

К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ДВИЖЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКИХ НАНОМОТОРОВ В ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ¹⁾

© 2020 г. С. И. Мартынов^{1,*}, Л. Ю. Ткач^{1,**}

¹ 628412 Сургут, пр-т Ленина, 1, Сургутский государственный университет, Россия

*e-mail:martynovsi@mail.ru

**e-mail:leonilla7777@mail.ru

Поступила в редакцию 18.11.2019 г.

Переработанный вариант 18.11.2019 г.

Принята к публикации 07.07.2020 г.

Рассмотрен механизм перемещения наномотора при наличии противоположно заряженных частиц в окружающей вязкой жидкости. В отличие от предложенного в литературе механизма, основанного на действии градиента концентрации частиц определенного вида, образующихся за счет асимметричных химических или электрохимических реакций, происходящих на поверхности наномотора, рассматривается гипотеза о его возможном перемещении и в случае равных концентраций ионов разных размеров в результате гидродинамического взаимодействия. Для обоснования выдвинутой гипотезы рассмотрена динамика наномотора в вязкой жидкости в рамках диффузионной модели электрогидродинамики и на основе модели дипольного агрегата в облаке противоположно заряженных мелких частиц, имеющих разные размеры но одинаковый по величине заряд. При этом считается, что суммарный заряд всех мелких частиц равен нулю и концентрации разноименно заряженных частиц в жидкости вокруг диполя одинаковые. Проведенные расчеты подтвердили возможность наномотора перемещаться и в этом случае. При этом направление его перемещения и скорость существенно зависят как от распределения мелких частиц в окружающей жидкости, так и от их размеров. Нарушение симметрии в их распределении приводит к появлению составляющей скорости перпендикулярно направлению дипольного момента. Так как при химическом или электрохимическом образовании ионов такое нарушение в их распределении может быть обусловлено как отклонением от симметрии формы самого наномотора, так и возможным наличием примесей, участвующих в реакции, то для управления перемещением необходимо прикладывать еще внешнее поле, ориентирующее наномотор в заданном направлении. Предложенный механизм перемещения наномотора может быть использован для управления массопереносом в системе жидкость-частицы. Библ. 21. Фиг. 4. Табл. 2.

Ключевые слова: численное моделирование, вязкая жидкость, заряженные частицы, автоэлектрофорез, наномоторы, гидродинамическое взаимодействие.

DOI: 10.31857/S0044466920110083

1. ВВЕДЕНИЕ

Современные научные достижения в молекулярной биологии и в нанотехнологиях уже в настоящее время дают потенциальную возможность инженерной разработки наномеханических систем с разными функциональными возможностями (гидродинамических движителей и гидродинамических насосов, микроаппаратов для обследования сосудов и органов человека и т.п.). Здесь в первую очередь необходимо отметить работы по биологическим и синтетическим наномоторам (используется и другой термин — микропловцы) [1], [2], которые могут найти применение в качестве управляемых транспортных средств для доставки полезного груза (например, доставлять терапевтическую нагрузку, элементов самособирающихся микроустройств к месту назначения и т.п.) как в естественных, так и в лабораторных условиях. Уже в настоящее время проводятся эксперименты по использованию самодвижущихся микрочастиц для эффективного удаления загрязнений в воде [3] и обсуждается использование нанороботов в медицине. Существует значительное количество работ, в которых в качестве синтетических наномоторов ис-

¹⁾ Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 18-41-860002/18).

пользуются янусподобные частицы в химически реагирующих средах [3]–[7], которые одновременно и подают топливо для таких двигателей и удаляют продукты, которые они производят. Рассматриваются и специально сконструированные частицы наноразмеров, перемещающиеся во внешних полях – электрических [8], магнитных [9], ультразвуковых [10], химических [11], фотонных [12]. Во всех случаях движение наномоторов происходит в вязкой жидкости за счет градиента концентрации определенных частиц, формирующего течение жидкости, которое и создает гидродинамическую силу, перемещающую наномотор. В связи с этим возникают вопросы, связанные как с практическим использованием таких микротранспортных средств, так и с более глубоким пониманием гидродинамических процессов, определяющих формирование такого рода течения в окружающей наномотор жидкости, которое и создает необходимую гидродинамическую силу, перемещающую его: как управлять направлением и скоростью перемещения наномотора.

Рассмотрим подробнее движение наномотора с химическим приводом, работающим через автоэлектрофоретический механизм [13], [14]. В основе такого механизма лежит предположение, что асимметричный поток ионов на поверхности наномотора генерирует электрическое поле вокруг него, которое действует на ионы в окружающей вязкой жидкости и приводит ее в движение. За счет асимметрии реакции создается градиент концентрации ионов одного знака, что приводит в движение жидкость и создает гидродинамическую силу для перемещения наномотора. Такой механизм был предположен в работе [15] относительно перемещений бактерий и использовался в работах [13], [14] для объяснения механизма перемещения наномотора в эксперименте [4], [5]. В работах [4], [5] в качестве наномотора выступает биметаллический стержень из платины Pt и золота Au, помещенный в раствор перекиси водорода H_2O_2 . Частицы в форме стержней диаметром 370 нм и длиной 2 мкм автономно перемещаются в водных растворах пероксида водорода, катализируя образование кислорода на конце Pt. В 2–3% растворе перекиси водорода эти стержни движутся преимущественно вдоль своей оси в направлении конца Pt со скоростью до 10 длин тела в секунду. Первоначально считалось [4], что сила вдоль оси стержня, которая составляет порядка 10–14 н, создается градиентом концентрации кислорода, который, в свою очередь, создает силу межфазного натяжения, которая управляет потоком Марангони, который и приводит к возникновению силы, приводящей в движение частицу. Однако, хотя такой механизм и предсказывает движущую силу соответствующей величины, он дает неправильное направление движения частицы. Поэтому авторы в следующей работе [5] предложили другой механизм перемещения. Они показали, что движение наностержней Pt/Au в H_2O_2 обусловлено прежде всего каталитически индуцированным электрокинетическим процессом, и что механизм, связанный с градиентами межфазного натяжения, играет в лучшем случае второстепенную роль.

