

## ФИЗИКА НАШИХ ДНЕЙ

## АКТИВНЫЕ КОЛЛОИДЫ

И.С. Арансон

*Коллоидные суспензии — неоднородные жидкости, содержащие твёрдые микроскопические частицы, — играют важную роль в повседневной жизни и находят широкое применение в самых различных областях: от пищевой и фармацевтической промышленности до медицины и нанотехнологических отраслей. Целесообразно выделить два основных класса коллоидных суспензий: равновесные и активные, т.е. находящиеся в неравновесном термодинамическом состоянии вследствие воздействия внешних электрических или магнитных полей, света, химических реакций или гидродинамических сдвиговых течений. Свойства равновесных коллоидных суспензий достаточно хорошо изучены. Однако активные коллоиды представляют собой весьма сложный объект и их исследование находится на ранней стадии. Одним из наиболее замечательных свойств активных коллоидов является возможность их динамической самосборки, т.е. естественной тенденции элементарных строительных микроблоков самоорганизовываться в сложные функциональные структуры — от перестраиваемых, самовосстанавливающихся коллоидных кристаллов и мембран до самособирающихся микропловцов и роботов. Активные коллоидные суспензии демонстрируют характеристиски, не присущие равновесным материалам, такие как, например, понижение вязкости, повышение самодиффузии и т.д. Представлен обзор последних достижений в физике активных коллоидов как для синтетических, так и для живых систем с целью иллюстрации фундаментальных физических механизмов самоорганизации и коллективного поведения.*

PACS numbers: 47.15.G–, 47.57.J–, 47.63.Gd, 64.75.Yz, 81.05Xj

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201301e.0087

## Содержание

1. Введение (87).
2. Коллективное поведение коллоидных систем, накачиваемых внешними полями (88).
  - 2.1. Коллоидные системы, накачиваемые внешним электрическим полем.
  - 2.2. Коллоидные системы, накачиваемые переменными магнитными полями.
3. Самоподвижные коллоидные системы (92).
  - 3.1. Практические реализации самодвижущихся частиц.
  - 3.2. Индивидуальное и коллективное движение коллоидных микропловцов.
4. Биокolloиды: суспензии плавающих микроорганизмов (95).
  - 4.1. Коллективное поведение.
  - 4.2. Ректификация случайного движения.
  - 4.3. Понижение вязкости.
5. Теоретические подходы (97).
  - 5.1. Модели классической молекулярной динамики.
  - 5.2. Континуальные модели.
  - 5.3. Кинетический подход.
6. Заключение (100).
- Список литературы (101).

И.С. Арансон. Materials Science Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439, USA; Department of Engineering Sciences and Applied Mathematics, Northwestern University, 2145 Sheridan Rd, Evanston, IL 60208, USA E-mail: aranson@anl.gov

Статья поступила 17 июля 2012 г.  
после доработки 2 октября 2012 г.

## 1. Введение

Коллоиды представляют собой среды, состоящие из существенно бóльших, чем атомы и молекулы, макроскопических частиц (размером от 10 нм до 10 мкм), которые распределены в другой сплошной среде, например в жидкости или газе [1]. Коллоиды играют значительную роль в повседневной жизни (например, молоко, пигментированные красители, кровь) и являются необходимыми для многих отраслей промышленности — от пищевой, фармацевтической и медицинской до нанотехнологии [2] и микроэлектроники (коллоидные частицы используются в высокоэффективных электрофоретических дисплеях для электронных книг [3]). Междисциплинарная наука о коллоидных суспензиях является областью активных исследований. Физика коллоидов также составляет существенную часть физики "мягкой материи" ("soft matter") — быстро расширяющейся области современного естествознания, изучающей состояния вещества, легко деформируемые тепловыми напряжениями, флуктуациями или внешними силами. Объектами исследований в этой области являются коллоиды, полимеры, гели, гранулированные материалы, а также некоторые биологические системы, такие как взвеси живых микроорганизмов (последние обзоры можно найти в [4–9]).

Взаимодействие между коллоидными частицами характеризуется разнообразием сил: от сил стерического отталкивания, электростатических, магнитных сил (в магнитных коллоидах), сил Ван-дер-Ваальса, обуслов-

ленных электрическим дипольным моментом коллоидных частиц, силы тяжести и энтропийных сил до гидродинамических сил и сил, возникающих вследствие градиентов концентрации поверхностно-активных веществ [9]. При определённых условиях взаимодействие между коллоидными частицами может приводить к формированию различных устойчивых состояний: от коллоидных стёкол [10] и гелей [11] до высокоупорядоченных коллоидных кристаллов [12]. Упорядоченные коллоидные суспензии находят применение в качестве материалов с фотонной щелью [13, 14] (см. рис. 1 в разделе 2).

Важно подчеркнуть связь между концепцией коллоидов и близкой к ней концепцией метаматериалов. В XX в. произошёл значительный прогресс в нашем понимании традиционных твёрдых материалов на атомарном уровне (керамики, сплавы, полупроводники и т.д.). Лишь недавно возникло понятие метаматериалов — материалов, построенных из искусственных элементарных блоков. Были созданы, например, метаматериалы для управления распространением волн [15] и изменением оптико-механических свойств [16]. Новые функциональные возможности метаматериалов, определяемые такими их свойствами, как отрицательный показатель преломления или наличие оптической щели, обусловлены запрограммированными функциями искусственных метаатомов. Функционализированные коллоидные частицы, играющие роль метаатомов, представляют собой перспективную базу для создания функциональных перестраиваемых метаматериалов посредством контролируемой и гибкой анизотропной самосборки.

Существует значительное количество работ, которые в основном посвящены различным аспектам равновесных коллоидных структур, образующихся в результате статической самосборки [17–30]. Некоторые примеры упорядоченных структур, таких как фотонные кристаллы с оптической щелью и ионные коллоидные кристаллы, полученных в результате равновесной самосборки, приведены на рис. 1а–г в разделе 2.

Целью настоящей статьи является рассмотрение последних достижений в области активных (или неравновесных) как живых, так и синтетических коллоидных систем, в которых формирование динамических структур происходит в неравновесных условиях. В частности, активные самоорганизующиеся коллоидные структуры предоставляют новые возможности, отсутствовавшие в равновесных условиях: способность к самодвижению [31–33], самозалечиванию [34, 35], манипуляции карго-частицами [36] и осуществлению других функций, обычно присущих живым системам [37]. Несмотря на то что исследование активных коллоидов является быстро развивающейся областью, пока имеется мало обзоров, посвящённых этой теме [38–40], особенно с точки зрения физики.

Достаточно естественно классифицировать коллективное движение в активных коллоидных системах с точки зрения метода инъекции энергии. Один большой класс представлен системами, которые накачиваются внешними электрическими или магнитными полями либо получают энергию от гидродинамических потоков. Внешнее поле индуцирует силы или вращательные моменты на коллоидных частицах как в объёме, так и на границе раздела между жидкостью и твёрдым телом или двумя жидкостями. В системах, относящихся к другому классу, частицы приводятся в движение изнутри, напри-

мер, в результате химических реакций, ультрафиолетового излучения (см., например, [41]). Следовательно, поскольку полная внешняя сила, приложенная к частице, равна нулю, движение частицы происходит за счёт создания локальных силовых диполей [42]. Многие самоподвижные частицы, такие как биметаллические химические микропловцы (*microswimmers*), асимметричные янус-частицы (названные в честь двуликого греческого бога), и даже большинство плавающих микроорганизмов относятся к последнему классу [43]. На примере плавающих бактерий недавно было показано, что суспензии активных микропловцов могут проявлять свойства, отличающиеся от свойств аналогичных равновесных материалов: семикратное снижение вязкости [44], резкое увеличение коэффициента диффузии [45, 46] и т.д. Однако остаётся серьёзной проблемой воспроизведение подобных эффектов на суспензиях синтетических микропловцов.

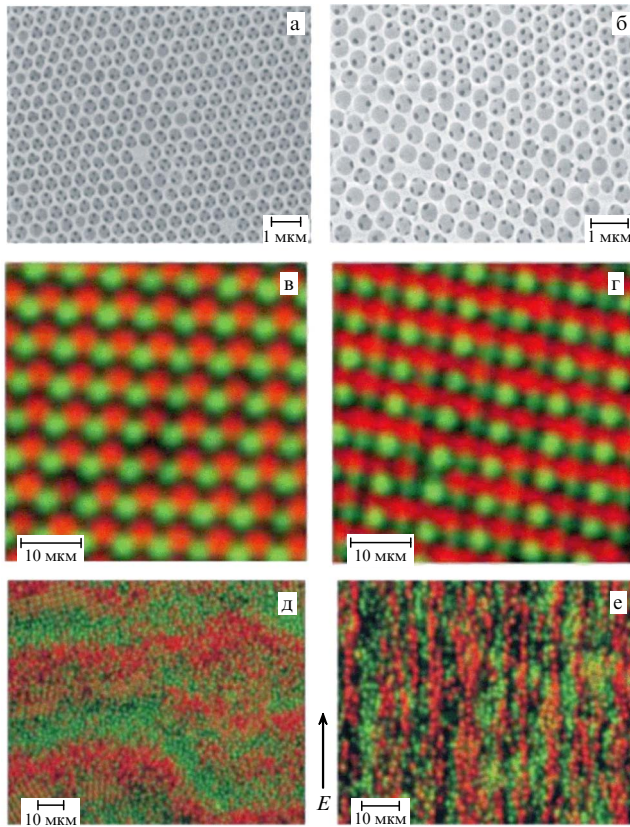
## 2. Коллективное поведение коллоидных систем, накачиваемых внешними полями

В этом разделе мы рассмотрим крупномасштабные коллективные состояния, возникающие в коллоидных системах при накачке внешними электрическими и магнитными полями. Рисунок 1, а также приведённые ниже рис. 2–5 иллюстрируют характерные самоорганизующиеся состояния, наблюдаемые в этом большом классе систем, — от неравновесных стационарных образований, таких как полосы и дорожки и самовосстанавливающиеся мембраны [35, 47], до динамических структур: вращающихся бинарных вихрей, пульсирующих колец [48] и самособирающихся микропловцов [33].

### 2.1. Коллоидные системы, накачиваемые внешним электрическим полем

Провести классификацию коллективного поведения и самосборки в системах, накачиваемых внешними полями, достаточно сложно. Например, результат самосборки в одной и той же коллоидной системе, накачиваемой электрическим полем, зависит от амплитуды и частоты электрического поля, свойств жидкости, в которой взвешены частицы (например, вязкости и проводимости), а также от размера, состава и материальных свойств коллоидных частиц. Например, система, образованная противоположно заряженными коллоидными частицами в водном растворе, накачиваемом низкочастотным переменным электрическим полем, разделяется на полосы, перпендикулярные направлению приложенного поля [47] (рис. 1д). После выключения поля полосы постепенно исчезают вследствие броуновской диффузии частиц. Авторы [47] утверждают, что формирование полос обусловлено столкновениями частиц, движущихся в противоположных направлениях.

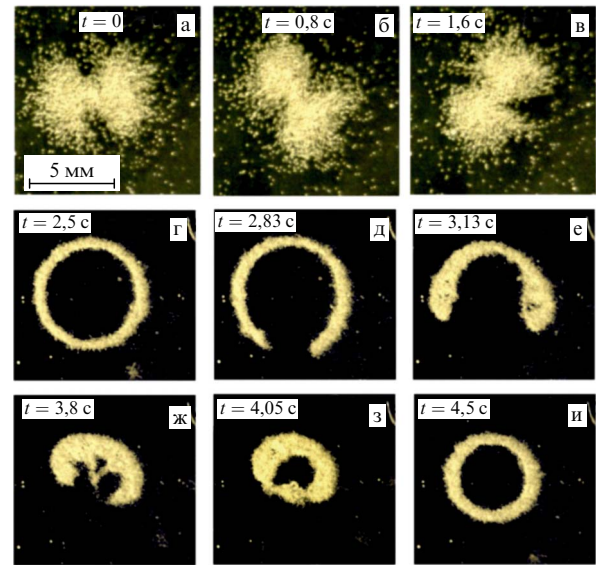
В похожей системе, состоящей из противоположно заряженных коллоидов, но при несколько иных условиях (постоянное электрическое поле большей амплитуды), вместо статических полос, ориентированных перпендикулярно полю, наблюдается формирование дорожек. Дорожки образуются частицами противоположной полярности, движущимися навстречу друг другу, как автомобили на двустороннем шоссе. В отличие от статических полос, дорожки ориентированы вдоль приложенного поля [18]. Авторы [18] считают, что динамическим



**Рис. 1.** (В цвете онлайн.) Иллюстрации самоорганизующихся коллоидных структур. (а) Высокоупорядоченные области с гексагональной симметрией протяжённостью в 10 мкм, собранные из функционализированных (пятнистых) коллоидных частиц диоксида кремния. Коллоидная структура обладает фотонной щелью в видимом диапазоне света. (б) Области сосуществования структур с гексагональной и квадратной симметрией. (Воспроизводится с любезного разрешения авторов [13] и John Wiley and Sons.) (в, г) Полученные с помощью конфокальной микроскопии снимки, иллюстрирующие высокоупорядоченные самоорганизующиеся структуры в "ионных" коллоидных кристаллах, состоящих из противоположно заряженных частиц: положительных (красных) размером 1,08 мкм и отрицательных (зелёных) размером 0,99 мкм полиметилметакрилатных сфер. (д, е) Структуры, индуцированные электрическим полем  $E$  в той же системе: стационарные полосы, перпендикулярные направлению поля (д), и дорожки из движущихся параллельно вектору поля в противоположных направлениях частиц, возникающие при увеличении амплитуды приложенного электрического поля (е). (Воспроизводится с любезного разрешения авторов [20, 47] и Nature Publishing Group.)

