D.
121. Pusey, P.N. Brownian Motion Goes Ballistic. *Science* **2011**, 332, 802–803, doi:10.1126/science.1192222.
122. Rapp, B.E. Fluids. In *Microfluidics: Modelling, Mechanics and Mathematics*; Elsevier, 2017; pp. 243–263 ISBN 978-1-4557-3141-1.
123. Würger, A. Thermal Non-Equilibrium Transport in Colloids. *Rep. Prog. Phys.* **2010**, 73, 126601, doi:10.1088/0034-4885/73/12/126601.
124. Baffou, G.; Quidant, R. Thermoplasmonics: Using Metallic Nanostructures as Nanosources of Heat. *Laser Photonics Rev.* **2012**.
125. *Fundamentals of Heat and Mass Transfer*; Bergman, T.L., Incropera, F.P., Eds.; 7th ed.; Wiley: Hoboken, NJ, 2011; ISBN 978-0-470-50197-9.
126. Shang, L.; Zhao, Y. Droplet-Templated Synthetic Cells. *Matter* **2021**, 4, 95–115, doi:10.1016/j.matt.2020.10.003.
127. Wei, M.; Lin, Y.; Qiao, Y. Engineered Colloidosomes as Biomimetic Cellular Models. *Giant* **2023**, 13, 100143, doi:10.1016/j.giant.2023.100143.
128. Stephan, M.S.; Dunsing, V.; Pramanik, S.; Chiantia, S.; Barbirz, S.; Robinson, T.; Dimova, R. Biomimetic Asymmetric Bacterial Membranes Incorporating

- Lipopolysaccharides. *Biophysical Journal* **2023**, *122*, 2147–2161, doi:10.1016/j.bpj.2022.12.017.
129. Astumian, R.D. How Molecular Motors Work – Insights from the Molecular Machinist’s Toolbox: The Nobel Prize in Chemistry 2016., doi:10.1039/C6SC04806D.
 130. Callan-Jones, A. Self-Organization in Amoeboid Motility. *Front. Cell Dev. Biol.* **2022**, *10*, 1000071, doi:10.3389/fcell.2022.1000071.
 131. Dominik, M.; Kłopotka, W.; Pomorski, P.; Kocik, E.; Rędowicz, M.J. Characterization of *Amoeba Proteus* Myosin VI Immunoanalog. *Cell Motil. Cytoskeleton* **2005**, *61*, 172–188, doi:10.1002/cm.20075.
 132. Norregaard, K.; Metzler, R.; Ritter, C.M.; Berg-Sørensen, K.; Oddershede, L.B. Manipulation and Motion of Organelles and Single Molecules in Living Cells. *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 4342–4375, doi:10.1021/acs.chemrev.6b00638.
 133. Selmeczi, D.; Li, L.; Pedersen, L.I.I.; Nørrelykke, S.F.; Hagedorn, P.H.; Mosler, S.; Larsen, N.B.; Cox, E.C.; Flyvbjerg, H. Cell Motility as Random Motion: A Review: Cell Motility as Random Motion. *Eur. Phys. J. Spec. Top.* **2008**, *157*, 1–15, doi:10.1140/epjst/e2008-00626-x.
 134. Esposito, R.; Cavasso, D.; Niccoli, M.; D’Errico, G. Phase Inversion and Interfacial Layer Microstructure in Emulsions Stabilized by Glycosurfactant Mixtures. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 331, doi:10.3390/nano11020331.
 135. Vladislavljević, G.; Al Nuamani, R.; Nabavi, S. Microfluidic Production of Multiple Emulsions. *Micromachines* **2017**, *8*, 75, doi:10.3390/mi8030075.
 136. Ward, T.; Faivre, M.; Abkarian, M.; Stone, H.A. Microfluidic Flow Focusing: Drop Size and Scaling in Pressure versus Flow-Rate-Driven Pumping. *Electrophoresis* **2005**, *26*, 3716–3724, doi:10.1002/elps.200500173.
 137. Sonntag, H.; Strenge, K. *Coagulation Kinetics and Structure Formation*; Vincent, B., Ed.; Springer US: Boston, MA, 1987; ISBN 978-1-4757-0619-2.
 138. Li, T.; Kheifets, S.; Medellin, D.; Raizen, M.G. Measurement of the Instantaneous Velocity of a Brownian Particle. *Science* **2010**, *328*, 1673–1675, doi:10.1126/science.1189403.