В работах [13], [14] авторы попытались более детально рассмотреть такой механизм и обосновать перемещение частицы предположением об асимметричности потоков ионов на поверхность наномотора. Они рассматривают раствор, окружающий стержень, как водную среду, содержащую протоны (H^+), гидроксид-ионы (OH^-), перекись водорода (H_2O_2) и растворенный молекулярный кислород (O_2). В результате электрокинетической реакции платиновый конец стержня приобретает положительный заряд, а золотой – отрицательный. Под действием силы $\rho_e E$ (ρ_e – объемная плотность заряда, E – вектор напряженности электрического поля), жидкость вокруг стержня приводится в движение и создает гидродинамическую силу, перемещающую стержень в направлении от отрицательно заряженного конца стержня к положительному. Таким образом, именно предполагаемая асимметрия в распределении положительных и отрицательных ионов (больше положительно заряженных частиц) и лежит в основе рассмотренного механизма течения жидкости, создающего гидродинамическую силу для перемещения агрегата.

Между тем, как было показано в работе [17], даже в случае нулевого суммарного заряда агрегат из дисперсных частиц разных знаков перемещается в переменном однородном поле. Это результат учета гидродинамического взаимодействия всех частиц в жидкости. И хотя ионы, конечно, не подобны дисперсным частицам, тем не менее можно предположить, что учет гидродинамического взаимодействия частиц с жидкостью и в этом случае играет такую же роль. Тем более, что ионы в эксперименте существенно отличаются как своими размерами, так и массой. Так, размер ионов H^+ примерно в 15 раз меньше размеров ионов OH^- (соответственно, объемная доля вторых в 15^3 раз больше первых при равных концентрациях), а масса – примерно в 17 раз меньше [18]. Такое различие должно сказываться на динамике системы в целом. Поэтому возникает во-

прос о более детальном исследовании механизма перемещения наномотора в случае наличия заряженных частиц разных знаков и размеров в окружающей его вязкой жидкости.

В настоящей работе для обоснования предложенной гипотезы о механизме перемещения наномотора в вязкой жидкости и с целью определения направления и скорости его движения изучена динамика дипольной частицы на основе двух подходов. Первый подход основан на аналитических расчетах в диффузионном приближении электрогидродинамики, а второй на основе прямого численного моделирования динамики дипольного агрегата в облаке окружающих его мелких частиц, имеющих заряды противоположного знака и разные размеры. Ниже приведены результаты расчетов и обсуждается необходимость внешнего поля для управления движением такого наномотора.

2. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПЕРЕМЕЩЕНИЯ НАНОМОТОРА В ПРИБЛИЖЕНИИ ЭЛЕКТРОГИДРОДИНАМИКИ

Как было указано выше, физически обоснованно предположить, что ионы с большим размером и соответственно с большей объемной долей, будут вызывать иное воздействие на движение жидкости, в которой они находятся, чем ионы, размеры и объемная доля которых много меньше, несмотря на то, что они имеют одинаковый заряд, и, следовательно, силы, действующие на них со стороны электрического поля, равны по величине, но противоположные по направлению. В рассмотренном выше случае движения наномотора в перекиси водорода это означает, что при равных концентрациях ионов H^+ и OH^- движение жидкости будет определяться направлением движения последних.

Для обоснования этого заключения рассмотрим металлическую частицу симметричной формы, помещенную в жидкость вязкости η и скоростью \mathbf{u} , в которой имеются ионы двух сортов: отрицательно и положительно заряженные с некоторыми эффективными концентрациями n_1 и n_2 , с зарядами частиц e_1 и $e_2 = -e_1 = e > 0$, скоростями \mathbf{v}_1 и \mathbf{v}_2 , подвижностью b_1 и b_2 , коэффициентами диффузии D_1 и D_2 , связанные с подвижностями ионов соотношениями Эйнштейна. Будем предполагать, что в результате разложения нейтральных молекул несущей жидкости на поверхности частицы на ее противоположных концах накапливаются заряды разных знаков и их можно рассматривать как диполь с моментом \mathbf{P} . Вокруг частицы создается электрическое поле напряженности \mathbf{E} , соответствующее полю диполя с таким моментом. Считается, что в объеме среды не протекают реакции диссоциации нейтральных молекул на положительные и отрицательные ионы и процессы рекомбинации ионов. Система уравнений динамики такой жидкости с ионами двух сортов в приближении электрогидродинамики имеет вид (см. [16]):

$$\begin{aligned} \nabla \mathbf{u} &= 0, \quad q\mathbf{E} - \nabla p + \eta \Delta \mathbf{u} = 0, \\ \frac{\partial n_i}{\partial t} + \nabla \cdot (n_i \mathbf{v}_i) &= 0, \quad n_i \mathbf{v}_i = n_i \mathbf{u} \mp n_i b_i \mathbf{E} - D_i \nabla n_i, \\ q &= \sum_i n_i, \quad i = 1, 2. \end{aligned} \tag{2.1}$$

Кроме этого, на поверхности частицы задаются условия прилипания для несущей жидкости и нормальные составляющие потоков ионов, связанные с эффективными параметрами поверхностных электрохимических процессов.

