

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Объединенный институт высоких температур Российской академии наук

На правах рукописи

**СУДАКОВ Владимир Сергеевич**

**Явления самоорганизации в сложных активных коллоидных  
системах**

1.3.14 – теплофизика и теоретическая теплотехника

Диссертация на соискание ученой степени кандидата  
физико-математических наук

Научный руководитель: Академик РАН,  
профессор, д.ф.-м.н. Петров О.Ф.

Москва – 2022

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
<b>ГЛАВА 1. МЕХАНИЗМ ДВИЖЕНИЯ АКТИВНЫХ КАПЕЛЬ В ЭМУЛЬСИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕЧЕНИЯ МАРАНГОНИ: ДВИЖЕНИЕ СМЕСИ АКТИВНЫХ И ПАССИВНЫХ КАПЕЛЬ</b>	9
1.1 Введение	9
1.2 Методика проведения экспериментального исследования	11
1.3 Движение капель под действием течения Марангони	12
1.4 Движение смеси активных и пассивных капель	15
1.5 Выводы	20
<b>ГЛАВА 2. КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ВИХРЕВЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ДВИЖЕНИИ АКТИВНЫХ КАПЕЛЬ В ЭМУЛЬСИИ</b>	22
2.1 Введение	22
2.2 Экспериментальная установка	23
2.3 Вихревые структуры в активной эмульсии	25
2.4 Устойчивость вихрей	29
2.5 Выводы	32
<b>ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В АКТИВНОЙ ЭМУЛЬСИИ</b>	34
3.1 Введение	34
3.2 Методика экспериментального исследования	34
3.3 Кинетика роста кристалла	37
3.4 Выводы	46
<b>ГЛАВА 4. ПЕРЕМЕЩЕНИЕ КАПЕЛЬ В ЭМУЛЬСИИ С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНЫХ НАНО ЧАСТИЦ</b>	47
4.1 Введение	47
4.2 Методика проведения экспериментального исследования	48
4.3 Гидрофобные нано частицы	50
4.4 Условия перемещения капель	52

4.5	Движение капель в плотной эмульсии	54
4.6	Гидрофильные нано частицы	56
4.7	Движение капель в капилляре	59
4.8	Выводы	61
<b>ГЛАВА 5. ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЕ ДВИЖЕНИЕ КАПЕЛЬ В ЭМУЛЬСИИ ПРИ ПРОТЕКАНИИ В НЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ</b>		<b>62</b>
5.1	Введение	62
5.2	Метод проведения экспериментального исследования	64
5.3	Экспериментальные результаты	66
5.4	Механизм возникновения осцилляций	69
5.5	Скорость движения капель	71
5.6	Методы управления скоростью движения капель	74
5.7	Условие возникновения осцилляций	75
5.8	Выводы	77
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b>		<b>79</b>
<b>СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ</b>		<b>80</b>

# ВВЕДЕНИЕ

## **Актуальность темы**

Существенный прогресс в области микро и нано технологии способствовал созданию и развитию микро- и нано моторов, которые способны выполнять различные комплексные задачи. Мир микро- нано моторов чрезвычайно разнообразен, а широкий исследовательский интерес к этим системам обусловлен большим многообразием прикладных задач, которые можно решать с их помощью, в таких областях, как медицина, экология, при создании сенсоров, для деградации антибиотиков и борьбы с бактериями. В настоящее время разработаны или находятся в состоянии исследований большое многообразие микро- нано моторов: Янус микро- нано моторы, спиралевидные микромоторы, трубчатые микромоторы, активные капли, биогибридные роботы, микромоторы на основе оксидов металлов. Движение микро- нано моторов может быть обусловлено различными факторами: воздействием света, протеканием химических реакций, воздействием акустических, электрических и магнитных полей. Микромоторы представляют собой один из видов активной материи. Благодаря тому, что активные системы находятся вдали от состояния равновесия, они демонстрируют большое многообразие нетривиальных режимов коллективной динамики. Исследование таких систем представляет значительный интерес как с фундаментальной точки зрения, так и прикладной.

## **Цель работы**

Целью диссертационной работы является исследование механизмов движения и коллективных явлений в активной эмульсии. Активные эмульсии представляют собой многофазные системы, где активные капли движутся в сплошной фазе эмульсии. Для достижения поставленной цели были решены следующие основные задачи:

1. Исследование механизма движения активных капель в эмульсии при возникновении на их поверхности течения Марангони. Анализ движения смеси активных и пассивных капель в эмульсии.

2. Анализ коллективных явлений, возникающих при движении капель в эмульсии. Вихревые структуры в активной эмульсии. Исследование влияния основных параметров активной эмульсии на условия зарождения вихревых структур и их устойчивость.

3. Исследование процесса кристаллизации активных капель. Анализ кинетики кристаллизации и условий кристаллизации в активной эмульсии.

4. Исследование проблемы перемещения капель в эмульсии с помощью магнитных нано частиц.

5. Анализ механизма движения капель в плотной эмульсии, при протекании в ней химической реакции между медью и аммиаком.

### **Научная новизна работы**

1. Предложен новый тип сверхбыстрой активной эмульсии, где движение капель связано с возникновением течения Марангони на межфазной поверхности капли. Такой тип активных капель может использоваться для перемещения пассивных капель и интенсификации химических процессов на микроуровне.

2. Впервые показано, что ахиральные активные капли могут самоорганизоваться в хиральные вихревые структуры.

3. На основе активной эмульсии впервые получен коллоидный кристалл. Установлено, что скорость роста кристалла в зависимости от скорости движения капель имеет максимум, что во многом подобно кинетике кристаллизации молекулярной жидкости, подчиняющейся закону Вильсона-Френкеля.

4. Впервые продемонстрировано, что для перемещения капель в эмульсии могут использоваться магнитные нано частицы, которые диспергированы в сплошной фазе эмульсии.

5. Проанализирована природа возникновения возвратно-поступательного движения капель вблизи межфазной поверхности эмульсии при протекании в ней химических реакций. Установлено, что такой тип активного движения в эмульсии возможен лишь в том случае, когда плотность капель в эмульсии превышает некоторое критическое значение.

### **Практическая значимость**

1. Магнитные нано частицы, диспергированные в сплошной фазе эмульсии, могут быть использованы в системах связанных с доставкой лекарств. После завершения процедуры доставки лекарств магнитные нано частицы могут быть легко удалены из организма.

2. Полученные в работе результаты по кристаллизации в активной материи могут быть использованы при создании новых материалов, когда процесс их формирования протекает в существенно неравновесных условиях.

### **Положения, выносимые на защиту**

1. Результаты экспериментального исследования движения активных капель в эмульсии, когда основную роль в возникновении активности капель играет течение Марангони на межфазной поверхности капли. Движение смеси активных и пассивных капель.

2. Условия формирования вихревых структур в активной эмульсии.

3. Зависимость скорости роста кристалла в активной эмульсии от скорости движения капель.

4. Метод перемещения эмульсионных капель с помощью магнитных наночастиц, которые диспергированы в сплошной фазе эмульсии.

5. Критерий возникновения возвратно-поступательного движения в химически реагирующей эмульсии.

### **Личный вклад автора**

Диссертация обобщает результаты, представленные в научных публикациях автора. Вклад автора в совместно написанные работы заключается в следующем. Все экспериментальные установки, используемые в работах, были разработаны и созданы лично автором. Во всех экспериментах автор лично проводил экспериментальные исследования, включая отладку экспериментальных и диагностических комплексов, проведение экспериментов, обработку и анализ полученных результатов. Автор участвовал в постановке научных задач, совместных обсуждениях при получении теоретических результатов, а также при подготовке рукописей к публикации.

### **Апробация работы**

Результаты исследований докладывались на российских научных конференциях: 61-ая Всероссийская научная конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2018); 62-я Всероссийская научная конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2019); 63-я Всероссийская научная конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2020); 64-я научная Всероссийская конференция МФТИ (г. Долгопрудный, 2021).

Исследования в рамках диссертации поддержаны грантом РФФИ № 20-32-90037.

**Публикации.** По теме диссертации опубликованы 6 научных работ в ведущих зарубежных рецензируемых научных журналах из перечня ВАК.

## **Объем и структура диссертации**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы. Текст диссертации составляет 104 страницы, включая 32 Рисунка и 3 таблицы. Список цитируемой литературы содержит 244 наименований.

# ГЛАВА 1. МЕХАНИЗМ ДВИЖЕНИЯ АКТИВНЫХ КАПЕЛЬ В ЭМУЛЬСИИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕЧЕНИЯ МАРАНГОНИ: ДВИЖЕНИЕ СМЕСИ АКТИВНЫХ И ПАССИВНЫХ КАПЕЛЬ

## 1.1 Введение

Существенный прогресс в области микро и нанотехнологии [1] способствовал созданию и развитию микро- и наномоторов [2, 3], которые способны выполнять различные комплексные задачи [4-7]. Такие системы представляют особый интерес для медицины [8-16], химической технологии [17]. В настоящее время разработаны или находятся в состоянии исследования большое многообразие различных микро- и наномоторов: нанопроволока [19,20], трубчатый микромотор [21], интеллектуальные полимеры [22], активные коллоиды с неоднородной структурой [23], Янус микро- и наномоторы [25,26], пористые микромоторы [27], полимерные частицы на основе жидких кристаллов [28], Янус микромоторы с нанонитями [29], самодвижущиеся мини пловцы [30], микро- и наномоторы на основе оксидов металлов [31]. Микро- и наномоторы движутся либо за счет использования внешних источников энергии (свет, ультразвук, магнитное и электрическое поля), либо за счет преобразования химической энергии в кинетическую энергию и реализуется посредством таких механизмов, как градиент поверхностного натяжения, реактивное движение за счет образования газовых пузырей, электрофорез [32-39].

Одним из важных областей применения микророботов является транспорт грузов [40-44]. При этом в качестве груза могут выступать как пассивные твердые частицы, так и капли. Наибольшее количество исследований по перемещению грузов с помощью активных частиц было связано с задачами, где груз непосредственно прикреплялся к активной частице, хотя известны и методы, когда активная Янус частицы “толкали” груз без непосредственного контакта [45]. В настоящее время задача перемещения твердых частиц с помощью активной материи достаточно хорошо исследована, однако для систем, состоящих из капель эти

вопросы остаются во многом открытыми. В настоящее время в основном исследования посвящены движению одиночных капель и гораздо меньшее внимание уделяется вопросам взаимодействия капель [46]. Механизмы, отвечающие за перемещения капель, могут весьма разнообразными: течение Марангони; движение под действием магнитного поля [47-49]; движение капель на текстурированном основании [50]. Одним из открытых вопросов в области мягких микромоторов остается задача, связанная с созданием эмульсий в которой активные капли смогли бы эффективно перемещать пассивные капли на заданное расстояние.

В данной главе диссертации представлен новый тип сверхбыстрых активных капель в эмульсии масло-в-воде, которые могут использоваться для перемещения пассивных капель. В качестве активной эмульсии использовалась эмульсия октан-в-воде, стабилизированная с помощью анионного стабилизатора додецил сульфат натрия. Монодисперсные капли в эмульсии были получены с помощью системы микрофлюидики [51]. Для активации капель в эмульсии использовался аммиак, однако эмульсия тридекан-в-воде при данном методе активации остается пассивной. В данной главе диссертации анализируется движение смеси активных и пассивных капель в эмульсии масло-в-воде. Транспорт пассивных капель в эмульсии может быть реализован посредством различных механизмов. Один из них связан с образованием агломератов между активными и пассивными каплями в результате флокуляции. Такие агломераты демонстрируют способность двигаться как единое целое. Альтернативный метод перемещения пассивных капель в эмульсии связан с действием активных капель в качестве насоса, когда активные капли приводят в движение дисперсную фазу эмульсии, а вместе с ней движутся и пассивные капли. Результаты исследования показывают, что перемещение пассивных капель в эмульсии возможно, если диаметр активных капель больше или сопоставим с диаметром пассивных капель. При обратном соотношении диаметров капель, образуются агломераты, которые интенсивно вращаются, что делает невозможным перемещение пассивных капель на заданное расстояние.

## 1.2 Методика проведения экспериментального исследования

В качестве химических компонентов использовались: додецил сульфат натрия (ДСН, Sigma-Aldrich), октан (, Sigma-Aldrich), тридекан (, Sigma-Aldrich) и аммиак (). Для изготовления монодисперсных капель использовалась система микрофлюидики [55]. В состав этой системы входили шприцевой насос и микрочип для изготовления капель. Для изготовления капель использовался чип, который был изготовлен из стекла. Поверхность каналов в чипе была гидрофильной, а их глубина составляла . ДСН растворялся в дистиллированной воде и готовый раствор подвергался старению в течение одного часа. Концентрация ДСН в растворе составляла , что превышало значение ККМ для 8 при . Поли дисперсность капель октана (99 %, Sigma-Aldrich) в эмульсии не превышала . Готовая эмульсия помещалась на стеклянную пластину с толщиной слоя . Характерный диаметр области, занятой эмульсией составлял 3 мм. Для активации эмульсии использовался водный раствор аммиака (25 %), который с помощью микрошприца наносился на внешнюю поверхность эмульсии. Объемом капли принадлежал диапазону от до . Сразу после попадания аммиака в эмульсию начиналось активное движение капель. Активное движение капель в эмульсии ограничивалось областью занятой аммиаком. Регулирование скорости движения капель в эмульсии осуществлялось путем изменения концентрации водного раствора аммиака от 16 % до 25 %. Для измерения межфазного натяжения использовался тензиометр KRUSS DSA 30R. При измерении межфазного натяжения капля подвешивалась на кончике иглы, изготовленной из Тefлона диаметром 1.1 мм. Все измерения осуществлялись после установления равновесия через с момента формирования капли. Межфазное натяжение оценивалось с помощью метода Гаусса–Лапласа на основе анализа формы висячей капли [30]. Видеосъемка процесса движения капель в активной осуществлялась с помощью микроскопа Bresser Biolux SEL и камеры TopCam (30 кадров/секунда). Для анализа движения капель в эмульсии использовалась программа TRACKER на базе Java.

### 1.3 Движение капель под действием течения Марангони

Монодисперсные капли октана и тридекана изготавливались с помощью системы микрофлюидики. Капли октана в эмульсии располагались в один слой вблизи межфазной поверхности воздух-вода. Для активации капель октана использовался аммиак. Для этого, капля водного раствора аммиака наносилась на внешнюю поверхность эмульсии. Сразу после попадания аммиака в эмульсию начиналось активное движение капель. Капли октана двигались только в области эмульсии занятой аммиаком. Отталкивание капли октана от границы в эмульсии обусловлено тем обстоятельством, что с ростом концентрации аммиака в растворе, уменьшается межфазное поверхностное натяжение вода-октан (Рисунок 1.1а).

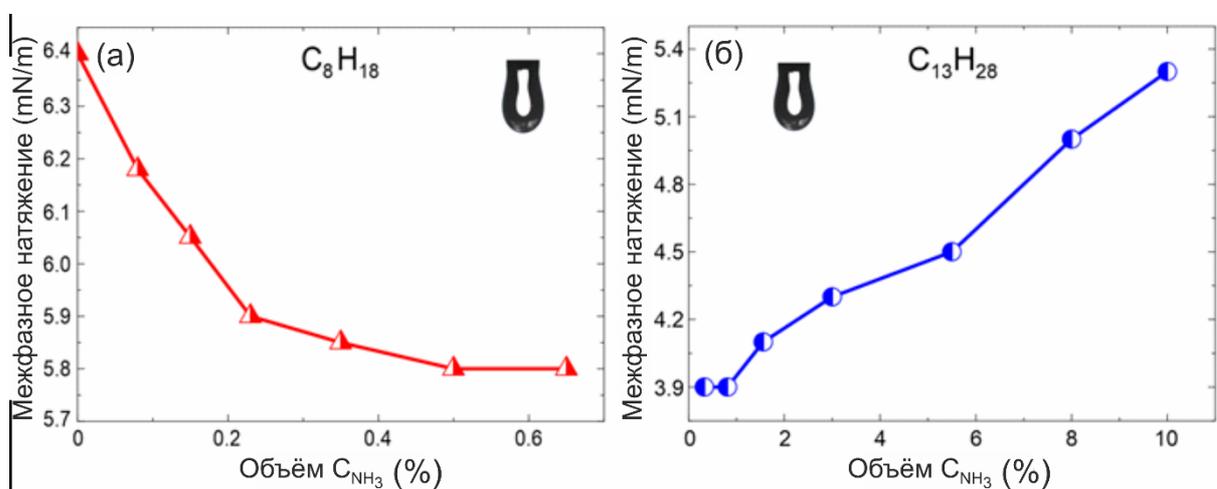


Рисунок 1.1 – (а) Влияние объемной концентрации аммиака на межфазное поверхностное натяжение октан-вода (концентрация ДСН в водном растворе равна ); (б) Влияние объемной концентрации аммиака на межфазное поверхностное натяжение тридекан-вода (концентрация ДСН в водном растворе равна ).

В итоге вблизи поверхности капли возникает течение Марангони, которое способствует движению капли в направлении повышения концентрации аммиака в

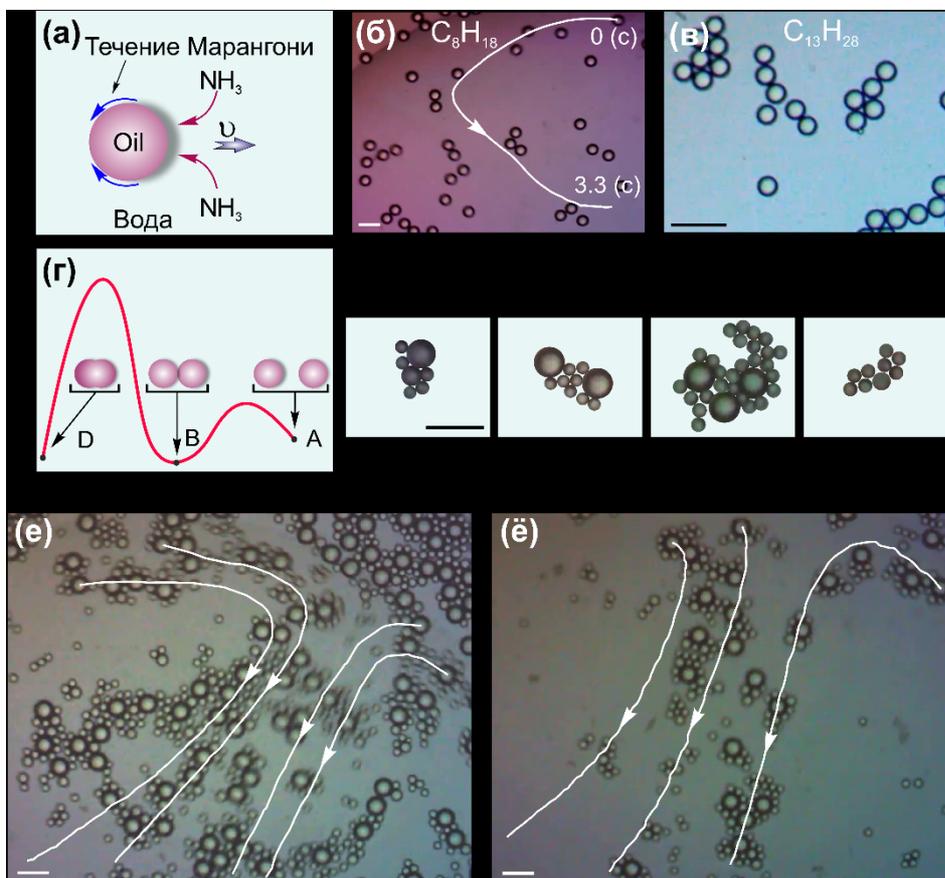


Рисунок 1.2 – Движение агломератов в эмульсии, состоящей из крупных активных капель и мелких пассивных капель (октан , тридекан ): (а) Активное движение капли обусловлено возникновением течения Марангони на межфазной поверхности из-за неоднородного распределения аммиака; (б) Фотография активной эмульсии октан-в-воде; (в) Фотография пассивной эмульсии тридекан-в-воде; (г) Зависимость свободной энергии системы из двух капель от расстояния между ними: (А) капли расположены на некотором расстоянии друг от друга; (В) флокуляция капель; (С) коалесценция капель; (д) Фотография агломератов; (е) Фотография движущихся агломератов октан-тридекан ( площади поверхности эмульсии занята каплями); (ё) Фотография движущихся агломератов октан-тридекан ( площади поверхности эмульсии занята каплями). На линиях тока стрелками указано направление движения агломератов. Масштабные элементы: .

растворе. Движение капли в области эмульсии с однородным распределением аммиака обусловлено ассиметричным распределением аммиака на межфазной

поверхности движущейся капли. В передней области, движущейся капли, концентрация аммиака оказывается выше, чем в тыльной [52]. В силу того, что с ростом концентрации аммиака уменьшается поверхностное натяжение, на поверхности капли возникает течение Марангони, которое направлено из передней области капли в заднюю (Рисунок 1.2а). В процессе активного движения аммиак диффундирует из водного раствора в капли октана. Активное движение капель в эмульсии реализуется только в течение интервала времени, пока не будет достигнуто состояние химического равновесия между фазами. Так как растворимость аммиака в октане относительно невелика ( $\rho$ ), то для капель диаметром обычно время активного движения в эмульсии не превышает несколько минут.

Одним из возможных методов управления скоростью движения активных капель в эмульсии может быть связан с изменением скорости диффузии аммиака из водной фазы в капли масла. В предельном случае непроницаемой межфазной поверхности асимметричность в распределении аммиака на поверхности капли нивелируется, что делает невозможным активное движение капли. Молекулы ДСН, расположенные на межфазной поверхности капли, образуют своеобразный “пористый слой”, через который диффундирует аммиак [53]. Чем плотнее этот слой, тем меньше скорость диффузии аммиака через него. Одним из возможных методов увеличения адсорбции, является использование электролита. Электролит способствует экранированию заряженных групп молекул ДСН, поэтому молекулы стабилизатора плотнее упаковываются на межфазной поверхности капли. С увеличением концентрации электролита в растворе, снижается скорость диффузии аммиака в каплю. Используя подобный метод, можно управлять скоростью движения капель в эмульсии (Рисунок 1.3). При этом скорость капель зависит также и от численной плотности капель в эмульсии и при ее увеличении скорость уменьшается.

Необходимым условием для активации капель в эмульсии с помощью аммиака является требование, чтобы при увеличении концентрации аммиака в водном растворе снижалось межфазное поверхностное натяжение масло-вода.

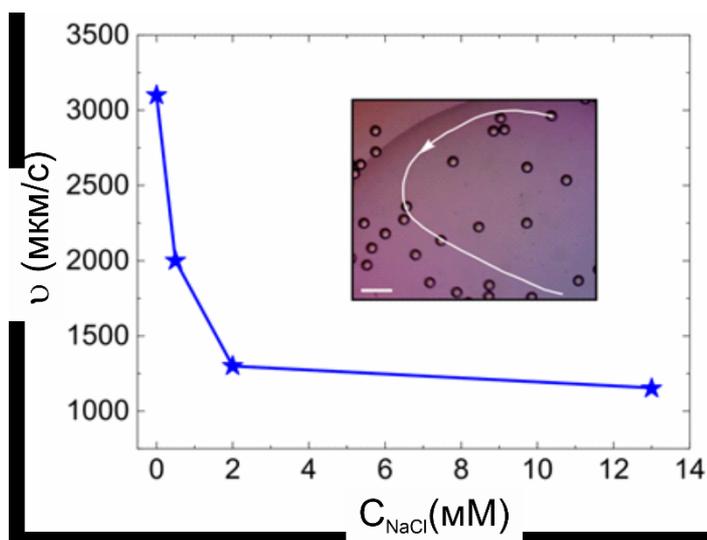


Рисунок 1.3 – Влияние концентрации на среднюю скорость движения капель октана в эмульсии масло-в-воде (концентрация ДСН в водном растворе равна ; для активации эмульсии использовался аммиак). Вставка демонстрирует траекторию движения капли в эмульсии октан-в-воде (масштабный элемент: ).

Если это условие не выполняется, что справедливо, например, для тридекана (Рисунок 1.1), то аммиак не активирует движение капель в эмульсии масло-в-воде. Список активных углеводородов для эмульсии масло-в-воде, представлен в Таблица 1.1

#### 1.4 Движение смеси активных и пассивных капель

В эмульсии, состоящей из активных капель октана ( ) и пассивных капель тридекана ( ), в результате флокуляции, формируются устойчивые агломераты (Рисунок 1.2). Капли образуют кластеры если силы притяжения, действующий между ними (сила Ван-дер-Ваальса) превосходит силу отталкивания между ними за счет

Таблица 1.1 – Влияние типа углеводорода на активность эмульсии масло-в-воде (эмульсия активируется с помощью аммиака, а в качестве стабилизатора использовался ДСН).

Углеводород	Активность <sup>а)</sup>
Пентан	-
Гексан	-
Гептан	±
Октан	+
Нонане	+
Декан	±
Додекан	-
Тридекан	-
Изооктан	-
Толуол	-

<sup>а)</sup> Супербыстрая активная эмульсия со скоростью движения капель ; Не активная эмульсия; Активная эмульсия со скоростью движения капель .

действия двойных электрических слоев на поверхности капель. (Рисунок 1.2г). Так как для стабилизации эмульсии использовался анионный стабилизатор, то на больших расстояниях между каплями в основном преобладают электростатические силы отталкивания, однако при их уменьшении расстояния начинают уже доминировать сила притяжения Ван-дер-Ваальса. При увеличении разницы в диаметрах капель, образуются более плотные агломераты и, как, следствие, они более устойчивые. Агломераты в эмульсии формируются спонтанна, поэтому их

структура и состав оказываются весьма разнообразными (Рисунок 1.2д). Размер агломератов существенно зависит от концентрации капель в эмульсии и при ее увеличении, формируются более крупные агломераты. Несмотря на асимметричность своей структуры агломераты не вращаются в процессе движения. Искривление траектории их движения (Рисунок 1.2е) обусловлено тем обстоятельством, что движение капель в эмульсии ограничивалось областью занятой аммиаком. Из-за наличия в эмульсии границы жидкость-жидкость, ограничивающих движение капель, в эмульсии формируются парные вихри, в которых капли движутся в противоположных направлениях (Рисунок 1.2е, 1.2ё).

Средняя скорость движения таких активных композитов носитель-груз достигает беспрецедентно высоких значений порядка (Рисунок 1.4а), при этом мгновенные значения скоростей колеблются во времени, что связано со столкновением агломератов друг с другом. При столкновении активных капель нивелируется асимметричность в распределении концентрации аммиака на межфазных поверхностях капель, что приводит к уменьшению интенсивности течения Марангони и, как следствие, к торможению капель. Благодаря этому эффекту, при увеличении численной плотности капель в эмульсии, скорость движения агломератов заметно снижается от до (Рисунок 1.4г), из-за увеличения частоты столкновений капель в эмульсии. В такой системе наблюдается движение агломератов, даже если в их состав не входят активные капли, что обусловлено движением сплошной фазы эмульсии (Рисунок 1.4в). В эмульсии с близкими диаметрами активных () и пассивных капель (), вероятность формирования агломератов заметно снижается (Рисунок 1.5). Обусловлено это уменьшением плотности упаковки капель в агломератах (Рисунок 1.5а) а, следовательно, и уменьшением энергии связи капель в агломератах. В этом случае перемещение пассивных капель в эмульсии в основном осуществляется благодаря

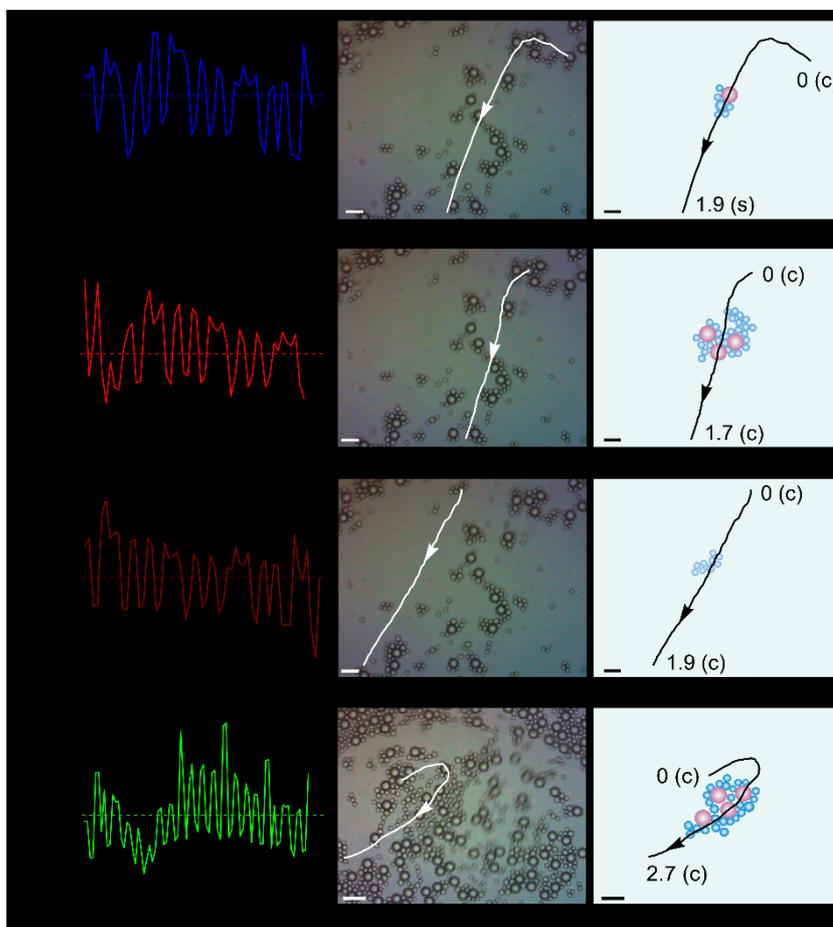


Рисунок 1.4 – Мгновенная скорость движения агломератов в эмульсии (октан , тридекан ): (а) 1 носитель; (б) 3 носителя; (в) 0 носителей; (г) 4 носителя. В случаях (а), (б), и (в) доля площади поверхности эмульсии занятая каплями составляет , а в случае (г) . На линиях тока стрелками указано направление движения агломератов. Пунктирная линия соответствует среднему значению скорости. Масштабные элементы: .