механизмом, ответственным за формирование дорожек, является увеличение боковой подвижности, индуцированной столкновениями между частицами, движущимися в противоположных направлениях. После образования дорожек мобильность частиц резко снижается. Авторы утверждают, что частицы в дорожках можно рассматривать как находящиеся в динамически "заблокированном" состоянии. Обзор различных неустойчивостей в системе противоположно заряженных коллоидных частиц можно найти в [49].

Интересные динамические самособирающиеся структуры возникают, когда сильное постоянное электрическое поле (до  $2-3 \text{ кВ мм}^{-1}$ ) приложено к проводящим микросферам (100-микрометровые бронзовые частицы), взвешенным в тонком слое слабопроводящей жидкости



**Рис. 2.** (Изображение в цвете и анимация онлайн.) Динамические самособирающиеся структуры, образованные из проводящих микрочастиц (100-микрометровые бронзовые сферы) в слабопроводящей неполярной жидкости (раствор толуола и спирта) в постоянном электрическом поле. (а–в) Снимки вращающегося бинарного вихря-звезды. Каждый вихрь возбуждает тороидальные электроосмотические потоки в растворе (видео 2.1). При изменении направления электрического поля вращающиеся "двойные звёзды" превращаются в пульсирующие кольца (г–и) (видео 2.2). (Из работы [48].)

(раствор спирта в толуоле)<sup>1</sup> [48]. Некоторые из этих состояний показаны на рис. 2. При изменении амплитуды постоянного электрического поля, его направления по отношению к силе тяжести и содержания спирта в толуоле наблюдается большое разнообразие самоорганизующихся структур. В случае относительно низких величин приложенного поля и низкой концентрации спирта структуры являются в основном статическими: кластеры, коллоидные кристаллы или периодические решётки. При больших величинах приложенного поля и более высоких концентрациях спирта статические структуры переходят в динамические состояния: самоорганизующиеся вращающиеся бинарные вихри-звёзды (рис. 2а–в). При изменении полярности приложенного электрического поля вращающиеся вихри превращаются в хаотически пульсирующие кольца (рис. 2г–и). Основными механизмами, ответственными за взаимодействие между частицами, являются электрофорез, т.е. перенос заряженных частиц электрическим полем в жидкости, и электроосмос — перенос жидкости электрическим полем. Несмотря на то что толуол является неполярной непроводящей жидкостью, добавление спирта делает раствор слабым ионным проводником благодаря небольшой диссоциации молекул спирта. Для типичных

<sup>1</sup> Проводящая частица в контакте с проводящей плоскостью приобретает электрический заряд путём прямой электризации. Частица отделяется от плоскости и начинает двигаться вверх, если электрическая сила  $F_e = \kappa a^2 E^2$  превышает силу тяжести  $F_g = 4/3 \pi \rho g a^3$ , где  $a$  — радиус частицы,  $E$  — величина приложенного вертикально постоянного электрического поля,  $g$  — ускорение свободного падения,  $\rho$  — плотность частицы,  $\kappa$  — постоянная, зависящая от формы частицы. Для проводящей сферической частицы  $\kappa = \zeta(3) + 1/3 \approx 1,36$ , где  $\zeta$  — дзета-функция Римана [50].

условий эксперимента (несколько процентов спирта в толуоле) соответствующая длина Дебая превышает 1–10 мкм, т.е. является на много порядков большей, чем в воде. В результате статическое электрическое поле в растворе оказывается практически незранированным, что приводит к весьма сильным отличиям от коллоидных экспериментов в водных растворах [18, 49], где длина Дебая очень мала, порядка 10 нм. Электрическое поле вызывает движение ионов в объёме жидкости. Наличие макроскопических проводящих частиц в жидкости приводит к возмущению потока ионов, в результате чего создаются тороидальные электроосмотические потоки в непосредственной близости от частиц [48, 51]. Электрофорез вместе с электростатическими взаимодействиями между частицами и силой тяжести ответственны за возникновение динамических состояний. Феноменологическая теория образования структур в такой системе разработана в [52]. Эксперименты, проведённые с гораздо меньшими частицами (2–3-микрометровые золотые сферы), показали, что кроме вихрей вдоль направления поля возникают динамически самособирающиеся прова и перемежающиеся дендритные структуры [53].

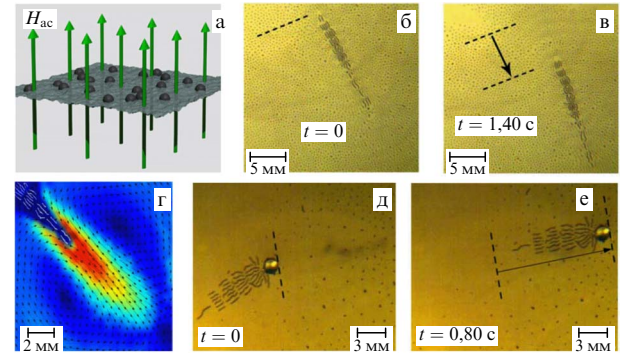
## 2.2. Коллоидные системы, накачиваемые переменными магнитными полями

Если коллоидные частицы обладают магнитным моментом, как постоянным (ферромагнитным), так и индуцированным (суперпарамагнитным), то самосборка может управляться внешним магнитным полем. Статическое поле индуцирует как цепочечные кластеры, так и объёмные коллоидные кристаллы [54]. В противоположность этому в переменном магнитном поле могут образовываться самособирающиеся структуры различной сложности: от квазистатических листов и мембран [35] до динамически самособирающихся микропловцов [33]. Приложенное магнитное поле может быть одноосным [33], двух- или трёхосным [35, 55].

Завораживающие самособирающиеся структуры возникают, когда ферромагнитные микрочастицы (100-микрометровые никелевые сферы), взвешенные на границе раздела вода–воздух, накачиваются внешним переменным магнитным полем  $H = H_0 \sin(2\pi ft)$ , приложенным перпендикулярно к границе раздела (рис. 3). При определённых значениях частоты  $f$  и амплитуды  $H_0$  внешнего магнитного поля частицы самособираются в линейные змеевидные объекты (магнитные змеи) (рис. 3б, в). Змея состоит из нескольких параллельных ферромагнитно-упорядоченных цепочек (сегментов). Сегменты, однако, имеют антиферромагнитное упорядочение. Расстояние между соседними сегментами  $\lambda$  определяется частотой приложенного поля, а ширина змеи  $W$  — его амплитудой. Хорошим приближением для расстояния  $\lambda$  в зависимости от частоты приложенного магнитного поля  $f$  является дисперсионное соотношение для гравитационно-капиллярных волн на поверхности глубокой жидкости:

$$f^2 \approx \frac{g}{2\pi\lambda} + \frac{2\pi\sigma}{\rho\lambda^3}, \quad (1)$$

где  $g$  — ускорение свободного падения,  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $\rho$  — плотность жидкости. Таким образом, основными механизмами формирования змей являются магнитное дипольное взаимодействие между



**Рис. 3.** (Изображение в цвете и анимация онлайн.) Самособирающийся поверхностный микропловец (магнитная змея), образованный ферромагнитными микрочастицами (80–100-микрометровые никелевые сферы) на границе раздела вода–воздух. (а) Схема эксперимента: однородное переменное магнитное поле (60–80 Гц), приложенное перпендикулярно к границе воздух–вода, обеспечивает энергией ферромагнитные частицы, плавающие на поверхности воды. (б, в) Самособирающийся микропловец (магнитная змея), спонтанно сформированный из случайного распределения ферромагнитных частиц (видео 3.1). (г) Крупномасштабный вихревой поток, порождённый хвостом магнитной змеи; стрелками указано направление течения, градацией цвета показана величина поверхностной скорости (видео 3.2). (д, е) Микропловец, образованный змеей, присоединённой к 1-миллиметровой немагнитной стеклянной бусинке (видео 3.3) [33].

частицами, способствующее формированию цепочек, и образование гидродинамических потоков на поверхности жидкости, возбуждаемых осциллирующими цепочками на границе воздух–вода.

Змеи являются неподвижными при низких частотах поля  $f$  и превращаются в самоподвижные объекты при более высоких частотах [33]. Вследствие инерции жидкости хвосты змей возбуждают крупномасштабные ректифицированные вихревые потоки [56], каждый из хвостов представляет собой мощный самособирающийся насос (рис. 3г), что аналогично явлению акустического потокообразования Рэлея [57]. Величина ректифицированного потокового течения, которая пропорциональна  $H_0^2$ , увеличивается приблизительно линейно с возрастанием частоты  $f$ . При относительно низких частотах приложенного поля (менее 60 Гц) крупномасштабное потоковое течение, вызываемое змеями, является симметричным и змеи остаются неподвижными, а при более высоких частотах симметрия течения спонтанно нарушается, приводя к самодвижению змей (рис. 3б, в). По-видимому, этот механизм самодвижения не имеет прямого аналога в природе. Кроме того, симметрия крупномасштабных потоков змей может быть нарушена искусственно, например посредством помещения большого немагнитного шарика (бусинки) вблизи одного из хвостов змеи. Бусинка ослабляет поток, порождённый хвостом, что приводит к асимметрии потокового течения. В этом случае змея присоединяется к бусинке и приводится в движение другим, свободным, хвостом (рис. 3д, е). Многие аспекты динамической самосборки этой системы могут быть описаны микроскопической моделью, основанной на динамике частиц, связанной с деформациями поверхности тонкого слоя жидкости [58].

Разнообразные динамические самособирающиеся структуры наблюдаются, когда ферромагнитные микрочастицы размещаются на границе раздела двух несмеси-

вающихся жидкостей, например силиконового масла и воды. В этом случае расстояние между сегментами  $\lambda$  определяется разностью между плотностями жидкостей (ср. с уравнением (1)),

$$f^2 \approx \frac{g(\rho_1 - \rho_2)}{2\pi\lambda(\rho_1 + \rho_2)} + \frac{2\pi\sigma_{12}}{(\rho_1 + \rho_2)\lambda^3}, \quad (2)$$

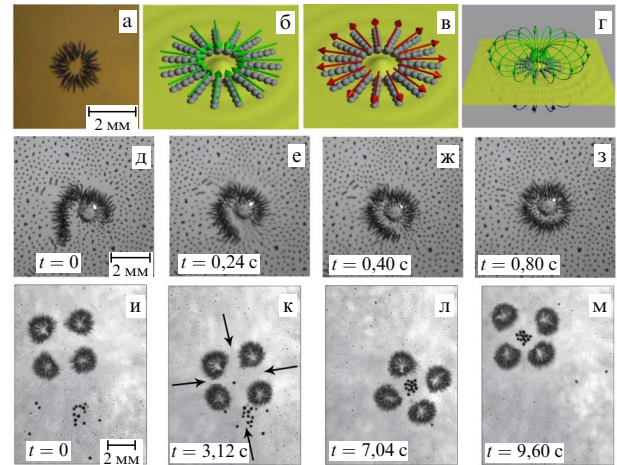
где  $\rho_{1,2}$  — плотности нижней (индекс 1) и верхней (индекс 2) жидкостей,  $\sigma_{12}$  — поверхностное натяжение границы раздела<sup>2</sup>. Таким образом, снижая разность плотностей  $\rho_1 - \rho_2$  или величину  $\sigma_{12}$ , можно уменьшать размер самособирающихся магнитных змей  $\lambda$ .

При довольно большой вязкости верхней жидкости (вязкость силиконового масла примерно в 20 раз выше вязкости воды) наряду с магнитными змеями наблюдается новый тип динамических самоорганизующихся структур: осесимметричные звёзды (asters) и кластеры из звёзд. Звёзды состоят из цепочек с магнитными моментами, направленными к центру звезды (или из центра антизвезды) (рис. 4а–в). Хотя звёзды неподвижны, они создают значительные ректифицированные тороидальные вихревые потоки, направленные вниз в нижней жидкости и вверх в верхнем слое жидкости (рис. 4г). Очевидно, что магнитный порядок звёзд очень неблагоприятен при равновесных условиях: звёзды быстро распадаются при отключении переменного магнитного поля. Приложение слабого постоянного магнитного поля  $H_{dc}$  параллельно границе раздела между жидкостями приводит к хорошо контролируемому самодвижению звёзд: до этого закрытые неподвижные звёзды открываются и начинают плыть параллельно направлению поля, причём звёзды и антизвёзды движутся в противоположных направлениях. Важно подчеркнуть, что, поскольку суммарная сила, действующая со стороны однородного постоянного магнитного поля на звезду, равна нулю, движение является результатом искажения магнитной структуры звёзд и последующего отклонения ректифицированного потокового течения от вертикального направления.