Рассмотрим случай симметричных потоков ионов на поверхности частицы, приводящие к равенству концентраций ионов $n_1 = n_2$, т.е. суммарный объемный заряд в жидкости равен нулю $q = 0$. А это означает, что решение гидродинамической задачи не связано с решением задачи о распределении зарядов в жидкости. В системе координат, связанной с частицей, скорость жидкости на ее поверхности по условию прилипания обращается в ноль. Если предполагать, что далеко от частицы жидкость также покоится, то $\mathbf{u} = 0$ является решением гидродинамической задачи во всей области.

Однако в рассматриваемом случае ионы располагаются в конечной области вокруг частицы. Кроме того, так как внешняя сила, действующая на жидкость, равна нулю, то суммарный импульс системы так же должен быть равен нулю, поскольку в начальный момент среда покоилась. Градиенты концентрации ионов существенны только вблизи поверхности частицы, поэтому на

определенных расстояниях от частицы можно считать, что скорость ионов определяется равенствами

$$\mathbf{v}_1 = \mathbf{u} - b_1 \mathbf{E}, \quad \mathbf{v}_2 = \mathbf{u} + b_2 \mathbf{E}.$$

Будем полагать, что выражения для подвижности ионов такие же, как для сферических частиц такого же размера

$$b_1 = \frac{1}{6\pi\eta a_1}, \quad b_2 = \frac{1}{6\pi\eta a_2}.$$

Поскольку под скоростью \mathbf{u} в уравнениях системы (1.1) понимается скорость несущей жидкости, а не смеси в целом (так как именно для нее задается условие прилипания, а для скоростей ионов задается нормальная компонента скорости на поверхности обтекаемой частицы), то должно выполняться условие равенства нулю импульса системы, которое записывается в виде

$$m\mathbf{u} + m_1\mathbf{v}_1 + m_2\mathbf{v}_2 = 0.$$

Здесь m – масса нейтральных молекул, m_1 – масса ионов OH^- , m_2 – масса ионов H^+ в единице объема среды. Подставляя в условие выражения для скоростей \mathbf{v}_1 , \mathbf{v}_2 и учитывая, что, согласно [18], $m_1 = 17m_2$ и $a_1 = 15a_2$, получаем следующую оценку для скорости жидкости:

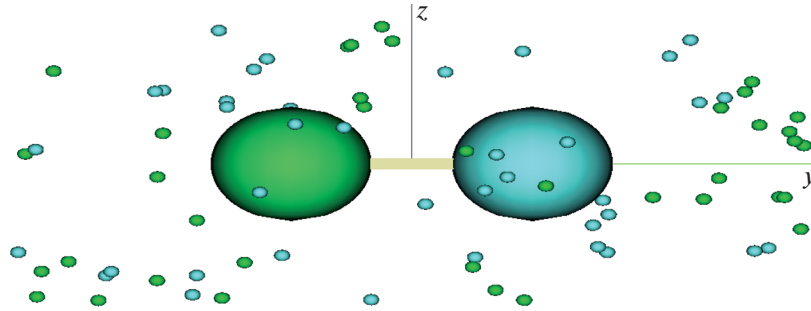
$$\mathbf{U} = -\frac{m_2 e \mathbf{E}}{45\pi\eta a_2 (m + 18m_2)}. \quad (2.2)$$

Вектор \mathbf{U} обозначает скорость жидкости \mathbf{u} на рассматриваемом расстоянии от поверхности частицы. И хотя эта скорость небольшая, так как напряженность поля диполя быстро убывает с расстоянием от частицы и концентрация заряженных частиц мала по сравнению с концентрацией нейтральных, тем не менее получаем, что, действительно, в случае равенства концентраций ионов H^+ и OH^- движение жидкости будет определяться движением последних. С учетом вида электрического поля диполя получается, что движение жидкости происходит в направлении, противоположном, чем в эксперименте [4]. При увеличении концентрации ионов OH^- по сравнению с концентрацией H^+ возникает внешняя сила, связанная с появлением объемного заряда q , которая увеличивает скорость движения жидкости в том же направлении. При увеличении же концентрации ионов H^+ по сравнению с OH^- внешняя сила и, следовательно, движение несущей жидкости меняет свое направление. Считается, что в эксперименте [4] реакция шла с превышением положительных ионов, что и определило направление движения стержня. Однако, как показано выше, движение возможно и при нулевой суммарной концентрации ионов H^+ и OH^- за счет их разных размеров и массы.

Если предположить, что помимо поля диполя еще имеется внешнее однородное электрическое поле \mathbf{E}_0 , направленное вдоль вектора дипольного момента \mathbf{P} , то скорость жидкости далеко от частицы будет равна

$$\mathbf{U}_0 = -\frac{m_2 e \mathbf{E}_0}{45\pi\eta a_2 (m + 18m_2)}.$$

В этом случае, в отличие от рассмотренного выше, жидкость относительно частицы будет двигаться в направлении, противоположном вектору внешнего поля, т.е., как указано в эксперименте, но это движение определяется движением отрицательно заряженных ионов при одинаковой их концентрации с положительными. В системе отсчета, в которой жидкость далеко от частицы покоится, частица будет перемещаться со скоростью $-\mathbf{U}_0$. В случае преобладания в объеме жидкости положительных ионов это приводит к тому, что направления движения и жидкости и частицы меняется на противоположное. Применительно к рассматриваемому эксперименту это означает, что внешнее электрическое поле должно уменьшить скорость наномотора, но при этом оно способствует стабилизации направления его движения в случае нарушения симметрии в распределении ионов вокруг наномотора относительно его оси. Такое нарушение может быть связано с несимметричными потоками ионов в результате электрохимической реакции на поверхности наномотора, связанное с отклонением от симметрии его формы или наличием примесей, влияющих на реакцию. Приложенное внешнее поле ориентирует дипольный момент \mathbf{P} вдоль вектора \mathbf{E}_0 , что и определяет направление перемещения.