гидродинамическому взаимодействию между активными и пассивными каплями. Активные капли приводят в движение сплошную фазу эмульсии, благодаря чему пассивные капли приобретают подвижность. Помимо агломератов в эмульсии возможно образование также и кластеров [54]. В кластерах капли непосредственно не примыкают друг к другу, однако они движутся в эмульсии как единое целое, а численная плотность капель в них больше, чем в окружающей среде.

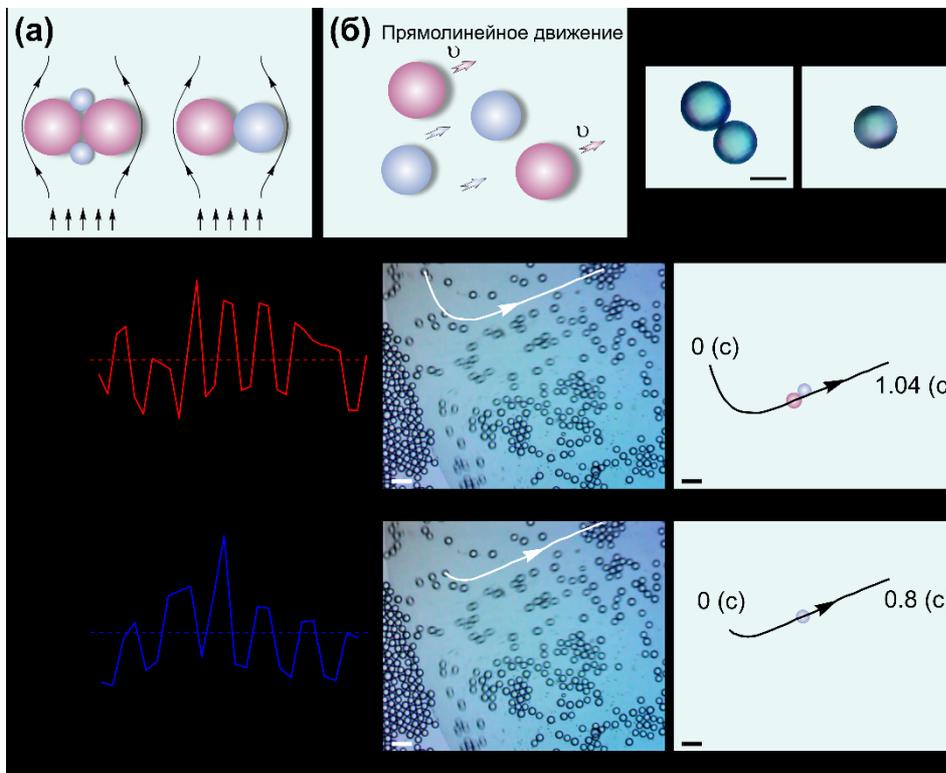


Рисунок 1.5 – Транспорт пассивных капель с помощью активных капель в эмульсии, при условии близости диаметров активных и пассивных капель (октан , тридекан ). (а) Агломераты из капель; (б) Активные капли действуют как насос благодаря чему движется дисперсная фаза эмульсии; (в) Фотографии отдельных капель и агломератов. Масштабный элемент: ; (г) Зависимость мгновенной скорости движения агломерата 1груз-1носитель от времени; (д) Зависимость мгновенной скорости движения пассивной капли от времени. Пунктирная линия соответствует среднему значению скорости. Масштабные элементы: .

Принципиально иной режим движения капель в эмульсии реализуется в том случае, когда диаметр активных капель ( $d_a$ ) был меньше диаметра пассивных капель ( $d_p$ ) (Рисунок 1.6). В такой эмульсии преимущественно формируются агломераты, которые состоят из пассивной капли, с расположенными вокруг нее активными каплями (Рисунок 1.6а и б). В отличие от выше рассмотренных случаев, такие агломераты интенсивно вращаются и в основном участвуют в возвратно-поступательном движении (Рисунок 1.6в и г). Из-за интенсивного вращения такие

агломераты не могут использоваться для перемещения пассивных капель в эмульсии на заданное расстояние.

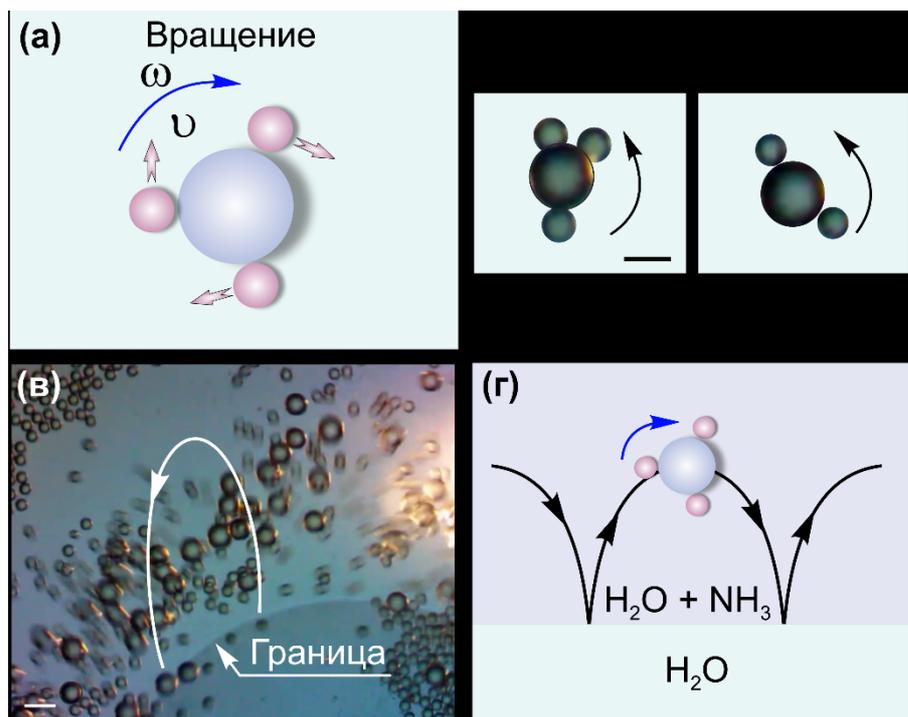


Рисунок 1.6 – Движение агломератов в эмульсии, состоящих из крупных пассивных капель вокруг которых расположены более мелкие активные капли (октан , тридекан ): (а) Вращение агломерата; (б) Фотографии агломератов; (в) Фотография, демонстрирующая возвратно-поступательное движение агломератов у границы эмульсии занятой аммиаком; (г) Схематическое изображение траектории движения вращающихся агломератов. Масштабные элементы: .

## 1.5 Выводы

Для перемещения пассивных капель в эмульсии возможно использовать в качестве микромооторов активные капли. В качестве активных капель в эмульсии масло-в-воде использовался октан, а пассивные капли были получены на основе тридекана. Эмульсия активировалась с помощью аммиака. Данный тип активных капель представлял собой пример микромооторов, которые движутся на основе расхода топлива из окружающей среды (водной фазы эмульсии). В эмульсии

состоящей из смеси активных и пассивных капель возможно спонтанное образование композитов носитель-груз. Если диаметр активных капель оказывается больше или сопоставимым с диаметром пассивных капель, то в эмульсии наблюдается прямолинейное движение композита носитель-груз. При обратном соотношении диаметров капель агломераты демонстрируют вращательное движение в эмульсии, что делает невозможным их использование для перемещения пассивных капель.

## ГЛАВА 2. КОЛЛЕКТИВНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И ВИХРЕВЫЕ СТРУКТУРЫ ПРИ ДВИЖЕНИИ АКТИВНЫХ КАПЕЛЬ В ЭМУЛЬСИИ

### 2.1 Введение

Активная материя представляет собой систему, состоящую из объектов, которые способны самостоятельно двигаться либо за счёт энергии запасенной в них самих, либо за счет энергии окружающей среды [1-4]. Благодаря тому, что активные системы находятся вдали от состояния равновесия, они демонстрируют большое многообразие нетривиальных режимов коллективной динамики [5-11], одним из вариантов которого является режим *коллективной динамической хиральности* (КДХ) [13-19]. При реализации режима КДХ активные объекты само организуются в вихревые структуры, в которых они движутся почасовой или против часовой стрелки. Эти режимы коллективной динамики встречаются в биологических системах [20,21], их исследование актуально для развития механических систем, в которых осуществляется преобразование энергии активных частиц в полезную работу [22], а также важны для создания материалов с хиральной структурой [23]. Большинство известных примеров режимов КДХ связано с системами, где активные объекты сами по себе хиральны [16, 24]. И здесь возникает естественный вопрос о возможности реализации режима КДХ, когда активные объекты являются ахиральными? Утвердительный ответ на этот вопрос дали Джианг и др. в своей теоретической работе [25]. На основе численного моделирования они доказали возможность спонтанного возникновения режимов КДХ в активных системах, где объекты как структурно, так и динамически ахиральны. Основной вывод этих авторов состоит в том, что ключевую роль для возникновения режима КДХ играет активное движение, границы области где движутся активные объекты и гидродинамическое взаимодействие между активными объектами. Необходимо отметить, что выводы этих авторов [25] относятся только к силовому монополю, который может быть использован для описания движения микроорганизмов вблизи

поверхности. В настоящее время отсутствуют экспериментальные результаты, которые смогли бы доказать справедливость результатов работы [25]. Например, Бартоло и др. [26] показали, что вращающиеся коллоидные частицы [27], могут самоорганизоваться в вихревые структуры. На основе комбинации физического эксперимента и результатов численного моделирования они сделали вывод, что взаимодействие между выравниванием, действием сил отталкивания и границами может способствовать возникновению вихревых структур. Эти выводы противоречат заключениям работы [25], правда здесь необходимо отметить, что частицы в экспериментах [27] были полярными объектами из-за вращения. В настоящее время отсутствуют экспериментальное доказательство утверждения, что ахиральные активные объекты способны двигаться когерентно по- или против часовой стрелки. В данной главе диссертации демонстрируется, что ахиральные активные объекты могут самоорганизоваться в вихревые структуры.

## 2.2 Экспериментальная установка

Во многом методика проведения экспериментальных исследований, связанных с исследованием вихревых структур в активной эмульсии, соответствует процедуре, описанной в разделе 1.2 диссертации. Схема экспериментальной установки представлена на рисунке 2.2. Эмульсия наносилась на стеклянную пластину с толщиной слоя (Рисунок 2.1). Предварительно пластина обезжиривалась с помощью этанола (94 %) и сушилась в муфельной печи при температуре в течение 1 часа. Пластина протиралась с помощью октана и уже потом на ее поверхность наносился слой эмульсии. Капли в эмульсии располагались в один слой, ближе к межфазной поверхности воздух-вода.

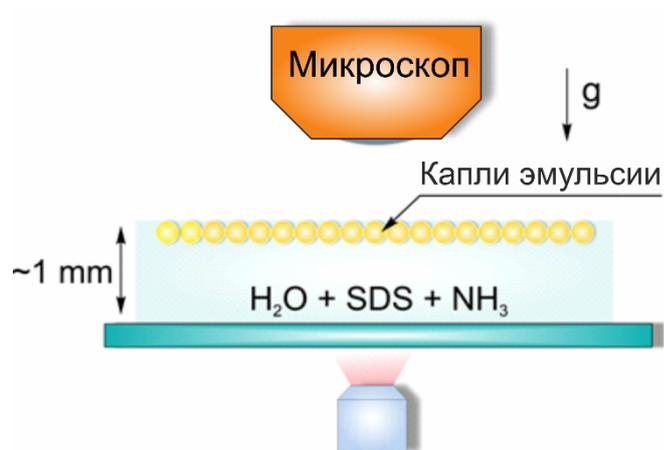


Рисунок 2.1 – Схема экспериментальной установки.

Активное движение капель в эмульсии ограничивалось областью занятой аммиаком (Рисунок 2.2). Регулирование скорости движения капель в эмульсии осуществлялось путем изменения концентрации водного раствора аммиака от 16 % до 25 %.



Рисунок 2.2 – Область движения капель в эмульсии ограничивается зоной занятой аммиаком. На фотографии эта зона видна благодаря различию в показателях преломления двух соседних сред. Диаметр капель - . Масштабный элемент 200 - мкм.

Средняя скорость движения капель в эмульсии оценивалась путем осреднения значений скоростей движения капель по всей видимой области в течении времени порядка 30 с. При анализе было задействовано как правило порядка 100 капель, однако при уменьшении численной плотности капель в эмульсии их численность снижалась. Типичная траектория для капли, при их движении в вихре представлена на рисунке 2.3.

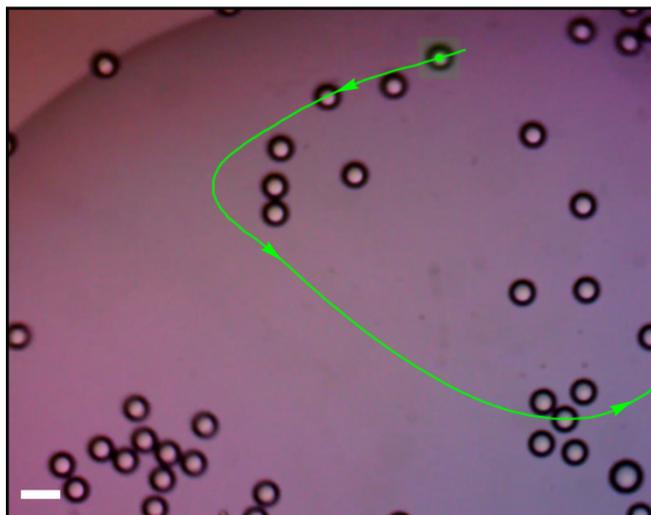


Рисунок 2.3 – Траектория движения капли в вихре, режим “*вращающийся пузырь*”. Диаметр капель - . Доля поверхности в эмульсии, занятой каплями - 9 %. Средняя скорость движения капель в эмульсии . Масштабный элемент - 200 мкм.

### 2.3 Вихревые структуры в активной эмульсии

Для исследования проблемы возникновения вихревых структур в активной материи использовалась эмульсия масло-в-воде, где капли октана были диспергированы в водном растворе анионного стабилизатора ДСН. Активное движение капель в эмульсии инициировалось с помощью водного раствора аммиака. Для этого капля аммиака наносилась на внешнюю поверхность эмульсии с помощью микрошприца. Движение капель в эмульсии ограничивается только областью, занятой аммиаком, при этом граница типа жидкость-жидкость не является

абсолютно непроницаемой, некоторая часть капель может покидать или наоборот инжектироваться в область активного движения капель. Отталкивание капель от границы обусловлено тем, что в приграничной зоне эмульсии распределение концентрации аммиака в растворе оказывается неравномерным. Так как с увеличением концентрации аммиака, уменьшается поверхностное натяжение октан-вода, то это приводит к возникновению течения Марангони на межфазной поверхности капли [34-36] в таком направлении, что капля движется от границы зоны занятой аммиаком в ее внутреннюю область. Движение капли внутри области с однородным распределением аммиака обусловлено асимметричностью в распределении концентрации аммиака на межфазной границе движущейся капли. За счет движения капли концентрация аммиака на межфазной границе в лобовой области оказывается выше чем в кормовой [32]. Так как в рассматриваемом случае с ростом концентрации аммиака межфазное натяжение уменьшается, то течение Марангони оказывается направленным из лобовой области капли в кормовую, что способствует возникновению активного движения капли. Путем изменения концентрации аммиака в водном растворе капли, можно регулировать скорость движения капель в эмульсии.

Результаты экспериментов показывают, что в активной эмульсии могут формироваться вихревые структуры (Рисунок 2.4). Здесь важно отметить, что капли являются ахиральными активными объектами. Капли в вихрях движутся когерентно, почасовой или против часовой стрелки, а вихрь может не изменять направления своего вращения в течение всего времени активности капель в эмульсии. Наблюдалось формирование одинарных, парных и тройных вихрей. Движение капель в соседних вихрях ограничивалось границей зоны занятой аммиаком в эмульсии, а также соседним вихрем. Формирование упорядоченных структур обусловлено гидродинамическим взаимодействием капель между собой через сплошную фазу эмульсии. Поэтому представляет интерес проанализировать влияние концентрации капель в эмульсии на явление самоорганизации.

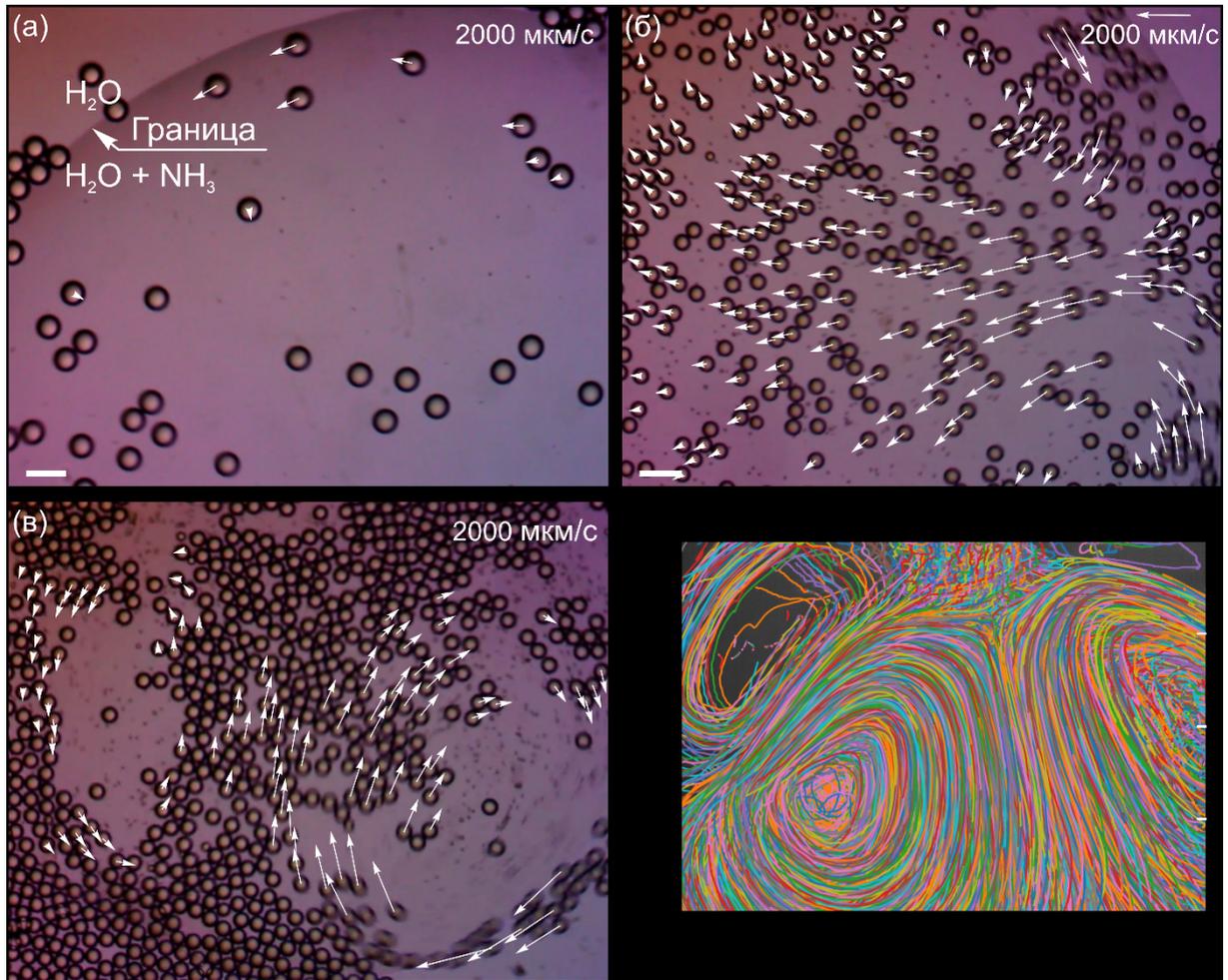


Рисунок 2.4 – Вихревое движение капель в активной эмульсии. (а) Режим “вращающегося пузыря”. Диаметр капель  $\mu\text{m}$ . Доля поверхности в эмульсии, занятой каплями - 9 %. Средняя скорость движения капель в эмульсии  $\mu\text{m}/\text{s}$ . (б) Режим “вращающейся капли”. Диаметр капель  $\mu\text{m}$ . Доля поверхности в эмульсии, занятой каплями - 14 %. Средняя скорость движения капель в эмульсии  $\mu\text{m}/\text{s}$ . (в) Режим “вращающегося пузыря”. Диаметр капель  $\mu\text{m}$ . Средняя скорость движения капель в эмульсии  $\mu\text{m}/\text{s}$ . Стрелками на рисунках указано направление движения капель. Масштаб стрелок соответствует скорости  $\mu\text{m}/\text{s}$ . Масштабный элемент - 200 мкм. (г) Траектории движения капель в вихревой дорожке.

Для исследования этого вопроса рассматривалось несколько случаев, которые соответствуют различным значениям доли поверхности эмульсии, занятой каплями. Наименьшее значение плотности эмульсии в данных экспериментах составляло  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,

при средней скорости движения капель в эмульсии порядка  $U$ . Удивительно, но даже при столь низком значении доли поверхности эмульсии занятой каплями наблюдалось возникновение двух парных вихрей, в каждом из которых капли двигались в противоположных направлениях (Рисунок 2.4а). Центральная зона каждого вихря не была заполнена каплями, они вращались лишь на периферии. Следуя терминологии авторов работы [25], этот режим движения активных капель здесь будет обозначаться как “*вращающийся пузырь*”. При увеличении величины доли поверхности эмульсии занятой каплями до  $\phi_c$  и при средней скорости движения капель в эмульсии  $U$ , также наблюдался режим КДХ, однако, в отличие от предыдущего случая, центральная зона вихрей была уже заполнена движущимися каплями (Рисунок 2.4б). Подобный режим движения капель в вихре будет обозначаться как “*вращающейся капли*” [25]. Для обоих рассмотренных случаев направление вращения вихрей не изменялось в течение всего времени наблюдения. Исходя из этих результатов следует вывод, что уменьшение концентрации капель в эмульсии способствует переходу от режима “*вращающейся капли*” к режиму “*вращающийся пузырь*”, однако даже при весьма низких значениях плотности эмульсии  $\rho$  наблюдалось формирование когерентных структур. Этот вывод существенно противоречит результату работы [26], где переход от изотропного газового состояния к упорядоченному наблюдался, если только концентрация коллоидных частиц превышала некоторый критический уровень. Помимо концентрации активных капель в эмульсии важное влияние на возникновение того или иного режима КДХ оказывает скорость движения капель. Так при увеличении скорости движения капель в эмульсии наблюдался переход от режима “*вращающейся капли*” к режиму “*вращающийся пузырь*” (Рисунок 2.4в). Исходя из баланса сил инерции ( $\rho U^2$  - скорость капель;  $R$  - радиус вихря) и силы вязкости ( $\mu$  - эффективная вязкость эмульсии;  $\delta$  - толщина слоя в вихре занятая каплями), можно оценить толщину слоя вдоль непроницаемой поверхности в вихре, где сосредоточены движущиеся капли. Если выполняется условие  $\rho U^2 \geq \mu / \delta$  или  $\delta \geq \mu / (\rho U^2)$ , то толщина этого слоя, занятого движущимися каплями, оказывается меньше характерного

радиуса вихря, что соответствует режиму “вращающийся пузырь”. Так для вязкости эмульсии и для радиуса вихря режим “вращающийся пузырь” возникает если только скорость движения капель в эмульсии превышает величину порядка  $\lambda$ , что весьма близко к наблюдаемым значениям.

## 2.4 Устойчивость вихрей

Несмотря на то, что капли в вихре демонстрируют упорядоченное, когерентное движение, скорость самих капель не является постоянной величиной, она изменяется во времени (Рисунок 2.5а). Амплитуда пульсаций скорости зависит от скорости движения капли (Рисунок 2.5б). При малых скоростях движения капель дисперсия квадратично зависит от средней скорости  $U$ , а в случае  $U \gg \lambda$  - линейно. Осредненные значения скоростей во времени для отдельных капель в вихре существенно отличаются друг от друга, несмотря на их монодисперсность (Рисунок 2.5в). При своем движении капли увлекают окружающую их жидкость, поэтому скорость движения капель в неподвижной системе координат представляют собой суммарную скорость движения сплошной фазы и скорости движения капли относительно сплошной фазы. Из рисунка 2.5в следует существование некоторой минимальной скорости движения капель в неподвижной системе координат, которая близка к скорости движения сплошной фазы эмульсии. Из-за увлечения каплями окружающей жидкости, скорость капель зависит от их местоположения в вихре. Так в области примыкания двух парных вихрей (Рисунок 2.4в), скорость движения капель оказывается наибольшей. В этой области капли движутся в одном направлении, поэтому за счет гидродинамического увлечения

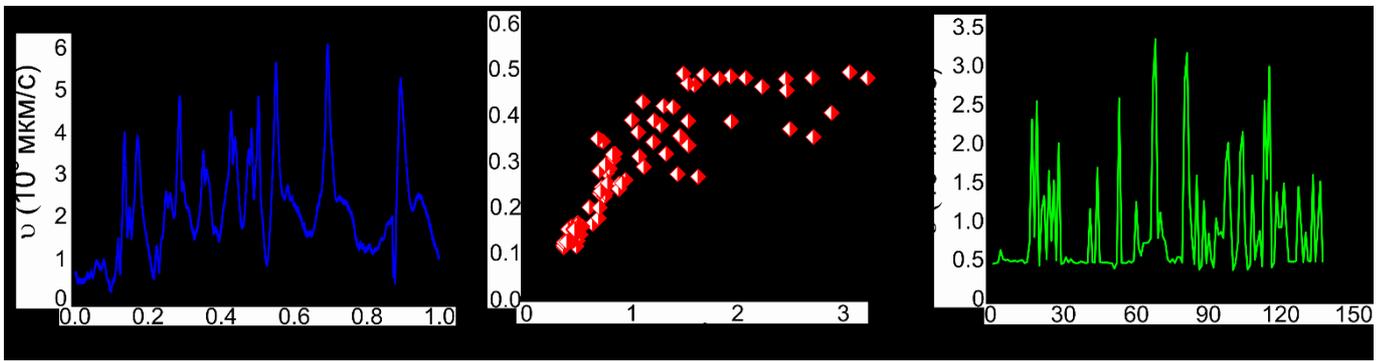


Рисунок 2.5 – Скорость капель в эмульсии не является постоянной величиной. (а) Изменение амплитуды скорости движения отдельной капли во времени; (б) Зависимость дисперсии скорости капли от средней скорости ее движения; (в) Скорость движения капель в вихре ( - номер капли).

каплями окружающей жидкости, в этой зоне возрастает скорость движения капель в неподвижной системе координат.

Одним из весьма интересных предсказаний работы [25] является утверждение о возможности возникновения осциллирующего режима КДХ, когда направление движения частиц в вихре изменяется во времени. Результаты данных экспериментов показывают, что “крупные” вихри являются устойчивыми, они не изменяют направление своего вращения в течение всего времени существования активности в эмульсии. Однако, при уменьшении размера вихря, возникают осцилляции в направлении вращения вихрей (Рисунок 2.6а). Изменение направления вращения вихря со временем связано со столкновением капель между собой и, как следствие, с изменением направления их движения. Так как капли при своем движении увлекают окружающую их жидкость, то смена направления движения определенной доли капель в вихре может привести к изменению направления вращения вихря как целого. Рассмотрим простую феноменологическую модель, в основе которой лежат следующие предположения: (1) все капли в эмульсии имеют одинаковый диаметр ; (2) они движутся с одинаковой скоростью ; (3) Броуновским движением и вращением капель пренебрегается; (4) между каплями действуют силы

отталкивания. Если бы капли между собой не сталкивались, то время капля прошла бы путь равный  $\tau$ . За счет столкновений капель между собой расстояние между соседними каплями за это время увеличится до  $\tau \sqrt{2}$ . Если выполняется условие  $\tau \sqrt{2} < r$ , то хаотизацией траектории капли за счет ее столкновений с другими каплями можно пренебречь. Для оценки среднеквадратичного смещения можно воспользоваться аналогией между траекторией движения активной капли и полимерной цепью [37]. В этом случае задача для оценки среднеквадратичного смещения для активной капли фактически сводится к оценке размера полимерного клубка, когда между мономерами, составляющими полимерную цепь в 2D случае, действуют силы отталкивания  $\tau$ , где  $\tau$  - характерное время между столкновениями капель,  $\tau$  - второй вириальный коэффициент,  $\tau$  - число капель на единице площади эмульсии [38]. Условие можно переписать в виде  $\tau \sqrt{2} < r$ , где  $r$  - радиус капли. Если размер вихря оказывается меньше критического значения  $r_c$ , то при прохождении капель расстояния равного размеру вихря она отклоняется от выделенного направления на расстояние, сопоставимое с самим вихрем. Это условие можно рассматривать как критерий хаотизации траектории движения капли в вихре. Так в экспериментах не наблюдалось устойчивых вихрей, если их размер был меньше  $r_c$ . Смена направления вращения вихря представляет собой относительно быстропротекающий процесс по сравнению со временем жизни самого вихря (Рисунок 2.6б). В процессе смены направления вихря можно выделить три основные стадии. На первой из них, которая протекает относительно медленно, порядка 30 % капель в вихре изменяет направление своего движения. На следующей стадии, которая протекает значительно быстрее первой, около 40 % капель в вихре изменяет направление своего движения, а уже на заключительной, медленной стадии, оставшиеся 30 % капель меняют направление своего движения. При смене направления вращения вихря в течение некоторого времени капля движется хаотически, а потом участвует в упорядоченном круговом движении (Рисунок 2.6в).