Компонента ректифицированного течения, направленная вдоль границы раздела, заставляет звезду двигаться параллельно направлению поля. Скорость движения  $V$  первоначально возрастает с увеличением поля  $H_{dc}$ , достигает максимума при некотором его значении и, наконец, обращается в нуль при относительно сильном поле (около 20 Э для типичных экспериментальных условий). Простое теоретическое предсказание, основанное на аппроксимации звезды парой магнитных сфер, даёт следующую зависимость скорости звезды  $V$  от поля  $H_{dc}$ :

$$V \sim H_{dc}(H_c^2 - H_{dc}^2). \quad (3)$$

Таким образом, формой звезды и направлением её движения можно дистанционно управлять с помощью небольшого магнитного поля, приложенного параллельно поверхности раздела. Эта функциональность позволяет использовать звёзды и кластеры из звёзд в

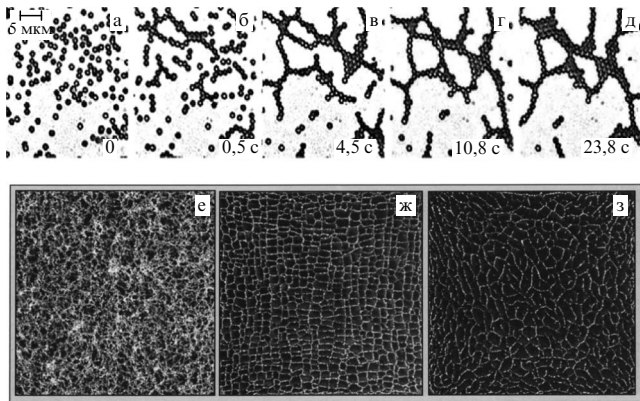


**Рис. 4.** (Изображение в цвете и анимация онлайн.) Самособирающиеся коллоидные структуры на границе раздела двух несмешивающихся жидкостей (силиконовое масло/вода). (а) Изолированный звездоподобный объект (звезда). (б, в) Иллюстрации магнитного упорядочения для звезды и антизвезды. (г) Схематическое представление тороидальных вихревых потоков, генерируемых звездой в верхней и нижней жидкостях [36]. (д–з) Действие самособирающейся звезды-робота. Звезда, дистанционно управляемая внешним постоянным магнитным полем, приложенным параллельно границе раздела, выполняет простые функции робота: захват, перенос и выброс большой немагнитной частицы (1-миллиметровой стеклянной бусинки) (видео 4.1). (и–м) Кластер из четырёх звёзд захватывает все немагнитные частицы, рассеянные на границе между маслом и водой, частицы захватываются в промежуточной области между звёздами (видео 4.2); стрелки показывают направление поверхностного течения, созданного кластером [36].

качестве простых роботов, пригодных для захвата, переноса и позиционирования карго-частиц [36] (рис. 4д–з). Группа из четырёх звёзд, показанная на рис. 4и–м, обладает дополнительной функциональностью, отсутствующей у одиночной звезды, — возможностью захвата немагнитных частиц в промежуточной области между звёздами.

Помимо коллоидной самосборки на поверхности, может происходить также формирование структур в объёме. Как показано в [35, 55, 60, 61], в переменном поле, как электрическом, так и магнитном, дипольные коллоидные частицы могут собираться в плоские листы: вращающееся поле порождает  $1/r^3$ -дипольное парное притяжение в плоскости вращения ( $r$  — расстояние между частицами) и отталкивание вдоль оси вращения. Эти анизотропные силы взаимодействия заставляют частицы собираться в плоские листы, параллельные плоскости вращения поля [60]. В случае трёхосного поля взаимодействия являются более сложными и, как показано в [55, 61], при определённых условиях могут стать изотропными. Частный случай прецессирующего трёхосного магнитного поля изучался в [35]: поле имело конус открытия с углом  $\theta_m$ , который определяется отношением статической составляющей ( $z$ -компонента) ко вращающейся компоненте ( $x$ - и  $y$ -компоненты). Взаимодействие между суперпарамагнитными частицами, вызванное полем, спадает как  $\alpha/r^3$  с увеличением расстояния  $r$  между ними. Константа  $\alpha$  зависит от угла открытия  $\theta_m$ : при малых  $\theta_m$  коллоид ведёт себя как дипольная жидкость. В случае угла открытия  $\theta_m \approx 90^\circ$  коллоидные частицы испытывают эффективное притяжение в плоско-

<sup>2</sup> Для того чтобы избежать неустойчивости Рэлея–Тейлора границы раздела двух несмешивающихся жидкостей с разными плотностями, нижняя жидкость должна быть тяжелее верхней [59].



**Рис. 5.** (В цвете онлайн.) (а–д) Формирование самозалечивающейся мембраны из разреженной суспензии суперпарамагнитных частиц ( $0,15$  частиц на  $1 \text{ мкм}^3$ ) после включения вращающегося магнитного поля. После появления коротких цепочек ( $0,5$  с) следует их рост, ветвление и формирование неплотной сети ( $4,5$  с). Большинство оставшихся несвязанных кластеров быстро захватывается сетью с последующим огрублением структуры, вследствие этого участки мембраны растут за счёт сегментов из цепочек ( $10,8$  с и  $23,8$  с). (Воспроизводится с любезного разрешения авторов [35] и American Physical Society.) (е–з) Наиболее типичные структуры, наблюдаемые в трёхосном магнитном поле: неупорядоченные структуры (гель из частиц) (е); периодические решёточные структуры в двумерно-гетеродинамированном поле (с двумя разными частотами) (ж) и пена из частиц, возникающая при трёхмерном гетеродинамировании магнитного поля (з). Использовались  $50$ -микронетровые никелевые частицы, размер снимков  $1$  см. (Воспроизводится с любезного разрешения авторов [55] и American Physical Society.)

сти [60, 62]. Для так называемого "магического угла"

$$\theta_m = \arctan \frac{1}{\sqrt{3}} \approx 54,7^\circ \quad (4)$$

усреднённый по времени член взаимодействия обращается в нуль, вне зависимости от взаимного расположения частиц. В этом случае взаимодействие становится изотропным, притягивающим и спадает как  $1/r^6$ , аналогично силе Ван-дер-Ваальса между молекулами.

Приложение трёхосного магнитного поля с углом открытия, близким к магическому, к суспензии суперпарамагнитных частиц микронетрового размера приводит к образованию упорядоченных плоских мембран, состоящих из плотно упакованных частиц [35]. Постепенное формирование мембран из не слишком сильно разбавленной суспензии частиц показано на рис. 5а–д. Частицы сначала собираются в димеры, затем димеры собираются в цепочки и Y-образные узлы. Y-узлы постепенно соединяются, приводя к закруглению структуры, порождая участки мембран всех возможных ориентаций. Мембраны демонстрируют замечательную тенденцию к самозалечиванию: мембрана восстанавливает свою структуру после того, как в ней искусственно проделывается отверстие. Во вращающихся (вихревых) магнитных полях наблюдается, кроме плотноупакованных мембран, большое разнообразие сложных структур: от периодических решёток до сотообразной "пены частиц" (рис. 5е–з) [61], листов из вращающихся цепочек [63] и различных динамически собирающихся кластеров и т.д. [64]. При одновременном приложении электрического и магнитного полей наблюдалась обратимая сборка (разборка) магнитных янус-частиц в новый тип цепочек с шахматным порядком [65].

### 3. Самоподвижные коллоидные системы

В этом разделе мы рассмотрим коллоидные суспензии самоподвижных частиц. Интерес к таким системам обусловлен растущим спросом на нанотехнологические приложения на основе автономно движущихся устройств, способных выполнять полезные функции на микроскопическом уровне, в частности доставку лекарства наночастицами к специфической клеточной цели (целевая доставка лекарств) или массивно-параллельную сборку микроскопических машин автономно движущимися объектами. Ряд оригинальных концепций таких микроскопических пловцов реализован в последние годы: от химических самоподвижущихся микропловцов, питаемых от каталитических химических реакций, до микропловцов, использующих энергию электрического или магнитного поля либо ультрафиолетового излучения (см. недавний обзор [41]).

#### 3.1. Практические реализации самоподвижных частиц

Рисунок 6 иллюстрирует несколько практических реализаций микропловцов. Созданный в группе Сена и Маллоука (Государственный университет Пенсильвании) [66, 70] золото-платиновый стержень, плавающий в растворе перекиси водорода, изображён на рис. 6а. Для стержня размером  $2-3 \text{ мкм}$  типичная скорость движения составляет  $6-10 \text{ мкм с}^{-1}$ . Современная точка зрения состоит в том, что стержень движется за счёт самоиндуцированных электрофоретических потоков, возникающих при каталитическом распаде  $\text{H}_2\text{O}_2$  в точке контакта золота и платины. Согласно [70], скорость движения  $V$  может быть оценена приравниванием движущей силы (обусловленной электрохимической реакцией) силе вязкого сопротивления:

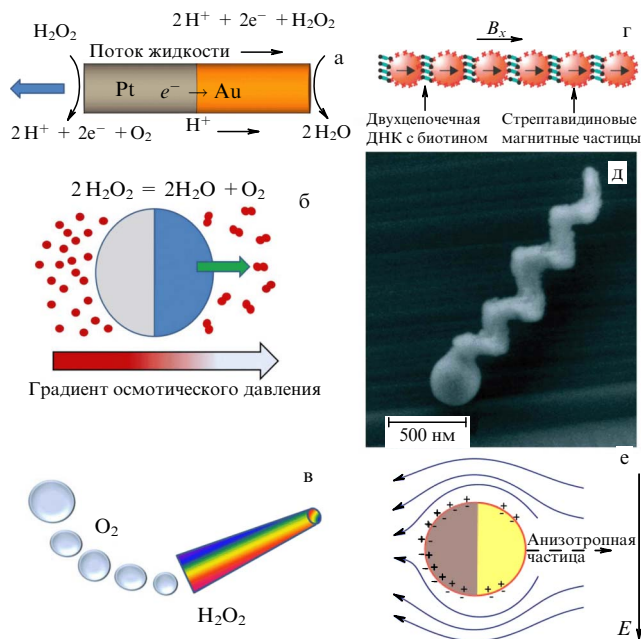
$$V \sim \frac{SR^2\gamma}{\eta DL}, \quad (5)$$

где  $L$  и  $R$  — длина и радиус стержня,  $\eta$  — динамическая вязкость воды,  $D$  — коэффициент диффузии кислорода,  $\gamma$  — натяжение между твёрдой поверхностью и жидкостью,  $S$  — скорость генерации кислорода на единицу площади. Детальное теоретическое рассмотрение электрохимического самодвижения биметаллических стержней можно найти в [71].

Наполовину покрытая платиной полистириновая частица (янус-частица), которая приводится в движение градиентом осмотического давления, обусловленного самодиффузиофорезом, показана на рис. 6б. Платина катализирует распад перекиси водорода (топлива) на кислород и воду, в результате которого число молекул продуктов реакции оказывается больше, чем число молекул потребляемого топлива. Характеристическая скорость движения составляет около  $2-3 \text{ мкм с}^{-1}$  [67]. Скорость движения  $V$  можно оценить, используя перпендикулярный градиент избытка концентрации раствора вблизи частицы, что даёт

$$V \sim \frac{k_B T l^2 k}{\eta D}, \quad (6)$$

где  $k$  — скорость реакции,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $T$  — температура,  $l$  — размер зоны взаимодействия между частицей и раствором. Несмотря на то что детали кинетики движения биметаллических стержней и янус-



**Рис. 6.** (В цвете онлайн.) Примеры практической реализации микропловцов. (а) Золото-платиновый микростержень приводится в движение самоэлектрофорезом в водном растворе  $H_2O_2$ . (Из работы [66].) Разность потенциалов на Au/Pt-контакте из-за каталитического разложения  $H_2O_2$  создаёт электрофоретические потоки, приводящие стержень в движение, направление которого показано синей стрелкой. (б) Янус-частица (1,62-микрометровая полистирольная сфера, с одной стороны покрытая платиной) приводится в движение самодиффузиофорезом в растворе  $H_2O_2$  [67]. (в) Высокоскоростные двуслойные полианилин-платиновые микротрубки (ракеты), выращенные в порах конической формы шаблонной поликарбонатной мембраны, приводятся в движение микропузырьками кислорода в растворе  $H_2O_2$  [68]. (г) Искусственный магнитный микропловец. Суперпарамагнитные частицы, покрытые стрептавидином (красные крестики), под воздействием приложенного магнитного поля  $B_x$  образуют цепочку вдоль направления поля. Частицы соединяются двухцепочечной дезоксирибонуклеиновой кислотой (ДНК) с биотином на каждом из концов (биотин и стрептавидин являются взаимными белками, формирующими прочные связи). Цепочка затем прикрепляется к эритроциту (красному кровяному тельцу) и накачивается переменным магнитным полем, перпендикулярным  $B_x$ . (Из работы [31].) (Воспроизводится с любезного разрешения Nature Publishing Group.) (д) Полученный с помощью сканирующего электронного микроскопа снимок стеклянного наноштопора (нанопропеллера) с наноструктурированной спиральностью. На одну половину спирали нанесён 30-нанометровый слой ферромагнитного материала (кобальта). Пропеллер возбуждается вращающимся трёхосным магнитным полем [69]. (Воспроизводится с любезного разрешения American Chemical Society.) (е) Металл-диэлектрическая частица (4-микрометровая полистирольная сфера, частично покрытая золотом) приводится в движение переменным электрическим полем. Двойной электрический слой на золотой стороне (тёмное полушарие) поляризован сильнее и потому обуславливает более сильное проскальзывание, чем на полистирольной половине, за счёт электроосмоса индуцированного заряда. Это приводит к электрофорезу индуцированного заряда в направлении диэлектрической стороны [43].