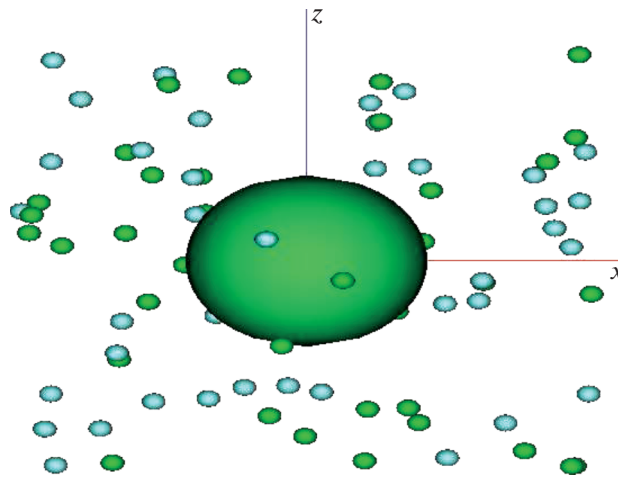
Фиг. 1. Структура облака мелких частиц вокруг первого агрегата в осях yz . Единица измерения по осям — 1 радиус.

3. МОДЕЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ДИПОЛЬНОГО АГРЕГАТА С ОБЛАКОМ МЕЛКИХ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

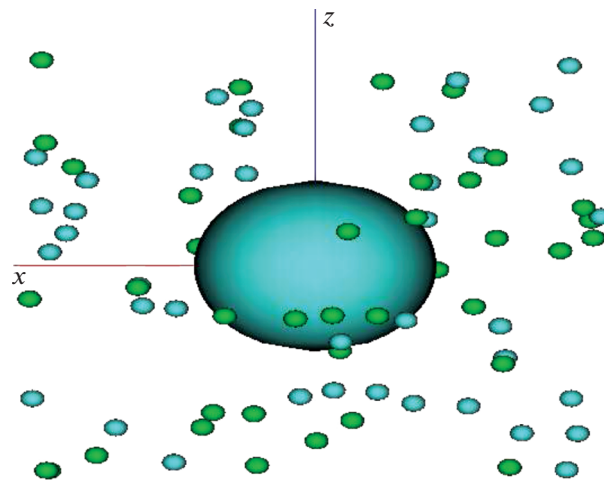
Рассмотрим агрегат, состоящий из двух частиц одинакового радиуса a , расположенных на расстоянии $3a$ друг от друга. Заряды частиц q равны по величине и противоположны по знаку, т.е. агрегат в целом заряжен нейтрально и представляет собой диполь. Вокруг агрегата случайным образом распределены 80 частиц меньшего радиуса $0.1a$ и заряженных следующим образом: половина из них имеет заряд, одинаковый по знаку с зарядом частицы A , а половина — заряд, одинаковый по знаку с зарядом частицы B . При этом считается, что все мелкие частицы имеют одинаковый по величине заряд, равный $q/40$. Таким образом, моделируются наномотор и результат электрохимической реакции, при которой в жидкости вокруг него образуется электрически нейтральная система заряженных частиц. Случайное распределение частиц в жидкости происходило по следующему алгоритму: выделялся некоторый ограниченный объем вокруг каждой частицы в агрегате и считалось, что каждая мелкая частица с равной вероятностью может оказаться в любой точке выделенного объема, если эта точка еще не занята другой частицей. В системе координат, центр которой помещен в середину отрезка, соединяющего частицы A и B , а ось OY направлена вдоль этого отрезка по направлению от A к B , выделенные объемы представляли собой два прямоугольных параллелепипеда, координаты точек которых лежат в интервалах $-2.5a \leq x \leq 2.5a$, $0 \leq y \leq -5a$, $-2.5a \leq z \leq 2.5a$ для первого и в интервалах $-2.5a \leq x \leq 2.5a$, $0 \leq y \leq 5a$, $-2.5a \leq z \leq 2.5a$ для второго. Причем сначала в первом объеме распределялись частицы, имеющие противоположный знак с частицей A , а потом частицы с зарядом другого знака. Во втором объеме аналогично: сначала распределялись мелкие частицы, имеющие противоположный знак с частицей B , а потом другие частицы. Такой порядок распределения соответствует механизму реакции на поверхности наномотора с образованием ионов, имеющих противоположный знак, чем заряд на поверхности наномотора. Полученная структура представлена на фиг. 1–3. Одинаковым цветом выделены частицы, имеющие заряды одинакового знака. Предполагается, что частицы A и B соединены между собой жестким стержнем, сохраняющим расстояние между ними постоянным, но не влияющим на течение жидкости. Так как электрический заряд мелких частиц мал по сравнению с зарядом частиц A и B и они расположены случайным образом, то кулоновское взаимодействие между ними не учитывается. Считается, что они находятся в электрическом поле, создаваемом только зарядами частиц A и B . Гидродинамическое взаимодействие учитывается между всеми частицами. Так как при движении наномотора в результате реакции на его поверхности происходит с образованием ионов в той области окружающей его жидкости, где их раньше не было, то, вообще говоря, это нестационарный процесс. Это означает, что в рассматриваемой модели число мелких частиц в выделенном объеме окружающей его жидкости должно изменяться за счет появления новых и исчезновения старых. Будем рассчитывать динамику агрегата за промежуток времени τ много меньше, чем характерное время реакции, что позволяет считать число заряженных частиц в объеме жидкости постоянным.