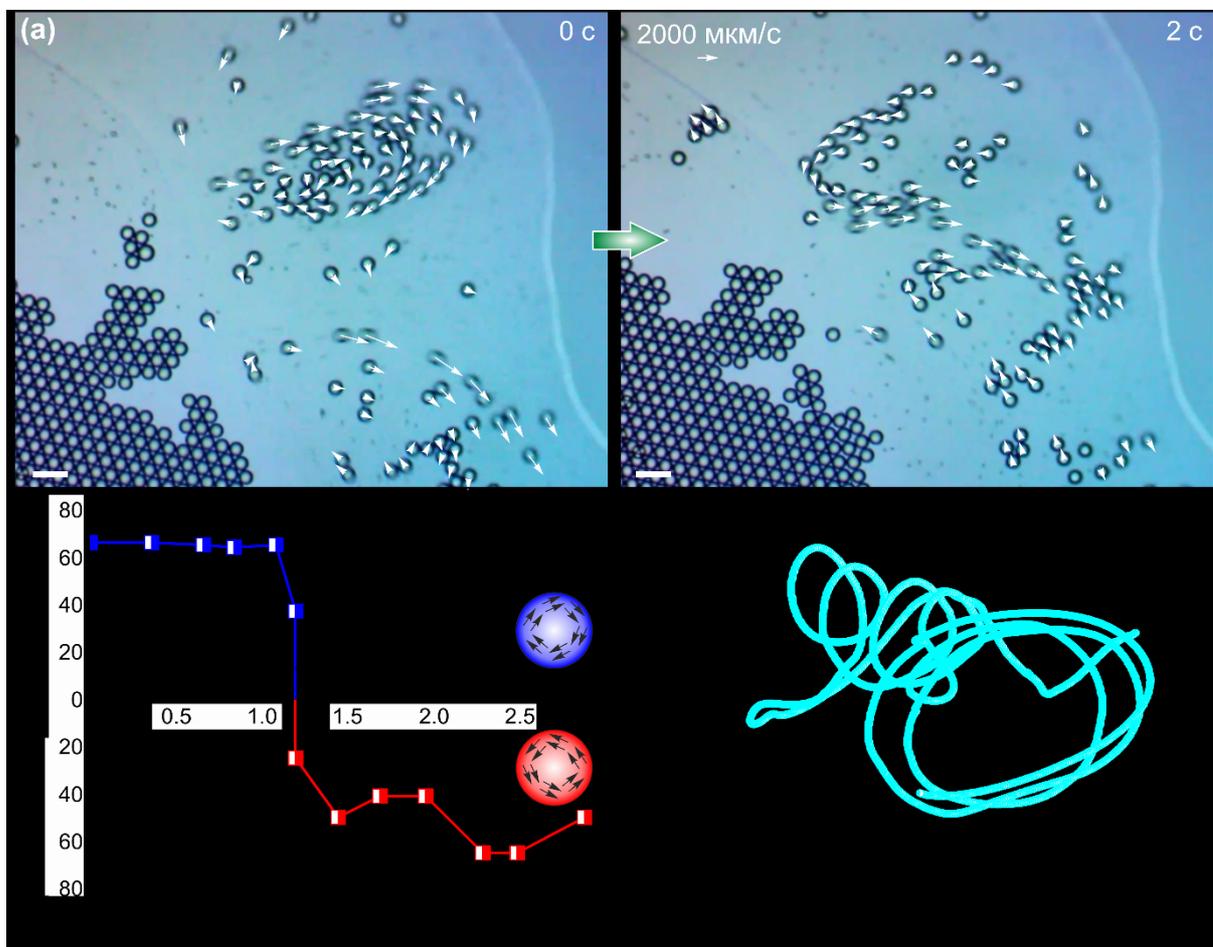


Рисунок 2.6 – (а) Фотографии вихрей, в которых изменяются направления движения капель. Диаметр капель . Средняя скорость движения капель в эмульсии . Стрелками на рисунках указано направление движения капель. Масштаб стрелок соответствует скорости . Масштабные элементы 200 мкм.; (б) Зависимость количества капель в вихре от времени. Верхняя часть графика соответствует каплям, вращающимся по часовой стрелке. Нижняя часть графика соответствует каплям, вращающимся против часовой стрелки; (в) Траектория движения капли состоит из перемежающихся участков, соответствующих хаотическому и круговому движению.

## 2.5 Выводы

В данной главе диссертации продемонстрировано, что ахиральные активные капли могут само организовываться в вихревые структуры. Ключевую роль в возникновении режима коллективной динамической хиральности (КДХ) играет

линейный размер области, ограничивающий движение капель и скорость их движения. Рисунок 2.7 представляет фазовую диаграмму для различных режимов КДХ. Для возникновения режима КДХ скорость капель в эмульсии должна быть выше некоторого нижнего предела. Устойчивый режим КДХ,

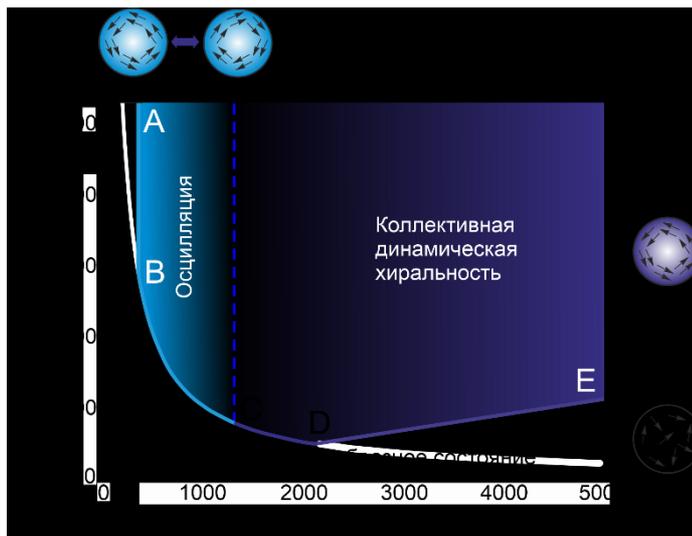


Рисунок 2.7 – Фазовая диаграмма для режима КДХ. Область на фазовой диаграмме выше линии ABC соответствует осциллирующему режиму КДХ (голубой). Область на фазовой диаграмме выше линии CDE соответствует устойчивому режиму КДХ (синий). Состояния на фазовой диаграмме ниже линии ABCDE соответствуют хаотическому движению капель (белый).

соответствующий неизменному направлению вращения капель в вихре, возникает лишь в том случае, если размер области, ограничивающий движение капель, больше некоторого нижнего предела. При уменьшении линейного размера области, режим КДХ становится неустойчивым, направление движения капель в вихрях периодически изменяется.

### ГЛАВА 3. КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ В АКТИВНОЙ ЭМУЛЬСИИ

### 3.1 Введение

Задача выращивания кристалла в активной материи во многом близка к проблеме кристаллизации пассивных коллоидных частиц [14-16]. Одним из общих требований для роста кристалла является монодисперсность частиц, но для активной материи возникает также и дополнительное условие, которое заключается в необходимости диссипации кинетической энергии активных частиц при их сближении с поверхностью кристалла [11]. Если это требование не удовлетворяется, то самодвижущиеся частицы покинут поверхность кристалла. Методы создания активной материи, обладающей такими совокупными свойствами, являются малоизвестными [10]. Одним из наиболее перспективных претендентов для реализации этой цели являются активные эмульсии [17-19].

### 3.2 Методика экспериментального исследования

Для исследования кинетики роста кристалла в активной эмульсии использовалась эмульсия октан-в-воде, которая активировалась с помощью аммиака. Метод изготовления подобной активной эмульсии подробно описан в главах 1 и 2. Поэтому в данном разделе диссертации рассматриваются лишь некоторые основные особенности экспериментальной методики, связанной с выращиванием кристалла в активной эмульсии. Для изготовления монодисперсной эмульсии октан-в-воде использовался гидрофильный стеклянный чип (# 3000158, Dolomite) с глубиной каналов (Рисунок 3.1). Во всех экспериментах с монодисперсной эмульсией диаметр каплей равен . При исследовании полидисперсной активной эмульсии использовалась смесь каплей с диаметрами и . Разброс каплей по диаметру принадлежал диапазону . Стеклопластина предварительно

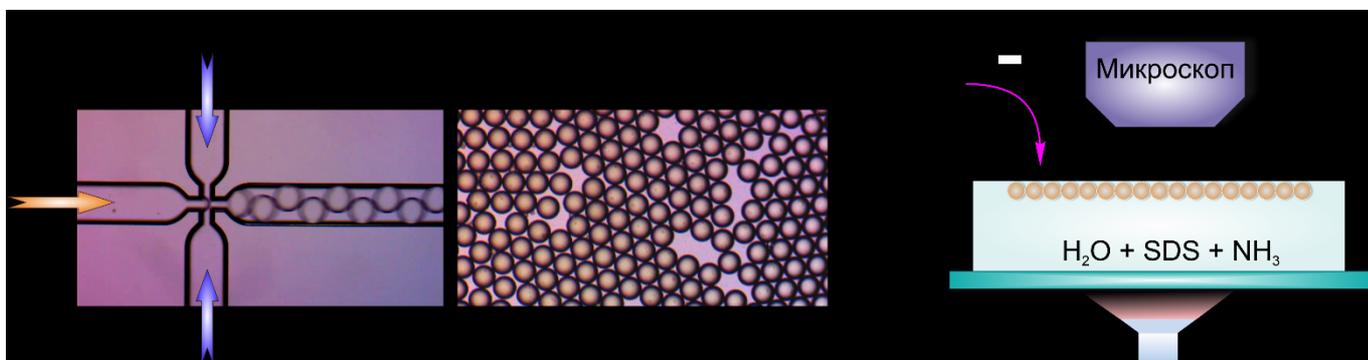


Рисунок 3.1 – Экспериментальное оборудование для исследования кристаллизации в активной эмульсии. (а) (Слева) Фотография чипа для получения монодисперсной эмульсии октан-в-воде. (Справа) Фотография монодисперсной эмульсии; (б) Схема экспериментального стенда.

обезжиривалась с помощью этанола и сушилась в муфельной печи при температуре в течение 30 мин. После охлаждения пластины до температуры , она протиралась октаном, а уже потом на ее поверхность наносилась эмульсия. Толщина слоя эмульсии на стеклянной пластине составляла , а характерный диаметр области, занятой активной эмульсией не превышал 2 мм. Капли в эмульсии располагались в один слой вблизи межфазной границы воздух-вода, так как “коэффициент выхода” [28] больше нуля , где - межфазное натяжение воздух-вода, - межфазное натяжение масло-вода, - межфазное натяжение масло-воздух (Таблица 3.1).

Для активации эмульсии использовался водный раствор аммиака. Для этого капля аммиака объемом с помощью микро шприца наносилась на внешнюю поверхность слоя эмульсии. Движение капель всегда начиналось на границе зоны занятой аммиаком из-за градиента концентрации аммиака. Так как время диффузионного перемешивания для области занятой аммиаком, значительно превышает характерное время проведения эксперимента (), то распределение концентрации аммиака внутри этой области является почти

Таблица 3.1 – Равновесные значения межфазного натяжения,

Поверхность	Межфазное
-------------	-----------

	<b>натяжение (мН/м)</b>
Вода + 57.8 мМ	32.2±0.3
СДС/Воздух	
Октан/Воздух	21.2±0.2
Октан/Вода + 57.8 мМ	6.4±0.1
СДС	

однородным, за исключением узкой пограничной зоны. В процессе активного движения капель, аммиак из водного раствора эмульсии диффундирует в капли октана. Аммиак растворяется в воде в любых соотношениях, а его растворимость в октане составляет при температуре . В основе возникновения активного движения капель в эмульсии лежит эффект Марангони. Возможность активного движения капли в области эмульсии с однородным распределением аммиака, обусловлена нарушением симметрии для распределения концентрации аммиака на поверхности движущейся капли. Для регулирования скорости движения капель в эмульсии, изменялась концентрация аммиака в водном растворе микрокапли, которая наносилась на внешнюю поверхность эмульсии. Для измерения межфазного поверхностного натяжения использовался тензиометр KRUSS DSA 30R. Для поддержания постоянной температуры , использовался термостат HUBER K6-CC. Все измерения осуществлялись после установления равновесия, через 860 с. с начала момента формирования капли. Для визуализации процесса роста кристалла в активной эмульсии использовался микроскоп Bresser Biolux SEL. Для съемки процесса кристаллизации и движения капель в эмульсии использовались камеры TopCam (30 кадров/секунда) и EverCam (500 кадров/секунда). Среднее значение скорости движения капель в эмульсии рассчитывалось путем осреднения по всей совокупности движущихся капель в области видимости, в течение . Объем кристалла в заданный момент времени рассчитывался как количество капель, присоединенных к кристаллу, в расчете на одну каплю расположенную на поверхности зародыша. Скорость роста кристалла рассчитывалась, как количество

капель, присоединяемых к кристаллу в единицу времени, в расчете на одну каплю, расположенную на поверхности зародыша. Аналогичным образом рассчитывалась частота отрыва капель от поверхности кристалла. Время, в течение которого осуществлялось наблюдение за процессом кристаллизации, составляло порядка . Структурные характеристики [32] жидкости важны для анализа процесса роста кристалла, поэтому в жидкой фазе для каждой капли вычислялся ориентационный параметр . Для совершенной гексагональной решетки величина угла между двумя ближайшими каплями составляет и , а при нарушении правильности расположения капель величина уменьшается .

### 3.3 Кинетика роста кристалла

Для выращивания кристалла использовалась активная эмульсия масло-в-воде, где монодисперсные капли октана диаметром были диспергированы в водном растворе анионного стабилизатора ДСН. Для активации эмульсии применялся водный раствор аммиака, капля которого наносилась на внешнюю поверхность эмульсии аммиака. За счет диффузии аммиака из водной фазы в капли масла, распределение концентрации аммиака на межфазной поверхности, движущейся капли оказывается не равномерным. В силу зависимости межфазного натяжения от концентрации аммиака, возникает течение Марангони вблизи поверхности капли. Путем изменения концентрации аммиака в водном растворе, можно варьировать скоростью движения капель в эмульсии в диапазоне порядка величины, что имеет существенное значение для исследования кинетики кристаллизации. Движение капель в эмульсии ограничивалось только областью занятой аммиаком.

Исследовался процесс гетерогенной кристаллизации в активной эмульсии, когда в роли зародыша выступал ранее сформированный 2D кристалл с гексагональной решеткой. В активной эмульсии рост кристалла наблюдается даже если фракция капель в газовой фазе составляет всего 0.12, что существенно отличает ее от процесса кристаллизации пассивных монодисперсных твердых сфер.

Конденсация капель из газовой фазы в твердую, протекала через образование промежуточной жидкой фазы, что обусловлено отсутствием взаимодействий между каплями [20]. Рост кристалла осуществляется по всей поверхности зародыша, однако скорость кристаллизации на различных участках поверхности была неравномерной и зависела от поля скоростей в жидкой фазе.

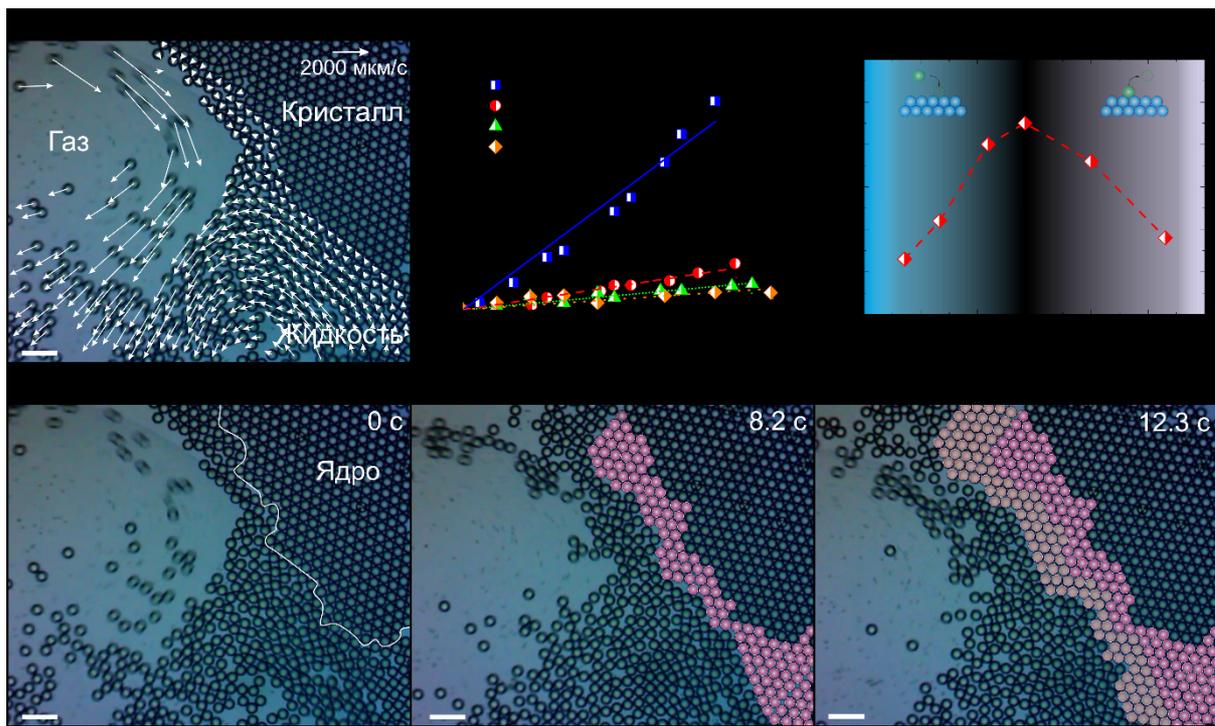


Рисунок 3.2 – Рост кристалла в активной эмульсии. (а) Фотография процесса кристаллизации в активной эмульсии. Средняя скорость движения капель в эмульсии равна  $v$ . Стрелки указывают направление и величину скорости движения капель. Масштаб стрелки соответствует скорости движения капель  $v$ ; (б) Зависимость объема кристалла от времени, при вариации средней скорости движения капель в эмульсии. Объем кристалла изменяется линейным образом от времени, с наименьшим значением коэффициента регрессии равным  $k$ ; (в) Зависимость скорости роста кристалла от средней скорости движения капель в эмульсии; (г) Последовательные стадии роста кристалла во времени. Масштабные элементы,  $l$ .

Объем кристалла изменяется линейным образом со временем (Рисунок 3.2б). Кроме того, скорость роста кристалла зависит от средней скорости движения капель в эмульсии и имеет максимум при вариации скорости движения капель в эмульсии (Рисунок 3.2в). Скорость роста кристалла определяется конкуренцией между процессами присоединения и отрыва капель от поверхности кристалла. С ростом скорости движения капель в эмульсии возрастает частота соударения капель с поверхностью кристалла, что способствует увеличению частоты присоединения капель к поверхности кристалла. Вместе с тем, от скорости движения капель в эмульсии зависит величина сдвиговых напряжений, под действием которых капли могут отрываться от поверхности кристалла (Рисунок 3.3).

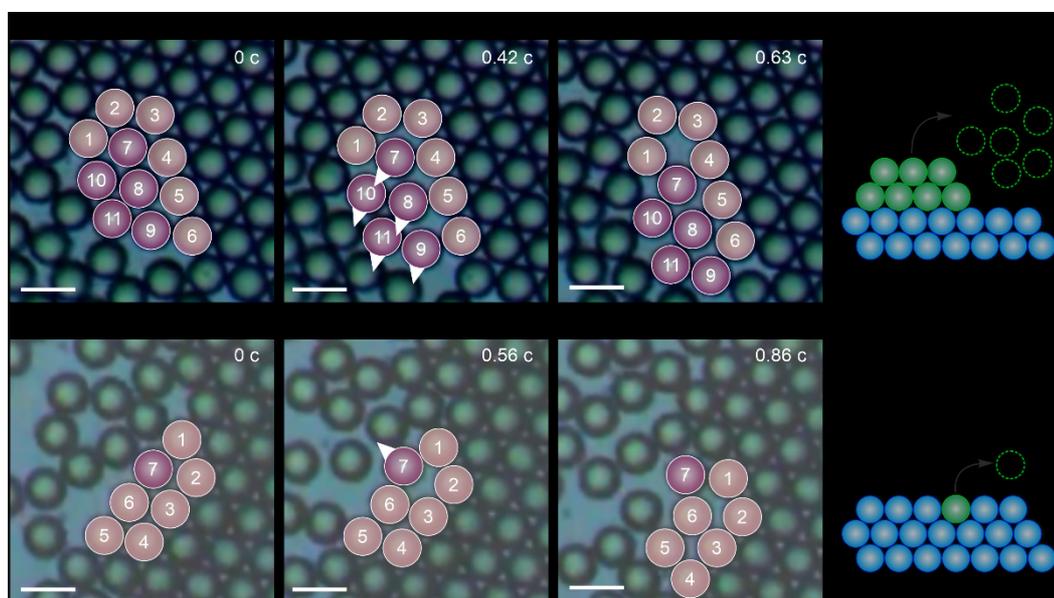


Рисунок 3.3 – Десорбция капель с поверхности кристалла. (а) Десорбция агломерата капель с поверхности кристалла. Средняя скорость движения капель в эмульсии равна  $v$ ; (б) Отрыв одиночной капли от поверхности кристалла. Средняя скорость движения капель в эмульсии равна  $v$ . Стрелки указывают направление движения капель. Масштабные элементы,  $\mu\text{m}$ .

При малых скоростях движения капель в эмульсии, основную роль в кинетике кристаллизации играет процесс присоединения капель к поверхности кристалла

(Рисунок 3.4), но с ростом скорости движения капля возрастает частота отрыва капля от поверхности кристалла.

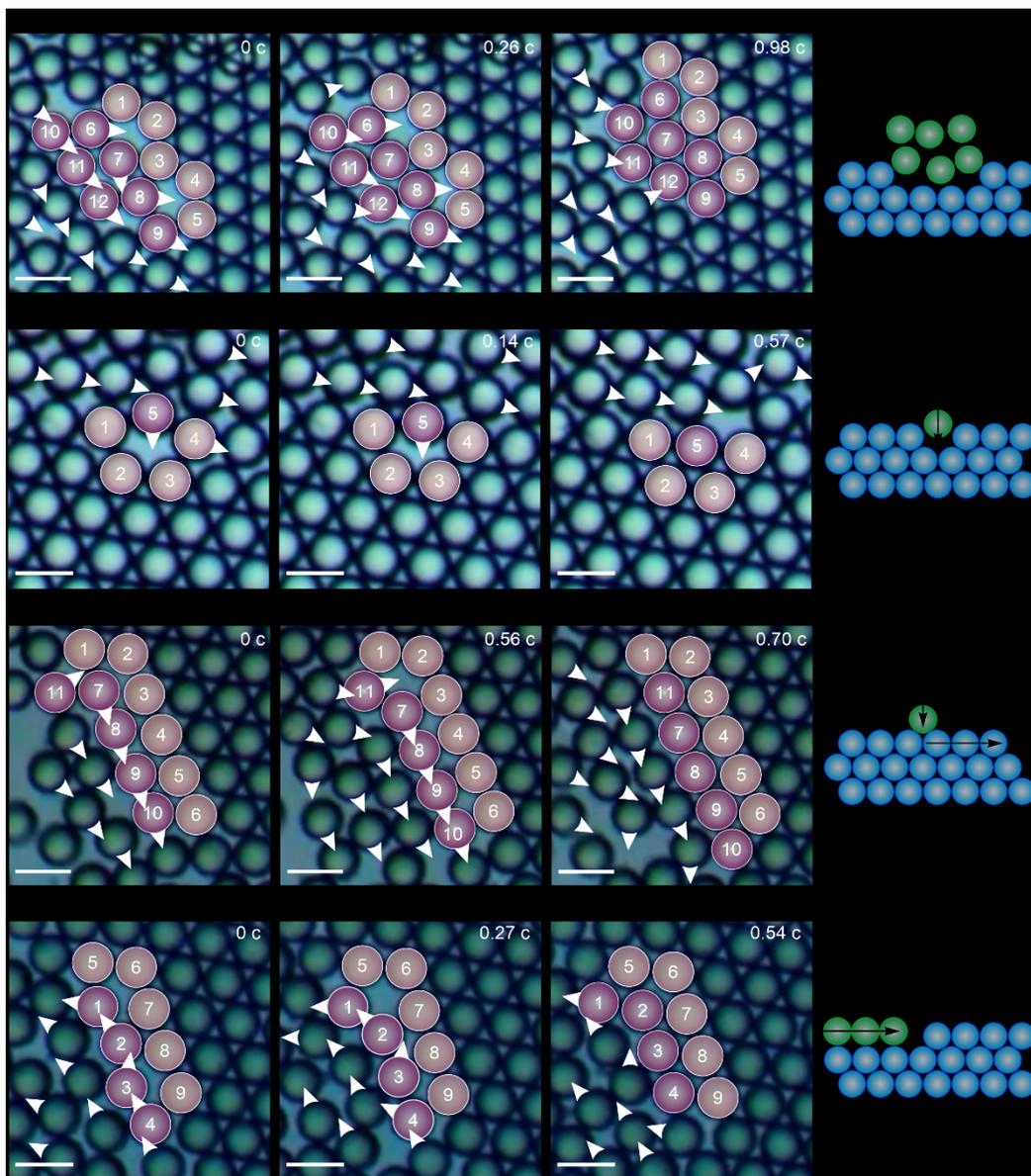


Рисунок 3.4 – Адсорбция капля на поверхности кристалла. (а) Адсорбция агломерата капля на поверхности кристалла. Средняя скорость движения капля в эмульсии составляет  $v$ ; (б) Адсорбция одиночной капли в вакантную дырку на поверхности кристалла. Средняя скорость движения капля в эмульсии составляет  $v$ ; (в) Адсорбция одиночной капли на поверхности кристалла по механизму внедрения. Средняя скорость движения капля в эмульсии составляет  $v$ ; (г) Присоединение кластера капля к ступеньке на поверхности кристалла. Средняя скорость движения

капель в эмульсии составляет . Стрелки указывают направление движения капель. Масштабные элементы, .

Немонотонный характер зависимости скорости роста кристалла от скорости движения капель в эмульсии, определяется конкуренцией между этими процессами (Рисунок 3.5).

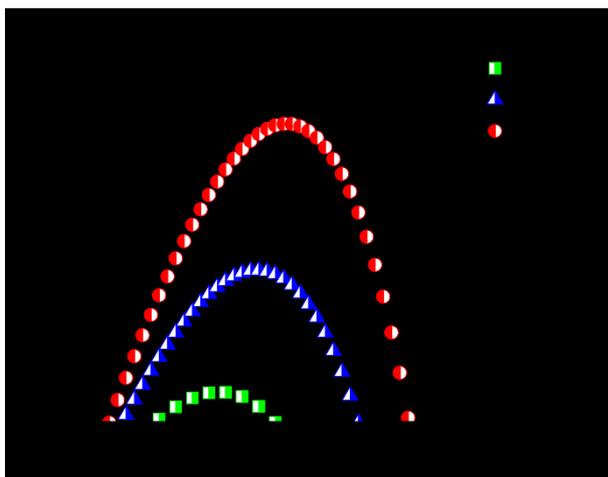


Рисунок 3.5 – Расчетная зависимость для скорости роста кристалла. Зависимость скорости роста кристалла от скорости движения капель в эмульсии (расчет по формуле (3.1)). С увеличением вероятности адсорбции капель на поверхности кристалла скорость роста кристалла возрастает.

Скорость роста кристалла зависит от соотношения скоростей присоединения и отрыва капель к поверхности кристалла. Частота присоединения капли к поверхности кристалла определяется частотой соударения капель с ее поверхностью. В процессе кристаллизации поверхность кристалла покрыта пленкой жидкости, где капли движутся в поле сдвиговых деформаций. Из-за различия в скоростях движения различных слоев жидкости, капли сталкиваются с другом с некоторой частотой , где численность капель на единице поверхности, скорость движения капель, диаметр капель. Не каждое соударение капли с поверхностью кристалла сопровождается ее захватом, что учитывается вероятностью присоединения капли к поверхности кристалла , поэтому частота присоединения капель к поверхности будет меньше, чем частота соударения капель

с поверхностью кристалла . Наряду с процессом присоединения капель к поверхности кристалла, часть капель отрывается от его поверхности под действием сдвиговых напряжений. Для оценки частоты отрыва капель от поверхности можно использовать подход, который предложил Белл [32]. Если бы на каплю, находящуюся на поверхности кристалла, не действовали бы сдвиговые напряжения, то время жизни капли на поверхности кристалла зависело бы только от величина энергии притяжения капли ее соседями на поверхности кристалла и равнялось бы . Однако из-за действия сдвиговых напряжений энергетический барьер, который необходимо преодолеть для отрыва капли с поверхности кристалла снижается от величины до значения , эффективная вязкость в эмульсии. Поэтому частота отрыва капли от поверхности кристалла, при действии сдвиговых напряжений, будет зависеть от скорости движения капель в потоке . Итоговая скорость роста кристалла определяется конкуренцией между процессами присоединения и отрыва капель от поверхности кристалла

(3.1)

где  $i_s$  число капель в кристалле,  $v$ ,  $v_c$  . Максимальная скорость роста кристалла соответствует скорости движения капель в потоке . При малых скоростях движения капель в потоке , скорость роста кристалла в основном определяется частотой присоединения капель к поверхности кристалла, а при  $v > v_c$  существенное влияние приобретает процесс отрыва капель. Чем больше вероятность присоединения капли к поверхности кристалла (увеличение параметра  $\beta$ ), тем выше скорость роста кристалла (Рисунок 3.5). Максимальной скорости роста кристалла соответствует величина  $v_c$ . Если вероятность присоединения капли к поверхности кристалла меньше некоторой критической величины  $\beta_c$ , то кристаллизация не будет расти.

Вблизи поверхности кристалла образуется тонкий слой жидкой фазы, по толщине которого капли замедляют свое движение и уменьшается среднее значение ориентационного параметра  $\langle \cos^2 \theta \rangle$  (Рисунок 3.6). Вблизи поверхности

кристалла ориентационного параметра в жидкости более высокий, чем дальше слой жидкости находится от поверхности кристалла, тем меньше в ней степень порядка.