частиц различны (электрофорез в первом случае и диффузиофорез во втором), выражения для скорости движения похожи (ср. уравнения (5) и (6)).

Высокоскоростная коническая микротрубочная ракета, разработанная группой Джо Ванга из Калифорнийского университета, показана на рис. 6в. Ракета, которая приводится в движение микропузырьками  $O_2$  в растворе перекиси водорода, может развивать скорость

до 350 длин в секунду при длине ракеты всего 5–10 мкм [68]. Похожие микропловцы (наносубмарины), приводимые в движение пузырьками, разработаны группой О. Шмидта (Технический университет Дрездена) [72]. Распад перекиси водорода, в отличие от её распада в случае янус-частиц и золото-платиновых стержней, осуществляется на внутренней платиновой поверхности конической ракеты и не имеет ограничения на ионную силу каталитических биметаллических стержней.

Самоподвижные коллоидные частицы могут получать энергию не только от химических реакций, но и от переменных электрического или магнитного полей. Некоторые из этих концепций были вдохновлены природой. Рисунок 6г изображает искусственного микропловца (магнитная сперма) [31]. Пловец собран из разрежённой суспензии суперпарамагнитных наночастиц, связанных молекулами ДНК, и прикреплён к красному кровяному тельцу (груз). Направление движения определяется приложенным постоянным магнитным полем  $B_x$ , которое ориентирует магнитную цепочку (жгутик (flagellum)). Пловец затем возбуждается переменным магнитным полем  $B_{ac}$ , приложенным перпендикулярно  $B_x$ . Типичный размер пловца около 5 мкм, а его скорость, составляющая около 20 мкм  $s^{-1}$ , близка к скорости плавающих бактерий. Для этого вида искусственных пловцов соответствующим безразмерным параметром, характеризующим способность движения, является так называемое сперм-число  $S_p$ :

$$S_p = L \left( \frac{\xi_{\perp} \omega}{\kappa} \right)^{1/4}, \quad (7)$$

где  $L$  — длина жгутика,  $\kappa$  — изгибная жёсткость,  $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  — частота переменного магнитного поля  $B_{ac}$ ,  $\xi_{\perp}$  — перпендикулярный коэффициент вязкого сопротивления<sup>3</sup>. Сперм-число характеризует значимость вязких напряжений по отношению к упругим напряжениям. Эксперименты продемонстрировали, что безразмерная скорость движения  $V/L\omega$  достигает оптимального значения при  $S_p \approx 3$  [31].

Микропловец другой конструкции, навеянной вращательным движением спирального бактериального жгутика, представлен на рис. 6д. Половина стеклянного наноразмерного штопора, покрытая ферромагнитным материалом (кобальтом), приводится в движение с помощью вращающегося магнитного поля [69]. Эти штопор-частицы могут плавать со скоростью до 40 мкм  $s^{-1}$ . Магнитный пловец на основе вращения магнитного дублета, взаимодействующего с границей, изучался в работе [32]. Рассмотренные в разделе 2.2 самоорганизующиеся змеи [33], которые в широком смысле также являются магнитными пловцами, отличаются от всех этих конструкций, поскольку самодвижение змей основано на спонтанном нарушении симметрии.

Металл-диэлектрические янус-частицы могут приводиться в движение переменным электрическим полем [43, 74]. В этом случае частицы движутся перпендикулярно направлению поля за счёт электрофореза индуцированного заряда, возникающего вследствие электроосмоса "индуцированного заряда", т.е. действия приложенного

<sup>3</sup> Гидродинамическая теория для вытянутого тела даёт соотношение для длинных тонких жгутиков  $\xi_{\parallel}/\xi_{\perp} \approx 2$ , где  $\xi_{\parallel}$  — касательный коэффициент сопротивления [73].

электрического поля на собственный индуцированный диффузионный заряд вблизи поляризуемой поверхности. В типичных экспериментальных условиях скорости частиц, перпендикулярные приложенному полю, составляли около  $30 \text{ мкм с}^{-1}$  (рис. 6е). Это явление может найти применение в различных микропоточковых устройствах.

### 3.2. Индивидуальное и коллективное движение коллоидных микропловцов

Рисунок 7 изображает траектории отдельных самоподвижных золото-платиновых стержней и янус-частицы из платины и диоксида кремния (Pt–SiO<sub>2</sub>). Траектории сильно отличаются от прямых линий, по всей вероятности, из-за тепловой диффузии и взаимодействия с микропузырьками, созданными другими частицами. Дополнительные факторы, оказывающие влияние на диффузионнообразное движение частиц, — это несовершенство поверхности, кривизна и т.д. Такое движение напоминает так называемый бег с кувырками (run-and-tumble) — движение плавающих бактерий [75]. В этом контексте можно говорить о среднеквадратичном смещении (СКС) коллоидной частицы  $\Delta r^2$ . Согласно соотношению Стокса–Эйнштейна для броуновской частицы радиусом  $R$ , СКС линейно зависит от времени,  $\Delta r^2 \sim 6Dt$  в трёхмерном случае и  $\Delta r^2 \sim 4Dt$  в двумерном, где  $D = k_B T / (6\pi\eta R)$  — коэффициент диффузии частицы<sup>4</sup>. Частица также подвержена вращательной диффузии с характерным масштабом времени  $\tau_r$ . Для самоподвижной частицы, движущейся со скоростью  $V$ , направление движения также будет подвержено вращательной диффузии, что вызовет "сцепление" поступательного и вращательного движений. В этом случае самодвижение приведёт к значительному увеличению эффективного коэффициента диффузии. Согласно [67], двумерная проекция СКС может быть записана в виде<sup>5</sup>

$$\Delta r^2 = 4D\Delta t + \frac{V^2\tau_r^2}{2} \left[ \frac{2\Delta t}{\tau_r} + \exp\left(-\frac{2\Delta t}{\tau_r}\right) - 1 \right], \quad (8)$$

где  $\Delta t$  — время наблюдения. На малых временах,  $\Delta t \ll \tau_r$ , движение примерно баллистическое,  $\Delta r^2 \approx 4D\Delta t + V^2\Delta t^2$ . При больших временах,  $\Delta t \gg \tau_r$ , уравнение (8) даёт

$$\Delta r^2 \approx 4D\Delta t + V^2\tau_r\Delta t = 4D_{\text{eff}}\Delta t. \quad (9)$$

Таким образом, вследствие сцепления поступательного и вращательного движения частица совершает случайные блуждания с эффективным коэффициентом диффузии  $D_{\text{eff}} = D + V^2\tau_r/4$ . Это означает, что самоподвижность приводит к значительному увеличению самодиффузии.

Одной из основных проблем является реализация коллективного движения при более высоких концентрациях, подобного коллективному движению плавающих бактерий, при котором крупномасштабные коллективные потоки возникают только вследствие столкновений и гидродинамических взаимодействий [76, 77] (см. рис. 10а в разделе 4.2). Коллективное движение микропловцов

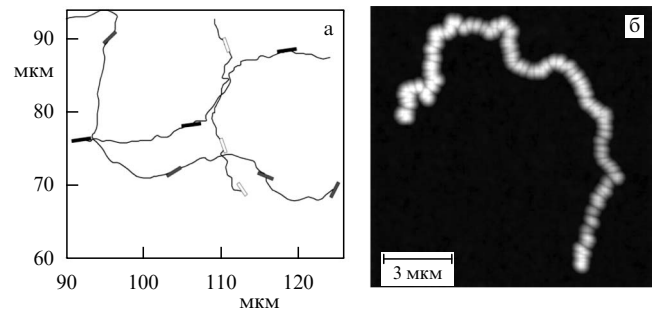


Рис. 7. Траектории самоподвижных частиц. (а) Типичные траектории нескольких отдельных Au–Pt-стержней в растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [70]. (Воспроизводится с любезного разрешения American Chemical Society.) Интервалы баллистического движения прерываются резкими поворотами, подобными поворотам при беге с кувырками плавающих бактерий. (б) Проекция 120 снимков 1-микрометровой Pt–SiO<sub>2</sub>-частицы, плывущей в 10%-ном растворе H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [81]. (Воспроизводится с любезного разрешения American Chemical Society.)

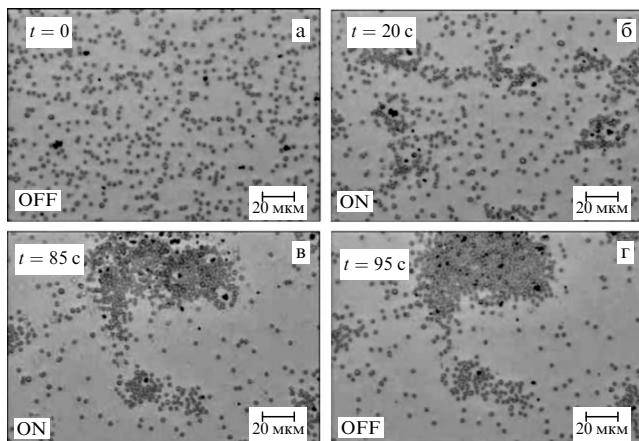
имеет много преимуществ над индивидуальным движением, например позволяет осуществлять коллективную доставку груза или утилизацию механической энергии хаотического движения [78]. Однако пока в концентрированных суспензиях искусственных микропловцов коллективного поведения, аналогичного поведению бактериальных систем, не наблюдалось. Основной причиной, возможно, является слишком высокая вращательная диффузия отдельных частиц, которая разрушает коллективное состояние. Кроме того, Au–Pt-частицы имеют тенденцию к образованию агрегатов после столкновений. Эксперименты [79] с концентрированными суспензиями самоподвижных янус-коллоидов и моделирование [80] продемонстрировали слияние и разрушение переходных агрегатов частиц со средним размером агрегатов, растущим линейно с увеличением скорости движения.

Разнообразные коллективные отклики искусственных химических микропловцов на ультрафиолетовое (УФ) облучение исследовались в работах [82–84]. Было отмечено, что при УФ-облучении 1-микрометровые янус-частицы из серебра и диоксида кремния (Ag–SiO<sub>2</sub>) мигрируют из облучённых областей [83]. Такое поведение напоминает фототактический отклик (тенденция движения к свету) биологических систем, свойственный, например, некоторым зелёным водорослям. Интересное "стайное" (schooling) поведение обнаружено при УФ-облучении частиц хлорида серебра (AgCl) микрометрового размера [82]. AgCl-частицы движутся автономно в деионизированной воде за счёт самодиффузиофореза вследствие асимметричного разложения AgCl. Под воздействием УФ-света движущиеся AgCl-частицы выделяют ионы, на которые другие частицы реагируют дрейфом или "стайным движением" в области с более высокой концентрацией частиц. При смешении фото-неактивных частиц диоксида кремния (SiO<sub>2</sub>) с AgCl-частицами SiO<sub>2</sub>-частицы реагируют на выделение ионов дрейфом, окружая отдельные AgCl-частицы (рис. 8). Коллективные химические колебания также наблюдались в суспензии AgCl-частиц в разбавленном растворе перекиси водорода при УФ-облучении [84]. Наблюдались одновременно одночастичный и коллективный, много-частичный, отклики, вызванные колебательным, обратимым, преобразованием AgCl в серебро на поверхности частиц. Коллективное движение этих микропловцов при

<sup>4</sup> Здесь использовано соотношение для силы вязкого сопротивления  $F_d$ , действующей на сферическую частицу:  $F_d = 6\pi\eta R V$  [59].

<sup>5</sup> Систематическое слежение за частицами в большинстве коллоидных систем возможно только в двух измерениях.





**Рис. 8.** Поведение "хищник – жертва", демонстрируемое 1-микрометровыми AgCl-частицами (тёмные объекты) и 2,34-микрометровыми SiO<sub>2</sub>-сферами, смешанными в денонизированной воде. После УФ-облучения (а – в) SiO<sub>2</sub>-сферы активно ищут и окружают AgCl-частицы. Когда включено УФ-облучение, вокруг AgCl-частиц возникает 2 – 3-микрометровая недоступная зона; эта зона исчезает при выключении УФ-облучения (г) [82]. (Воспроизводится с любезного разрешения John Wiley and Sons.)