Система уравнений динамики жидкости и частиц записывается в виде (см. [17])

$$\begin{aligned} \nabla u &= 0, & -\nabla p + \eta \Delta u &= 0, \\ \mathbf{F}_j^{(i)} + \mathbf{F}_j^{(e)} + \mathbf{F}_j^{(h)} &= 0, & \mathbf{T}_j^{(i)} + \mathbf{T}_j^{(e)} + \mathbf{T}_j^{(h)} &= 0. \end{aligned}$$



Фиг. 2. Структура облака мелких частиц вокруг первого агрегата в осях xz . Единица измерения по осям – 1 радиус.

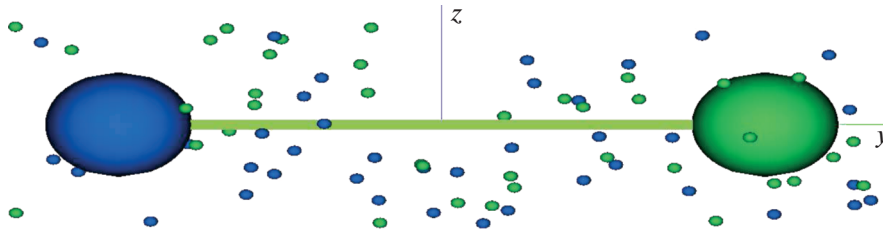


Фиг. 3. Структура облака мелких частиц вокруг первого агрегата в осях xz . Единица измерения по осям – 1 радиус.

Здесь $\mathbf{F}_j^{(h)}$ – силы, $\mathbf{T}_j^{(h)}$ – моменты сил со стороны жидкости, $\mathbf{F}_j^{(e)}$, $\mathbf{T}_j^{(e)}$ – внешние и $\mathbf{F}_j^{(i)}$, $\mathbf{T}_j^{(i)}$ – внутренние силы и моменты сил, действующие на частицу с номером j . На поверхности частиц задаются граничные условия для скорости жидкости \mathbf{u} аналогичные работе [17]. Причем

$$\mathbf{F}_j^{(i)} = \pm k \frac{q^2 \mathbf{r}_{Aj}}{40r_{Aj}^3} \mp k \frac{q^2 \mathbf{r}_{Bj}}{40r_{Bj}^3}.$$

Здесь k – коэффициент пропорциональности в законе Кулона, \mathbf{r}_{Aj} и \mathbf{r}_{Bj} – радиус-векторы, соединяющие частицу A или B в агрегате с частицей в облаке с номером j . Знак $+$ или $-$ выбирается в зависимости от того, какие знаки зарядов у соответствующих частиц. Как уже отмечалось выше, кулоновским взаимодействием между мелкими частицами в облаке пренебрегается по сравнению с силами, действующими со стороны частиц в агрегате. В результате действия этих сил происходит деформация облака, так как противоположно заряженные частицы перемещаются в электрическом поле агрегата в противоположных направлениях. Предполагается, что поскольку система частиц находится в вязкой жидкости, то в результате деформации облака формируется течение и возникает гидродинамическая сила, действующая на агрегат и перемещающая его.



Фиг. 4. Структура облака мелких частиц вокруг седьмого агрегата в осях yz . Единица измерения по осям — 1 радиус.

Цель моделирования — доказать, что действие гидродинамических сил в такой системе действительно приводит к перемещению агрегата и определить направление и скорость перемещения в зависимости от размеров частиц и их распределения в облаке.

4. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИНАМИКИ ДИПОЛЬНОГО АГРЕГАТА В ОБЛАКЕ ЗАРЯЖЕННЫХ ЧАСТИЦ В ВЯЗКОЙ ЖИДКОСТИ

Учет гидродинамического взаимодействия частиц в жидкости при определении сил $\mathbf{F}_j^{(h)}$ и моментов $\mathbf{T}_j^{(h)}$ проводился с использованием метода, разработанного в [19]. Метод основан на аналитическом представлении решения уравнений Стокса в виде мультипольного разложения с тензорными коэффициентами и позволяет корректно учитывать гидродинамическое взаимодействие большого числа частиц в вязкой жидкости. Для получения более точных вычислительных результатов учитывались слагаемые в решении, содержащие тензорные коэффициенты шестого порядка. Подобно ранее использованному в работах авторов подходу [20], при компьютерном моделировании вместо реальных параметров задачи используются модельные. Будем рассчитывать динамику модельной структуры, подобную реальной, помещенную в жидкость с модельной вязкостью $\hat{\eta} = 10$ г/(см · сек), размерами частиц, пропорциональными $\hat{a} = 1$ см, кулоновскими силами взаимодействия частицы с номером j из облака с частицами в агрегате, равными $k\hat{q}^2/(40\hat{r}_{Aj}^2)$ и $k\hat{q}^2/(40\hat{r}_{Bj}^2)$.