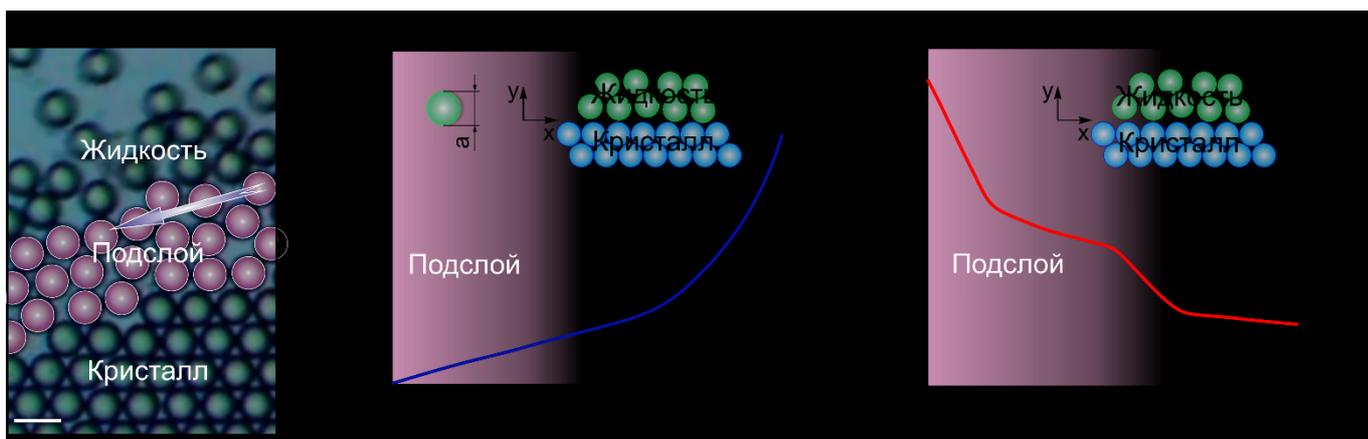


Рисунок 3.6 – Плёнка жидкости на поверхности кристалла. (а) Фотография пленки жидкости на поверхности кристалла. Средняя скорость движения капель в эмульсии составляет  $v$ . Масштабный элемент,  $\lambda$ . (б) Профиль скорости для капель по толщине пленки жидкости, примыкающей к поверхности кристалла. Диаметр капель  $d$ ; (в) Распределение  $\sigma$  по толщине пленки жидкости, примыкающей к поверхности кристалла. В пленке жидкости можно выделить подуровень, который характеризуется более высокой степенью порядка (малиновый цвет).

Однако в жидкой фазе, вблизи поверхности кристалла, возможно образование агрегатов с более высокой степенью порядка, чем окружающая их жидкая фаза. Эти кластеры как единое целое присоединяются к поверхности кристалла (Рисунок 3.4), при этом они не являются кристаллитами [21], а представляют собой агрегаты капель с более высокой степенью порядка, чем окружающая их жидкость. Присоединение капель к поверхности кристалла может протекать различными способами. Один из них связан с адсорбцией одиночной капли в вакантную дырку на поверхности кристалла (Рисунок 3.4б). Кроме того, возможно присоединение капли к поверхности кристалла по механизму внедрения, когда под действием сдвиговых напряжений сдвигается верхний слой капель на поверхности кристалла, в

результате чего образуется вакантная область - “дырка”. На следующей стадии эта дырка заполняется одиночной каплей (Рисунок 3.4в). К поверхности кристалла со ступенькой, возможно подсоединение кластера, который движется вдоль поверхности кристалла как единое целое (Рисунок 3.4г).

При увеличении напряжений сдвига он может терять свою устойчивость и даже плавиться [23,24]. Поэтому при повышенных напряжениях сдвига, характерных для больших скоростей движения капель в эмульсии, становится возможным отрыв и перемещение некоторых частей кристалла из одного положения равновесия в другое (Рисунок 3.7).

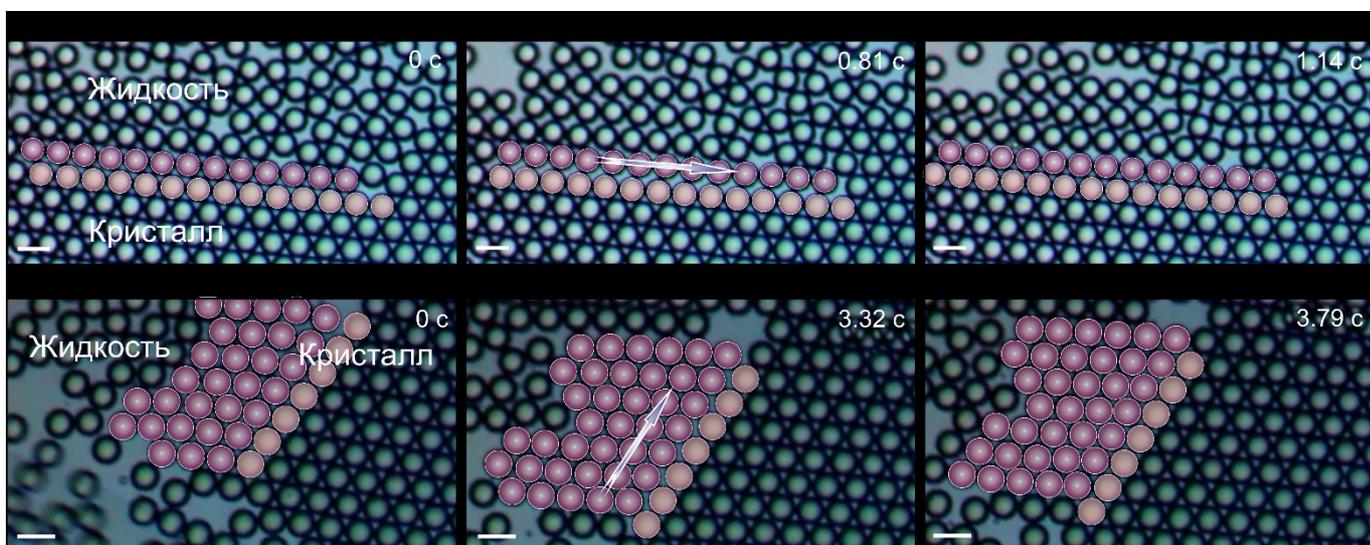


Рисунок 3.7 – Сдвиговые напряжения способствуют отрыву и перемещению частей кристалла; а, Средняя скорость движения капель в эмульсии равна  $v$ . Под действием сдвиговых напряжений смещается монослой капель на поверхности кристалла. (б) Отрыв и перемещение части кристалла, состоящего из нескольких слоев, под действием сдвиговых напряжений. Средняя скорость движения капель в эмульсии равна  $v$ . Масштабные элементы,  $\lambda$ .

Одним из ключевых факторов, определяющих возможность кристаллизации в активной эмульсии является монодисперсность капель. В полидисперсной активной эмульсии образуется стекло (Рисунок 3.8), поэтому исследование этого класса

активной эмульсии может представлять интерес для области активных стекол [25]. Активная эмульсия может служить модельной системой для исследования проблем, связанных с ростом биологических тканей [13]. Такая активная система имеет потенциал для исследования фундаментальных вопросов связанных с эволюцией, возникновением клеток и сложных живых организмов [26].

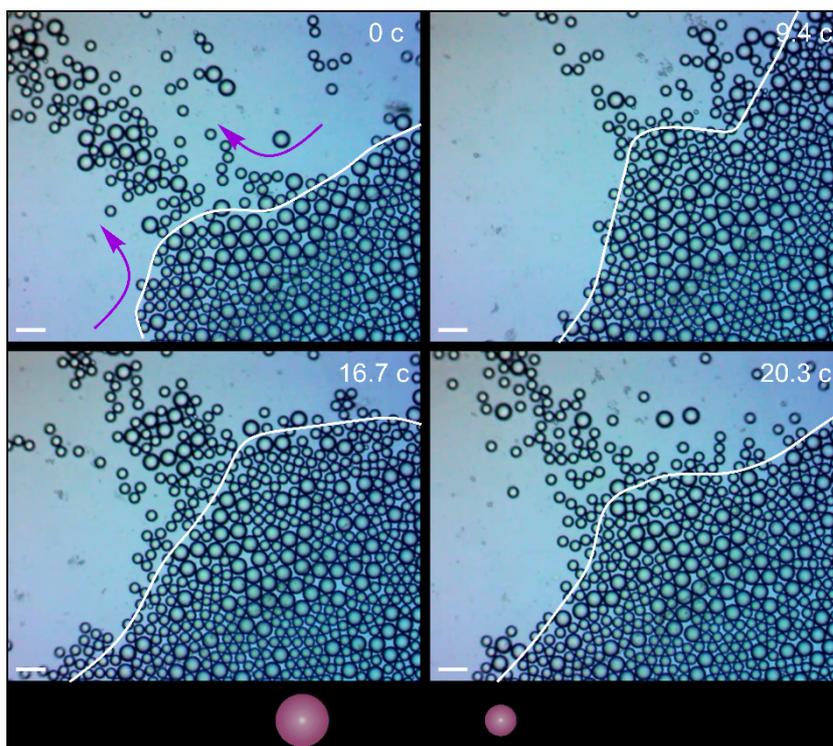


Рисунок 3.8 – В полидисперсной эмульсии образуется стекло. В активной эмульсии, состоящей из смеси капель двух видов и , кристалл не образуется. Масштабный элемент, .

### 3.4 Выводы

В данной главе диссертации продемонстрировано, что активные капли при определенных условиях, могут формировать двумерный коллоидный кристалл. Скорость роста кристалла зависит от средней скорости движения капель в эмульсии и имеет максимум при вариации скорости движения капель в эмульсии. Скорость роста кристалла определяется конкуренцией между процессами присоединения и

отрыва капель от поверхности кристалла. С ростом скорости движения капель в эмульсии возрастает частота соударения капель с поверхностью кристалла, что способствует увеличению частоты присоединения капель к поверхности кристалла. Вместе с тем, от скорости движения капель в эмульсии зависит величина сдвиговых напряжений, под действием которых капли могут отрываться от поверхности кристалла.

## ГЛАВА 4. ПЕРЕМЕЩЕНИЕ КАПЕЛЬ В ЭМУЛЬСИИ С ПОМОЩЬЮ МАГНИТНЫХ НАНО ЧАСТИЦ

### 4.1 Введение

Мир микро/нано моторов чрезвычайно разнообразен [1-4], а широкий исследовательский интерес к этим системам обусловлен большим многообразием прикладных задач, которые можно решать с их помощью, в таких областях, как медицина [5-18], экология [19-24], при создании сенсоров [25-27], для деградации антибиотиков и борьбы с бактериями [28,29]. В настоящее время разработаны или находятся в состоянии исследований большое многообразие микро/нано моторов: Янус микро/наномоторы [30-32], спиралевидные микромоторы [33], трубчатые микромоторы [34], активные капли [34-38], биогибридные роботы [39], микромоторы на основе оксидов металлов [40-42]. Движение микро/нано моторов может быть обусловлено различными факторами: воздействием света [43-50], протеканием химических реакций [51-55], воздействием акустических, электрических и магнитных полей [55-66]. Одним из наиболее широко распространенных методов воздействия является магнитное поле, когда микро/наномоторы могут преобразовывать энергию магнитного поля в механическую энергию. Значительный исследовательский интерес к этому методу перемещения микро/нано моторов обусловлен тем обстоятельством, что магнитное поле слабой интенсивности безвредно для живых организмов. Несмотря на принципиальную простоту данного метода его использование может сталкиваться с рядом трудностей и ограничений.

Для решения многих прикладных задач, связанных с биохимией, доставкой лекарств, возникает необходимость перемещения капель в магнитном поле [67,68]. Для того, чтобы капля обладала способностью двигаться в магнитном поле она должна включать в себя магнитный материал - магнитные нано частицы и/или парамагнитные молекулы. В зависимости от пространственного распределения

магнитного материала в каплях: капли ферро жидкости, магнитный жидкий “мрамор” и капли в состав которых входят магнитные нано частицы. Однако не всегда возможно или целесообразно внедрять магнитный материал внутрь капли. В данной работе для перемещения капель в эмульсии в неоднородном магнитном поле была выбрана другая стратегия, когда магнитные частицы внедряются не в каплю, а распределяются в сплошной фазе эмульсии. Для анализа этого способа перемещения эмульсионных капель использовалась эмульсия масло-в-воде, где в сплошной фазе эмульсии были диспергированы ферро магнитные нано частицы. В данной главе диссертации анализируется движение эмульсионных капель при вариации диаметра капель, вязкости сплошной фазы эмульсии, градиента магнитного поля и численной плотности капель в эмульсии. В реальных условиях движение микромоторов всегда ограничено стенками канала и/или различными препятствиями, которые оказывают существенное влияние на движение микромоторов [69,70]. Для анализа влияния роли границ в работе анализируется движение капель в пленке жидкости и в капилляре. Результаты данных исследований показывают, что процесс перемещения капель в эмульсии во многом зависит от того является ли магнитные нано частицы гидрофобными или гидрофильными. Гидрофобные магнитные нано частицы адсорбируются на поверхности капель и выполняют роль моторов при их перемещении. Гидрофильные магнитные нано частицы, напротив, не адсорбируются на поверхности капель, а приводят в движение сплошную фазу эмульсии. Такие частицы выполняют роль своеобразного насоса, они перемещают сплошную фазу эмульсии, а вместе с ней и капли. В данной главе также анализируются условия, необходимые для перемещения эмульсионных капель в неоднородном магнитном поле. Представленный здесь метод перемещения эмульсионных капель относительно простой, не чувствителен к химическому составу капель и может найти свое применение в системах доставки лекарств.

## 4.2 Методика проведения экспериментального исследования

Октан (C<sub>8</sub>H<sub>18</sub>) и додецил сульфат натрия (ДСН, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na) были получены от компании Sigma-Aldrich и использовались без дальнейшей очистки. Для модификации вязкости сплошной фазы эмульсии использовался гидроксиэтилцеллюлоза (Natrosol 250 HBR). Ферро магнитные нано частицы были получены от компании PlasmaChem GmbH. Магнитные нано частицы имели двухслойную структуру – железное ядро, покрытые углеродной оболочкой. Средний диаметр нано частиц был равен 40 нм, при этом минимальный диаметр составлял 5 нм, а максимальный - 200 нм. При получении гидрофильных нано частиц их поверхность была обработана олеиновой кислотой в процессе термообработки производителем (PlasmaChem GmbH).

ДСН растворялся в дистиллированной воде и подвергался операции старения в течение одного часа. Концентрация ДСН в растворе составляла 0.8 мас. %. Ферро магнитные нано частицы были диспергированы в водном растворе ДСН. Для этого суспензия раствора ДСН - нано частицы подвергалась ультразвуковой обработке с частотой 20 кГц в течение 10 мин. Эмульсия октан-в-воде была изготовлена с помощью системы микрофлюидики (Dolomite). Средний размер капель в эмульсии принадлежал диапазону от 60 до 130 мкм. Диаметр капель в эмульсии регулировался путем изменения расходов водной и масляной фаз. В полученную эмульсию добавлялась суспензия с магнитными нано частицами. Для модификации вязкости водной фазы эмульсии использовался Natrosol 250 HBR. Предварительно Natrosol 250 HBR растворялся в горячей воде с концентрацией 0.8 мас. % при температуре 70 °C и подвергался старению в течении 6 часов. Перед использованием раствор охлаждался до комнатной температуры и разбавлялся водой до заданного значения вязкости. Вязкость водного раствора Natrosol 250 HBR измерялась с помощью вискозиметра Освальда. Тензиометр KRUSS DSA 30R использовался для измерения межфазного натяжения. Межфазное натяжение для поверхности октан-вода составляло 35 мН/м. Движение эмульсионных капель исследовалось в пленке жидкости и капилляре.

Пленка эмульсии с толщиной слоя порядка помещалась на стеклянную пластину. Капли масла в эмульсии располагались ближе к межфазной поверхности воздух-вода. Для исследования движения капель в капилляре использовалась силиконовая трубка с внутренним диаметром 0.8 мм. Неоднородное магнитное поле создавалось с помощью постоянного магнита неодим-железо-бор. Интенсивность магнитного поля изменялась в диапазоне от 5 до 20 мТ. Для измерения магнитного поля использовался магнетометр TD8620 (Changsha Tunkia). Средний линейный размер магнитного кластера оценивался путем арифметического осреднения максимальной длины и ширины кластера в плоскости наблюдения.

### 4.3 Гидрофобные нано частицы

Рассмотрим процесс перемещения капель октана в эмульсии, в случае использования гидрофобных магнитных нано частиц (МНЧ) (Рисунок 4.1а). В магнитном поле, за счет диполь-дипольного взаимодействия, МНЧ формируют анизотропные подвижные кластеры микроскопического размера, которые преимущественно адсорбируются на поверхности капель, что приводит к образованию агломератов МНЧ-капля (Рисунок 4.1б). Некоторые магнитные кластеры не адсорбировались на поверхности капель, а двигались самостоятельно в сплошной фазе эмульсии. Роль моторов в агломератах МНЧ-капля выполняли кластеры из МНЧ, на которые в неоднородном магнитном поле действует сила. Под действием магнитной силы агломераты МНЧ-капля в эмульсии двигались с более высокими скоростями, чем окружающие их капли (Рисунки 4.1в, г, д). Скорость перемещения агломератов определялась объемом магнитного кластера, адсорбированного на поверхности капли (Рисунок 4.1д). Учитывая, что в рассматриваемых случаях, диаметр кластера из МНЧ был, как правило, значительно меньше диаметра капель, то сила сопротивления, действующая на агломерат мотор-капля, равна  $\frac{4}{3}\pi R^3 \rho \nu$ , где  $\rho$  - динамическая вязкость жидкости,  $R$  - диаметр капли,  $\nu$  - линейный размер кластера из МНЧ. В свою очередь, магнитная сила, действующая

на кластер из МНЧ равна  $F_{\text{маг}} = \frac{4\pi}{3} \chi V \nabla H$ , где  $V$  – объем кластера,  $\chi$  – намагниченность,  $\nabla H$  – интенсивность магнитного поля. Исходя из равенства этих сил, следует, что скорость движения

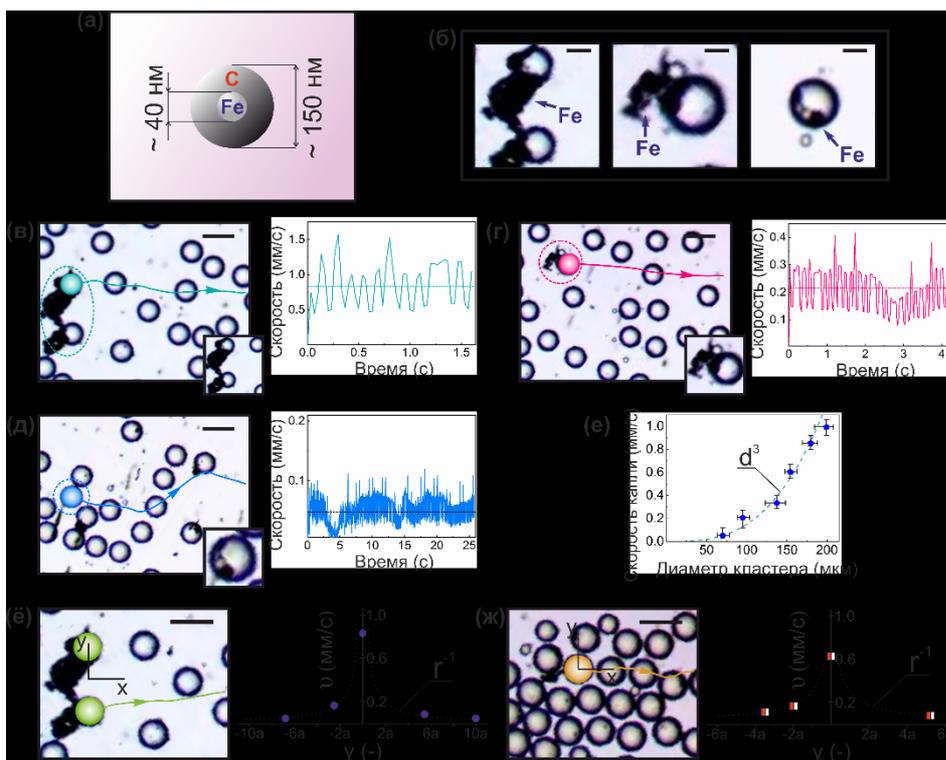


Рисунок 4.1 – Движение капель в пленке жидкости при использовании гидрофобных МНЧ (толщина пленки жидкости  $\delta$ , градиент магнитного поля  $\nabla H$ , диаметр капель  $d$ ). (а) Структура МНЧ; (б) Изображения агломератов МНЧ-капля, масштабные элементы:  $10 \mu\text{m}$ ; (в), (г), (д) (Слева) Фото агломерата МНЧ – капля. Линия со стрелкой указывает траекторию движения агломерата, масштабные элементы:  $10 \mu\text{m}$ . (Справа) Зависимость мгновенной скорости агломерата от времени; (е) Зависимость средней скорости движения агломератов МНЧ – капля в эмульсии от линейного размера кластера из МНЧ; (ё), (ж) (Слева) Фото агломерата МНЧ – капля. Линия со стрелкой указывает траекторию движения агломерата, масштабные элементы:  $10 \mu\text{m}$ . (Справа) Зависимость скорости движения пассивных капель в эмульсии от расстояния до активного агломерата МНЧ – капля. (ё) 16 % эмульсии занято каплями. (ж) 39 %.

агломерата МНЧ-капля зависит от линейного размера магнитного кластера, как (Рисунок 4.1е).

Несмотря на то, что на поверхности некоторых капель МНЧ не адсорбируются, пассивные капли в эмульсии также движутся. Обусловлено это тем, что подвижные агломераты МНЧ-капля увлекают окружающую их жидкость, а вместе с ней и пассивные капли. Характерное расстояние, на которое распространяется влияние движущегося агломерата МНЧ-капля, зависит от численной плотности капель в эмульсии. Так если в эмульсии с малой плотностью капель, влияние подвижного агломерата распространяется на расстояние порядка десяти калибров капли (Рисунок 4.1ё), то при увеличении плотности капель в эмульсии до оно не превышает (Рисунок 4.1ж).

Представляет интерес оценить закон, по которому убывает скорость движения пассивных капель с расстоянием от активного агломерата МНЧ-капля. Так как скорость перемещения агломератов в рассматриваемых случаях не превышала, то нелинейным конвективным членом в уравнении Навье-Стокса можно пренебречь из-за малости числа Рейнольдса. В этом случае уравнение движения примет вид. Так как ротор любого градиента равен нулю, то из предыдущего уравнения следует. Зависимость является решением уравнения Лапласа, а, следовательно, и предыдущего уравнения. Подвижный агломерат увлекает окружающую его жидкость, скорость которой уменьшается с расстоянием от агломерата по закону. По такому же закону изменяется и скорость движения пассивных капель в эмульсии (Рисунки 4.1ё, 1ж).

#### 4.4 Условия перемещения капель

Перемещение капель в эмульсии с помощью МНЧ не всегда возможно, поэтому представляет интерес установить условия, необходимые для перемещения капель. Для определенности рассмотрим случай, когда градиент магнитного поля

был равен . Одним из факторов, влияющим на возможность перемещения капли в эмульсии является ее диаметр. Если диаметр капель в эмульсии октан-в-воде превышает некоторый критический уровень (), то их перемещение становится невозможным. Например, из рисунка 4.2 видно, что подвижный

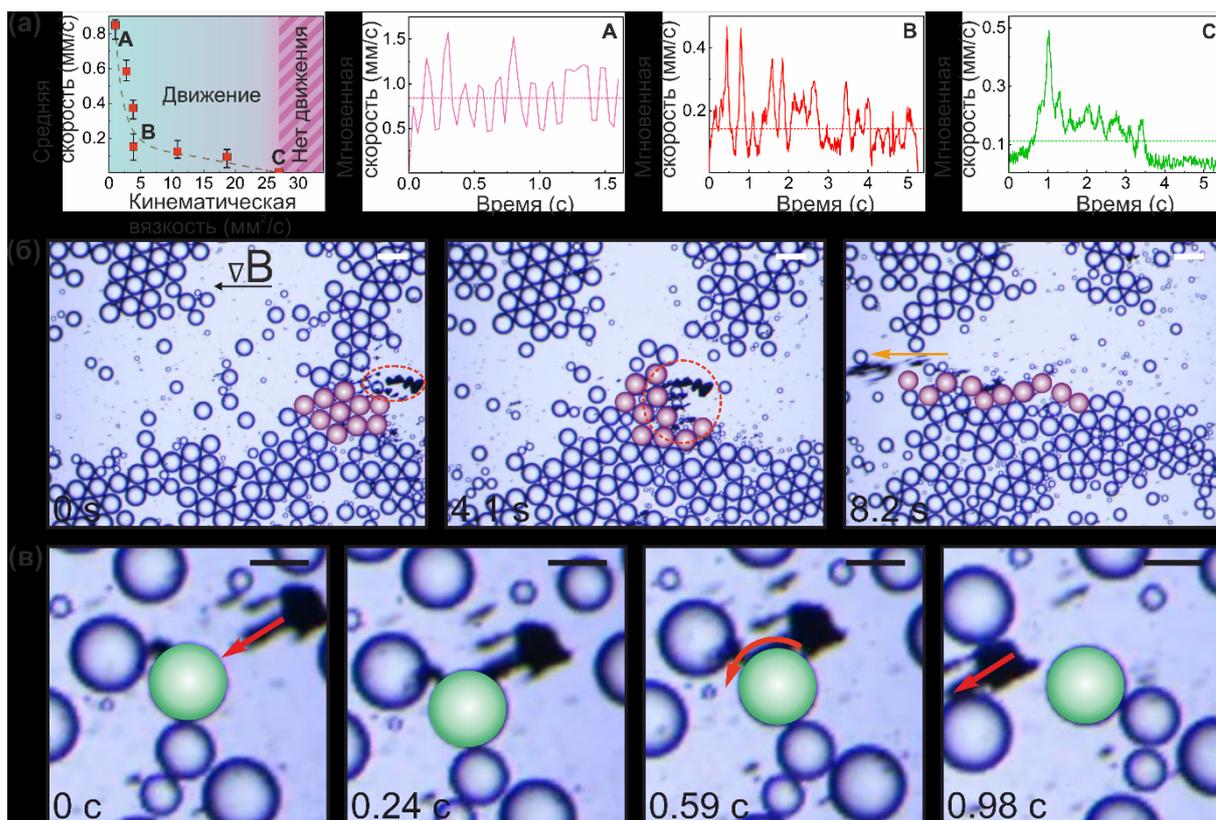


Рисунок 4.2 – Движение капель в пленке жидкости при использовании гидрофобных МНЧ (толщина пленки жидкости , градиент магнитного поля ). (а) (Слева) Зависимость средней скорости движения капель в эмульсии октана в воде от кинематической вязкости сплошной фазы эмульсии (диаметр капель , эмульсии занято каплями). (Справа) Зависимость мгновенной скорости движения агломератов МНЧ – капля от времени при изменении вязкости водной фазы (буквы А, В, и С соответствуют точкам на графике справа); (б) Последовательность снимков, демонстрирующая влияние размера кластера из МНЧ, на перемещение капель в эмульсии, масштабные элементы: 20 (диаметр капель ); (в) Последовательность снимков, демонстрирующая процесс скольжения кластера из МНЧ вокруг крупной капли диаметром 13, масштабные элементы: 10.

магнитный кластер огибает неподвижную каплю большого диаметра, не адсорбируясь на ее поверхности. Обусловлено это тем, что магнитная сила, действующая на кластер, оказывается меньше сил инерции и трения, которые надо преодолеть, чтобы капля начала двигаться. Другим фактором, препятствующим перемещению капель, может быть повышенная вязкость сплошной фазы эмульсии. Для анализа этого вопроса модифицировалась вязкость водной фазы эмульсии с помощью Natrosol 250 HBR. Результаты исследований показывают, что с увеличением вязкости сплошной фазы эмульсии, скорость движения капель уменьшается и в том случае, когда она превысит некоторое критическое значение ( $\eta_c$ ), перемещение капель в эмульсии становится невозможным (Рисунок 4.2а). Кроме того, движение капель в эмульсии зависит от объема магнитного кластера. Например, из рисунка 4.2б видно, что магнитный кластер небольшого размера, столкнувшийся с агломератом из капель, не способен привести его в движение. Капли не движутся до тех пор (в течении  $t_c$ ), пока объем магнитного кластера не превысит некоторое критическое значение, за счет присоединения к нему других магнитных кластеров.

#### 4.5 Движение капель в плотной эмульсии

Процесс перемещения агломерата МНЧ-капля в плотной эмульсии характеризуется рядом особенностей, связанных с взаимодействием агломерата МНЧ-капля и окружающих его пассивных капель (Рисунок 4.3г). При своем движении агломерат должен обладать способностью “расталкивать” пассивные капли в эмульсии. Результаты экспериментов показывают, что скорость перемещения агломератов МНЧ-капля в плотной эмульсии несколько слабее зависит от линейного размера магнитного кластера (Рисунок 4.3а), чем это имеет место в эмульсии с низкой плотностью капель (Рисунок 4.1е). Кроме того, при уменьшении линейного размера магнитного кластера скорость движения агломерата МНЧ-капля уменьшается до нуля не асимптотически, как это имеет место в эмульсии с низкой плотностью капель, а скачкообразно (Рисунок 4.3а). Необходимо

отметим, что в эмульсии с низкой плотностью капля такого явления не наблюдается. Действительно из равенства силы сопротивления действующей на агломерат МНЧ-капля в форме закона Стокса и магнитной силы следует, что при уменьшении магнитной силы, вместе с объемом магнитного кластера, скорость движения агломерата должна уменьшаться до нуля асимптотически, когда. Однако в плотной эмульсии такой зависимости не наблюдается. Для анализа этого вопроса необходимо рассмотреть основные стадии процесса перемещения агломерата МНЧ-капля в плотной эмульсии.