наличия света приводит к образованию кластеризованных химических осцилляторов со значительной пространственно-временной корреляцией между частицами.

#### 4. Биокolloиды: суспензии плавающих микроорганизмов

Хотя существуют очевидные различия между суспензиями живых бактерий и синтетическими коллоидными системами, между ними есть также много общего, особенно между системами бактерий и системами искусственных микропловцов, рассмотренных в разделе 3. Например, размер широко распространённой аэробной палочковидной бактерии *Bacillus subtilis* составляет 5 мкм, а типичная скорость её движения — около 20 мкм с<sup>-1</sup>, как и у большинства искусственных микропловцов. В результате, в дополнение к "чисто биологическим механизмам", таким как хемотаксис (движение вдоль градиента концентрации определённых химических веществ), деление клеток и т.д., бактерии испытывают тот же спектр сил, что и коллоидные самоподвижные частицы аналогичного размера: гидродинамическое увлечение, стерическое отталкивание, сила Архимеда из-за плавучести, тепловые флуктуации. Так как число Рейнольдса для отдельных бактерий чрезвычайно мало, эффектом инерции жидкости можно пренебречь<sup>6</sup>. Кроме того, некоторые бактерии могут обладать постоянным магнитным моментом (так называемые магнитотактические бактерии, например *Magnetospirillum magnetotacticum*), и, следовательно, ими можно управлять и собирать их с помощью внешнего магнитного поля [85, 86].

##### 4.1. Коллективное поведение

Подвижные (плавающие) микроорганизмы, в частности многие бактерии, передвигаются в вязкой жидкости

<sup>6</sup> Для бактерии длиной  $L = 5$  мкм, плывущей в воде со скоростью  $V = 20$  мкм с<sup>-1</sup>, соответствующее число Рейнольдса  $Re = LV/\nu \approx 10^{-4}$ , где  $\nu = 0,01$  см<sup>2</sup> с<sup>-1</sup> — кинематическая вязкость воды.



**Рис. 9.** (В цвете онлайн.) Последовательность снимков, иллюстрирующая столкновение между двумя плавающими бактериями *Bacillus subtilis* в тонкой свободно подвешенной жидкой плёнке [77]. Стрелки показывают направление движения. Столкновение приводит к выравниванию ориентаций бактерий.

посредством вращения геликоидального (винтообразного) жгутика, при этом часто развиваются крупномасштабные коллективные течения (стаи — swarms) с характерным масштабом длины, значительно превышающим размер отдельного микроорганизма (см. раздел 4.2, рис. 10а). Коллективное поведение подвижных аэробных бактерий, особенно при высокой концентрации, определяется сложным балансом между плавучестью, гидродинамическим взаимодействием, потреблением кислорода и столкновениями. В настоящее время общепринятым является, что коллективное движение и самоорганизация в суспензиях плавающих бактерий часто возникает в результате действия чисто "физических механизмов": гидродинамического взаимодействия между организмами и столкновений (рис. 9), в то время как специфические биологические механизмы, такие как хемотаксис [75], играют относительно незначительную роль. Крупномасштабная самоорганизация вызвана механической энергией, передаваемой от вращающихся бактериальных жгутиков. Инъекция энергии в бактериальной суспензии, в отличие от её инъекции в случае гидродинамической турбулентности при высоких числах Рейнольдса, происходит на микроскопическом уровне.

Экспериментальные исследования суспензий *Bacillus subtilis* показали, что при концентрации, превышающей некоторую критическую, наблюдается постепенный переход от случайного блуждания к коллективному движению [76, 77]. Коллективное движение характеризуется увеличением длины корреляции поля скоростей в шесть-восемь раз и шестикратным увеличением скорости плавания бактерий. Такое резкое увеличение скорости в режиме коллективного движения является, скорее всего, результатом двух эффектов: гидродинамического снижения сопротивления в более плотно упакованной бактериальной "стае" и более эффективной передачи энергии за счёт синхронизации движения жгутиков бактерий благодаря гидродинамической связи [87].

##### 4.2. Ректификация случайного движения

Суспензии плавающих бактерий проявляют материальные свойства, сильно отличающиеся от свойств суспензий пассивных частиц. Недавно было обнаружено, что в концентрированной суспензии подвижных бактерий, таких как *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* и т.д., активность (т.е. самодвижение) приводит к уменьшению вязкости [44] и резкому увеличению коэффициента диффузии [45, 46, 89]. Кроме того, было показано, что можно извлекать полезную механическую энергию из случайного бактериального движения [78]. Хотя законы термомо-

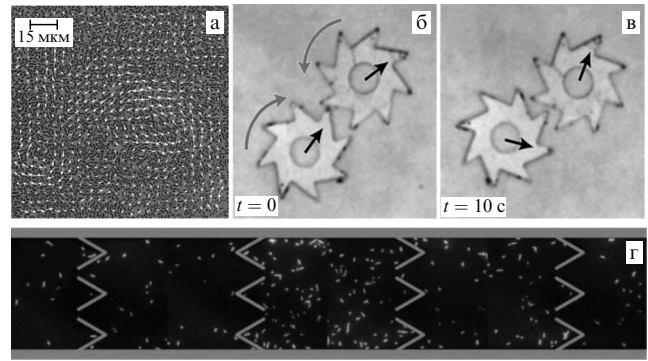
динамики запрещают извлечение полезной работы из броуновского движения частиц в равновесии, эти движения могут быть "ректифицированы" в неравновесных условиях, например при наличии асимметричных геометрических препятствий. Это показано на рис. 10б, в, где аэробные бактерии *Bacillus subtilis*, случайно движущиеся в подвешенной плёнке жидкости, заставляют вращаться субмиллиметровые шестерёнки с асимметричными зубцами и сборки из шестерёнок. Угловой скоростью шестерёнки можно управлять, изменяя количество кислорода, доступного бактериям. В отличие от пассивных частиц, бактерии могут скользить по наклонному краю зубца шестерёнки, попасть в ловушки в углах на стыках зубцов и находиться в этих ловушках в течение длительного времени, прежде чем наконец они смогут их покинуть. Так как бактерии являются самоподвижными, они оказывают давление на стенку зубца шестерёнки в период событий захвата и эффективно передают импульс шестерёнке.

Можно оценить, какую мощность  $W_g$  шестерёнка извлекает из случайного движения бактерий. Эта мощность может быть оценена как  $W_g \sim f_r \Omega^2$ , где  $f_r$  — вращательный коэффициент вязкого сопротивления,  $\Omega$  — скорость вращения шестерёнки. Аппроксимируя шестерёнку тонким диском радиусом  $R$ , получаем  $f_r \approx 32\eta R^3/3$  [73]. Для типичных условий эксперимента,  $R \approx 200$  мкм и  $\Omega \approx 1/10$  рад  $\text{с}^{-1}$  (1 оборот в минуту), получаем  $W_g \sim 10^{-16} - 10^{-15}$  Вт, т.е. порядка нескольких фемтоватт. Одна бактерия развивает мощность  $W_b \sim f_b V^2 \sim 10^{-18} - 10^{-17}$  Вт, где  $f_b$  — трансляционный коэффициент вязкого сопротивления для одной бактерии. Таким образом, требуется всего лишь несколько сотен бактерий для того, чтобы заставить шестерёнку вращаться<sup>7</sup>. Возможность использовать и контролировать энергию коллективного движения является важным условием для дальнейшего развития механических систем, управляемых микроорганизмами или синтетическими микропловцами.

Рисунок 10г иллюстрирует ректификацию концентрации бактерий в микропоточковых полостях с воронкообразными (храповыми) стенками [88]. В состоянии равновесия усреднённая концентрация бактерий должна быть одинаковой во всех микрополостях. Однако, поскольку бактериальная суспензия является неравновесной системой, большинство бактерий может быть захвачено одной микрополостью за счёт ректификационного смещения, введённого воронками. Механизм ректификации похож на описанный выше.

### 4.3. Понижение вязкости

То, каким образом плавающие микроорганизмы изменяют эффективные свойства суспензии, зависит от способа их движения. Например, большинство плавающих бактерий имеют расположенный сзади пропеллер — геликоидально вращающийся жгутик. В отличие от бактерий, некоторые одноклеточные водоросли, такие как *Chlamydomonas reinhardtii*, плавают за счёт колебательного движения двух ресничек (cilia), выступающих вперёд от тела водоросли. В результате структуры



**Рис. 10.** (Изображение в цвете и анимация онлайн.) (а) Коллективное движение в концентрированной суспензии плавающих бактерий *Bacillus subtilis*, бактерии видны как короткие тёмные полоски, стрелки указывают направление бактериального потока [77]. Коллективное движение проявляется в формировании водоворотов и струй с характерным масштабом, на порядок превышающим длину бактерий (видео 10.1, предоставленное Андреем Соколовым). (б, в) Плавающие бактерии *Bacillus subtilis* вращают микрооптические (0,5 мм) шестерёнки, каждая из которых тяжелее, чем одна бактерия, примерно в миллион раз (видео 10.2, 10.3) [78]. (г) Флуоресцентная микрофотография плавающих бактерий *Escherichia coli* (обозначенных зелёным) внутри микроканала с воронкообразными барьерами. Микрополости, ограниченные барьерами с противоположно направленными воронками, имеют более высокую концентрацию бактерий [88].

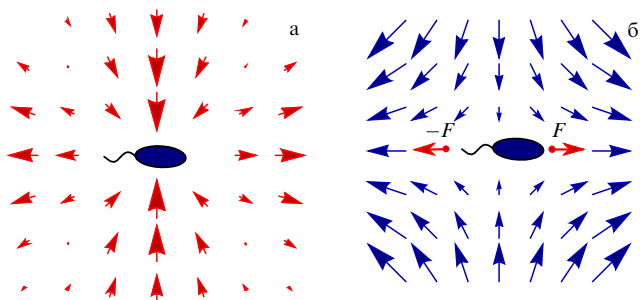
потоков, создающихся в процессе плавления этих микроорганизмов, очень различаются. Так как суммарная сила, приложенная к самоподвижным частицам, равна нулю, микроорганизм накладывает *силовой диполь* на подвешивающую жидкость — сила движения компенсируется вязким сопротивлением. Вдали от микроорганизма гидродинамическая скорость потока  $\mathbf{v}$  описывается точечным гидродинамическим диполем:

$$\mathbf{v} = -u_0 \mathbf{r} \left( \frac{3(\mathbf{rd})^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right), \quad (10)$$

где  $\mathbf{d}$  — единичный вектор ориентации диполя,  $\mathbf{r}$  — радиус-вектор относительно центра диполя,  $u_0 = \alpha V_0 L^2$  — сила гидродинамического диполя [73],  $V_0$  — скорость движения,  $L$  — длина бактерии,  $\alpha \sim 0,1 - 0,3$  — фактор, определяемый формой микропловца. Знак диполя  $u_0$ , однако, зависит от деталей расположения пропеллера — он отрицателен для бактериеподобных пловцов, или толкателей (pushers), и положителен для водорослеподобных пловцов, или гребцов (pullers). Асимптотическое поле течений для отдельной бактерии показано на рис. 11а. Соответствующие поля течений для плавающих бактерий [90] и одноклеточных водорослей [91] измерены экспериментально.

Для того чтобы понять влияние бактерий на реологические свойства суспензии, рассмотрим следующие простые аргументы [92]. Поскольку форма тела бактерии является палочковидной (отношение размеров сторон около 5), бактерия будет реориентирована сдвиговым потоком. Например, в чистом потоке сдвига бактерия будет ориентироваться по устойчивой оси потока (рис. 11б). Поскольку бактерия является силовым диполем, она не создаёт дополнительных сил, действующих на какую-либо внешнюю стенку, и, следовательно, измеряемое напряжение сдвига не меняется. Тем не менее это ускорит течение жидкости вдоль направления движе-

<sup>7</sup>Здесь мы использовали значения скорости бактерии  $V \approx 20$  мкм  $\text{с}^{-1}$ , эффективного размера бактерии  $a = 2 - 5$  мкм и трансляционного коэффициента вязкого сопротивления  $f_b = 6\pi\eta a$ .

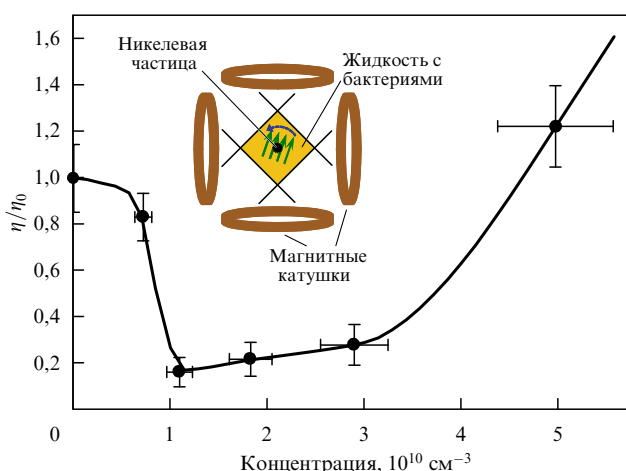


**Рис. 11.** (В цвете онлайн.) (а) Гидродинамическое поле скоростей, созданное плывущей бактерией: точечный диполь вызывает гидродинамическое течение с квадрупольной симметрией [73]. (б) Чисто сдвиговое (elongational) течение ориентирует бактерии вдоль устойчивого направления. Бактерия создаёт диполь сил величиной  $F$  (указан красными стрелками) и ускоряет течение, что приводит к уменьшению эффективной вязкости.