139. Wu, X.-L.; Libchaber, A. Particle Diffusion in a Quasi-Two-Dimensional Bacterial Bath. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3017–3020, doi:10.1103/PhysRevLett.84.3017.
140. Michaelides, E.E. Brownian Movement and Thermophoresis of Nanoparticles in Liquids. *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2015**, *81*, 179–187, doi:10.1016/j.ijheatmasstransfer.2014.10.019.
141. Hänggi, P.; Marchesoni, F. Artificial Brownian Motors: Controlling Transport on the Nanoscale. *Rev. Mod. Phys.* **2009**, *81*, 387–442, doi:10.1103/RevModPhys.81.387.
142. Bohren, C.F.; Huffman, D.R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; A Wiley-Interscience publication; Wiley-CH Verlag GmbH & Co KGaA: New York, 2004; ISBN 978-0-471-29340-8.
143. Wang, W.; Chiang, T.-Y.; Velegol, D.; Mallouk, T.E. Understanding the Efficiency of Autonomous Nano- and Microscale Motors. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 10557–10565, doi:10.1021/ja405135f.
144. Lisin, E.A.; Vaulina, O.S.; Lisina, I.I.; Petrov, O.F. Active Brownian Particle in Homogeneous Media of Different Viscosities: Numerical Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 16248–16257, doi:10.1039/D1CP02511B.
145. Zheng, X.; Hagen, B. ten; Kaiser, A.; Wu, M.; Cui, H.; Silber-Li, Z.; Löwen, H. Non-Gaussian Statistics for the Motion of Self-Propelled Janus Particles: Experiment versus Theory. *Phys. Rev. E* **2013**, *88*, 032304, doi:10.1103/PhysRevE.88.032304.
146. 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. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 048102, doi:10.1103/PhysRevLett.99.048102.
147. Tkachenko, G.; Truong, V.G.; Esporlas, C.L.; Sanskriti, I.; Nic Chormaic, S. Evanescent Field Trapping and Propulsion of Janus Particles along Optical Nanofibers. *Nat Commun* **2023**, *14*, 1691, doi:10.1038/s41467-023-37448-2.

148. Franke, K.; Gruler, H. Galvanotaxis of Human Granulocytes: Electric Field Jump Studies. *Eur Biophys J* **1990**, *18*, doi:10.1007/BF00196924.
149. Preisler, Z.; Vissers, T.; Munaò, G.; Smalenburg, F.; Sciortino, F. Equilibrium Phases of One-Patch Colloids with Short-Range Attractions. *Soft Matter* **2014**, *10*, 5121–5128, doi:10.1039/C4SM00505H.
150. Michaelides, E.E. *Heat and Mass Transfer in Particulate Suspensions*; SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology; Springer New York: New York, NY, 2013; ISBN 978-1-4614-5853-1.
151. Michaelides, E.E. *Heat and Mass Transfer in Particulate Suspensions*; SpringerBriefs in Applied Sciences and Technology; Springer New York: New York, NY, 2013; ISBN 978-1-4614-5853-1.
152. Bresme, F.; Olarte-Plata, J.D.; Chapman, A.; Albella, P.; Green, C. Thermophoresis and Thermal Orientation of Janus Nanoparticles in Thermal Fields. *Eur. Phys. J. E* **2022**, *45*, 59, doi:10.1140/epje/s10189-022-00212-3.
153. Chen, Y.-L.; Yang, C.-X.; Jiang, H.-R. Electrically Enhanced Self-Thermophoresis of Laser-Heated Janus Particles under a Rotating Electric Field. *Sci Rep* **2018**, *8*, 5945, doi:10.1038/s41598-018-24343-w.
154. Liebchen, B.; Mukhopadhyay, A.K. Interactions in Active Colloids. *J. Phys.: Condens. Matter* **2022**, *34*, 083002, doi:10.1088/1361-648X/ac3a86.
155. Mecke, J.; Gao, Y.; Ramírez Medina, C.A.; Aarts, D.G.A.L.; Gompper, G.; Ripoll, M. Simultaneous Emergence of Active Turbulence and Odd Viscosity in a Colloidal Chiral Active System. *Commun Phys* **2023**, *6*, 324, doi:10.1038/s42005-023-01442-3.
156. Solovev, A.A.; Mei, Y.; Bermúdez Ureña, E.; Huang, G.; Schmidt, O.G. Catalytic Microtubular Jet Engines Self-Propelled by Accumulated Gas Bubbles. *Small* **2009**, *5*, 1688–1692, doi:10.1002/smll.200900021.
157. Qian, B.; Montiel, D.; Bregulla, A.; Cichos, F.; Yang, H. Harnessing Thermal Fluctuations for Purposeful Activities: The Manipulation of Single Micro-Swimmers by Adaptive Photon Nudging. *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 1420, doi:10.1039/c2sc21263c.

158. Kree, R.; Zippelius, A. Amoeboid Propulsion of Active Solid Bodies, Vesicles and Droplets: A Comparison. *Soft Matter* **2025**, *21*, 4241–4255, doi:10.1039/D4SM01504E.
159. (2en) Non-Equilibrium Dissipation As an Organizing Principle in Driven Soft Materials: From Polymers to Active Drops | AIChE Available online: <https://proceedings.aiche.org/conferences/aiche-annual-meeting/2023/proceeding/paper/2en-non-equilibrium-dissipation-organizing-principle-driven-soft-materials-polymers-active-drops> (accessed on 27 March 2026).
160. Lighthill, M.J. *Mathematical Biofluidynamics: A Treatment in Book Form of the Material in the Lecture Course Delivered to the “Mathematical Biofluidynamics” Research Conference of the National Science Foundation Held from July 16-20, 1973 at Rensselaer Polytechnic Inst., Troy, New York*; Regional conference series in applied mathematics; Nachdr.; Soc. for Industrial and Applied Mathematics: Philadelphia, Pa, 1997; ISBN 978-0-89871-014-4.
161. Committee on Biological Physics/Physics of Living Systems: A Decadal Survey; Board on Physics and Astronomy; Board on Life Sciences; Division on Engineering and Physical Sciences; Division on Earth and Life Studies; National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine *Physics of Life*; National Academies Press: Washington, D.C., 2022; p. 26403; ISBN 978-0-309-27400-5.
162. Purcell, E.M. Life at Low Reynolds Number. *American Journal of Physics* **1977**, *45*, 3–11, doi:10.1119/1.10903.