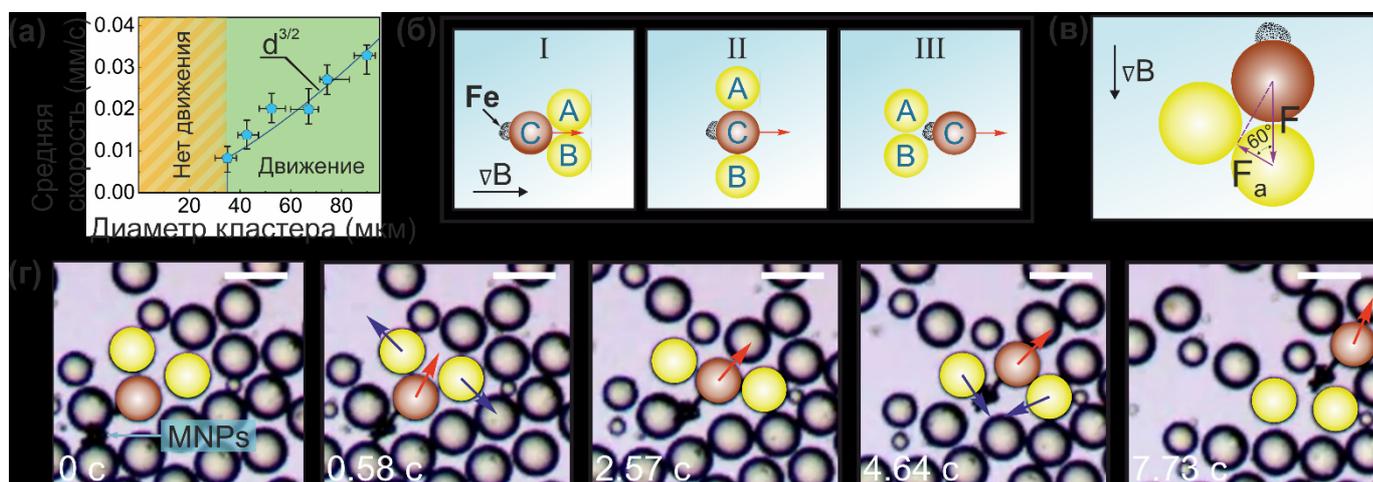


Рисунок 4.3 – Движение каплей в пленке жидкости при использовании гидрофобных МНЧ в плотной эмульсии (толщина пленки жидкости, градиент магнитного поля). (а) Зависимость средней скорости движения каплей в эмульсии октан-в-воде от линейного размера кластера из МНЧ (диаметр каплей, эмульсии занято каплями); (б) Схема, демонстрирующая процесс перемещения агломерата МНЧ-капля в плотной эмульсии; (в) Силы, действующие на пассивные капли и агломерат МНЧ-капля в магнитном поле; (г) Последовательность снимков, демонстрирующая процесс движения агломерата МНЧ-капля в плотной эмульсии, масштабные элементы: 10 (диаметр каплей 7, эмульсии занято каплями).

Для того, чтобы агломерат  $C$ , на который в магнитном поле действует сила мог перемещаться в плотной эмульсии, он должен обладать способностью “разорвать” связь между двумя каплями  $A$  и  $B$ , которые находятся в контакте друг с

другом (Рисунок 4.3б). Между каплями А и В действует сила притяжения [72], существование которой обусловлено взаимодействием Ван-дер-Ваальса. Для того, чтобы агломерат МНЧ-капля мог “разорвать” связь между двумя каплями, на него должна действовать магнитная сила, превышающая силу адгезии между каплями (Рисунок 4.3в). Если это условие не выполняется, то движение агломератов МНЧ-капля в плотной эмульсии становится невозможным. На основании подобных представлений можно обосновать причину того, что при уменьшении линейного размера магнитного кластера до некоторого критического размера агломерат МНЧ-капля теряет способность двигаться в плотной эмульсии (Рисунок 4.3а).

#### 4.6 Гидрофильные нано частицы

В зависимости от того, является ли поверхность МНЧ гидрофильной или гидрофобной существенно зависит механизм перемещения капель в эмульсии. Гидрофильные МНЧ также образуют кластеры в магнитном поле микроскопического размера хотя и меньшего размера, чем гидрофобные МНЧ. Однако, в отличие от гидрофобных МНЧ, они не адсорбируются на поверхности капель (Рисунок 4.4а). В неоднородном магнитном поле магнитные кластеры движутся в дисперсной фазе эмульсии, увлекая при этом окружающую их жидкость, а вместе с ней и капли. В этом случае они выполняют роль своеобразного насоса. Подобным способом можно перемещать лишь капли в эмульсии, диаметр которых меньше некоторой критической величины (Рисунок 4.4б). При использовании гидрофильных МНЧ капли движутся с близкими скоростями, причем этот вывод справедлив для широкого диапазона плотностей капель в эмульсии (рисунки 4.4г, 4д). В случае использования гидрофобных МНЧ наблюдается значительный разброс капель по скоростям (Рисунок 4.4ё). Обусловлено это тем, что активные агломераты МНЧ-капля, движутся с существенно более высокими скоростями, чем пассивные капли.

Представляет интерес оценить среднюю скорость движения сплошной фазы эмульсии. Пусть линейный размер кластера из МНЧ равен  $l$  и он движется в

жидкости в неоднородном магнитном поле со скоростью . Так как в рассматриваемых здесь случаях число Рейнольдса было значительно меньше единицы , то на расстоянии от кластера скорость жидкости убывает по закону [72]. Подвижные магнитные кластеры увлекают окружающую их жидкость и при этом средняя скорость ее движения будет равна , где - характерное расстояние между магнитными кластерами в эмульсии. В неоднородном магнитном поле на кластер действует магнитная сила , а также сила сопротивления со стороны вязкой жидкости, которая в форме закона Стокса имеет вид . В стационарном режиме скорость движения магнитного кластера можно оценить исходя из равенства этих сил и она составит . Если в объеме жидкости содержится магнитных кластеров с общей массой ( - эффективная плотность MNPs в кластере), то с учетом , характерное расстояние между магнитными кластерами будет равным , где - эффективная плотность МНЧ в жидкости. С учетом этого выражения можно получить оценку для средней скорости движения жидкости . Так согласно этой оценке с увеличением градиента магнитного поля, увеличивается скорость движения сплошной фазы эмульсии, что способствует росту скорости движения эмульсионных капель (Рисунок 4.4в).

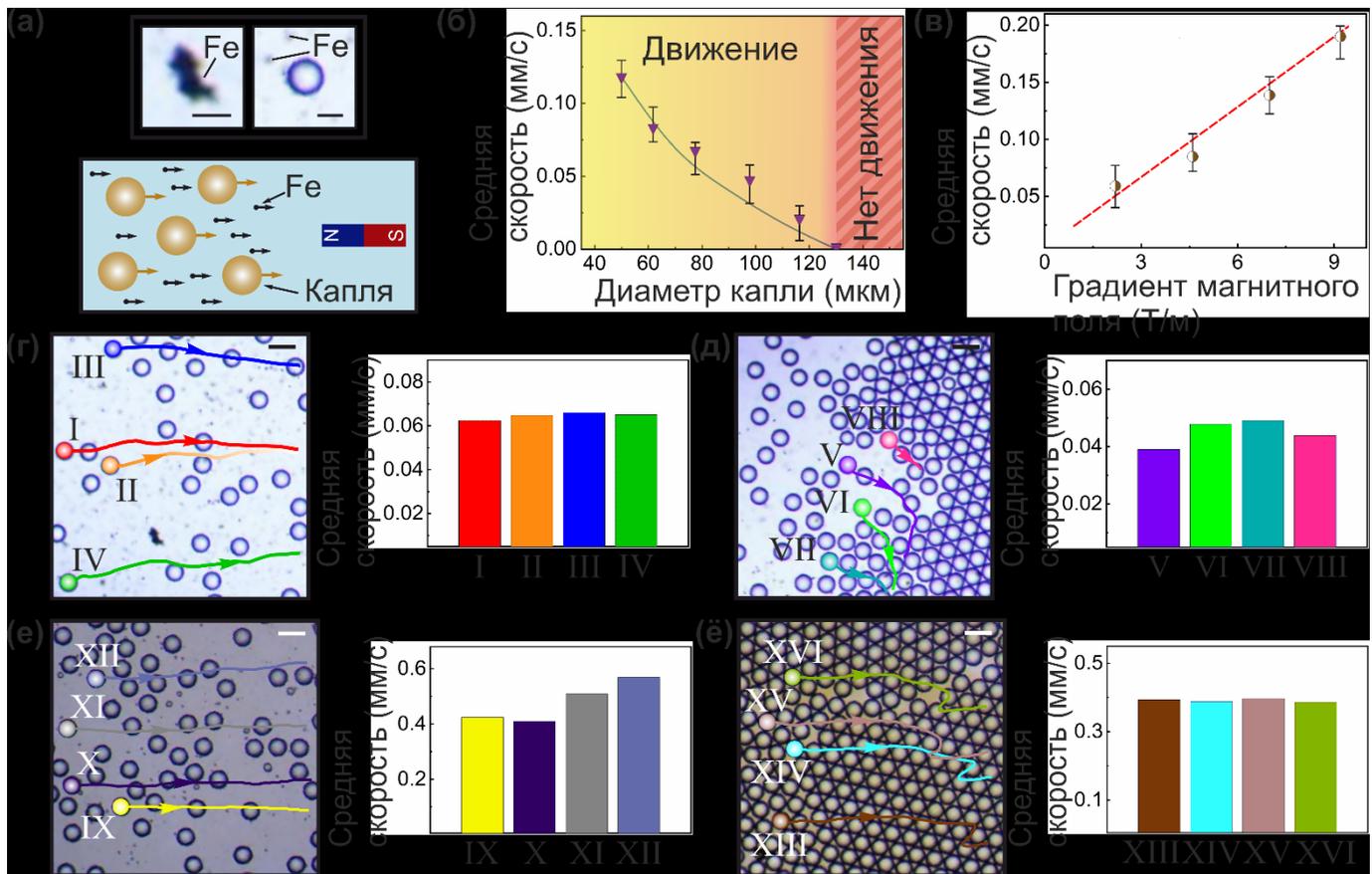


Рисунок 4.4 – Движение капель в пленке жидкости при использовании гидрофильных МНЧ (толщина пленки жидкости , градиент магнитного поля ). (а) (Сверху) Фото кластера из МНЧ и капли с диспергированными кластерами из МНЧ в водной фазе эмульсии. (Внизу) Схема перемещения капель в эмульсии масло в воде в неоднородном магнитном поле с помощью гидрофильных МНЧ; (б) Зависимость средней скорости перемещения капель в эмульсии от диаметра капель ( эмульсии занято каплями); (в) Зависимость средней скорости перемещения капель в эмульсии от градиента магнитного поля ( эмульсии занято каплями, диаметр капель ); (г) (Слева) Фотография эмульсии ( эмульсии занято каплями, диаметр капель ). Линии со стрелками обозначают траектории движения капель, масштабные элементы: . (Справа) Средняя скорость движения капель по траектории (номера соответствуют обозначениям на рисунке справа); (д) эмульсии занято каплями, диаметр капель .

#### 4.7 Движение капель в капилляре

Рассматриваемый здесь метод перемещения капель может быть использован в медицине для доставки лекарств, при котором внутрь организма независимо вводится эмульсия и суспензия МНЧ, а за счет воздействия магнитного поля эмульсионные капли можно перемещать в заданном направлении. Для экспериментального моделирования этой процедуры использовалась силиконовая трубка с внутренним диаметром 0.8. Трубка заполнялась эмульсией, при этом в сплошной фазе эмульсии были диспергированы МНЧ. Результаты исследований показывают, что режим движения капель в капилляре во многом зависит от того, являются ли МНЧ гидрофобными или гидрофильными. В случае использования гидрофобных МНЧ, капли в центральной части капилляра движутся с большими скоростями, чем вблизи стенки капилляра. Так скорости движения капель по сечению капилляра отличались более чем в пять раз (Рисунок 4.5а). Однако, в случае использования гидрофильных МНЧ, капли по всему сечению капилляра движутся с близкими скоростями (Рисунок 4.5б). При этом реализуется так называемый “пробковый” режим течения. Такое различие в режимах движения обусловлено тем обстоятельством, что при использовании гидрофобных МНЧ, формируются активные агломераты МНЧ-капля, которые движутся в центральной области капилляра с существенно большими скоростями, чем пассивные капли вблизи стенки. В случае использования гидрофильных МНЧ, сплошная фаза эмульсии приводится в движение, скорость которой однородна почти по всему сечению капилляра, за исключением узкого пограничного слоя вблизи стенки.

После завершения процедуры, связанной с перемещением капель, может возникнуть задача удаления МНЧ из организма. Для моделирования этого процесса внутрь капилляра помещалась стальная игла, которая была соединена с постоянным магнитом (Рисунок 4.5в). Используя подобный метод можно удалить МНЧ из потока эмульсионных капель.

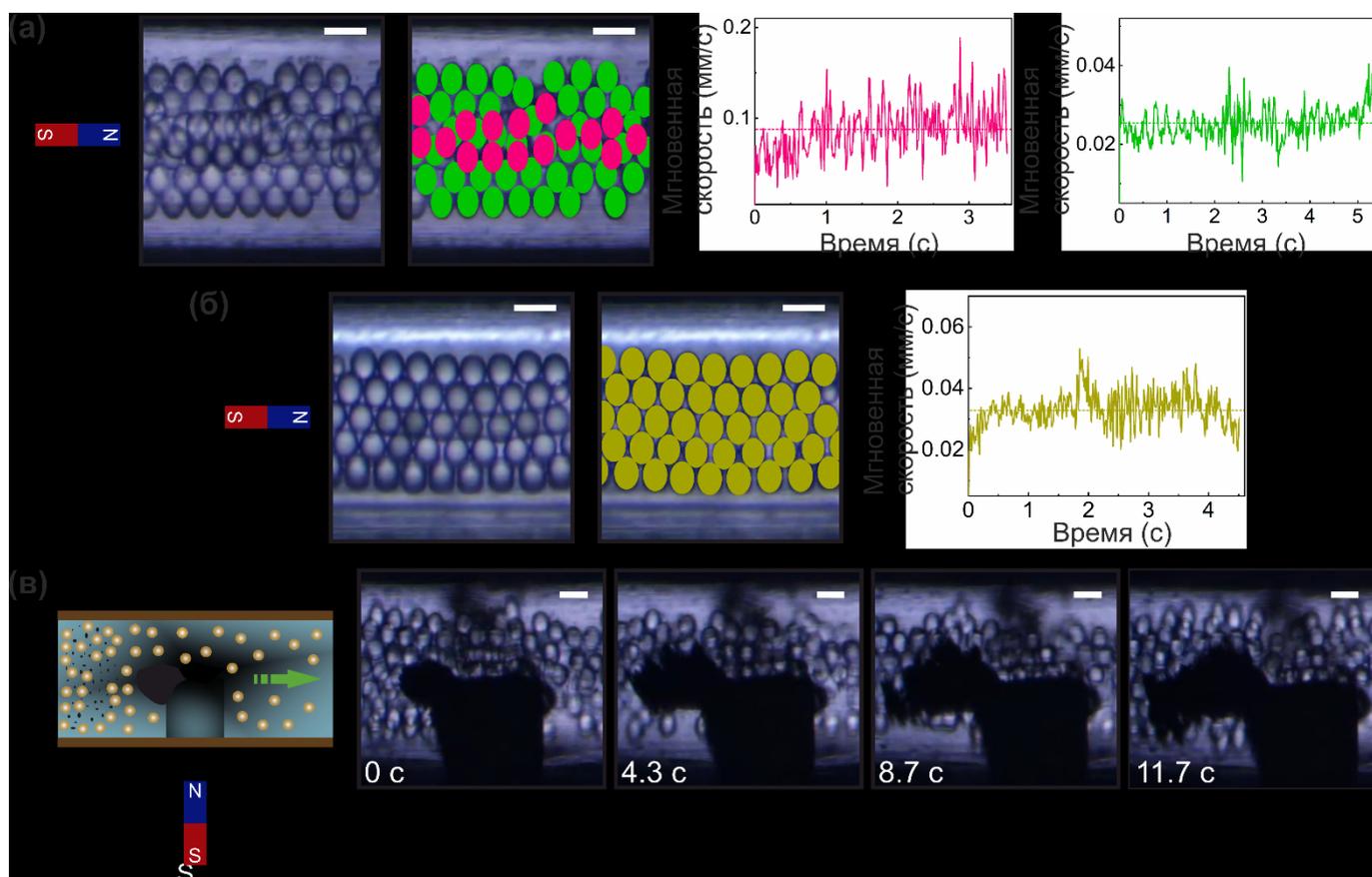


Рисунок 4.5 – Движение капель в капилляре (градиент магнитного поля , диаметр капель ). (а) Движение капель в эмульсии при использовании гидрофобных МНЧ. (Слева) Фотографии движущихся капель в капилляре, масштабные элементы: . (Справа) Зависимость мгновенной скорости капли от времени (цвет на графиках соответствует цвету капель на фотографии); (б) Движение капель в эмульсии при использовании гидрофильных МНЧ, масштабные элементы: .; (в) (Слева) Схема, поясняющая процесс удаления МНЧ из потока с помощью намагниченной иглы. (Справа) Последовательность снимков, демонстрирующая процесс удаления МНЧ из потока с помощью намагниченной иглы, масштабные элементы: .

#### 4.8 Выводы

В данной главе диссертации рассматривается метод перемещения капель в эмульсии масло-в-воде в неоднородном магнитном поле с помощью магнитных nano частиц (МНЧ). Особенность рассматриваемого здесь метода состоит в том, что

МНЧ не внедрялись в капли, а были диспергированы в сплошной фазе эмульсии. Результаты данных исследований показывают, что механизм перемещения капель в эмульсии во многом зависит от того, являются ли МНЧ гидрофобными или гидрофильными. Гидрофобные МНЧ адсорбируются на поверхности капель, что приводит к образованию агломератов МНЧ-капля. Такие подвижные агломераты МНЧ-капля движутся в эмульсии с существенно большими скоростями, чем пассивные капли. Гидрофильные МНЧ в магнитном поле также образуют кластеры, однако они не адсорбируются на поверхности капель. В этом случае механизм перемещения капель в эмульсии сводится к тому, что подвижные магнитные кластеры увлекают окружающую их жидкость, а вместе с ней и капли. В этом случае капли в эмульсии движутся с малым разбросом скоростей по сравнению со случаем использования гидрофобных МНЧ. Рассматриваемый здесь метод перемещения эмульсионных капель может быть использован в медицине для доставки лекарств.

## ГЛАВА 5. ОСЦИЛЛИРУЮЩЕЕ ДВИЖЕНИЕ КАПЕЛЬ В ЭМУЛЬСИИ ПРИ ПРОТЕКАНИИ В НЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

### 5.1 Введение

Системы, которые находятся вдали от состояния равновесия демонстрируют большое многообразие диссипативных структур [1-8]. Одним из ярких примеров таких систем является активная материя, где объекты, входящие в состав таких систем, способны двигаться за счет потребления свободной энергии, запасенной внутри самих объектов или за счет внешних источников энергии [9-11]. Существует большое многообразие механизмов движения, которые ответственны за движение активных объектов. Они связаны с действием внешних полей, ультразвука, генерацией пузырей при протекании химических реакций и течения Марангони. Динамическое поведение искусственных активных объектов во многом напоминает коллективное поведение многих живых организмов. Такие системы демонстрируют многие типы самоорганизации – вихревые структуры, активную турбулентность, процесс формирования кластеров, кристаллизацию и стеклование [9,15-19]. Активные частицы могут двигаться как в объеме жидкости, так и на ее поверхности [20-25]. В последнем случае динамика активных объектов характеризуется рядом особенностей, связанных с размерностью, кривизной и симметрией.

Одним из видов динамических структур является осциллирующее движение активных объектов, которое возникает в результате взаимодействия между физико-химическими процессами, диффузией и конвекцией. Например, весьма богатую динамику демонстрирует ансамбли активных капель при протекании в них реакций типа Белоусова-Жаботинского [26-30]. В этом случае наблюдается формирование как осциллирующих структур во времени, так распространение химических волн в пространстве. Как правило осциллирующее движение активных объектов на межфазной поверхности связано со взаимодействием течения Марангони и

поверхностно-активных веществ, которые распространяется в результате диффузии и конвекции [7,31,32]. Например, авторы работ [33,34] наблюдали возвратно-поступательное движение камфорного диска в линейном канале, при условии, что диск не сталкивается со стенками. В этом случае возвратно-поступательное движение камфорного диска было обусловлено диффузией поверхностно-активного вещества, которая осуществлялась непосредственно с поверхности движущегося объекта. Вместе с тем представляет интерес исследовать вопрос о возможности возникновения возвратно-поступательного движения активных объектов вблизи межфазной поверхности воздух-вода при условии, что источник, где генерируется поверхностно-активное вещество не движется вместе с активным объектом, а неподвижен в пространстве.

В данной главе диссертации демонстрируется пример системы, в которой наблюдалось возвратно-поступательного движения капель масла в эмульсии масло-в-воде вблизи межфазной поверхности воздух-вода при условии, что источник вещества, влияющего на межфазное натяжение, не движется вместе с активным объектом, а неподвижен в пространстве. Результаты исследований показывают, что при выполнении ряда условий в такой системе возможно возникновение возвратно-поступательное движения капель масла вблизи межфазной поверхности воздух-вода, которое возникает в результате периодического обращения течения Марангони на межфазной поверхности воздух-вода. Здесь анализируется динамика и условия возникновения возвратно поступательного движения капель, при вариации состава и численной плотности капель в эмульсии. Существенной особенностью рассматриваемой здесь активной эмульсии состоит в том, что сам факт существования возвратно-поступательного движения тесным образом связан с коллективным взаимодействием капель между собой и при уменьшении численной плотности капель в эмульсии ниже некоторого критического значения осцилляции вырождаются.

## 5.2 Метод проведения экспериментального исследования

В качестве исходных веществ использовались следующие компоненты: додецил сульфат натрия (ДСН, , Sigma-Aldrich), октан (, Sigma-Aldrich), водный раствор аммиака ( ), медь (99.5%). Все вещества использовались без дополнительной очистки. ДСН растворялся в дистиллированной воде и перед использованием раствор подвергался старению в течение одного часа. Для получения монодисперсных капель использовался стеклянный чип с глубиной каналов (Dolomite). Разброс капель по диаметру принадлежал диапазону . Эмульсия помещалась на стеклянную пластину с толщиной слоя порядка (Рисунок 5.1а). Капли октана располагались вблизи межфазной поверхности воздух-вода и в результате само сборки формировался 2D кристалл с гексагональной решеткой (Рисунок 5.1б). Для активации капель в эмульсии на стеклянную пластину помещались неподвижные частицы меди, которые взаимодействовали с аммиаком. Активное движение капель в эмульсии наблюдалось в течении характерного промежутка времени взаимодействия частиц меди и аммиака и составляло порядка . Тензиометр KRUSS DSA 30R использовался для измерения межфазного натяжения. Все измерения проводились при постоянной температуре . Для поддержания постоянной температуры использовался термостат HUBER K6-CC, который был снабжен циркуляционным насосом. Межфазное натяжение рассчитывалось на основе анализа формы капли с помощью метода Гауса-Лапласа [35]. Измерение каждого параметра повторялось не менее четырёх раз. В процессе измерений определялось изменение во времени межфазного натяжения на поверхностях воздух-вода (Рисунок 5.1в) и октан-вода (Рисунок 5.1г). Равновесные значения межфазного натяжения при изменении состава представлены в Таблице 5.1.

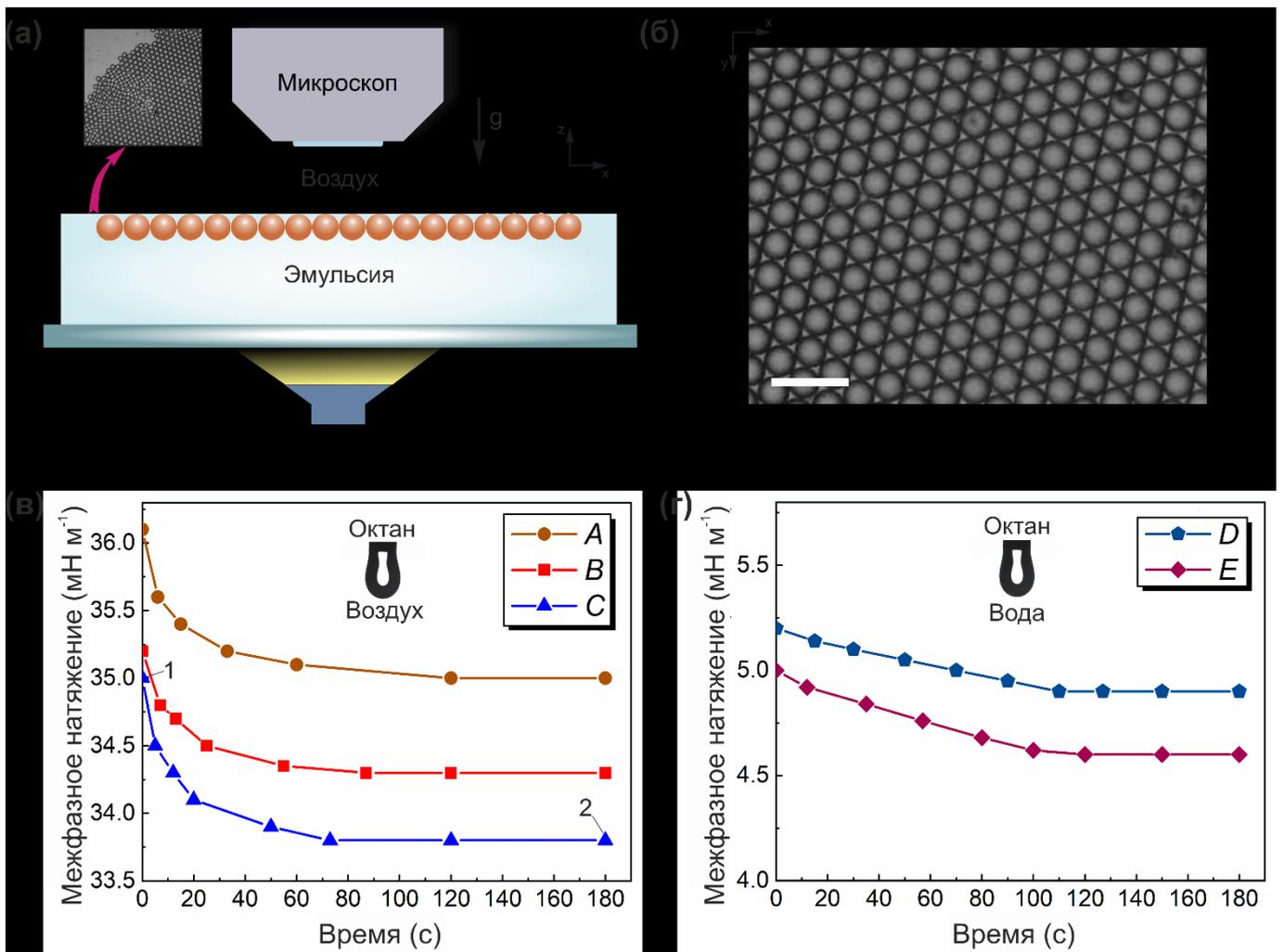


Рисунок 5.1 – (а) Схема экспериментальной установки. Фотография на вставке демонстрирует границу между эмульсией и пленкой жидкостью; (б) Фотография коллоидного кристалла, состоящего из капель октана, диспергированных в водном растворе ДСН; (в) Зависимость межфазного натяжения октан-воздух от времени, полученного по методу висячей капли ( ДСН, , ): (А) ; (В) ; (С) ; (г) Зависимость межфазного натяжения октан-вода от времени, полученного по методу висячей капли ( ДСН, , ): (D) ; (E) .

Таблица 5.1. Влияние состава на межфазное натяжение октан-вода.

<b>Состав</b>	<b>Межфазное натяжение (мН/м)</b>
NH <sub>3</sub> 12 об. %, ДСН 5.8 мМ	35.0±0.3
NH <sub>3</sub> 12 об. %, ДСН 5.8 мМ; [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub> 5.1 мМ	33.8±0.2
NH <sub>3</sub> 12 об. %, ДСН 57.8 мМ	33.4±0.1
NH <sub>3</sub> 12 об. %, ДСН 57.8 мМ; [Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ](OH) <sub>2</sub> 5.1 мМ	30.7±0.2

Микроскоп Bresser Biolux SEL использовался для визуализации процесса движения капель в эмульсии. Микроскоп был снабжен видео камерой ADF 03FL (30 кадров/секунда). Анализ динамики движения капель проводился с помощью классического алгоритма Крокера-Крайа [36].

### 5.3 Экспериментальные результаты

Для исследования движение капель в эмульсии октан-в-воде использовалась эмульсия, в которой капли, в результате само сборки, формировали кристалл с гексагональной структурой (Рисунок 5.1б). Капли в эмульсии располагались в один слой ближе к межфазной поверхности. Для инициации движения капель в эмульсию добавлялись частицы меди. После этого через интервал времени, который составлял порядка нескольких секунд, инициировалось осциллирующее движение капель в эмульсии. При этом наблюдался квазипериодический процесс образования и смыкания “трещины” в кристалле – области в которой отсутствуют капли (Рисунок 5.2). Капли двигались возвратно-поступательным образом в области эмульсии, которая окружала неподвижные частицы меди, расположенные на стеклянной пластине. Необходимо отметить, что характерный линейный диаметр пленки жидкости, расположенной на стеклянной пластине, превышал характерный линейный размер области, занятой каплями (Рисунок 5.1а), поэтому при

расширении “трещины” в коллоидном кристалле капли не наползали одна на другую. Максимальный линейный размер “трещины” достигал величины порядка (Рисунок 5.2б). Процесс расширения и схлопывания “трещины” не был строго периодическим, а представлял собой квазипериодический процесс (Рисунок 5.2б). Характерный период цикла составлял , при этом в течение “трещина” в кристалле расширялась, за которой следовала стадия ее более медленного схлопывания, продолжительность которой составляла порядка .