Для моделирования были рассмотрены агрегаты восьми видов, у которых модельные размеры частиц A и B одинаковые и равные $\hat{a} = 1$ см. Размеры мелких частиц: в первом и втором агрегатах — одинаковые и равные $0.2\hat{a}$ см, в третьем и четвертом агрегатах размеры мелких частиц, заряды которых одного знака с частицей B , уменьшены по сравнению с частицами другого знака в 2 раза. Пятый и шестой отличаются от первых двух отсутствием мелких частиц одного знака с частицей B . Седьмой и восьмой агрегаты отличаются от первых двух увеличенным расстоянием $8.8\hat{a}$ между частицами A и B и другим распределением мелких частиц в окружающей жидкости (фиг. 4). Отличие нечетных номеров от четных в том, что в первых частицы A и B могут вращаться под действием гидродинамических сил, а во вторых на частицы A и B наложены связи, препятствующие их вращению. Для всех агрегатов будем полагать модельные заряды частиц \hat{q} такими, что $k\hat{q}^2/(40\hat{a}^2) = 5 \times 10^{-6}$ н. Скорость центра масс C и угловая скорость Ω агрегата определялись по формулам кинематики твердого тела, зная значения скорости точек A и B . Результаты расчетов динамики агрегатов за промежуток времени $\Delta\hat{t} = 0.03$ сек приведены в табл. 1, 2. Как видно из таблиц, во всех случаях агрегаты перемещаются в жидкости. Стрелками указана динамика изменения скорости со временем: стрелка вверх показывает рост ее величины, стрелка вниз — уменьшение. Поскольку сумма зарядов мелких частиц равна нулю, то суммарная сила, действующая на них со стороны электрического диполя, также равна нулю. Поэтому можно полагать, что перемещение агрегатов обусловлено действием гидродинамических сил со стороны окружающей их вязкой жидкости. Даже в случае, когда мелкие частицы имеют одинаковые размеры (модели первого и второго, седьмого и восьмого вида), происходит перемещение дипольного агрегата. Так как знак зарядов частиц A и B не указывался, а считалось только, что они противоположны, соответственно, и у мелких частиц также, то полученный результат означает, что направление перемещения определяется только распределением мелких частиц в окружающей жидкости. Сделанный вывод подтверждается моделированием динамики дипольного агрегата, в

Таблица 1. Результаты численного моделирования динамики агрегатов вида 1–4

Скорость	Агрегат 1	Агрегат 2	Агрегат 3	Агрегат 4
\hat{v}_{Ax} [10^{-3} см/сек]	6.30 ↗	6.361 ↗	6.950 ↗	6.4 ↗
\hat{v}_{Ay} [10^{-3} см/сек]	9.66 ↗	9.667 ↗	8.978 ✓	9.67 ✓
\hat{v}_{Az} [10^{-3} см/см]	6.87 ✓	6.650 ✓	7.648 ✓	6.65 ✓
\hat{v}_{Bx} [10^{-3} см/сек]	2.31 ✓	2.32 ✓	2.043 ✓	2.33 ✓
\hat{v}_{By} [10^{-3} см/сек]	9.66 ↗	9.667 ↗	8.978 ✓	9.67 ✓
\hat{v}_{Bz} [10^{-3} см/сек]	1.98 ↗	1.883 ↗	1.663 ↗	1.874 ↗
\hat{v}_{Cx} [10^{-3} см/сек]	4.305 ✓	4.34 ✓	4.496 ✓	4.36 ✓
\hat{v}_{Cz} [10^{-3} см/сек]	4.425 ✓	4.26 ✓	4.655 ✓	4.261 ✓
$\hat{\Omega}_x$ [10^{-3} сек $^{-1}$]	2.445 ✓	1.59 ✓	1.995 ✓	1.595 ✓
$\hat{\Omega}_z$ [10^{-3} сек $^{-1}$]	1.33 ↗	1.34 ↗	1.636 ↗	1.36 ↗

Таблица 2. Результаты численного моделирования динамики агрегатов вида 5–8

Скорость	Агрегат 5	Агрегат 6	Агрегат 7	Агрегат 8
\hat{v}_{Ax} [10^{-3} см/сек]	1.168 ↗	0.968 ↗	4.432 ↗	4.436 ↗
\hat{v}_{Ay} [10^{-3} см/сек]	-0.1587 ✓	-0.1589 ✓	-1.745 ↗	-1.745 ↗
\hat{v}_{Az} [10^{-3} см/см]	2.474 ↗	2.383 ↗	10.292 ↗	10.297 ↗
\hat{v}_{Bx} [10^{-3} см/сек]	1.873 ↗	1.773 ↗	-16.564 ↗	-1.653 ↗
\hat{v}_{By} [10^{-3} см/сек]	-0.1587 ✓	-0.1589 ✓	-1.745 ↗	-1.746 ↗
\hat{v}_{Bz} [10^{-3} см/сек]	0.2111 ↗	0.284 ↗	-0.33 ↗	-0.334 ↗
\hat{v}_{Cx} [10^{-3} см/сек]	1.518 ↗	1.371 ↗	-6.066 ✓	1.391 ✓
\hat{v}_{Cz} [10^{-3} см/сек]	2.293 ↗	1.333 ↗	4.481 ↗	4.981 ↗
$\hat{\Omega}_x$ [10^{-3} сек $^{-1}$]	0.121 ✓	0.7 ↗	3.84 ↗	3.544 ↗
$\hat{\Omega}_z$ [10^{-3} сек $^{-1}$]	-0.27 ↗	0.268 ✓	6.995 ↗	2.03 ↗

котором частицы A и B находятся на расстоянии 8.8а друг от друга (соотношение длины агрегата к его ширине в этом случае примерно такое же, как в эксперименте), а мелкие частицы образуют структуру, представленную на фиг. 4. Случайное распределение мелких частиц вокруг нового диполя формирует другую структуру, в которой наибольшая плотность частиц приходится на область жидкости между частицами, образующими диполь. В табл. 2 приведены значения скорости дипольного агрегата в этом случае. Видно существенное уменьшение его скорости, по сравнению с агрегатами первых четырех видов.