ния, увеличив тем самым скорость сдвиговых деформаций потока. В результате эффективная вязкость, определяемая отношением напряжения сдвига к скорости сдвиговых деформаций, при наличии бактерий будет уменьшаться. Водорослеобразные пловцы (гребцы), в отличие от бактерий, увеличивают вязкость суспензии.

Экспериментальное исследование суспензий различных микроорганизмов действительно продемонстрировало значительное снижение вязкости суспензии бактерий [44] и увеличение вязкости суспензии водорослей [93]. Зависимость вязкости от концентрации бактерий показано на рис. 12. В режиме коллективного движения при относительно высоких концентрациях наблюдается семикратное снижение вязкости. При дальнейшем увеличении концентрации бактерий вязкость снова повышается, вероятно, из-за застревания бактерий и замедления обмена веществ, накопления отходов и т.д.

Несмотря на то что экспериментальные результаты качественно соответствуют тенденции, предсказанной на



**Рис. 12.** Иллюстрация снижения вязкости для суспензии плавающих бактерий *Bacillus subtilis* [44]. С увеличением концентрации бактерий эффективная вязкость суспензии  $\eta$  уменьшается в семь раз по сравнению с вязкостью чистой жидкости  $\eta_0$ . На вставке показана схема экспериментальной установки. Магнитная (никелевая) частица погружается в плёнку жидкости, содержащей бактерии *Bacillus subtilis*. Частица вращается под действием вращающегося магнитного поля, создаваемого набором катушек; вязкость вычисляется из измерений вращательного момента, действующего на частицу.

основе простых аргументов [92], в действительности дело обстоит гораздо сложнее. В частности, эксперименты проводятся в геометрии, близкой к плоскому сдвиговому течению (например, поток между двумя движущимися параллельными стенками), а не к чисто сдвиговому течению. В этом случае бактерии будут вращаться течением по отдельности, а не выстраиваться по устойчивой оси [73]. Как показано в теоретических работах, в случае плоского сдвигового течения, для того чтобы объяснить снижение вязкости, нужно учитывать, кроме инъекции энергии плавающими бактериями, гидродинамическое взаимодействие между микрорывками и их случайные реориентации (кувыркания) [94, 95].

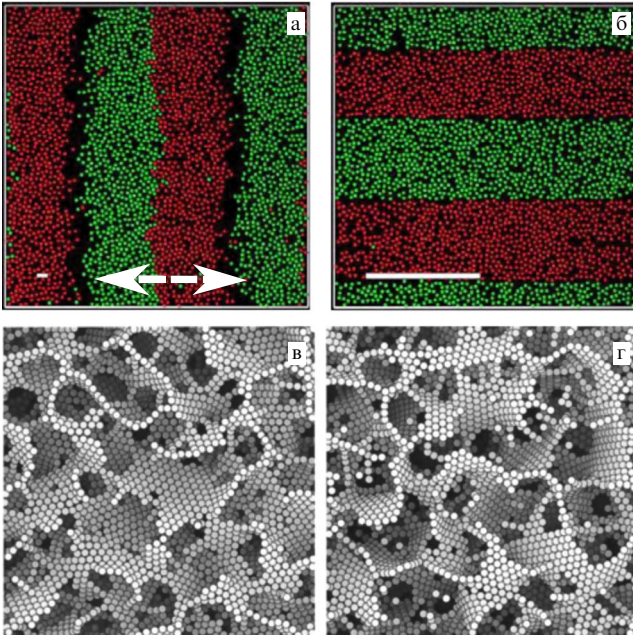
## 5. Теоретические подходы

Поскольку активные коллоиды находятся в неравновесном тепловом состоянии, мощная техника термодинамики и статистической физики, разработанная для равновесных систем, например различные методы, основанные на минимизации энергии или максимизации энтропии, в большинстве случаев неприменима. Таким образом, прямое численное моделирование коллоидной суспензии и упрощённые феноменологические модели стали самыми популярными инструментами исследования. Здесь мы представляем очень краткий (и далеко не полный) обзор некоторых теоретических и вычислительных подходов.

Различные теоретические подходы часто применяются к одной и той же экспериментальной системе. Использование континуальных крупнозернистых моделей, полученных для макроскопических степеней свободы (концентрация, скорость, поляризация и т.д.), с вычислительной точки зрения, как правило, более эффективно, чем прямое моделирование движения частиц, и в общем обеспечивает более глубокое понимание. Указанные модели зависят от значительно меньшего числа параметров и позволяют изучать большие системы на более длительном масштабе времени. С другой стороны, систематическое получение крупнозернистых уравнений в неравновесном случае является сложной задачей.

### 5.1. Модели классической молекулярной динамики

На рисунке 13 представлено сравнение результатов компьютерного моделирования с данными эксперимента с суспензиями под воздействием электрического [96] или магнитного [55] поля (см. рис. 1, 5). В большинстве случаев наблюдается хорошее качественное, а иногда даже количественное соответствие между результатами эксперимента и компьютерного моделирования. Несмотря на то что изучаемые системы весьма различны (заряженные частицы в [18, 47] и магнитные частицы в [55]), подходы моделирования, различающиеся деталями реализации, имеют некоторые общие черты. В обоих случаях временная эволюция индивидуальных коллоидных частиц описывается уравнениями Ланжевена с тепловым шумом и сильной диссипацией (броуновская динамика). Коллоидные частицы, как правило, рассматриваются как твёрдые сферы или диски с фиксированным дипольным моментом [55] либо электрическим зарядом [96] при пренебрежении гидродинамическим взаимодействием между частицами. Поскольку реализация столкновений между жёсткими дисками или сферами связана



**Рис. 13.** (В цвете онлайн.) (а, б) Результаты моделирования методом броуновской динамики смеси двух противоположно заряженных коллоидов; направление переменного электрического поля показано стрелкой, масштабная шкала пропорциональна движущей силе, т.е. амплитуде поля. В согласии с экспериментом [18, 47] (рис. 1д, е), в случае малых движущих сил формируются статические полосы, перпендикулярные направлению поля, а в случае движущих сил большей амплитуды образуются дорожки, параллельные направлению поля [96]. (в, г) Результаты компьютерного моделирования структур, возникающих в суспензии магнитных коллоидов при воздействии переменного трёхосного магнитного поля. Снимок (в), полученный в случае трёхмерных гетеродинамических полей, мало отличается от снимка (г), полученного при имитации отжига (за счёт тепловых флуктуаций, в отсутствие поля) (ср. с рис. 5ж) [55]. (Воспроизводится с любезного разрешения American Physical Society.)

со значительными вычислительными трудностями (см., например, [97]), часто используется "смягчённый" потенциал взаимодействия — потенциал Леннарда-Джонса — и более жёсткий отталкивающий потенциал

$$V(r_{ij}) = \frac{V_0 \exp[-(r_{ij} - a)/\lambda]}{r_{ij} - a},$$

где  $r_{ij}$  — расстояние между частицами,  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j| > a$ ,  $a$  — радиус частицы,  $V_0$  и  $\lambda$  — сила и длина затухания потенциала соответственно.

Броуновскую динамику можно проиллюстрировать на примере системы из двух противоположно заряженных коллоидов, находящихся под воздействием электрического поля [96]. На частицы сортов А и В действуют периодические силы  $\mathbf{f}^A(t) = -\mathbf{f}^B(t) = f_0 \sin(\omega t)\mathbf{e}_x$ , где  $f_0$  и  $\omega$  — амплитуда и частота накачивающего поля. Уравнения движения записываются в виде

$$\zeta^{A,B} \dot{\mathbf{r}}_i^{A,B} = \mathbf{f}^{A,B} - \sum_{i \neq j} \frac{dV(r_{ij})}{dr_{ij}} + \xi_i(t), \quad (11)$$

где  $\zeta^{A,B}$  — подвижность частиц,  $\mathbf{r}_i^{A,B}$  — положения частиц,  $\xi$  — случайная сила (тепловой шум). Несмотря на эти серьёзные упрощения, моделирование часто

воспроизводит ключевые экспериментальные наблюдения: формирование полос и дорожек [96], а также "коллоидной пены" [55]. Как показано в [98], гидродинамическое взаимодействие между частицами, являющееся критичным в некоторых случаях, по всей видимости, не играет важной роли для сильно возбуждённых противоположно заряженных коллоидов, т.е. дорожек.

## 5.2. Континуальные модели

Теоретическое описание становится значительно более сложным, если потоки, порождённые коллоидными частицами, играют большую роль, как в случаях пульсирующей колец и вращающихся вихрей, изученных в [48], и самособирающихся магнитных пловцов [33]. Феноменологическая континуальная модель, основанная на системе уравнений для концентрации частиц и самоиндуцированного электроосмотического потока, была предложена в работе [52]. Модель оперирует двумерными концентрациями (усреднёнными вдоль вертикальной координаты  $z$ ) двух типов частиц: концентрацией газа  $\rho_g$ , т.е. быстро движущихся частиц, и концентрацией малоподвижных частиц  $\rho_p$ , осадка. Хотя разделение на газ и осадок представляется достаточно искусственным, оно позволяет значительно уменьшить вычислительные сложности проблемы. Поскольку полное число частиц  $N$  сохраняется,  $N = \int (\rho_p + \rho_g) dx dy = \text{const}$ , динамика описывается на основе законов сохранения:

$$\partial_t \rho_g = -\nabla \mathbf{J}_g + \tilde{f}, \quad \partial_t \rho_p = \nabla \mathbf{J}_p - \tilde{f}, \quad (12)$$

где  $\mathbf{J}_{g,p}$  — потоки газа и осадка, функция  $\tilde{f}$  описывает скорость преобразования газа в осадок, которая зависит от  $\rho_{g,p}$ , приложенного электрического поля  $E$  и проводимости электролита (пропорциональной концентрации спирта  $c$ ). Потоки (комбинация диффузионных и адвективных потоков) могут быть представлены в следующем общем виде:

$$\mathbf{J}_{g,p} = -D_{g,p} \nabla \rho_{g,p} - \alpha_{g,p}(E) \rho_{g,p} \mathbf{v}_\perp (1 - \beta_{g,p}(E) \rho_{g,p}). \quad (13)$$

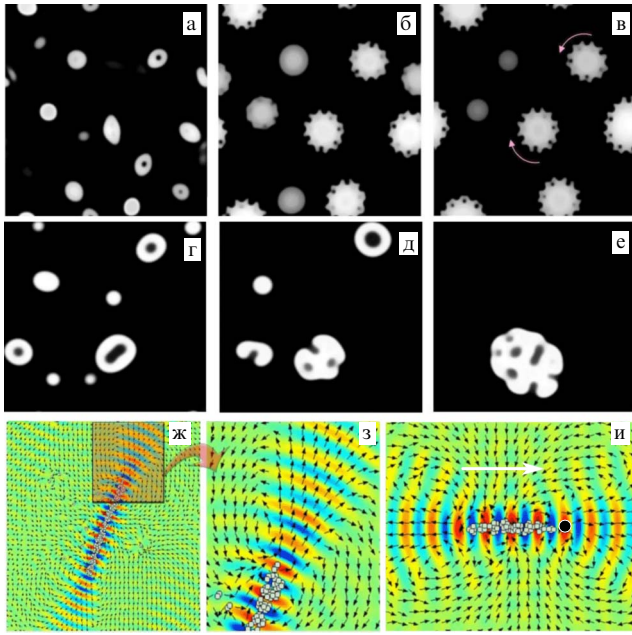
Здесь  $D_{g,p}$  — коэффициенты диффузии,  $\alpha_{g,p}$ ,  $\beta_{g,p}$  — линейные/квадратичные коэффициенты адвекции для каждой из фракций; член  $1 - \beta_{g,p} \rho_{g,p}$  описывает насыщение потока при высоких концентрациях;  $\mathbf{v}_\perp$  — горизонтальная (в плоскости) скорость жидкости, которая может быть получена из условия несжимаемости  $\nabla \mathbf{v}_\perp + \partial_z v_z = 0$ . Предполагая, что вертикальная завихрённость  $\omega_z = \partial_y v_x - \partial_x v_y$ , мала по сравнению с завихрённостью в плоскости (для  $\omega_z = 0$ ), горизонтальную скорость можно определить из квазипотенциала  $\phi$ :  $\mathbf{v}_\perp = -\nabla \phi$ . Тогда из условия несжимаемости следует

$$\nabla^2 \phi = \partial_z v_z. \quad (14)$$

В свою очередь усреднённая вертикальная компонента ( $v_z$ ) скорости  $V = h^{-1} \int_0^h v_z dz$ , где  $h$  — толщина экспериментальной ячейки, может быть получена из соответствующего уравнения Навье–Стокса (см. детали в [52]):

$$\partial_t V = \nu \nabla^2 V - \zeta V + cE \int K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) (\rho_g + \rho_p) d\mathbf{r}', \quad (15)$$

где  $\nu$  — кинематическая вязкость,  $\zeta$  учитывает диссипацию из-за трения о дно; последний член в правой части



**Рис. 14.** (Изображение в цвете и анимация онлайн.) (а–в) Формирование вращающихся вихрей-звезд в модели неводной суспензии проводящих микрочастиц, возбуждаемой постоянным электрическим полем (видео 14.1) [52]. (г–е) Вращающиеся вихри превращаются в пульсирующие кольца при изменении полярности электрического поля (видео 14.2). Структуры, полученные посредством компьютерного моделирования, качественно воспроизводят наблюдаемые в эксперименте (рис. 2а–в) вращающиеся звезды и пульсирующие кольца. (ж) Магнитная змея, полученная из 225 частиц, случайно распределённых на поверхности вода–воздух; градиентом цвета показан уровень поверхности — красный цвет соответствует её возвышению, синий — понижению; стрелками указано направление гидродинамических поверхностных течений, созданных змеёй (видео 14.3). (Из работы [58].) (з) Структура течения вблизи хвоста змеи. (и) Самособирающийся микропловец, образованный змеёй, присоединившейся к немагнитной бусинке (большой чёрный кружок); белая стрелка указывает направление движения (видео 14.4) (см. также рис. 3б–е).