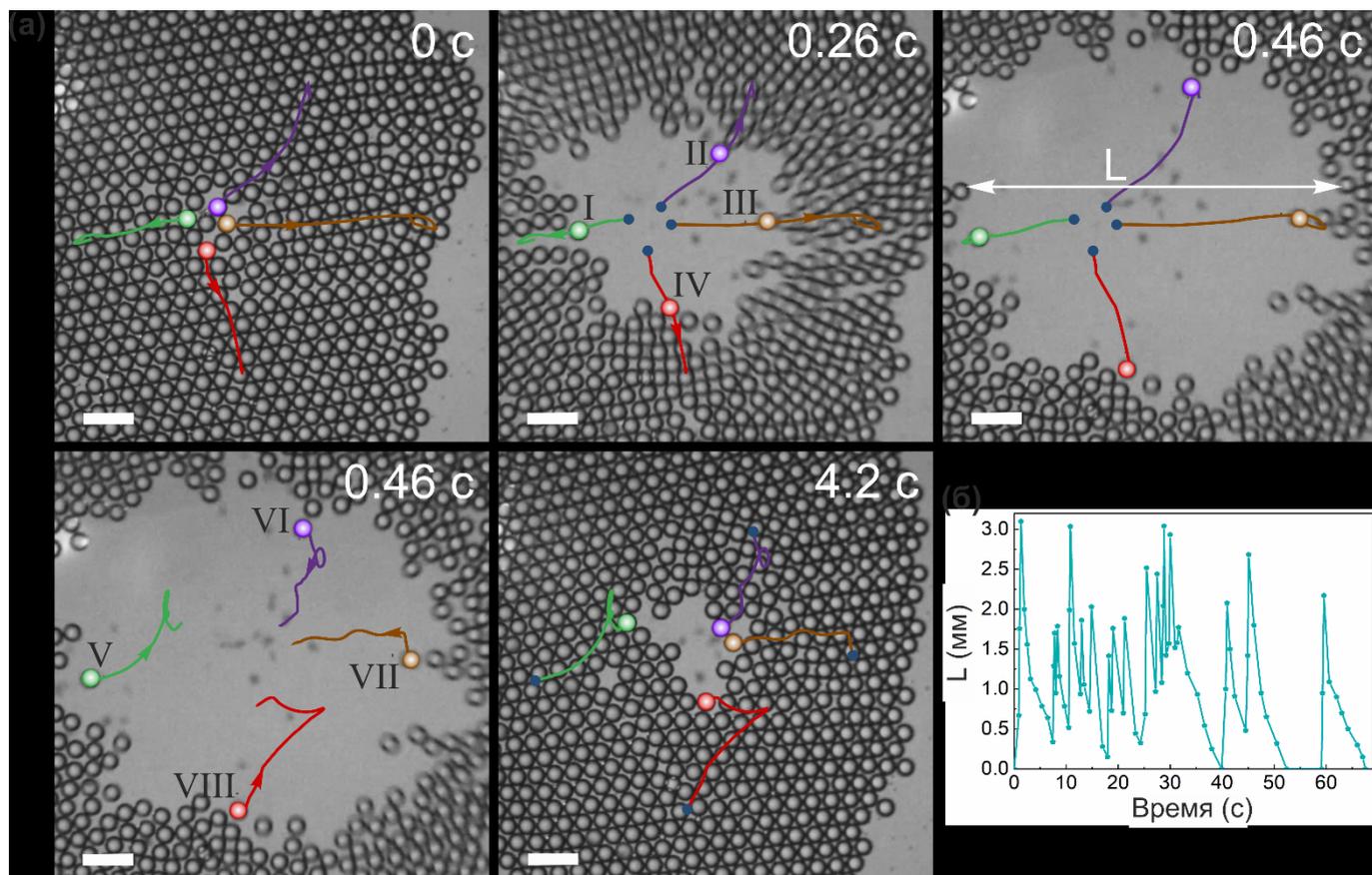


Рисунок 5.2 – (а) Последовательность фотографий, демонстрирующая процесс расширения и схлопывания “трещины” в кристалле. Время отсчитывается с момента начала расширения “трещины” в кристалле. Номера I - IV на линиях тока соответствуют стадии расширения “трещины”. Номера V - VIII на линиях тока соответствуют стадии схлопывания “трещины”. Масштабные элементы ; (б) Зависимость ширины “трещины” в кристалле от времени.

Если расстояние между частицами меди, которые располагались неподвижно на стеклянной пластине, оказывается меньше характерного размера трещины, то в процессе расширения “трещин” возможна их коалесценция (Рисунок 5.3). Динамика схлопывания коалесцированных “трещин” несколько замедляется по сравнению со скоростью схлопывания единичной “трещины”. Так если характерный период пульсаций единичной “трещины” составлял порядка , то для двойной “трещины” он уже возрастает до .

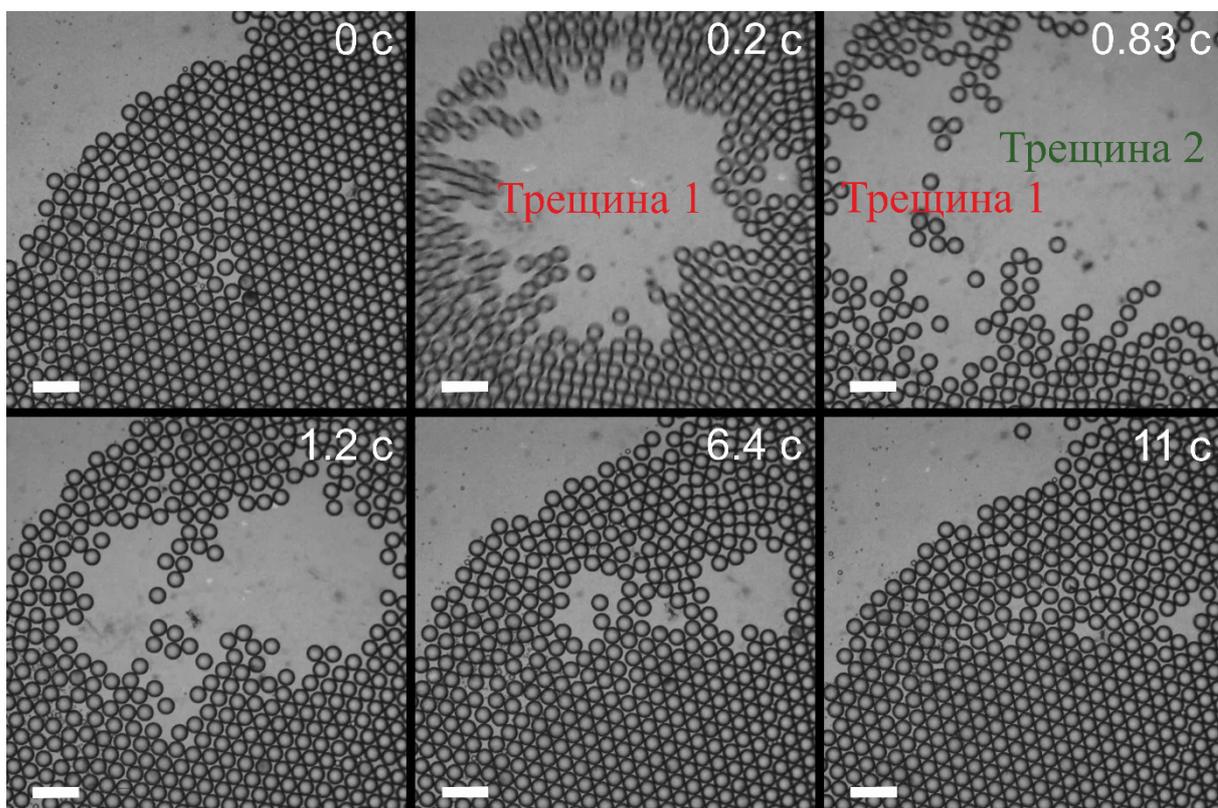


Рисунок 5.3 – Последовательность фотографий, демонстрирующая процесс коалесценции “трещин” в коллоидном кристалле. Время отсчитывается с момента начала расширения “трещины” в кристалле. Масштабные элементы .

#### 5.4 Механизм возникновения осцилляций

Сам факт существования возвратно-поступательного движения капель в эмульсии неразрывно связан с протеканием химических реакций. В присутствии

кислорода медь реагирует с аммиачным раствором [37]: . Ионы аммиаката меди, которые образуются на поверхности частиц меди, в результате диффузии достигают межфазной поверхности воздух-вода и способствуют уменьшению поверхностного натяжения (Рисунок 5.1в). Стадию диффузии ионов аммиаката меди к межфазной поверхности можно рассматривать как *первую фазу* процесса (Рисунок 5.4а). В силу неоднородности распределения на поверхности воздух-вода (Рисунок 5.4б) возникает течение Марангони. Течение Марангони направлено из области пониженного поверхностного натяжения в направлении его увеличения, то есть в радиальном направлении от места расположения частицы меди. Этот поток увлекает капли октана, в результате чего в коллоидном кристалле формируется “трещина”. При движении капель в пленке жидкости возникает конвективный поток, который способствует перемешиванию и, как, следствие, уменьшению концентрации в области, где

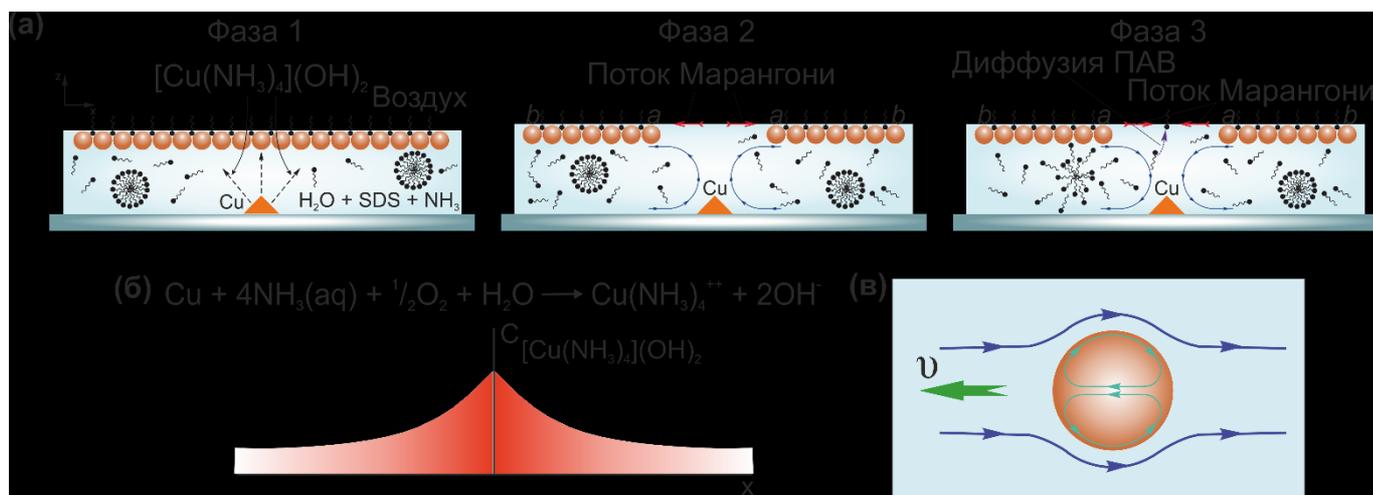


Рисунок 5.4 – (а) Схема, изображающая различные фазы осциллирующего движения капель в эмульсии; (б) Качественный график, изображающий распределение концентрации на межфазной поверхности воздух-вода. Начало координат соответствует области, где располагается частица меди; (в) Движение капли под действием течения Марангони на межфазной поверхности масло-вода.

располагаются частицы меди. Данный процесс составляет *вторую фазу* колебательного движения капель в эмульсии (Рисунок 5.4а). В процессе образования “трещины” в кристалле межфазная поверхность воздух-вода в области *aa* эмульсии растягивается (Рисунок 5.4а), что приводит к уменьшению концентрации стабилизатора на межфазной поверхности (адсорбция) по сравнению с равновесным значением. В области *aa* концентрация стабилизатора будет отличаться от равновесного значения, а поверхностное натяжение в этой области будет соответствовать точке 1 на рисунке 5.1в. Отметим, что межфазная поверхность в эмульсии, соответствующая периферийной зоне “трещины” *ab* не растягивается. В этой области эмульсии капли плотно примыкают друг к другу, что затрудняет обмен водной фазой между внутренними слоями пленки жидкости и межфазной поверхностью воздух-вода. Поэтому концентрация стабилизатора в этой области сохраняется близкой к равновесному значению (точка 2, Рисунок 5.1в). В силу того, что на периферии “трещины” поверхностное натяжение оказывается ниже, чем в ее центральной области, на межфазной поверхности воздух-вода возникает течение Марангони, которое теперь уже направлено к центру “трещины”. Течение Марангони на межфазной поверхности воздух-вода увлекает капли октана, что приводит к схлопыванию “трещины”. Это заключительная *фаза 3* в процессе колебательного движения капель (Рисунок 5.4а). По окончании этой стадии восстанавливается равновесное значение концентрации стабилизатора на межфазной поверхности воздух-вода в той области, где ранее была трещина. Далее процесс снова повторяется. Осциллирующее движение капель продолжается до момента полного реагирования меди с аммиаком. Следует заметить, что осциллирующее движение капель в такой системе наблюдается даже при условии постоянства протекания скорости химической реакции между медью и аммиаком.

Рассмотренный выше механизм движения капель не является единственным. В силу того, что ростом концентрации уменьшается межфазное натяжение октан-вода (Рисунок 5.1г), на межфазной поверхности капли возникает течение Марангони, которое способствует движению капель в направлении повышения

концентрации, то есть по направлению расположения частиц меди. Таким образом, суммарное движение капель представляет собой суперпозицию двух типов движений. С одной стороны, в результате возникновения течения Марангони на межфазной поверхности воздух-вода движется водная фаза эмульсии, а вместе с ней и капли. С другой стороны, капли движутся относительно водной фазы за счет возникновения течения Марангони на межфазной поверхности капли октан-вода.

### 5.5 Скорость движения капель

Скорость движения капель на различных стадиях существенно отличается друг от друга. Так скорость движения капель на стадии расширения “трещины” оказывается на порядок величины больше (Рисунок 5.5а), чем при ее схлопывании (Рисунок 5.5б). Оценим скорости движения капель на различных стадиях осциллирующего движения. Рассмотрим начальную стадию осциллирующего движения капель, когда в кристалле формируется “трещина”. Движение капель на этой стадии в основном определяется градиентом поверхностного натяжения из-за неоднородности в распределении на межфазной поверхности воздух-вода. Скорость движения жидкости под действием течения Марангони определяется градиентом поверхностного натяжения [38]

(1)

где  $\eta$  - вязкость жидкости,  $\sigma$  - поверхностное натяжение на поверхности воздух-вода,  $h$  - толщина слоя жидкости. В силу того, что данный анализ носит во многом

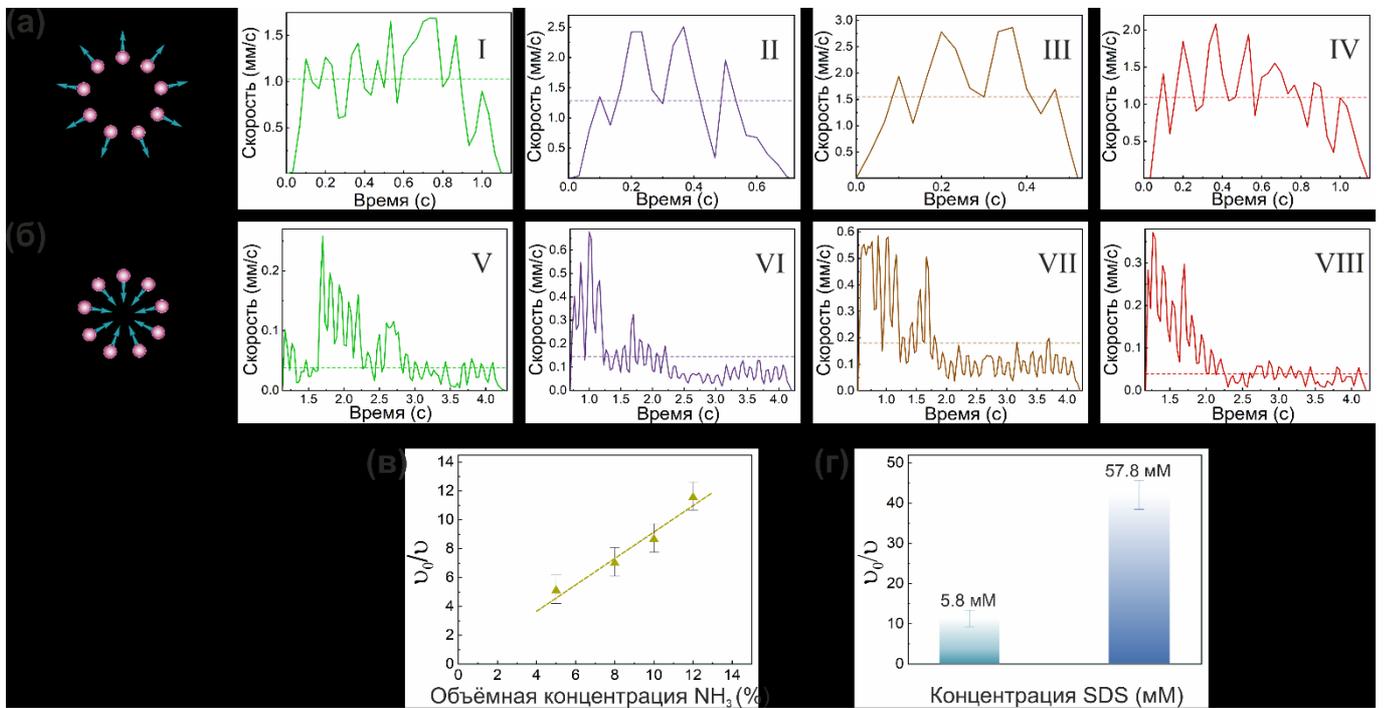


Рисунок 5.5 – (а) Зависимость скорости движения капель от времени на стадии расширения “трещины”; (б) Зависимость скорости движения капель от времени на стадии схлопывания “трещины”. Пунктирные линии указывают средние значения скоростей движения капель для каждой стадии движения. Римские цифры соответствуют линиям тока для капель на рисунке 5.2а; (в) Зависимость скорости движения капель от концентрации аммиака (концентрация ДСН ). Пунктирная линия соответствует линейной зависимости (9); (г) Влияние концентрации ДСН на скорость движения капель (концентрация аммиака ).

качественный характер, (1) и все последующие записаны с точностью до постоянного множителя. Предполагается, что поверхностное натяжение линейно зависит от концентрации электролита

$$(2)$$

где  $c$  - концентрация электролита. В первом приближении можно принять, что диффузия электролита в слое жидкости протекает лишь в одном направлении, тогда градиент концентрации вблизи частицы меди будет равен

$$(3)$$

Исходя из (1), (2) и (3) можно получить оценку для скорости движения капель на стадии расширения “трещины”

(4)

При выводе (4) предполагалось, что скорости движения капель и сплошной фазы эмульсии совпадают. На стадии схлопывания трещины градиент поверхностного натяжения воздух-вода можно оценить как  $\Delta\sigma$ , где  $\Delta\sigma$  - разница между коэффициентами поверхностного натяжения воздух-вода в неравновесных и равновесных условиях,  $\Delta r$  - характерный линейный размер “трещины”. Используя эту оценку и с учетом (1) можно получить выражение для скорости движения капель на стадии схлопывания “трещины”

(8)

Движение капель октана в эмульсии может быть связано не только течением Марангони на межфазной поверхности воздух-вода, но и хемотаксис. В силу того, что ионы аммиаката меди способствует уменьшению межфазного натяжения октан-вода (Рисунок 5.1.б), возникает хемотаксическое движение капель в направлении повышения концентрации аммиаката меди. Оценим характерную скорость движения капель с помощью этого механизма. Движущая сила пропорциональна ( $\Delta\sigma$  - перепад межфазного натяжения октан-вода между передней и тыльной сторонами капли), а сила сопротивления -  $\zeta v$ . Последнее равенство представляет собой силу сопротивления Стокса. На основе равенства этих сил можно получить оценку для скорости движения капель  $v$ . Так при изменении межфазного натяжения всего на  $\Delta\sigma$  и для  $\Delta r$ , благодаря этому механизму скорость движения капель может достигать  $v$ . Этот механизм движения капель, по всей видимости, может иметь некоторое значение на заключительной стадии схлопывания “трещины”, когда капли приближаются к частице меди. В процессе расширения “трещины” этот механизм наоборот должен способствовать торможению капель, однако существенной роли здесь он не играет. Обусловлено это тем, что скорость движения капель на стадии расширения “трещины” превосходит на порядок величины скорость капель при ее схлопывании.

Средняя скорость движения капель на стадии схлопывания “трещины” составляет порядка  $10^{-4}$  м/с, хотя на начальной стадии эта величина может достигать несколько больших значений (Рисунок 5.5б). По всей видимости этот эффект связан с тем обстоятельством, что на начальной стадии схлопывания “трещины” градиент концентрации стабилизатора на межфазной поверхности воздух-вода больше, чем на более поздних стадиях. Равновесное значение концентрации молекул стабилизатора на межфазной поверхности в области *aa* восстанавливается не только за счет течения Мараногони, но и диффузии молекул стабилизатора из объема раствора к межфазной поверхности воздух-вода (Рисунок 5.4а), поэтому градиент концентрации молекул стабилизатора на межфазной поверхности воздух-вода со временем убывает, что и приводит к снижению скорости движения капель во времени.

#### 5.6 Методы управления скоростью движения капель

Из (4) и (8) следует оценка  $v \approx k_1 C_{NH_3} / C_{O_2}$ . Согласно данным работы [35], скорость взаимодействия меди и аммиака, при избытке кислорода, пропорциональна концентрации аммиака  $C_{NH_3}$ . Эта зависимость справедлива при условии, что скорость реакции не лимитируется перемешиванием. Поэтому выражение для соотношения скоростей движения капель на стадиях расширения и схлопывания “трещины” примет вид

(9)

Путем изменения концентрации аммиака в водном растворе можно управлять динамикой осцилляции “трещины” в коллоидном кристалле (Рисунок 5.5в). Другим возможным методом управления скоростью движения капель, является изменение концентрации стабилизатора в растворе. Для исследования этого вопроса использовались растворы с концентраций ДСН  $10^{-3}$  и  $10^{-4}$  моль/л. Необходимо отметить, что критическая концентрация мицеллообразования для равна  $10^{-3}$  моль/л при  $25^\circ\text{C}$ . Результаты исследований показывают, что на стадии схлопывания “трещины” концентрация

ДСН практически не влияет на скорость движения капель. Однако концентрация ДСН оказывает существенное влияние на скорость движения капель на стадии ее расширения (Рисунок 5.5г). Обусловлено это тем, что при увеличении концентрации ДСН в растворе возрастает чувствительность межфазного натяжения воздух-вода к концентрации (Таблица 5.1) (увеличивается значение параметра  $\gamma$  в (2)). Так как согласно (4), то с ростом концентрации поверхностно-активного вещества увеличивается скорость движения капель на стадии расширения “трещины”.

### 5.7 Условие возникновения осцилляций

Одним из важных условий для существования осциллирующего движения капель в такой системе является требование, чтобы на участке  $aa$  занятой “трещиной” (Рисунок 5.4а), межфазное натяжение воздух-вода было выше, чем равновесное значение. Реализуется это условие за счет того, что при расширении “трещины” в кристалле возникает конвективный поток (Рисунок 5.4а), который перемещает жидкость из внутренних слоев пленки к ее внешней части ближе к границе воздух-вода. В итоге концентрация поверхностно-активного вещества на межфазной поверхности в области “трещины” снижается, а межфазное натяжение воздух-вода возрастает. При плотной упаковке капель в эмульсии жидкость между каплями в процессе расширения “трещины” почти не движется. Плотно упакованные капли предохраняют внешнюю поверхность пленки жидкости от конвективного перемешивания. Поэтому в этой зоне межфазной поверхности  $ab$  (Рисунок 5.4а) воздух-вода концентрация стабилизатора на протяжении всего цикла колебаний сохраняется близкой к равновесному значению (точка 2, Рисунок 5.1в). Вместе с тем, концентрация стабилизатора в зоне  $aa$  (Рисунок 5.4а) оказывается ниже равновесного значения (точка 1, Рисунок 5.1в). Благодаря возникновению градиента межфазного натяжения, индуцируется течение Марангони, которое направлено в центр “трещины”, что приводит к схлопыванию “трещины”. Если капли в эмульсии упакованы не плотно, то на стадии расширения “трещины”

конвективный поток приводит к обновлению межфазной поверхности на участке  $ab$  (Рисунок 5.4а). Такой процесс способствует деградации течения Марангони на стадии схлопывания “трещины”. Для того, чтобы проверить важность этого механизма, исследовалась возможность возникновения осциллирующего движения капель в эмульсии с численной плотностью капель более низкой чем плотность 2D кристалла. Результаты экспериментов показывают, что осциллирующее движение капель в этом случае очень быстро вырождается (Рисунок 5.6). Через интервал времени порядка 8 с, численная плотность капель в эмульсии снижается до величины порядка , что обусловлено с разбрасыванием капель по всей площади пленки и процесс осцилляций останавливается. Отсюда можно сделать вывод, что высокая численная плотность капель в эмульсии близкой к значению играет решающее значение для реализации осциллирующего движения. При плотной упаковке капель в эмульсии между каплями преобладают силы притяжения Ван-дер-Ваальса, по сравнению с силой электростатического отталкивания, поэтому капли в процессе осцилляций движутся в виде единого агломерата. При уменьшении плотности упаковки капли в эмульсии свободно движутся друг относительно друга, что и приводит к вырождению “силы”, которая отвечает за смыкание “трещины”.

## 5.8 Выводы

В данной главе диссертации анализируется осциллирующее движение капель в эмульсии при протекании в ней химических реакций между неподвижными частицами меди и аммиаком. Движение капель октана в эмульсии октан-в-воде связано с возникновением течения Марангони на межфазной поверхности. При взаимодействии меди с аммиаком, в присутствии кислорода, образуется аммиакат меди, который способствует уменьшению межфазного натяжения воздух-вода.

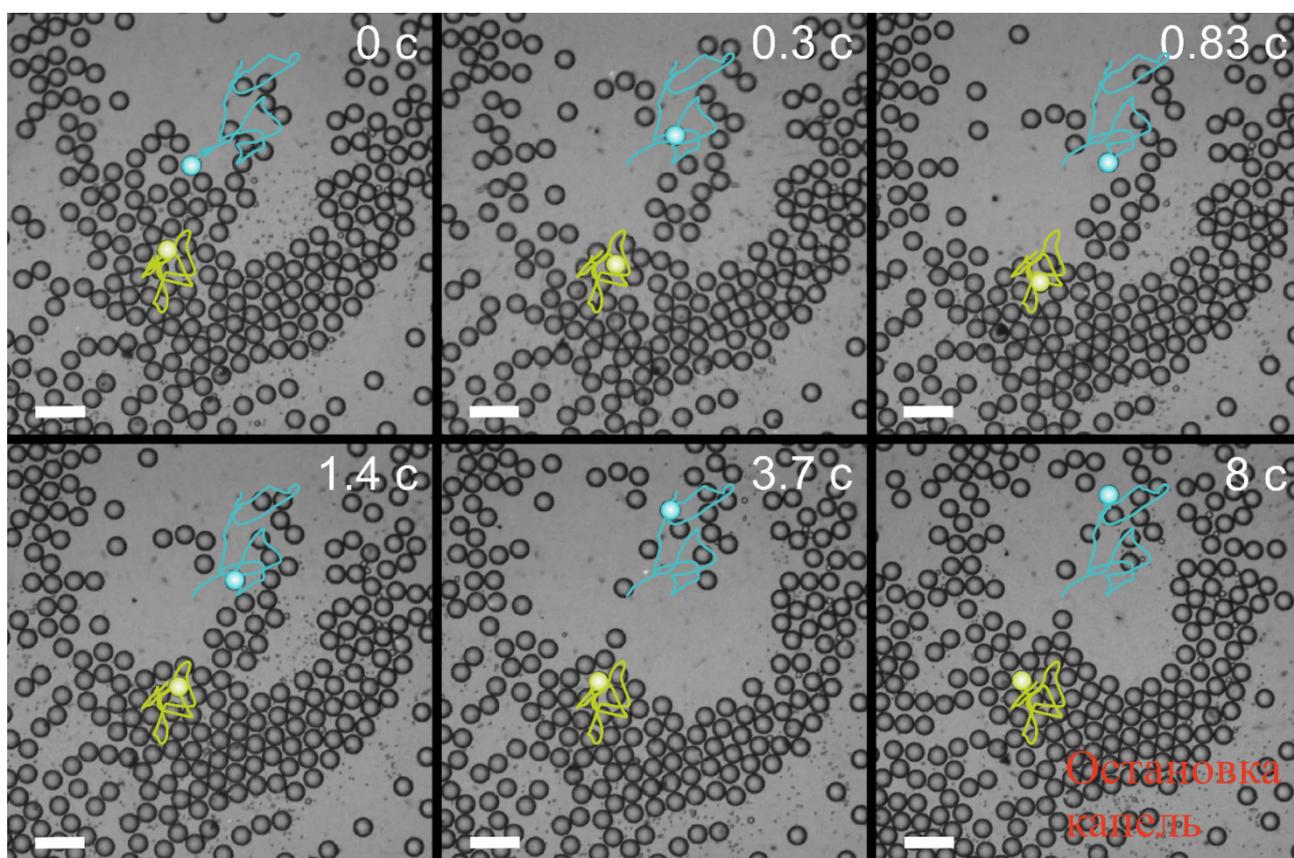


Рисунок 5.6 – В разряженной эмульсии осциллирующее движение каплець быстро вырождается. Последовательность фотографий, демонстрирующая процесс расширения и схлопывания “трещины” в разряженной эмульсии. В момент остановки движения (момент времени ) численная плотность каплець в эмульсии составляет . Время отсчитывается с момента начала осциллирующего движения каплець. Цветные линии со стрелками представляют собой линии тока для отдельных каплець. Масштабные элементы .