С уменьшением размера мелких частиц, имеющих заряд одинакового знака с частицей B (агрегаты третьего и четвертого вида), происходит увеличение как продольной, так и поперечной составляющей скорости частиц агрегата, но динамика изменения продольной скорости агрегата противоположная случаю одинаковых частиц (агрегаты первого и второго вида). В предельном случае, когда размер этих частиц стремится к нулю, получаем агрегаты пятого и шестого вида. В этом случае скорость дипольного агрегата определяется движением мелких частиц, имеющих заряд одного знака. Так как эти частицы имеют другой знак заряда, чем частица B , то их движение приводит к тому, что агрегат перемещается в противоположном направлении, чем в случае мелких частиц обоих знаков.

Значения реальных параметров можно определить согласно формулам пересчета, приведенным в [20]. Так, реальное значение скорости агрегата определяется из условия подобия модельного и реального течения при равенстве плотностей жидкости

$$v = \frac{\hat{a}\eta}{a\hat{\eta}} \hat{v}. \quad (4.1)$$

Так, для агрегата из частиц размера $a = 10^{-4}$ см и реальной вязкости жидкости $\eta = 10^{-2}$ г/(см · сек) получаем $\nu = 10^6$ сек. Скорость частицы в эксперименте имела порядок $v = 2 \cdot 10^{-3}$ см/сек. Наиболее близко к этому значению скорость агрегатов пятого и шестого вида. Направление движения его также совпадает с тем, что наблюдалось в эксперименте в предположении, что частица B имеет отрицательный заряд, а мелкие частицы — положительный.

Как видно из расчетов, перемещение агрегатов, имеющих в окружающей жидкости мелкие частицы обоих знаков, происходит с большей скоростью, чем в случае одинаково заряженных частиц. Это можно объяснить следующим образом. Хотя мелкие частицы помещались в выделенном объеме случайным образом с равной вероятностью, но полученная структура обладает свойством неравномерной плотности распределения частиц в ней — в центральной части выделенного объема плотность частиц больше, чем на его краю. С учетом того, как распределялись частицы определенного знака в этой области, это приводит к тому, что их движение в противоположные стороны под действием электрического поля диполя формирует в жидкости вокруг агрегата вихревое течение с замкнутой вихревой линией вокруг оси агрегата. В этом случае, как показано в работе [21], вихревое течение вязкой жидкости создает гидродинамическую силу, перемещающую агрегат перпендикулярно плоскости, в которой лежит вихревая линия, и направленную по правилу векторного произведения. В случае выбранного распределения частиц получаем вихревое течение и направление перемещения агрегата вдоль и перпендикулярно вектору, соединяющему центры частиц A и B . Это доказывают и расчеты: при изменении знака частиц A и B и сохранении знака мелких частиц в облаке скорость перемещения агрегата меняется на противоположное.