(15) описывает усреднённую по глубине силу, действующую на слабозаряженную жидкость, содержащую заряженные частицы;  $K(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)$  является феноменологическим локализованным интегральным ядром, определяющим размер возникающих структур. При соответствующем выборе параметров модели и функциональной формы скорости конверсии  $\tilde{f}$  модель описывает на качественном уровне все детали фазовой диаграммы, а также все основные структуры, наблюдаемые в эксперименте: статические кристаллы, сотообразные решётки и даже пульсирующие кольца и вращающиеся вихри (рис. 14а–е).

Гибридная модель, основанная на дискретной динамике частиц и континуальном гидродинамическом описании для жидкости, была использована для описания формирования самоорганизующихся магнитных змей и пловцов [58] (рис. 14ж–и). При таком подходе уравнения Ньютона для позиций и ориентаций коллоидных частиц на границе между воздухом и водой связаны с уравнением Навье–Стокса для жидкости. Для описания ректифицированных крупномасштабных потоков, порождённых змеёй, необходимо полное нелинейное уравнение Навье–Стокса (а не линейное уравнение Стокса). С целью снижения вычислительной нагрузки, связанной с

численным решением трёхмерных нелинейных уравнений в частных производных для потока жидкости, уравнение Навье–Стокса решалось в гораздо более простом приближении мелкой воды [59] для усреднённой по глубине горизонтальной скорости  $\mathbf{v}$ . Такое приближение справедливо, когда толщина слоя воды  $h$  становится малой по сравнению с размером магнитной змеи. Эти уравнения имеют вид

$$\partial_t h + \nabla h \mathbf{v} = 0, \quad (16)$$

$$\partial_t \mathbf{v} + \mathbf{v} \nabla \mathbf{v} = \nu (\nabla^2 \mathbf{v} - \zeta \mathbf{v}) - \nabla h + \sigma \nabla \nabla^2 h + H_0 \sin(\omega t) \sum_j s(\mathbf{r} - \mathbf{r}_j) \mathbf{p}_j, \quad (17)$$

где  $\sigma$  — поверхностное натяжение,  $\zeta$  описывает трение о дно. Последний член в правой части (17) описывает поток, создаваемый переменным вертикальным магнитным полем с амплитудой  $H_0$  и частотой  $\omega$ , действующим на магнитные диполи с ориентацией  $\mathbf{p}_j = (\cos(\phi_j), \sin(\phi_j))$ , функция  $s(r)$  определяется формой частиц. Положения  $\mathbf{r}_j$  и ориентации  $\phi_j$  частиц в свою очередь вычисляются из уравнений Ньютона:

$$m_p \ddot{\mathbf{r}}_j + \mu_t \dot{\mathbf{r}}_j = \mathbf{F}_j + \mu_t \mathbf{v} - \beta \nabla h, \quad (18)$$

$$I_p \ddot{\phi}_j + \mu_r \dot{\phi}_j = T_j + \Sigma_j + \kappa H_0 \sin(\omega t) \nabla h \times \mathbf{p}_j, \quad (19)$$

где  $m_p$ ,  $I_p$ ,  $\mu_t$  и  $\mu_r$  — масса частицы, момент инерции, трансляционный и вращательный коэффициенты вязкого сопротивления соответственно,  $\mathbf{F}_j$  и  $T_j$  — силы и вращательные моменты, связанные с магнитным диполь-дипольным взаимодействием и стерическим отталкиванием между частицами (вращательные моменты имеют только одну ненулевую компоненту);  $\Sigma_j$  — вращательный момент, создаваемый сдвиговым гидродинамическим течением<sup>8</sup>. Уравнения (17)–(19) имеют следующий смысл: кроме того, что частицы испытывают воздействие магнитных и гидродинамических сил и моментов сил  $\mathbf{F}_j$ ,  $T_j$ ,  $\Sigma_j$ , они переносятся гидродинамическим потоком ( $\sim \mathbf{v}$ ) и скользят вниз по градиенту поверхности под действием силы тяжести ( $\beta \nabla h$ ). Последний член в правой части (19) заслуживает особого внимания: он описывает магнитное ориентирование частиц вдоль проекции внешнего переменного магнитного поля, параллельной поверхности жидкости. Эта осциллирующая на той же частоте  $\omega$  плоскостная компонента поля, появляющаяся из-за деформации поверхности, пропорциональна наклону  $\nabla h$ . Такое плоскостное магнитное поле, которое вызывает антиферромагнитное упорядочение соседних сегментов, является необходимым для формирования змей и звёзд. Уравнения (16)–(19) успешно воспроизводят весь процесс самосборки магнитных змей из случайного распределения змея-бусинка (рис. 14ж–и).

### 5.3. Кинетический подход

Хотя в нашем понимании коллективного движения в суспензиях самодвижущихся микропловцов на основе анализа упрощённых вероятностных моделей был достигнут значительный прогресс, детальная роль кон-

<sup>8</sup> Для типичных условий эксперимента эти моменты малы по сравнению с другими членами уравнения (19).

кретных физических механизмов является предметом активного обсуждения. Самые последние теоретические подходы основаны на решении кинетических уравнений среднего поля вида уравнений Фоккера–Планка–Смолуховского для нестационарной плотности вероятностей  $P(\mathbf{r}, \mathbf{d}, t)$  нахождения частицы в определённом положении  $\mathbf{r}$  с ориентацией  $\mathbf{d}$ . В большинстве из этих подходов гидродинамические взаимодействия описываются в пределе низкой концентрации, когда потоки, создаваемые большим числом бактерий, можно аппроксимировать суперпозицией полей отдельных бактерий [99, 100]. Бактериальные столкновения часто вводятся через бинарный интеграл столкновений [101]. В наиболее общей форме это кинетическое уравнение может быть представлено в виде

$$\partial_t P = -\nabla_r((V_0 \mathbf{d} + \mathbf{u})P) - \nabla_n(\omega P) + I_c + D_t \nabla_r^2 P + D_r \nabla_d^2 P, \quad (20)$$

где  $V_0$  — скорость отдельной бактерии по отношению к жидкости в направлении её единичного вектора ориентации  $\mathbf{d}$ ;  $\mathbf{u}$  — гидродинамическая скорость, создаваемая всеми плывущими бактериями;  $\omega = (\mathbf{I} - \mathbf{d}\mathbf{d})(\gamma \mathbf{E} + \mathbf{W})\mathbf{d}$  — угловая скорость течения, произведённая всеми бактериями;  $\mathbf{E}$  и  $\mathbf{W}$  — тензоры скорости деформаций и завихренности,  $\gamma$  — формфактор, который близок к единице для вытянутых объектов типа бактерий;  $D_t$  и  $D_r$  — коэффициенты трансляционной и вращательной диффузии (из-за кувыркания бактерий);  $\nabla_r$  и  $\nabla_d$  — векторные дифференциальные операторы для позиций  $\mathbf{r}$  и ориентаций  $\mathbf{d}$  [73];  $I_c$  — бинарный интеграл столкновений, описывающий короткодействующее ориентационное взаимодействие между бактериями: непосредственные стерические столкновения между бактериями приводят к совпадению их ориентаций и соответственно к более коррелированному состоянию [101] (см. рис. 9). Бактерии взаимодействуют не только посредством столкновений, но и посредством дальнедействующих гидродинамических сил, описываемых трансляционными и вращательными скоростями  $\mathbf{v}$ ,  $\omega$ . Различные версии уравнения (20) решались численно (в основном двумерные) или сводились к упрощённой системе крупнозернистых уравнений для усреднённых величин, таких как локальная концентрация  $\rho = \int P \mathbf{d}\mathbf{d}$ , средняя ориентация  $\tau = \int \mathbf{d} P \mathbf{d}\mathbf{d}$  и т.д. Хотя кинетические модели воспроизвели многие ключевые экспериментальные наблюдения, такие как, например, возникновение движения при превышении критической концентрации, согласие между экспериментальными данными и результатами моделирования остаётся в основном только качественным.

## 6. Заключение

Исследование активных коллоидов является быстрорастущей и развивающейся областью, в которой в ближайшем будущем могут осуществиться важные научные и технологические достижения. Одним из интригующих направлений исследований является коллективное поведение коллоидов с частицами, имеющими анизотропную форму, такими как стержни, пластинки, или даже более сложную форму, например киральную. Как и в жидких кристаллах [6], где различные нетривиальные фазы возникают вследствие анизотропии форм молекул, мы можем ожидать богатого спектра нетривиальных

динамических состояний и структур в случае, когда суспензия анизотропных частиц накачивается электрическими или магнитными полями. Эти состояния, проявляющие уникальные оптические и механические свойства, будут играть большую роль для создания реконфигурируемых умных материалов для новых технологий на основе самосборки анизотропных коллоидов в самых различных областях: от фотоники [102, 103] до области микропотоковых устройств [62] и роботики [36, 104, 105].

Научные достижения ожидаются в области искусственных микропловцов. Технический прогресс, скорее всего, произойдёт в дизайне микропловцов, оптимизации их способов плавания и целенаправленной функционализации для конкретных приложений. Современные конструкции микропловцов основаны главным образом на перекиси водорода, что делает их непригодными для большинства медицинских применений, например для целевой доставки лекарств. В связи с этим весьма желательным и перспективным является использование в конструкции микропловцов общих биологических видов носителей энергии, таких как глюкоза. Ещё одним интересным приложением являются разработка и оптимизация микропловцов для конкретных коллективных задач, таких как целевые доставки грузов, параллельная сборка, очистка от загрязнений, и других задач, обычно связанных с "роевым интеллектом" (swarm intelligence), подходом к управлению сложной многороботной системой, состоящей из большого числа простых микророботов [106].

Благодаря революционному возрастанию мощности компьютеров ожидается значительное увеличение точности численных алгоритмов для активных коллоидных суспензий. Большинство современных теоретических подходов основано на прямом моделировании отдельных частиц со случайными силами за счёт тепловых флуктуаций, в то время как гидродинамическое взаимодействие учитывается в сильно упрощённом виде, в основном в виде вязкого трения, действующего на частицу, или в приближении среднего поля (см., например, [58, 61, 98, 107]). Более адекватное описание гидродинамических сил между коллоидными частицами, не ограничивающееся рамками парного взаимодействия, является весьма желательным, но пока вычислительные затраты непомерно велики. В дополнение к моделированию отдельных частиц были предложены различные континуальные феноменологические подходы для описания динамических состояний, таких как вращающиеся бинарные кластеры и самодвижущиеся магнитные змеи [33, 52]. Таким образом, дальнейший прогресс ожидается в создании нестационарных крупнозернистых моделей для динамических состояний в коллоидных суспензиях. Модели, полученные из первых принципов, например в рамках кинетической теории, должны включать в себя не только локальные взаимодействия (столкновения, силы смачивания) и т.д., но и дальнедействующие силы (гидродинамические, магнитные).

Быстро возрастает число теоретических и вычислительных работ, посвящённых общим динамическим и статистическим свойствам коллективного поведения, демонстрируемого самоподвижными частицами с упрощённым взаимодействием — от точечных частиц до жёстких стержней и плавающих жгутиков (см., например, [108–113]). Были предсказаны различные динамические фазы — от движущихся кластеров и групп до роевых

состояний. Тем не менее пока связь между таким упрощённым моделированием и экспериментально наблюдаемой динамикой самодвижущихся коллоидов остаётся не вполне удовлетворительной. Усовершенствованные вычислительные модели, как можно надеяться, будут на более реалистичном уровне описывать специфические свойства самоподвижных коллоидов и разнообразие сил, действующих между частицами, — от электрических и магнитных до стерических и гидродинамических.