Осциллирующее движение каплець наблюдалось в области эмульсии, которая примыкала к неподвижным частицам меди. Природа возникновения возвратно-поступательного движения обусловлена сменой направления течения Марангони на межфазной поверхности воздух-вода. Процесс возвратно-поступательного движения каплець включает в себя несколько основных стадий. На одной из них капли “быстро” движутся от частицы меди, а на другой стадии “медленно” возвращаются обратно. Движение каплець в направлении от частицы меди

обусловлено течением Марангони, которое возникает на межфазной поверхности воздух-вода из-за неоднородного распределения аммиака меди на поверхности воздух-вода. Возвратное движение капель связано с тем обстоятельством, что при движении капель растягивается межфазная поверхность воздух-вода в области не занятой каплями, что приводит к уменьшению концентрации стабилизатора на межфазной поверхности и, как следствие, к увеличению межфазного натяжения. Однако в области, где капли плотно примыкают друг к другу обновление межфазной поверхности не происходит, а межфазное натяжение воздух-вода близко к равновесному значению. Из-за возникающего градиента поверхностного натяжения на поверхности воздух-вода возникает возвратное течение Марангони, которое способствует движению капель по направлению расположения частиц меди. Решающее влияние на возникновение возвратно-поступательного движения имеет плотность упаковки капель в эмульсии. При уменьшении начальной плотности упаковки капель в эмульсии ниже значения  $\rho_{cr}$ , осциллирующее движение капель вырождается.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам проведенных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Движение капель в эмульсии обусловлено ассиметричным распределением активирующего агента на межфазной поверхности, движущейся капли, что приводит к возникновению течения Марангони. В эмульсии состоящей из смеси активных и пассивных капель возможно спонтанное образование кластеров из капель. Если диаметр активных капель оказывается меньше или сопоставимым с диаметром пассивных капель, то в эмульсии наблюдается прямолинейное движение таких кластеров. При обратном соотношении диаметров капель агломераты демонстрируют вращательное движение в эмульсии.

2. Если скорость движения капель превышает некоторый критический уровень, то в активной эмульсии возможно формирование вихревых структур. При уменьшении размера вихрей они теряют свою устойчивость, что выражается в периодической смене направления их вращения.

3. В активной эмульсии, состоящей из монодисперсных капель возможен рост кристалла. Скорость роста кристалла в зависимости от скорости движения капель имеет максимум. Скорость роста кристалла определяется конкуренцией между процессами присоединения и отрыва капель от поверхности кристалла.

4. Для перемещения капель в эмульсии масло-в-воде могут использоваться магнитные нано частицы, которые диспергированы в сплошной фазе эмульсии. Гидрофильные частицы не адсорбируются на поверхности капель, а приводят в движение сплошную фазу эмульсии в неоднородном магнитном поле. При все капли в эмульсии движутся с близкими скоростями. Гидрофобные нано частицы напротив адсорбируются на поверхности капель, что приводит к большому разбросу скоростей движущихся капель.

5. В химически реагирующей эмульсии возможно возникновение возвратно-поступательного движения капель. Природа возникновения возвратно-

поступательного движения обусловлена сменой направления течения Марангони на межфазной поверхности эмульсии воздух-вода. Установлено, что если плотность капель в эмульсии окажется ниже некоторого критического значения, то осциллирующее движение капель вырождается.

## **СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

## Литература к главе 1

- [1] I. Apsite, A. Biswas, Y. Li, L. Ionov. Microfabrication Using Shape-Transforming Soft Materials // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30. – P. 1908028.
- [2] H. Ning, Y. Zhang, H. Zhu, A. Ingham, G. Huang, Y. Mei, A. A. Solovev. Geometry Design, Principles and Assembly of Micromotors // *Micromachines* – 2018. – V. 9. – P. 75.
- [3] M. Fernández Medina, M. A. Ramos Docampo, O. Hovorka, V. Salgueiriño, B. Städler. Recent Advances in Nano and Micromotors // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(12). – P. 1908283.
- [4] Y. B. Zhang, K. Yuan, L. Zhang. Micro/Nanomachines: from Functionalization to Sensing and Removal // *Adv. Mater. Technol.* – 2019. – V. 4. – P. 1800636.
- [5] C. Chen, F. Soto, E. Karshalev, J. Li, J. Wang. Hybrid Nanovehicles: One Machine, Two Engines // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – V. 29. – P. 1806290.
- [6] M. Luo, Y. Feng, T. Wang, J. Guan. Micro-/Nanorobots at Work in Active Drug Delivery // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – V. 28. – P. 1706100.
- [7] B. Esteban-Fernández de Ávila, P. Angsantikul, J. Li, W. Gao, L. Zhang, J. Wang. Micromotors Go In Vivo: From Test Tubes to Live Animals // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – V. 28(25). – P. 1705640.
- [8] R. Lin, W. Yu, X. Chen, H. Gao. Self-Propelled Micro/Nanomotors for Tumor Targeting Delivery and Therapy // *Adv. Healthcare Mater.* – 2021. – V. 10(1). – P. 2001212.
- [9] L. Liu, B. Chen, K. Liu, J. Gao, Y. Ye, Z. Wang, N. Qin, D. A. Wilson, Y. Tu, F. Peng. Wireless Manipulation of Magnetic/Piezoelectric Micromotors for Precise Neural Stem-Like Cell Stimulation // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(11). – P. 1910108.
- [10] J. Ou, K. Liu, J. Jiang, D. A. Wilson, L. Liu, F. Wang, S. Wang, Y. Tu, F. Peng. Micro-/Nanomotors toward Biomedical Applications: The Recent Progress in Biocompatibility // *Small* – 2020. – V.16. – P. 1906184.

- [11] C. Y. Gao, Y. Wang, Z. H. Ye, Z. H. Lin, X. Ma, Q. He. Biomedical Micro-/Nanomotors: From Overcoming Biological Barriers to In Vivo Imaging // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 33(6). – P. 2000512.
- [12] P. L. Venugopalan, B. E.-F. de Ávila, M. Pal, A. Ghosh, J. Wang. Fantastic Voyage of Nanomotors into the Cell // *ACS Nano* – 2020. – V 14(8). – P. 9423-9439.
- [13] B. Wang, K. Kostarelos, B. J. Nelson, L. Zhang. Trends in Micro-/Nanorobotics: Materials Development, Actuation, Localization, and System Integration for Biomedical Applications // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 33(4). – P. 2002047.
- [14] W. Wang, C. Zhou. A Journey of Nanomotors for Targeted Cancer Therapy: Principles, Challenges, and a Critical Review of the State-of-the-Art // *Adv. Healthcare Mater.* – 2021. – V. 10(2). – P. 2001236.
- [15] A. Aziz, M. Medina-Sánchez, N. Koukourakis, J. Wang, R. Kuschmierz, H. Radner, J. W. Czarske, O. G. Schmidt. Real Time IR Tracking of Single Reflective Micromotors through Scattering Tissues // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – V. 29(51). – P. 1905272.
- [16] Y. Li, X. Liu, X. Xu, H. Xin, Y. Zhang, B. Li. Red Blood Cell Waveguide as a Living Biosensor and Micromotor // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – V. 29(50). – P. 1905568.
- [17] E. Karshalev, B. E.-F. de Ávila, J. Wang. Micromotors for “Chemistry-on-the-Fly” // *J. Am. Chem. Soc.* – 2018. – V. 140(11). – P. 3810-3820.
- [18] L. Wang, A. Kaeppler, D. Fischer, J. Simmchen. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Micromotors for Removal of Microplastics and Suspended Matter // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11(36). – P. 32937-32944.
- [19] W. F. Paxton, K. C. Kistler, C. C. Olmeda, A. Sen, S. K. St. Angelo, Y. Cao, T. E. Mallouk, P. E. Lammert, V. H. Crespi. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 13424-13431.
- [20] S. Fournier-Bidoz, A. C. Arsenault, I. Manners, G. A. Ozin. Synthetic self-propelled nanomotors // *Chem. Commun.* – 2005. – V. 0(4). –P. 441-443.
- [21] X. Lu, H. Shen, Y. Wei, H. Ge, J. Wang, H. Peng, W. Liu. Ultrafast Growth and Locomotion of Dandelion-Like Microswarms with Tubular Micromotors // *Small* – 2020. – V. 16(38). – P. 2003678.

- [22] L. Tan, A. C. Davis, D. J. Cappelleri. Smart Polymers for Microscale Machines // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – V. 31(9). – P. 2007125.
- [23] Z. Wang, Z. Wang, J. Li, S. T. H. Cheung, C. Tian, S.-H. Kim, G.-R. Yi, E. Ducrot, Y. Wang. Active Patchy Colloids with Shape-Tunable Dynamics // *J. Am. Chem. Soc.* – 2019. – V. 141. – P. 14853-14863.
- [24] H. Lv, Y. Xing, X. Du, T. Xu, X. Zhang. Construction of dendritic Janus nanomotors with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and NIR light dual-propulsion via a Pickering emulsion // *Soft Matter* – 2020. – V. 16. – P. 4961-4968.
- [25] R. A. Archer, J. R. Howse, S. Fujii, H. Kawashima, G. A. Buxton, S. J. Ebbens. pH Responsive Catalytic Janus Motors with Autonomous Navigation and Cargo Release Functions // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(19). – P. 2000324.
- [26] T. Maric, M. Z. M. Nasir, R. D. Webster, M. Pumera. Tailoring Metal/TiO<sub>2</sub> Interface to Influence Motion of Light-Activated Janus Micromotors // *Adv. Funct. Mater.* – 2020, – V. 30(9). – P. 1908614.
- [27] Y. Yang, X. Arqué, T. Patiño, V. Guillerm, P.-R. Blersch, J. Pérez-Carvajal, I. Imaz, D. MasPOCH, S. Sánchez. Enzyme-Powered Porous Micromotors Built from a Hierarchical Micro- and Mesoporous UiO-Type Metal–Organic Framework // *J. Am. Chem. Soc.* – 2020. – V.142(50). – P. 20962-20967.
- [28] D. Ditter, P. Blümler, B. Klöckner, J. Hilgert, R. Zentel. Microfluidic Synthesis of Liquid Crystalline Elastomer Particle Transport Systems which Can Be Remote-Controlled Magnetically // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – V. 29. – P. 1902454.
- [29] X. Lv, Z. Xiao, C. Zhou, Y. Wang, S. Duan, J. Chen, W. Duan, X. Ma, W. Wang. Tadpole-Shaped Catalytic Janus Microrotors Enabled by Facile and Controllable Growth of Silver Nanotails // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(46). – P. 2004858.
- [30] J. Song, F. Guan, W. Pan, Z. Liu, J. Sun, S. Ling, X. Deng, Y. Sun. Droplet-Based Self-Propelled Miniboat // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(16). – P. 1910778.
- [31] W. Liu, X. Chen, X. Lu, J. Wang, Y. Zhang, Z. Gu. From Passive Inorganic Oxides to Active Matters of Micro/Nanomotors // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(39). – P. 2003195.

- [32] R. W. Dawidek, T. J. Hayward, I. T. Vidamour, T. J. Broomhall, G. Venkat, M. Al Mamoori, A. Mullen, S. J. Kyle, P. W. Fry, N.-J. Steinke, J. F. K. Cooper, F. Maccherozzi, S. S. Dhesi, L. Aballe, M. Foerster, J. Prat, E. Vasilaki, M. O. A. Ellis, D. A. Allwood. Dynamically Driven Emergence in a Nanomagnetic System // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – V. 31(15). – P. 2008389.
- [33] N. Ebrahimi, C. Bi, D. J. Cappelleri, G. Ciuti, A. T. Conn, D. Faivre, N. Habibi, A. Hošovský, V. Iacovacci, I. S. M. Khalil, V. Magdanz, S. Misra, C. Pawashe, R. Rashidifar, P. E. D. Soto-Rodriguez, Z. Fekete, A. Jafari. Magnetic Actuation Methods in Bio/Soft Robotics // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 31(11). – P. 2005137.
- [34] Y. S. Kochergin, K. Villa, F. Novotný, J. Plutnar, M. J. Bojdys, M. Pumera. Multifunctional Visible-Light Powered Micromotors Based on Semiconducting Sulfur- and Nitrogen-Containing Donor–Acceptor Polymer // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(38). – P. 2002701.
- [35] F. Martínez-Pedrero, F. Ortega, R. G. Rubio, C. Calero. Collective Transport of Magnetic Microparticles at a Fluid Interface through Dynamic Self-Assembled Lattices // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(50). – P. 2002206.
- [36] D. Pan, D. Wu, P.-J. Li, S.-Y. Ji, X. Nie, S.-Y. Fan, G.-Y. Chen, C.-C. Zhang, C. Xin, B. Xu, S. Zhu, Z. Cai, Y. Hu, J. Li, J. Chu. Transparent Light-Driven Hydrogel Actuator Based on Photothermal Marangoni Effect and Buoyancy Flow for Three-Dimensional Motion // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – V. 31(14). – P. 2009386.
- [37] M. Valdez-Garduño, M. Leal-Estrada, E. S. Oliveros-Mata, D. I. Sandoval-Bojorquez, F. Soto, J. Wang, V. Garcia-Gradilla. Density Asymmetry Driven Propulsion of Ultrasound-Powered Janus Micromotors // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(50). – P. 2004043.
- [38] X. Zou, Q. Zheng, D. Wu, H. Lei. Controllable Cellular Micromotors Based on Optical Tweezers // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(27). – P. 2002081.
- [39] B. Qiu, L. Xie, J. Zeng, T. Liu, M. Yan, S. Zhou, Q. Liang, J. Tang, K. Liang, B. Kong. Interfacially Super-Assembled Asymmetric and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Sensitive Multilayer-

- Sandwich Magnetic Mesoporous Silica Nanomotors for Detecting and Removing Heavy Metal Ions // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – V. 31(21). – P. 2010694.
- [40] L. Wang, J. Simmchen. Review: Interactions of Active Colloids with Passive Tracers // *Condens. Matter* – 2019. – V. 4(3). – P. 78.
- [41] T. Yang, T. O. Tasci, K. B. Neeves, N. Wu, D. W. M. Marr. Magnetic Microlassos for Reversible Cargo Capture, Transport, and Release // *Langmuir* – 2017. – V. 33(23). –P. 5932-5937.
- [42] C. Xin, L. Yang, J. Li, Y. Hu, D. Qian, S. Fan, K. Hu, Z. Cai, H. Wu, D. Wang, D. Wu, J. Chu. Conical Hollow Microhelices with Superior Swimming Capabilities for Targeted Cargo Delivery // *Adv. Mater.* – 2019. – V. 31(25). – P. 1808226.
- [43] L. Baraban, D. Makarov, R. Streubel, I. Mönch, D. Grimm, S. Sanchez, O.G. Schmidt. Catalytic Janus Motors on Microfluidic Chip: Deterministic Motion for Targeted Cargo Delivery // *ACS Nano* – 2012. – V. 6(4). – P. 3383-3389.
- [44] X. Ma, K. Hahn, S. Sanchez. Catalytic Mesoporous Janus Nanomotors for Active Cargo Delivery // *J. Am. Chem. Soc.* – 2015. – V. 137(15). – P. 4976-4979.
- [45] A. Nourhani, D. Brown, N. Pletzer, J. G. Gibbs. Engineering Contactless Particle–Particle Interactions in Active Microswimmers // *Adv. Mater.* – 2017. – V. 29(47). – P. 1703910.
- [46] C. H. Meredith, P. G. Moerman, J. Groenewold, Y.-J. Chiu, W. K. Kegel, A. van Blaaderen, L. D. Zarzar. Predator-prey interactions between droplets driven by non-reciprocal oil exchange // *Nat. Chem.* – 2020. – V. 12. – P. 1136-1142.
- [47] X. Fan, M. Sun, L. Sun, H. Xie. Ferrofluid Droplets as Liquid Microrobots with Multiple Deformabilities // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(24). – P. 2000138.
- [48] M. Sun, X. Fan, C. Tian, M. Yang, L. Sun, H. Xie. Swarming Microdroplets to a Dexterous Micromanipulator // *Adv. Funct. Mater.* – 2021. – V. 31(19). – P. 2011193.
- [49] L. Ge, J. Cheng, X. Sun, J. Liu, D. Wei, R. Guo. Controlled Group Motion of Anisotropic Janus Droplets Prepared by One-Step Vortex Mixing // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – V. 12(12). – P. 14588-14598.

- [50] P. Zhang, B. Peng, J. Wang, L. Jiang. Bioinspired Self Propulsion of Water Droplets at the Convergence of Janus Textured Heated Substrates // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – V. 29(39), – P. 1904535.
- [51] S. Keller, G. X. Hu, M. I. Gherghina-Tudor, S. P. Teora, D. A. Wilson. A Microfluidic Tool for Fine-Tuning Motion of Soft Micromotors // *Adv. Funct. Mater.* – 2019. – V. 29(44). – P. 1904889.
- [52] V. G. Levich, *Physicochemical hydrodynamic* // Prentice-Hall: N.J. – 1962.
- [53] H. M. Princen, J. Th. G. Overbeek, S. G. Mason. The permeability of soap films to gases: II. A simple mechanism of monolayer permeability // *J. Colloid Interface Sci.* – 1967. – V. 24. – P. 125-130.
- [54] B. Kichatov, A. Korshunov, V. Sudakov, A. Kolobov, V. Gubernov, A. Golubkov, A. Kiverin. Kinetics of cluster formation in active suspension: Coarsening regime // *J. Chem. Phys.* – 2020. – V. 153. – P. 084902.
- [55] R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, S. Herminghaus. Droplet based microfluidics // *Rep. Prog. Phys.* – 2011. – V. 75. – P. 016601.
- [56] J. D. Berry, M. J. Neeson, R. R. Dagastine, D. Y. C. Chan, R. F. Tabor. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 454. – P. 226-237.
- [57] J. C. Crocker, D. G. Grier. *Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies* // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. 179. – P. 298-310.

## **Литература к главе 2**

- [1] C. Bechinger, R. D. Leonardo, H. Löwen, C. Reichhardt, G. Volpe, and G. Volpe. Active particles in complex and crowded environments // *Rev. Mod. Phys.* – 2016. – V. 88. – P. 045006.

- [2] M. C. Marchetti, J. F. Joanny, S. Ramaswamy, T. B. Liverpool, J. Prost, M. Rao, and R. A. Simha. Hydrodynamics of soft active matter // *Rev. Mod. Phys.* – 2013. – V. 85. – P. 1143.
- [3] G. Gompper, R. G. Winkler, T. Speck, A. Solon, C. Nardini, F. Peruani, H. Löwen, R. Golestanian, U. B. Kaupp, L. Alvarez et al. The 2020 motile active matter roadmap // *J. Phys.: Condens. Matter* – 2020. – V. 32. – P. 193001.
- [4] K. Dietrich, N. Jaensson, I. Buttinoni, G. Volpe, and L. Isa. Microscale Marangoni Surfers // *Phys. Rev. Lett.* – 2020. – V. 125. – P. 098001.
- [5] Z.-F. Huang, A. M. Menzel, and H. Löwen. Dynamical Crystallites of Active Chiral Particles // *Phys. Rev. Lett.* – 2020. – V. 125. – P. 218002.
- [6] H. Masoud and M. J. Shelley. Collective Surfing of Chemically Active Particles // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 112. – P. 128304.
- [7] R. Großmann, P. Romanczuk, M. Bär, and L. Schimansky-Geier. Vortex Arrays and Mesoscale Turbulence of Self-Propelled Particles // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 113. – P. 258104.
- [8] I. H. Riedel, K. Kruse, and J. Howard. A self-organized vortex array of hydrodynamically entrained sperm cells // *Science* – 2005. – V. 309. – P. 300.
- [9] A. Zöttl and H. Stark. Hydrodynamics Determines Collective Motion and Phase Behavior of Active Colloids in Quasi-Two-Dimensional Confinement // *Phys. Rev. Lett.* – 2014. – V. 112. – P. 118101.
- [10] C. Dombrowski, L. Cisneros, S. Chatkaew, R. E. Goldstein, and J. O. Kessler. Self-Concentration and Large-Scale Coherence in Bacterial Dynamics // *Phys. Rev. Lett.* – 2004. – V. 93. – P. 098103.
- [11] J. Dunkel, S. Heidenreich, K. Drescher, H. H. Wensink, M. Bär, and R. E. Goldstein. Fluid Dynamics of Bacterial Turbulence // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 228102.
- [12] P. Digregorio, D. Levis, A. Suma, L. F. Cugliandolo, G. Gonnella, and I. Pagonabarraga. Full Phase Diagram of Active Brownian Disks: From Melting to Motility-Induced Phase Separation // *Phys. Rev. Lett.* – 2018. – V. 121. – P. 098003.

- [13] J. Zhang, E. Luijten, B. A. Grzybowski, and S. Granick. Active colloids with collective mobility status and research opportunities // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – P. 5551-5569.
- [14] K. Beppu, Z. Izri, J. Gohya, K. Eto, M. Ichikawa, and Y. T. Maeda. Geometry-driven collective ordering of bacterial vortices // *Soft Matter* – 2017. – V. 13. – P. 5038-5043.
- [15] J. Buhl, D. J. T. Sumpter, I. D. Couzin, J. J. Hale, E. Despland, E. R. Miller, and S. J. Simpson. From disorder to order in marching locusts // *Science* – 2006. – V. 312. – P. 1402-1406.
- [16] H. Wioland, F. G. Woodhouse, J. Dunkel, J. O. Kessler, and R. E. Goldstein. Confinement Stabilizes a Bacterial Suspension into a Spiral Vortex // *Phys. Rev. Lett.* – 2013. – V. 110. – P. 268102.
- [17] J. Schwarz-Linek, C. Valeriani, A. Cacciuto, M. E. Cates, D. Marenduzzo, A. N. Morozov, and W. C. K. Poon. Phase separation and rotor self-assembly in active particle suspensions // *PNAS* – 2012. – V. 109(11). – P. 4052-4057.
- [18] Q. L. Lei, M. P. Ciamarra, and R. Ni. Nonequilibrium strongly hyperuniform fluids of circle active particles with large local density fluctuations // *Sci. Adv.* – 2019. – V. 5(1). – P. eaau7423.
- [19] K.-T. Wu, J. B. Hishamunda, D. T. N. Chen, S. J. DeCamp, Y.-W. Chang, A. Fernández-Nieves, S. Fraden, and Z. Dogic. Transition from turbulent to coherent flows in confined three-dimensional active fluids // *Science* – 2017. – V. 355. – P. eaal1979.
- [20] A. Tamada, S. Kawase, F. Murakami, and H. Kamiguchi. Autonomous right-screw rotation of growth cone filopodia drives neurite turning // *J. Cell Biol.* – 2010. – V. 188. – P. 429-441.
- [21] J. Xu, A. Van Keymeulen, N. M. Wakida, P. Carlton, M. W. Berns, and H. R. Bourne. Polarity reveals intrinsic cell chirality // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 2007. – V. 104. – P. 9296.
- [22] P. E. Galy, S. Rudiuk, M. Morel, D. Baigl. Self-propelled water drops on bare glass substrates in air: Fast, controllable, and easy transport powered by surfactants // *Langmuir* – 2020. – V. 36. – P. 6916–6923.

- [23] A. Sokolov, M. M. Apodaca, B. A. Grzybowski, and I. S. Aranson. Swimming bacteria power microscopic gears // PNAS – 2009. – V. 107(3). – P. 969-974.
- [24] F. Kümmel, B. ten Hagen, R. Wittkowski, I. Buttinoni, R. Eichhorn, G. Volpe, H. Löwen, and C. Bechinger. Circular Motion of Asymmetric Self-Propelling Particles // Phys. Rev. Lett. – 2013. – V. 110. – P. 198302.
- [25] H. Jiang, H. Ding, M. Pu, and Z. Hou. Emergence of collective dynamical chirality for achiral active particles // Soft Matter – 2017. – V. 13. – P. 836.
- [26] A. Bricard, J.-B. Caussin, D. Das, C. Savoie, V. Chikkadi, K. Shitara, O. Chepizhko, F. Peruani, D. Saintillan, and D. Bartolo. Emergent vortices in populations of colloidal rollers // Nat. Commun. – 2015. – V 6. – P. 7470.
- [27] A. Bricard, J.-B. Caussin, N. Desreumaux, O. Dauchot, and D. Bartolo. Emergence of macroscopic directed motion in populations of motile colloids // Nature – 2013. – V. 503. – P. 95-98.
- [28] J. Frenkel. Kinetic Theory of Liquids // Dover Publications: New York – 1959.
- [29] R. Seemann, M. Brinkmann, T. Pfohl, and S. Herminghaus. Droplet based microfluidics // Rep. Prog. Phys. – 2011. – V. 75. – P. 016601.
- [30] J. D. Berry, M. J. Neeson, R. R. Dagastine, D. Y. C. Chan, and R. F. Tabor. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry // J. Colloid Interface Sci. – 2015. – V. 454. – P. 226-237.
- [31] J. C. Crocker and D. G. Grier. Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies // J. Colloid Interface Sci. – 1996. – V. 179. – P. 298-310.
- [32] V. G. Levich, Physicochemical hydrodynamic // Prentice-Hall: N.J. – 1962.
- [33] J. L. Anderson. Colloid Transport by Interfacial Forces // Annu. Rev. Fluid Mech. – 1989. – V. 21. – P. 61-99.
- [34] W. Fei, Y. Gu, and K. J. M. Bishop. Active colloidal particles at fluid-fluid interfaces // Curr. Opin. Colloid Interface Sci. – 2017. – V. 32. – P. 57-68.
- [35] Z. Izri, M. N. van der Linden, S. Michelin, and O. Dauchot. Self-Propulsion of Pure Water Droplets by Spontaneous Marangoni-Stress-Driven Motion // Phys. Rev. Lett. – 2014. – V. 113. – P. 248302.

- [36] T. Ban, T. Yamagami, H. Nakata, and Y. Okano. pH-Dependent Motion of Self-Propelled Droplets due to Marangoni Effect at Neutral pH // *Langmuir* – 2013. – V. 29(8). – P. 2554-2561.
- [37] A. Y. Grosberg and A. R. Khokhlov. *Giant Molecules: Here, There, and Everywhere*, 2nd ed. // World Scientific, Singapore – 2010.
- [38] B. Kichatov, A. Korshunov, V. Sudakov, A. Kolobov, V. Gubernov, A. Golubkov, and A. Kiverin. Kinetics of cluster formation in active suspension: Coarsening regime // *J. Chem. Phys.* – 2020. – V. 153. – P. 084902.
- [39] C. Maass, C. Krüger, S. Herminghaus, and C. Bahr. Swimming Droplets // *Annu. Rev. Condens. Matter Phys.* – 2016. – V. 7. – P. 171-193.
- [40] J. Ignés-Mullol and F. Sagués. Active, self-motile, and driven emulsions // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2020. – V. 49. – P. 16-26.
- [41] T. Banno, R. Kuroha, and T. Toyota. PH-sensitive self-propelled motion of oil droplets in the presence of cationic surfactants containing hydrolyzable ester linkages // *Langmuir* – 2012. – V. 28(2). – P. 1190-1195.
- [42] T. Tanabe, T. Ogasawara, and N. J. Suematsu. Effect of a product on spontaneous droplet motion driven by a chemical reaction of surfactant // *Phys. Rev. E* – 2020. – V. 102. – P. 023102.
- [43] Y. Fily, A. Baskaran, and M. F. Hagan. Dynamics of self-propelled particles under strong confinement // *Soft Matter* – 2014. – V. 10. – P. 5609-5617.
- [44] Y. Fily, A. Baskaran, and M. F. Hagan. Dynamics and density distribution of strongly confined noninteracting nonaligning self-propelled particles in a nonconvex boundary // *Phys. Rev. E* – 2015. – V. 91. – P. 012125.

### **Литература к главе 3**

- [1] Needleman D. & Dogic Z. Active matter at the interface between materials science and cell biology // *Nat. Rev. Mater.* – 2017. – V. 2. – P. 17048.

- [2] Shaebani M. R., Wysocki A., Winkler R. G., Gompper G. & Rieger H. Computational models for active matter // *Nat. Rev. Phys.* – 2020. – V. 2. – P. 181-199.
- [3] Bechinger C. et al. Active particles in complex and crowded environments // *Rev. Mod. Phys.* – 2016. – V. 88. – P. 045006.
- [4] Schaller V., Weber C., Semmrich C., Frey E. & Bausch A. R. Polar patterns of driven filaments // *Nature* – 2010. – V. 467. – P. 73-77.
- [5] Sanchez T., Chen D. T. N., DeCamp S. J., Heymann M. & Dogic Z. Spontaneous motion in hierarchically assembled active matter // *Nature* – 2012. – V. 491. – P. 431-434.
- [6] Liljeström V., Chen C., Dommersnes P., Fossum J. O. & Gröschel A. H. Active structuring of colloids through field-driven self-assembly // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2019. – V. 40. – P. 25-41.
- [7] Marchetti M. C., et al. Hydrodynamics of soft active matter // *Rev. Mod. Phys.* – 2013. – V. 85. – P. 1143.
- [8] Zhang J., Luijten E., Grzybowski B. A. & Granick S. Active colloids with collective mobility status and research opportunities // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – P. 5551-5569.
- [9] Palacci J., Sacanna S., Steinberg A. P., Pine D. J. & Chaikin P. M. Living crystals of light-activated colloidal surfers // *Science* – 2013. – V. 339. – P. 936-940.
- [10] Li B., Zhou D. & Han Y. Assembly and phase transitions of colloidal crystals // *Nat. Rev. Mater.* – 2016. – V. 1. – P. 15011.
- [11] England J. L. Dissipative adaptation in driven self-assembly // *Nat. Nanotechnol.* – 2015. – V. 10. – P. 919-923.
- [12] Lohse D. & Zhang X. Physicochemical hydrodynamics of droplets out of equilibrium // *Nat. Rev. Phys.* – 2020. – V. 2. – P. 426-443.
- [13] Xi W., Saw T. B., Delacour D., Lim C. T. & Ladoux B. Material approaches to active tissue mechanics // *Nat. Rev. Mater.* – 2019. – V. 4. – P. 23-44.