Так как из-за асимметричности расположения мелких частиц относительно оси агрегата возникает составляющая скорости, перпендикулярная его оси, то возникает вопрос об управлении направлением перемещения. Все, что было сказано в разд. 1 о влиянии внешнего однородного электрического поля на движение дипольной частицы, остается справедливым и в рассматриваемом случае. Поэтому целесообразнее рассматривать возможность использования для управления движением агрегата внешних полей не электрической природы, например, магнитного поля. Но в этом случае дипольный агрегат, а следовательно, и наномотор, должны иметь магнитную составляющую в своей структуре, например, обладать магнитным моментом. Примеры таких синтетических наномоторов приводятся в [9].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрен механизм перемещения дипольного агрегата в облаке противоположно заряженных мелких частиц, основанный на учете гидродинамического взаимодействия частиц с жидкостью. Считается, что суммарный заряд всех мелких частиц равен нулю, а концентрации противоположно заряженных частиц в объеме окружающей агрегат жидкости одинаковые. При этом они могут иметь как одинаковые, так и разные размеры. Заряд частицы диполя равен сумме одинаково заряженных с ним мелких частиц. Электрическое поле, создаваемое дипольным агрегатом, приводит в движение мелкие частицы, которые в свою очередь приводят в движение окружающую агрегат вязкую жидкость. Сформированное течение создает гидродинамическую силу, действующую на дипольный агрегат и перемещающую его в определенном направлении. Это направление зависит от распределения мелких частиц в жидкости вокруг агрегата и от их размеров. Компьютерное моделирование перемещений дипольного агрегата и окружающих его мелких частиц проводилось с помощью специального программного комплекса. Численный расчет динамики проведен для восьми вариантов модельных структур дипольного агрегата, находящегося в облаке из 80 противоположно заряженных мелких частиц разного размера и случайным образом распределенных в объеме окружающей диполь жидкости. Результаты численного моделирования показывают, что скорость перемещения агрегата больше в случае наличия в облаке мелких частиц одинакового размера и противоположного знака. Изменение распределения мелких частиц вокруг агрегата или знака заряда частиц, образующих агрегат, приводит к изменению направления и скорости его перемещения. Для управления перемещением такого наномотора предлагается использовать внешнее поле не электрической природы. На основе предложенного подхода можно моделировать динамику различных наномоторов, использующих в качестве механизма перемещения движение заряженных частиц в окружающей его вязкой жидкости.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Montemagno C., Bachand G., Stelick S., Bachand M.* Constructing Biological Motor Powered Nanomechanical Devices // *Nanotechnology*. 1999. V. 10. P. 225–231.
2. *Gao W., Wang J.* Synthetic micro/nanomotors in drug delivery // *Nanoscale* 2014. № 6. P. 10486–10494.
<https://doi.org/10.1039/c4nr03124e>
3. *Li X., Sun Y.-M., Zhang Z.-Y., Feng N.-X., Song H., Liu Y.-L., Hai L., Cao J.-M., Wang G.P.* Visible light-driven multi-motion modes CNC/TiO₂ nanomotors for highly efficient degradation of emerging contaminants // *Carbon*. 2019. V. 155. P. 195–203.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2019.08.039>
4. *Paxton W.F., Sen A., Mallouk T.E.* Motility of catalytic nanoparticles through self-generated forces // *Chemistry*. 2005. V. 11. Iss. 22. P. 6462–6470.
<https://doi.org/10.1002/chem.200500167>
5. *Paxton W.F., Baker P.T., Kline T.R., Wang Y., Mallouk T.E., Sen A.* Catalytically Induced Electrokinetics for Motors and Micropumps // *J. Am. Chem. Soc.* 2006 V. 128. № 46. P. 14881–14888.
<https://doi.org/10.1021/ja0643164>
6. *Wang Y., Hernandez R.M., Bartlett D.J., Bingham J.M., Kline T.R., Sen A., Mallouk T.E.* Bipolar electrochemical mechanism for the propulsion of catalytic nanomotors in hydrogen peroxide solutions // *Langmuir*. 2006. V. 22. № 25. P. 10451–10456.
<https://doi.org/10.1021/la0615950>
7. *Cordova-Figueroa U.M., Brady J.F.* Osmotic Propulsion: The Osmotic Motor // *Phys. Rev. Lett.* 2008. V. 100. 158303.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.100.158303>
8. *Vissers T., van Blaaderen A., Imhof A.* Band Formation in Mixtures of Oppositely Charged Colloids Driven by an ac Electric Field // *Phys. Rev. Lett.* 2011. V. 106. Iss. 22. 228303.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.106.228303>
9. *Dreyfus R., Baudry J., Roper M.L., Fermigier M., Stone H.A., Bibette J.* Microscopic artificial swimmers // *Nature*. 2005. V. 437. P. 862–865.
<https://doi.org/10.1038/nature04090>
10. *Ahmed S., Wang W., Mair L.O., Fraleigh R., Li S., Castro L.A., ... Mallouk T.E.* Steering acoustically propelled nanowire motors toward cells in a biologically compatible environment using magnetic fields // *Langmuir*. 2013. V. 29. Iss. 52. P. 16113–16118.
<https://doi.org/10.1021/la403946j>
11. *Robertson B., Kapral R.* Nanomotor dynamics in a chemically oscillating medium // *J. Chem. Phys.* 2015. V. 142. Iss. 15.
<https://doi.org/10.1063/1.4918329>
12. *Rozenbaum V.M., Dekhtyar M.L., Lin S.H., Trakhtenberg L.I.* Photoinduced diffusion molecular transport // *J. Chem. Phys.* 2016. V. 145. Iss. 6.
<https://doi.org/10.1063/1.4960622>
13. *Moran J.L., Wheat P.M., Posner J.D.* Locomotion of electrocatalytic nanomotors due to reaction induced charge autoelectrophoresis // *Phys. Rev. E*. 2010. V. 81. Iss. 6. 065302.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevE.81.065302>
14. *Moran J.L., Posner J.D.* Electrokinetic locomotion due to reaction-induced charge auto-electrophoresis // *J. Fluid Mech.* 2011. V. 680. P. 31–66.
<https://doi.org/10.1017/jfm.2011.132>
15. *Mitchell P.* Hypothetical thermokinetic and electrokinetic mechanisms of locomotion in microorganisms // *Proc. R. Phys. Soc. Edin.* 1956. V. 25. P. 32–34.
16. *Жакин А.И.* Электрогидродинамика // *Успехи физ. наук*. 2012. Т. 182. № 5. С. 495–520.
<https://doi.org/10.3367/UFN.0182.201205b.0495>
17. *Мартынов С.И., Ткач Л.Ю.* О механизме перемещения агрегатов частиц в вязкой жидкости в переменном однородном внешнем поле // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 2019. Т. 59. № 3. С. 505–515.
<https://doi.org/10.1134/S0044466919030128>
18. *Бацанов С.С.* Экспериментальные основы структурной химии (справочное пособие). М.: Изд. стандартов, 1986. 240 с.
19. *Мартынов С.И.* Гидродинамическое взаимодействие частиц // *Известия РАН. Механ. жидкости и газа*, 1998. № 2. С. 112–119.
20. *Мартынов С.И., Ткач Л.Ю.* Моделирование динамики агрегатов частиц в вязкой жидкости // *Ж. вычисл. матем. и матем. физ.* 2015. Т. 55. № 2. С. 109–118.
<https://doi.org/10.7868/S0044466915020143>
21. *Мартынов С.И., Ткач Л.Ю.* Об одной модели динамики самодвижущихся агрегатов частиц в вязкой жидкости // *Нелинейная динамика*. 2016. Т. 12. № 4. С. 605–618.
<https://doi.org/10.20537/nd1604005>