Работа поддержана Министерством энергетики США, Управлением фундаментальных наук об энергии, Отделом материаловедения и инженерии (договор DEAC02-06СН11357).

## Список литературы

- Hunter R J, White L R, Chan D Y C *Foundations of Colloid Science* Vol. 1 (Oxford: Clarendon Press, 1987)
- Norde W *Colloids and Interfaces in Life Sciences* (Boca Raton, Fla.: CRC, 2003)
- Anscombe N, Craig F, Harris S *Eng. Technol.* **7** (2) 68 (2012)
- Sagis L M C *Rev. Mod. Phys.* **83** 1367 (2011)
- Frenkel D *Physica A* **313** 1 (2002)
- Kléman M, Lavrentovich O D *Soft Matter Physics: an Introduction* (Berlin: Springer-Verlag, 2003)
- Witten T A *Rev. Mod. Phys.* **71** S367 (1999)
- Aranson I S, Tsimring L S *Granular Patterns* (Oxford: Oxford Univ. Press, 2009)
- Israelachvili J N *Intermolecular and Surface Forces* (Burlington, MA: Academic Press, 2011)
- Ebert F, Keim P, Maret G *Eur. Phys. J. E* **26** 161 (2008)
- Royall C P et al. *J. Phys. Condens. Matter* **20** 404225 (2008)
- Hiltner P A, Krieger I M *J. Phys. Chem.* **73** 2386 (1969)
- Subramanian G et al. *Adv. Mater.* **11** 1261 (1999)
- Hynninen A-P et al. *Nature Mater.* **6** 202 (2007)
- Cai W, Shalae V *Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications* (Berlin: Springer-Verlag, 2009)
- Lapine M et al. *Nature Mater.* **11** 30 (2011)
- Miszta K et al. *Nature Mater.* **10** 872 (2011)
- Vissers T et al. *Soft Matter* **7** 2352 (2011)
- Vissers T et al. *J. Colloid Interface Sci.* **361** 443 (2011)
- Leunissen M E et al. *Nature* **437** 235 (2005)
- Leunissen M E, Vutukuri H R, van Blaaderen A *Adv. Mater.* **21** 3116 (2009)
- Martinez-Veracoechea F J et al. *Phys. Rev. Lett.* **107** 045902 (2011)
- Löwen H et al. *J. Phys. Condens. Matter* **17** S3379 (2005)
- Frenkel D, Wales D J *Nature Mater.* **10** 410 (2011)
- Löwen H *J. Phys. Condens. Matter* **20** 404201 (2008)
- Sacanna S et al. *Nature* **464** 575 (2010)
- Chen Q, Bae S C, Granick S *Nature* **469** 381 (2011)
- Erb R M et al. *Nature* **457** 999 (2009)
- Nykypanchuk D et al. *Nature* **451** 549 (2008)
- Kraft D J et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **109** 10787 (2012)
- Dreyfus R et al. *Nature* **437** 862 (2005)
- Tierno P et al. *J. Phys. Chem. B* **112** 16525 (2008)
- Snezhko A, Belkin M, Aranson I S, Kwok W-K *Phys. Rev. Lett.* **102** 118103 (2009)
- Kumacheva E et al. *Phys. Rev. Lett.* **91** 128301 (2003)
- Osterman N et al. *Phys. Rev. Lett.* **103** 228301 (2009)
- Snezhko A, Aranson I S *Nature Mater.* **10** 698 (2011)
- Sanchez C, Arribart H, Guille M M G *Nature Mater.* **4** 277 (2005)
- Grzybowski B A et al. *Soft Matter* **5** 1110 (2009)
- Li F, Josephson D P, Stein A *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** 360 (2011)
- Snezhko A *J. Phys. Condens. Matter* **23** 153101 (2011)
- Ebbens S J, Howse J R *Soft Matter* **6** 726 (2010)
- Lauga E, Powers T R *Rep. Prog. Phys.* **72** 096601 (2009)
- Gangwal S et al. *Phys. Rev. Lett.* **100** 58302 (2008)
- Sokolov A, Aranson I S *Phys. Rev. Lett.* **103** 148101 (2009)
- Wu X-L, Libchaber A *Phys. Rev. Lett.* **84** 3017 (2000)
- Sokolov A, Goldstein R E, Feldchtein F I, Aranson I S *Phys. Rev. E* **80** 031903 (2009)
- Vissers T, van Blaaderen A, Imhof A *Phys. Rev. Lett.* **106** 228303 (2011)
- Sapozhnikov M V, Tolmachev Y V, Aranson I S, Kwok W-K *Phys. Rev. Lett.* **90** 114301 (2003)
- Löwen H *Soft Matter* **6** 3133 (2010)
- Aranson I S et al. *Phys. Rev. Lett.* **84** 3306 (2000)
- Yeh S-R, Seul M, Shraiman B I *Nature* **386** 57 (1997)
- Aranson I S, Sapozhnikov M V *Phys. Rev. Lett.* **92** 234301 (2004)
- Sapozhnikov M V, Aranson I S, Kwok W-K, Tolmachev Y V *Phys. Rev. Lett.* **93** 84502 (2004)
- Yethiraj A, Van Blaaderen A *Nature* **421** 513 (2003)
- Martin J E et al. *Phys. Rev. E* **69** 021508 (2004)
- Belkin M, Snezhko A, Aranson I S, Kwok W-K *Phys. Rev. Lett.* **99** 158301 (2007)
- Riley N *Theor. Comput. Fluid Dyn.* **10** 349 (1998)
- Belkin M, Glatz A, Snezhko A, Aranson I S *Phys. Rev. E* **82** 015301(R) (2010)
- Ландау Л Д, Лифшиц Е М *Гидродинамика* (М.: Наука, 1986) [Landau L D, Lifshitz E M *Fluid Mechanics* (Oxford: Pergamon Press, 1987)]
- Elsner N et al. *J. Chem. Phys.* **130** 154901 (2009)
- Martin J E, Anderson R A, Williamson R L *J. Chem. Phys.* **118** 1557 (2003)
- Grzybowski B A, Stone H A, Whitesides G M *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **99** 4147 (2002)
- Solis K J, Bell R C, Martin J E *J. Appl. Phys.* **107** 114911 (2010)
- Nagaoka Y, Morimoto H, Maekawa T *Langmuir* **27** 9160 (2011)
- Smoukov S K et al. *Soft Matter* **5** 1285 (2009)
- Paxton W F et al. *J. Am. Chem. Soc.* **128** 14881 (2006)
- Howse J R et al. *Phys. Rev. Lett.* **99** 048102 (2007)
- Gao W et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133** 11862 (2011)
- Ghosh A, Fischer P *Nano Lett.* **9** 2243 (2009)
- Paxton W F et al. *J. Am. Chem. Soc.* **126** 13424 (2004)
- Moran J L, Posner J D *J. Fluid Mech.* **680** 31 (2011)
- Sanchez S et al. *J. Am. Chem. Soc.* **133** 701 (2011)
- Kim S, Karrila S J *Microhydrodynamics. Principles and Selected Applications* (Boston: Butterworth-Heinemann, 1991)
- Bazant M Z, Squires T M *Phys. Rev. Lett.* **92** 66101 (2004)
- Berg H C *E. coli in Motion* (New York: Springer, 2004)
- Dombrowski C et al. *Phys. Rev. Lett.* **93** 98103 (2004)
- Sokolov A, Aranson I S, Kessler J O, Goldstein R E *Phys. Rev. Lett.* **98** 158102 (2007)
- Sokolov A, Apodaca M M, Grzybowski B A, Aranson I S *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107** 969 (2010)
- Theurkauff I et al. *Phys. Rev. Lett.* **108** 268303 (2012)
- Thakur S, Kapral R *Phys. Rev. E* **85** 026121 (2012)
- Ke H et al. *J. Phys. Chem. A* **114** 5462 (2010)
- Ibele M, Mallouk T E, Sen A *Angew. Chem. Int. Ed.* **48** 3308 (2009)
- Sen A et al. *Faraday Discuss.* **143** 15 (2009)
- Ibele M E et al. *ACS Nano* **4** 4845 (2010)
- Cēbers A, Ozols M *Phys. Rev. E* **73** 021505 (2006)
- Godoy M et al. *J. Appl. Phys.* **111** 044905 (2012)
- Elfring G J, Lauga E *Phys. Rev. Lett.* **103** 088101 (2009)
- Lambert G, Liao D, Austin R H *Phys. Rev. Lett.* **104** 168102 (2010)
- Miño G et al. *Phys. Rev. Lett.* **106** 048102 (2011)
- Drescher K et al. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **108** 10940 (2011)
- Drescher K et al. *Phys. Rev. Lett.* **105** 168101 (2010)
- Hatwalne Y et al. *Phys. Rev. Lett.* **92** 118101 (2004)
- Rafai S, Jibuti L, Peyla P *Phys. Rev. Lett.* **104** 098102 (2010)
- Haines B M et al. *Phys. Rev. E* **80** 041922 (2009)
- Ryan S D et al. *Phys. Rev. E* **83** 050904(R) (2011)
- Wysocki A, Löwen H *Phys. Rev. E* **79** 041408 (2009)
- Aranson I S, Tsimring L S *Rev. Mod. Phys.* **78** 641 (2006)
- Rex M, Löwen H *Eur. Phys. J. E* **26** 143 (2008)
- Koch D L, Subramanian G *Annu. Rev. Fluid Mech.* **43** 637 (2011)
- Saintillan D, Shelley M J *Phys. Rev. Lett.* **100** 178103 (2008)
- Aranson I S et al. *Phys. Rev. E* **75** 040901(R) (2007)
- Tang S K Y et al. *Adv. Mater.* **23** 2413 (2011)
- Golovin A B, Lavrentovich O D *Appl. Phys. Lett.* **95** 254104 (2009)
- Ilievski F et al. *Angew. Chem.* **123** 1930 (2011)

105. Donald B R et al., in *Algorithmic Foundation of Robotics VIII. Selected Contributions of the Eighth Intern. Workshop on the Algorithmic Foundations of Robotics* (Springer Tracts in Advanced Robotics, Vol. 57, Eds G S Chirikjian et al.) (Berlin: Springer-Verlag, 2010) p. 69
106. Beni G, in *Swarm Robotics. SAB 2004 Intern. Workshop, Santa Monica, CA, USA, July 17, 2004. Revised Selected Papers* (Eds E Sahin, W M Spears) (Berlin: Springer, 2005) p. 1
107. Martin J E *Phys. Rev. E* **79** 011503 (2009)
108. Grégoire G, Chaté H *Phys. Rev. Lett.* **92** 025702 (2004)
109. Ginelli F et al. *Phys. Rev. Lett.* **104** 184502 (2010)
110. Ripoll M et al. *Phys. Rev. Lett.* **101** 168302 (2008)
111. Bialké J, Speck T, Löwen H *Phys. Rev. Lett.* **108** 168301 (2012)
112. Saintillan D, Shelley M J *Phys. Rev. Lett.* **99** 58102 (2007)
113. Yang Y, Marceau V, Gompper G *Phys. Rev. E* **82** 031904 (2010)

## Active colloids

### I.S. Aranson

*Materials Science Division, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439, USA;*  
*Department of Engineering Sciences and Applied Mathematics, Northwestern University, 2145 Sheridan Rd, Evanston, IL 60208, USA*  
*E-mail: aranson@anl.gov*

A colloidal suspension is a heterogeneous fluid containing solid microscopic particles. Colloids play an important role in our everyday life, from food and pharmaceutical industries to medicine and nanotechnology. It is practical to distinguish two major classes of colloidal suspensions: equilibrium, and active, i.e. maintained out of thermodynamic equilibrium by external electric or magnetic fields, light, chemical reactions, or hydrodynamic shear flow. While the properties of equilibrium colloidal suspensions are fairly well understood, active colloids pose a formidable challenge and the research is in its early exploratory stage. One of the most remarkable properties of active colloids is a possibility of dynamic self-assembly, a natural tendency of simple building blocks to organize into complex functional architectures. Examples range from tunable, self-healing colloidal crystals and membranes to self-assembled microswimmers and robots. Active colloidal suspensions may exhibit material properties not present in their equilibrium counterparts, e.g. reduced viscosity, enhanced self-diffusivity, etc. This work surveys the most recent developments in the physics of active colloids, both in synthetic and living systems, with the aim of elucidation of the fundamental physical mechanisms governing self-assembly and collective behavior.

PACS numbers: 47.15.G–, 47.57.J–, 47.63.Gd, 64.75.Yz, 81.05Xj

DOI: 10.3367/UFNr.0183.201301e.0087

Bibliography — 113 references

*Received 17 July 2012, revised 2 October 2012*

*Uspekhi Fizicheskikh Nauk* **183** (1) 87–102 (2013)

*Physics–Uspekhi* **56** (1) (2013)