- [14] Palberg T. Crystallization kinetics of colloidal model suspensions: Recent achievements and new perspectives // *J. Phys. Condens. Matter* – 2014. – V. 26. – P. 333101.
- [15] Zhao K. & Mason T. G. Assembly of colloidal particles in solution // *Rep. Prog. Phys.* – 2018. – V. 81. – P. 126601.
- [16] Auer S. & Frenkel D. Suppression of crystal nucleation in polydisperse colloids due to increase of the surface free energy // *Nature* – 2001. – V. 413. – P. 711-713.
- [17] Yang Z., Wei J., Sobolev Y. I. & Grzybowski B. A. Systems of mechanized and reactive droplets powered by multi-responsive surfactants // *Nature* – 2018. – V. 553. – P. 313-318.
- [18] Zarzar L. D. et al. Dynamically reconfigurable complex emulsions via tunable interfacial tensions // *Nature* – 2015. – V. 518. – P. 520-524.
- [19] Ignés-Mullol J. & Sagués F. Active, self-motile, and driven emulsions // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2020. – V. 49. – P. 16-26.
- [20] Israelachvili J. N. *Intermolecular and Surface Forces* // Academic Press – 2010.
- [21] Wu Y. L., Derks D., van Blaaderen A. & Imhof A. Melting and crystallization of colloidal hard-sphere suspensions under shear // *PNAS* – 2009. – V. 106(26). – P. 10564-10569.
- [22] Solon A. P. et al. Pressure is not a state function for generic active fluids // *Nat. Phys.* – 2015. – V. 11. – P. 673-678.
- [23] Liu A. J. & Nagel S. R. Jamming is not just cool any more // *Nature* – 1998. – V. 396. – P. 21-22.
- [24] Trappe V., Prasad V., Cipelletti L., Segre P. N. & Weitz D. A. Jamming phase diagram for attractive particles // *Nature* – 2001. – V. 411. – P. 772-775.
- [25] Mandal R., Bhuyan P. J., Chaudhuri P., Dasgupta C. & Rao M. Extreme active matter at high densities // *Nat. Commun.* – 2020. – V. 11. – P. 2581.
- [26] Zwicker D., Seyboldt R., Weber C. A., Hyman A. A. & Jülicher F. Growth and division of active droplets provides a model for protocells // *Nat. Phys.* – 2017. – V. 13. – P. 408-413.

- [27] Doufène K., Tourné-Péteilh C., Etienne P. & Aubert-Pouëssel A. Microfluidic systems for droplet generation in aqueous continuous phases: A focus review // *Langmuir* – 2019. – V. 35(39). – P. 12597-12612.
- [28] Denkov N. D. Mechanisms of foam destruction by oil-based antifoams. *Langmuir* – 2004. – V. 20. – P. 9463-9505.
- [29] Anderson J. L. Colloid transport by interfacial forces // *Annu. Rev. Fluid Mech.* – 1989. – V. 21. – P. 61-99.
- [30] Berry J. D., Neeson M. J., Dagastine R. R., Chan, D. Y. C. & Tabor, R. F. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 454. – P. 226-237.
- [31] Crocker J. C. & Grier D. G. Methods of digital video microscopy for colloidal studies // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. 179. – P. 298-310.
- [32] Tanaka H., Tong H., Shi R. & Russo J. Revealing key structural features hidden in liquids and glasses // *Nat. Rev. Phys.* – 2019. – V. 1. – P. 333-348.
- [33] Bell G. I. Models for the specific adhesion of cells to cells // *Science* – 1978. – V. 200. – P. 618-627.

#### **Литература к главе 4**

- [1] Ning N., Zhang Y., Zhu, H., Ingham A., Huang G., Mei Y., Solovev A.A. Geometry Design, Principles and Assembly of Micromotors // *Micromachines* – 2018. – V. 9(2). – P. 75.
- [2] Fernández-Medina, M., Ramos-Docampo, M. A., Hovorka, O., Salgueiriño, V., Städler, B. Recent Advances in Nano- and Micromotors // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(12). – P. 1908283.
- [3] Yang, Q., Xu, L., Zhong, W., Yan, Q., Gao, Y., Hong, W., She, Y., Yang, G. Recent Advances in Motion Control of Micro/Nanomotors // *Adv. Intell. Syst.* – 2020, – V. 2(8). – P. 2000049.

- [4] Alvarez, L., Fernandez-Rodriguez, M. A., Alegria, A., Arrese-Igor, S., Zhao, K., Kröger, M., Isa, L. Reconfigurable Artificial Microswimmers with Internal Feedback // *Nat. Commun.* – 2021. – V. 12. – P. 4762.
- [5] Beladi-Mousavi, S. M., Khezri, B., Krejčová, L., Heger, Z., Sofer, Z., Fisher, A. C., Pumera, M. Recoverable Bismuth-Based Microrobots: Capture, Transport, and On-Demand Release of Heavy Metals and an Anticancer Drug in Confined Spaces // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11(14). – P. 13359-13369.
- [6] Gao, C., Lin, Z., Wang, D., Wu, Z., Xie, H., He, Q. Red Blood Cell-Mimicking Micromotor for Active Photodynamic Cancer Therapy // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11(26). – P. 23392-23400.
- [7] Li, X., Wu, R., Chen, H., Li, T., Jiang, H., Xu, X., Tang, X., Wan, M., Mao, C., Shi, D. Near-Infrared Light-Driven Multifunctional Tubular Micromotors for Treatment of Atherosclerosis // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – V. 13. – P. 30930-30940.
- [8] Lizonová, D., Frei, S., Balouch, M., Zdražil, A., Štěpánek, F. Multilobed Magnetic Liposomes Enable Remotely Controlled Collection, Transport, and Delivery of Membrane-Soluble Cargos to Vesicles and Cells // *ACS Appl. Bio Mater.* – 2021. – V. 4(6). – P. 4833-4840.
- [9] Wu, J., Ma, S., Li, M., Hu, X., Jiao, N., Tung, S., Liu, L. Enzymatic/Magnetic Hybrid Micromotors for Synergistic Anticancer Therapy // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – V. 13. – P. 31514-31526.
- [10] Wang, W., Zhou, C. A Journey of Nanomotors for Targeted Cancer Therapy: Principles, Challenges, and a Critical Review of the State-of-the-Art // *Adv. Healthcare Mater.* – 2020. – V. 10(2). – P. 2001236.
- [11] Gao, C., Wang, Y., Ye, Z., Lin, Z., Ma, X., He, Q. Biomedical Micro-/Nanomotors: From Overcoming Biological Barriers to In Vivo Imaging // *Adv. Mater.* – 2020. – V. 3(6). – P. 2000512.
- [12] Zhang, F., Mundaca-Urbe, R., Askarinam, N., Li, Z., Gao, W., Zhang, L., Wang, J. Biomembrane-Functionalized Micromotors: Biocompatible Active Devices for Diverse Biomedical Applications // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 34(5). – P. 2107177.

- [13] Wang, B., Kostarelos, K., Nelson, B. J., Zhang, L. Trends in Micro-/Nanorobotics: Materials Development, Actuation, Localization, and System Integration for Biomedical Applications // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 33(4). – P. 2002047.
- [14] Lin, R., Yu, W., Chen, X., Gao, H. Drug Delivery: Self-Propelled Micro/Nanomotors for Tumor Targeting Delivery and Therapy // *Adv. Healthcare Mater.* – 2021. – V. 10(1). – P. 2170001.
- [15] Soto, F., Wang, J., Ahmed, R., Demirci, U. Medical Micro/Nanorobots in Precision Medicine // *Adv. Sci.* – 2020. – V. 7(21). – P. 2002203.
- [16] Luo, M., Feng, Y., Wang, T., Guan, J. Micro-/Nanorobots at Work in Active Drug Delivery // *Adv. Funct. Mater.* – 2018. – V. 28(25). – P. 1706100.
- [17] Zhang, F., Li, Z., Yin, L., Zhang, Q., Askarinam, N., Mundaca-Uribe, R., Tehrani, F., Karshalev, E., Gao, W., Zhang, L., Wang, J. ACE2 Receptor-Modified Algae-Based Microrobot for Removal of SARS-CoV 2 in Wastewater // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143(31). – P. 12194-12201.
- [18] Dasgupta, D., Pally, D., Saini, D. K., Bhat, R., Ghosh, A. Nanomotors Sense Local Physicochemical Heterogeneities in Tumor Microenvironments // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2020. – V. 59. – P. 23690-23696.
- [19] Beladi-Mousavi, S. M., Hermanová, S., Ying, Y., Plutnar, J., Pumera, M. A Maze in Plastic Wastes: Autonomous Motile Photocatalytic Microrobots against Microplastics // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – V. 13. – P. 25102-25110.
- [20] Chen, L., Zhang, M.-J., Zhang, S.-Y., Shi, L., Yang, Y.-M., Liu, Z., Ju, X.-J., Xie, R., Wang, W., Chu, L.-Y. Simple and Continuous Fabrication of Self-Propelled Micromotors with Photocatalytic MOF for Enhanced Synergistic Environmental Remediation // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – V. 12(31). – P. 35120-35131.
- [21] Chen, L., Yuan, H., Chen, S., Zheng, C., Wu, X., Li, Z., Liang, C., Dai, P., Wang, Q., Ma, X., Yan, X. Cost-Effective, High-Yield Production of Biotemplated Catalytic Tubular Micromotors as Self-Propelled Microcleaners for Water Treatment // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – V. 13. – P. 31226-31235.

- [22] Kutorglo, E. M., Elashnikov, R., Rimpelova, S., Ulbrich, P., Ambrožová, J. R., Svorcik, V., Lyutakov, O. Polypyrrole-Based Nanorobots Powered by Light and Glucose for Pollutant Degradation in Water // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – V. 13. – P. 16173-16181.
- [23] Liu, W., Ge, H., Chen, X., Lu, X., Gu, Z., Li, J., Wang, J. Fish-Scale-Like Intercalated Metal Oxide-Based Micromotors as Efficient Water Remediation Agents // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11(17). – P. 16164-16173.
- [24] Ren, M., Guo, W., Guo, H., Ren, H. Microfluidic Fabrication of Bubble-Propelled Micromotors for Wastewater Treatment // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11(25). – P. 22761-22767.
- [25] Fan, X., Hao, Q., Li, M., Zhang, X., Yang, X., Mei, Y., Qiu, T. Hotspots on the Move: Active Molecular Enrichment by Hierarchically Structured Micromotors for Ultrasensitive SERS Sensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – V. 12(25). – P. 28783-28791.
- [26] Hu, Y., Liu, W., Sun, Y. Multiwavelength Phototactic Micromotor with Controllable Swarming Motion for “Chemistry-on-the-Fly” // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – V. 12(37). – P. 41495-41505.
- [27] Zhang, X., Chen, C., Wu, J., Ju, H. Bubble-Propelled Jellyfish-like Micromotors for DNA Sensing // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11(14). – P. 13581-13588.
- [28] Ma, E., Wang, K., Hu, Z., Wang, H. Dual-Stimuli-Responsive CuS-based Micromotors for Efficient Photo-Fenton Degradation of Antibiotics // *J. Colloid Interface Sci.* – 2021. – V. 603. – P. 685-694.
- [29] Vilela, D., Blanco-Cabra, N., Eguskiza, A., Hortelao, A. C., Torrents, E., Sanchez, S. Drug-Free Enzyme-Based Bactericidal Nanomotors against Pathogenic Bacteria // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – V. 13. – P. 14964-14973.
- [30] Chang, X., Chen, C., Li, J., Lu, X., Liang, Y., Zhou, D., Wang, H., Zhang, G., Li, T., Wang, J., Li, L. Motile Micropump based on Synthetic Micromotor for Dynamic Micropatterning // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11(31). – P. 28507-28514.

- [31] Liu, Q., Meng, S., Zheng, T., Liu, Y., Ma, X., Feng, H. Alkaline-Driven Liquid Metal Janus Micromotor with a Coating Material-Dependent Propulsion Mechanism // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2021. – V. 13. – P. 35897-35904.
- [32] He, X., Jiang, H., Li, J., Ma, Y., Fu, B., Hu, C. Dipole-Moment Induced Phototaxis and Fuel-Free Propulsion of ZnO/Pt Janus Micromotors // *Small* – 2021. – V. 17. – P. 2101388.
- [33] Yu, Y., Guo, J., Wang, Y., Shao, C., Wang, Y., Zhao, Y. Bioinspired Helical Micromotors as Dynamic Cell Microcarriers // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – V. 12(14). – P. 16097-16103.
- [34] de Ávila, B. E.-F., Lopez-Ramirez, M. A., Mundaca-Urbe, R., Wei, X., Ramírez-Herrera, D. E., Karshalev, E., Nguyen, B., Fang, R. H., Zhang, L., Wang, J. Multicompartment Tubular Micromotors Toward Enhanced Localized Active Delivery // *Adv. Mater.* – 2020. – V. 32(5). – P. 2000091.
- [35] Cholakova, D., Lisicki, M., Smoukov, S. K., Tcholakova, S., Lin, E. E., Chen, J., De Canio, G., Lauga, E., Denkov, N. Rechargeable Self-assembled Droplet Microswimmers Driven by Surface Phase Transitions // *Nat. Phys.* – 2021. – V. 17. – P. 1050-1055.
- [36] Toyota, T., Sugiyama, H., Hiroi, S., Ito, H., Kitahata, H. Chemically Artificial Rovers Based on Self-propelled Droplets in Micrometer-scale Environment // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2020. – V. 49. – P. 60-68.
- [37] Ge, L., Cheng, J., Sun, X., Liu, J., Wei, D., Guo, R. Controlled Group Motion of Anisotropic Janus Droplets Prepared by One-Step Vortex Mixing // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – V. 12(12). – P. 14588-14598.
- [38] Self-Organization of Active
- [39] Mestre, R., Patiño, T., Sánchez, S. Biohybrid Robotics: From the Nanoscale to the Macroscale // *Wiley Interdiscip. Rev.: Nanomed. Nanobiotechnol* – 2021. – V. 13(5). – P. e1703.
- [40] Ou, J., Tian, H., Wu, J., Gao, J., Jiang, J., Liu, K., Wang, S., Wang, F., Tong, F., Ye, Y., Liu, L., Chen, B., Ma, X., Chen, X., Peng, F., Tu, Y. MnO<sub>2</sub> Based Nanomotors with

Active Fenton-like Mn<sup>2+</sup> Delivery for Enhanced Chemodynamic Therapy // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2021. – V. 13. – P. 38050-38060.

[41] Wang, L., Kaeppler, A., Fischer, D., Simmchen, J. Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Micromotors for Removal of Microplastics and Suspended Matter // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2019. – V. 11(36). – P. 32937-32944.

[42] Mestre, R., Cadefau, N., Hortelão, A. C., Grzelak, J., Gich, M., Roig, A., Sánchez, S. Nanorods Based on Mesoporous Silica Containing Iron Oxide Nanoparticles as Catalytic Nanomotors: Study of Motion Dynamics // ChemNanoMat – 2021. – V. 7. – P. 134-140.

[43] Chen, X., Zhou, C., Peng, Y., Wang, Q., Wang, W. Temporal Light Modulation of Photochemically Active, Oscillating Micromotors: Dark Pulses, Mode Switching, and Controlled Clustering // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2020. – V. 12. – P. 11843-11851.

[44] Feng, P., Du, X., Guo, J., Wang, K., Song, B. Light-Responsive Nanofibrous Motor with Simultaneously Precise Locomotion and Reversible Deformation // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2021. – V. 13. – P. 8985-8996.

[45] Jiang, H., He, X., Ma, Y., Fu, B., Xu, X., Subramanian, B., Hu, C. Isotropic Hedgehog-Shaped-TiO<sub>2</sub>/Functional-Multiwall-Carbon-Nanotube Micromotors with Phototactic Motility in Fuel-Free Environments // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2021. – V. 13. – P. 5406-5417.

[46] Lin, F., Shao, Y., Wu, Y., Zhang, Y. NIR Light-Propelled Janus-Based Nanoplatfor for Cytosolic-Fueled microRNA Imaging // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2021. – V. 13. – P. 3713-3721.

[47] Lin, X., Xu, B., Zhao, Z., Yang, X., Xing, Y., You, C., Kong, Y., Cui, J., Zhu, L., Lin, S., Mei, Y. Flying Squirrel-Inspired Motion Control of a Light-Deformed Pt-PAzoMA Micromotor through Drag Force Manipulation // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2021. – V. 13. – P. 30106-30117.

[48] Liu, W., Wang, W., Dong, X., Sun, Y. Near-Infrared Light-Powered Janus Nanomotor Significantly Facilitates Inhibition of Amyloid- $\beta$  Fibrillogenesis // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2020. – V. 12(11). – P. 12618-12628.

- [49] Sun, Y., Liu, Y., Zhang, D., Zhang, H., Jiang, J., Duan, R., Xiao, J., Xing, J., Zhang, D., Dong, B. Calligraphy/Painting Based on a Bioinspired Light-Driven Micromotor with Concentration-Dependent Motion Direction Reversal and Dynamic Swarming Behavior // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11(43). – P. 40533-40542.
- [50] Wang, Q., Dong, R., Wang, C., Xu, S., Chen, D., Liang, Y., Ren, B., Gao, W., Cai, Y. Glucose-Fueled Micromotors with Highly Efficient Visible-Light Photocatalytic Propulsion // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2019. – V. 11(6). – P. 6201-6207.
- [51] Paxton, W. F., Kistler, K. C., Olmeda, C. C., Sen, A., St. Angelo, S. K., Cao, Y., Mallouk, T. E., Lammert, P. E., Crespi, V. H. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods // *J. Am. Chem. Soc.* – 2004. – V. 126. – P. 13424-13431.
- [52] Sánchez, S., Soler, L., Katuri, J. Chemically Powered Micro- and Nanomotors // *Angewandte Chemie* – 2015. – V. 54(5). – P. 1414-1444.
- [53] Lyu, X., Liu, X., Zhou, C., Duan, S., Xu, P., Dai, J., Chen, X., Peng, Y., Cui, D., Tang, J., Ma, X., Wang, W. Active, Yet Little Mobility: Asymmetric Decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Is Not Sufficient in Propelling Catalytic Micromotors // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143(31). – P. 12154-12164.
- [54] Somasundar, A., Sen, A. Chemically Propelled Nano and Micromotors in the Body: Quo Vadis? // *Small* – 2021. – V. 17. – P. 2007102.
- [55] Tsang, A. C. H., Demir, E., Ding, Y., Pak, O. S. Roads to Smart Artificial Microswimmers // *Adv. Intell. Syst.* – 2020. – V. 2(8). – P. 1900137.
- [56] De Dios Andres, P., Ramos-Docampo, M.A., Qian, X., Stingaciu, M., Städler, B. Locomotion of Micromotors in Paper Chips // *Nanoscale* – 2021. – V. 13. – P. 17900.
- [57] Aziz, A., Holthof, J., Meyer, S., Schmidt, O. G., Medina-Sánchez, M. Dual Ultrasound and Photoacoustic Tracking of Magnetically Driven Micromotors: From In Vitro to In Vivo // *Adv. Healthcare Mater* – 2021. – V. 10(22). – P. 2101077.
- [58] Lu, A. X., Liu, Y., Oh, H., Gargava, A., Kendall, E., Nie, Z., DeVoe, V., Raghavan, S. R. Catalytic Propulsion and Magnetic Steering of Soft, Patchy Microcapsules: Ability to Pick-Up and Drop-Off Microscale Cargo // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2016. – V. 8(24). – P. 15676-15683.

- [59] Pauer, P., du Roure, O., Heuvingh, J., Liedl T., Tavecchi, J. Programmable Design and Performance of Modular Magnetic Microswimmers // *Adv. Mater.* – 2021. – V. 33(16). – P. 2006237.
- [60] Qiu, F., Fujita, S., Mhanna, R., Zhang, L., Simona, B.R., Nelson, B. J. Magnetic Helical Microswimmers Functionalized with Lipoplexes for Targeted Gene Delivery // *Adv. Funct. Mater.* – 2015. – V. 25(11). – P. 1666-1671.
- [61] Martínez-Pedrero, F., Ortega, F., Rubio, R. G., Calero, C. Collective Transport of Magnetic Microparticles at a Fluid Interface through Dynamic Self-Assembled Lattices // *Adv. Funct. Mater.* – 2020. – V. 30(50). – P. 2002206.
- [62] Yuan, K., de la Asunción-Nadal, V., Jurado-Sánchez, B., Escarpa, A. 2D Nanomaterials Wrapped Janus Micromotors with Built-in Multiengines for Bubble, Magnetic, and Light Driven Propulsion // *Chem. Mater.* – 2020. – V. 32(5). – P. 1983-1992.
- [63] Fei, W., Tzelios, P. M., Bishop K. J. M. Magneto-Capillary Particle Dynamics at Curved Interfaces: Time-Varying Fields and Drop Mixing // *Langmuir* – 2020. – V. 36. – P. 6977-6983.
- [64] Fang, W.-Z., Ham, S., Qiao, R., Tao, W.-Q. Magnetic Actuation of Surface Walkers: The Effects of Confinement and Inertia // *Langmuir* 2020, – V. 36(25). – P. 7046-7055.
- [65] Yang, T., Tasci, T.O., Neeves, K. B., Wu, N. Marr, D. W. M. Magnetic Microlassos for Reversible Cargo Capture, Transport, and Release // *Langmuir* – 2017. – V. 33(23). – P. 5932-5937.
- [66] Salinas, G., Tieriekhov, K., Garrigue, P., Sojic, N., Bouffier, L., Kuhn, A. Lorentz Force-Driven Autonomous Janus Swimmers // *J. Am. Chem. Soc.* – 2021. – V. 143(32). – P. 12708-12714.
- [67] Liu, X., Kent, N., Ceballos A., Streubel, R., Jiang, Y., Chai, Y., Kim, P.Y., Forth J., Hellman, F., Shi, S., Wang, D., Helms, B. A., Ashby, P. D., Fischer, P., Russell, T. P. Reconfigurable Ferromagnetic Liquid Droplets // *Science* – 2019. – V. 365. – P. 264-267.

- [68] Huang, G., Li, M., Yang, Q., Li, Y., Liu, H., Yang, H., Xu, F. Magnetically Actuated Droplet Manipulation and Its Potential Biomedical Applications // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2017. – V. 9(2). – P. 1155-1166.
- [69] Xiao, Z., Wei, M., Wang, W. A Review of Micromotors in Confinements: Pores, Channels, Grooves, Steps, Interfaces, Chains, and Swimming in the Bulk // ACS Appl. Mater. Interfaces – 2019. – V. 11(7). – P. 6667-6684.
- [70] Rubio, L. D., Potomkin, M., Baker, R. D., Sen, A., Berlyand, L., Aranson, I. S. Self-Propulsion and Shear Flow Align Active Particles in Nozzles and Channels // Adv. Intell. Syst. – 2021. – V. 3. – P. 2000178.
- [71] Crocker, J. C., Grier, D. G. Methods of Digital Video Microscopy for Colloidal Studies // J. Colloid Interface Sci. – 1996. – V. 179. – P. 298-310.
- [72] Israelachvili, J. N. Intermolecular and Surface Forces // Academic Press: Netherlands – 2011.
- [73] Landau, L. D.; Lifshits, E. M. Theoretical Physics: Study Guide, VI. Hydrodynamics, 3rd ed., Pererab, M. // Science – 1986.

### **Литература к главе 5**

- [1] Nicolis, G., Prigogine, I. Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order through Fluctuations // Wiley: NY – 1977.
- [2] Vicsek, T., Czirok, A., Ben-Jacob, E., Cohen, I., Shochet, O. Novel type of phase transition in a system of self-driven particles // Phys. Rev. Lett. – 1995. – V. 75. – P. 1226-1229.
- [3] Petrov, V., Ouyang, Q., Swinney, H. L. Resonant pattern formation in a chemical system // Nature – 1997. – V. 388. – P. 655-657.
- [4] Lach, S., Yoon, S. M., Grzybowski, B. A. Tactic, reactive, and functional droplets outside of equilibrium // Chem. Soc. Rev. – 2016. – V. 45. – P. 4766-4796.

- [5] Grzybowski, B. A., Fitzner, K., Paczesny, J., Granick, S. From dynamic self-assembly to networked chemical systems // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – P. 5647-5678.
- [6] Vanag, V. K., Yang, L., Dolnik, M., Zhabotinsky, A. M., Epstein, I. R. Oscillatory cluster patterns in a homogeneous chemical system with global feedback // *Nature* – 2000. – V. 406. – P. 389-391.
- [7] Soh, S., Bishop, K. J. M., Grzybowski, B. A. Dynamic self-assembly in ensembles of camphor boats // *J. Phys. Chem. B* – 2008. – V. 112(35). – P. 10848-10853.
- [8] Arango-Restrepo, A., Rubi, J. M., Barragán, D. The role of energy and matter dissipation in determining the architecture of self-assembled structures // *J. Phys. Chem. B* – 2019. – V. 123. – P. 5902-5908.
- [9] Zhang, J., Luijten, E., Grzybowski, B. A., Granick, S. Active colloids with collective mobility status and research opportunities // *Chem. Soc. Rev.* – 2017. – V. 46. – P. 5551-5569.
- [10] Toyota, T., Sugiyama, H., Hiroi, S., Ito, H., Kitahata, H. Chemically artificial rovers based on self-propelled droplets in micrometer-scale environment // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2020. – V. 49. – P. 60-68.
- [11] Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces* // Academic Press: Netherlands, – 2011.
- [12] Ning, H., Zhang, Y., Zhu, H., Ingham, A., Huang, G., Mei, Y., Solovev, A. A. Geometry design, principles and assembly of micromotors // *Micromachines* – 2018. – V. 9(2). – P. 75.
- [13] Ito, M., Mayama, H., Asaumi, Y., Nakamura, Y., Fujii, S. Light-driven locomotion of bubbles // *Langmuir* – 2020. – V. 36(25). – T. 7021-7031.
- [14] Bassik, N., Abebe, B. T., Gracias, D. H. Solvent driven motion of lithographically fabricated gels // *Langmuir* – 2008. – V. 24. – P. 12158-1216.
- [15] Superfast Active Droplets
- [16] Klongvessa, N., Ginot, F., Ybert, C., Cottin-Bizonne, C., Leocmach, M. Active glass: Ergodicity breaking dramatically affects response to self-propulsion // *Phys. Rev. Lett.* – 2019. – V. 123. – P. 248004.

- [17] Li, B., Zhou, D., Han, Y. Assembly and phase transitions of colloidal crystals // *Nat. Rev. Mater.* – 2016. – V. 1. – P. 15011.
- [18] Marchetti, M. C., Joanny, J. F., Ramaswamy, S., Liverpool, T. B., Prost, J., Rao, M., Simha, R. A. Hydrodynamics of soft active matter // *Rev. Mod. Phys.* – 2013. – V. 85. – P. 1143-1189.
- [19] De Magistris, G., Marenduzzo, D. An introduction to the physics of active matter // *Phys. A* – 2015. – V. 418. – P. 65-77.
- [20] Fei, W., Gu, Y., Bishop, K. J. M. Active colloidal particles at fluid-fluid interfaces // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2017. – V. 32. – P. 57-68.
- [21] Pimienta, V., Antoine, C. Self-propulsion on liquid surfaces // *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* – 2014. – V. 19(4). – P. 290-299.
- [22] Nakata, S., Iguchi, Y., Ose, S., Ishii, T. pH-sensitive self-motion of a solid scraping on an aqueous phase // *J. Phys. Chem. B* – 1998. – V. 102(38). – P. 7425-7427.
- [23] Satterwhite-Warden, J. E., Kondepudi, D. K., Dixon, J. A., Rusling, J. F. Thermal- and magnetic-sensitive particle flocking motion at the air-water interface // *J. Phys. Chem. B* – 2019. – V. 123. – P. 3832-3840.
- [24] Soh, S., Branicki, M., Grzybowski, B. A. Swarming in shallow waters // *J. Phys. Chem. Lett.* – 2011. – V. 2(7). – P. 770-774.
- [25] Nakata, S., Yamamoto, H., Koyano, Y., Yamanaka, O., Sumino, Y., Suematsu, N. J., Kitahata, H., Skrobanska, P., Gorecki, J. Selection of the rotation direction for a camphor disk resulting from chiral asymmetry of a water chamber // *J. Phys. Chem. B* – 2016. – V. 120(34). – P. 9166-9172.
- [26] Epstein, I. R. Coupled chemical oscillators and emergent system properties // *Chem. Commun.* – 2014. – V. 50. – P. 10758-10767.
- [27] Thutupalli, S., Herminghaus, S., Seemann, R. Bilayer membranes in micro-fluidics: from gel emulsions to soft functional devices // *Soft Matter* – 2011. – V. 7. – P. 1312-1320.
- [28] Inui, K., Watanabe, T., Minato, H., Matsui, S., Ishikawa, K., Yoshida, R., Suzuki, D. The Belousov-Zhabotinsky reaction in thermoresponsive core-shell hydrogel microspheres

with a Tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium catalyst in the core // *J. Phys. Chem. B* – 2020. – V. 124. – P. 3828-3835.

[29] Jamaluddin, S. J. S., Khaothong, K., Tinsley, M. R., Showalter, K. Photochemical motion control of surface active Belousov-Zhabotinsky droplets // *Chaos* – 2020. – V. 30. – P. 083143.

[30] Chang, K. M., de Planque, M. R. R., Zauner, K.-P. Towards functional droplet architectures: A Belousov-Zhabotinsky medium for networks // *Sci. Rep.* – 2018. – V. 8. – P. 12656.

[31] Xu, Y., Takayama, N., Er, H., Nakata, S. Oscillatory motion of a camphor object on a surfactant solution // *J. Phys. Chem. B* – 2021. – V. 125(6). – P. 1674-1679.

[32] Nakata, S., Irie, Y., Suematsu, N. J. Self-propelled motion of a coumarin disk characteristically changed in couple with hydrolysis on an aqueous phase // *J. Phys. Chem. B* – 2019. – V. 123. – P. 4311-4317.

[33] Hayashima, Y., Nagayama, M., Nakata, S. A camphor grain oscillates while breaking symmetry // *J. Phys. Chem. B* – 2001. – V. 105(22). – P. 5353-5357.

[34] Nakata, S., Hayashima, Y., Komoto, H. Spontaneous switching of camphor motion between two chambers // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2000. – V. 2. – P. 2395-2399.

[35] Berry, J. D., Neeson, M. J., Dagastine, R. R., Chan, D. Y. C., Tabor, R. F. Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry // *J. Colloid Interface Sci.* – 2015. – V. 454. – P. 226-237.

[36] Crocker, J. C., Grier, D. G. Methods of digital video microscopy for colloidal studies // *J. Colloid Interface Sci.* – 1996. – V. 179. – P. 298-310.

[37] Halpern, J. Kinetics of the dissolution of copper in aqueous ammonia // *J. Electrochem. Soc.* – 1953. – V. 100. – P. 421.

[38] Levich, V.G. *Physicochemical hydrodynamic* // Prentice-Hall: N.J. – 1962.