

基于动态光散射技术研究群体自驱动 Janus 颗粒的增强型布朗运动行为

刘金豪¹, 王雷磊^{1,2}, 崔海航^{1*}, 张鸿雁¹, 陈力¹

1. 西安建筑科技大学环境与市政工程学院, 西安 710055;

2. 陕西省膜分离技术研究院, 西安 710055

* 联系人, E-mail: cuihaihang@xauat.edu.cn

2018-01-17 收稿, 2018-05-11 修回, 2018-05-27 接受, 2018-09-27 网络版发表

国家自然科学基金(11447133, 11602187)、陕西省教育厅专项科研计划(15JK1385)、陕西省重点科技创新团队计划(2017KCT-19-01)和西部绿色建筑国家重点实验室培育基地自主科研项目资助

摘要 自驱动 Janus 颗粒是两侧具有不同性质并可进行自驱运动的非均质颗粒的统称. 本文以标称直径为 1 μm 的 Pt-SiO₂ 型自驱动 Janus 颗粒(以下简称 Janus 颗粒)为研究对象, 利用动态光散射技术(dynamic light scattering, DLS)研究了其在纯水及不同浓度 H₂O₂ 溶液中的运动行为. 实验结果表明: 群体 Janus 颗粒在 H₂O₂ 溶液中的运动行为表现为增强型布朗运动. 随着 H₂O₂ 溶液浓度的增加, DLS 测得群体 Janus 颗粒的有效扩散系数增大且都大于其在纯水中布朗运动时的扩散系数, 且其弛豫时间逐渐减小. 此外, 根据 DLS 测得的自相关函数反演算推导得到了群体 Janus 颗粒在极短时间间隔内的均方位移. 其结果表明: 在相同观测时间间隔下, 随着 H₂O₂ 溶液浓度的增大, 均方位移增加; 在相同浓度的 H₂O₂ 溶液中, 随着观测时间间隔的增加, 均方位移增加. 最后, 分析了单粒子追踪技术(single particle tracking, SPT)与 DLS 两种方法用于研究 Janus 颗粒运动行为的特点与区别, 并指出观测时间间隔是影响 DLS 和 SPT 两种方法实验结果的关键因素.

关键词 Janus 颗粒, 有效扩散系数, 动态光散射技术, 增强型布朗运动, 单粒子追踪法

自驱动 Janus 颗粒是两侧具有不同性质并可进行自驱运动的非均质颗粒的统称^[1]. 由于自身性质的非对称性, 部分功能化 Janus 颗粒(如催化/非催化)可以利用环境中的“燃料”进行非对称的物理或化学反应, 从而在颗粒两侧形成浓度、电场、温度或光强等物理量的梯度场, 利用梯度场形成的非对称动量分布进行自主运动^[2~6]. 由于 Janus 颗粒的自驱动特性与反应条件(如反应物浓度)具有高度灵敏的依赖关系, 以及自驱动带来的外加动力, 使得其在水环境监测和修复^[7~9]、生物医药^[10~12]等领域具有广阔的应用前景. 因此, 如何准确、高效地表征单一/群体 Janus 颗粒的

自驱动行为^[13~16], 如驱动速度、运动轨迹、扩散系数等, 成为其应用的基础.

目前, Janus 颗粒自驱动行为的研究手段主要有 SPT^[17~19]及 DLS^[20,21]. 其中 SPT 是利用显微技术记录单颗粒运动序列并得到颗粒运动轨迹, 然后利用颗粒运动轨迹计算其驱动速度、扩散系数等. DLS 的测量原理是指在激光的照射下, 由于颗粒在溶液中作布朗运动, 使得散射光强产生随机涨落, 通过计算这种涨落变化的时域自相关函数^[22,23], 就可以得颗粒的相关信息, 如扩散系数、颗粒粒径等. 理论上, 激光照射到 Janus 颗粒时, 其自驱动速度越大, 散射光

引用格式: 刘金豪, 王雷磊, 崔海航, 等. 基于动态光散射技术研究群体自驱动 Janus 颗粒的增强型布朗运动行为. 科学通报, 2018, 63: 2994–3001

Liu J H, Wang L L, Cui H H, et al. Enhanced Brownian motion of the group self-propellant Janus particles based on dynamic light scattering technique (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2994–3001, doi: 10.1360/N972018-00078

强的随机涨落越快, 同样可得到Janus颗粒的有效扩散系数^[24]. SPT可以直观地得到颗粒的运动轨迹, 但是由于Janus颗粒的运动范围较大以及自身的微纳尺寸, 使得SPT仅能进行有限个颗粒的观测, 其可观测粒径范围为 $d > 30$ nm. 此外, 为满足各态遍历假设, 理论上需对足够多的颗粒进行观测, 这也使得测量过程繁琐且效率很低. 而DLS可得到群体Janus颗粒在较短时间间隔下的三维运动信息, 具有测量过程简单、测量速度快、灵密度高的特点, 且DLS可以进行小粒径颗粒($2 \text{ nm} \leq d \leq 3 \text{ }\mu\text{m}$)的测量. DLS对于纳米量级或者亚微米的自驱动颗粒的研究已有报道^[25-27], 如Lee等人^[25]利用动态光散射技术研究了长轴长度为 33.3 ± 3.6 nm, 短轴长度为 28.8 ± 3.2 nm的椭球状Au-Pt型Janus颗粒的自电泳运动, 并得到其在 H_2O_2 中的旋转扩散系数与平动扩散系数. 由于微米量级Janus的旋转特征时间 τ_R 远大于纳米量级Janus颗粒的 τ_R , (其中 $\tau_R = 1/D_R = 8\pi\eta r^3/(k_B T)$, D_R 为旋转扩散系数, η 为溶液的动力黏性系数, r 为颗粒的水力学半径, k_B 为Boltzmann常数, T 为绝对温度), 因此利用DLS研究不同量级大小的Janus颗粒的自驱运动, 将会得到Janus颗粒不同的运动特征, 如能否测得Janus颗粒的旋转扩散系数、特征时间的变化等. 此外, 针对DLS和SPT两种方法测量Janus的有效扩散系数尚未见有系统的比较. 因此, 基于DLS研究微米级Janus颗粒的运动行为并探索其与SPT的内在区别显得尤为重要.

基于以上分析, 本文采用电子束蒸发法制备了标称直径为 $1 \text{ }\mu\text{m}$ 的Pt-SiO₂型Janus颗粒, 并利用DLS对其在不同浓度的 H_2O_2 溶液中的自驱运动进行了系统实验研究. 得到了Janus颗粒在不同浓度 H_2O_2 溶液中的有效扩散系数及弛豫时间, 并在此基础上分析了Janus颗粒的增强型布朗运动, 然后将测量结果与SPT得到的结果进行了比较.

1 动态光散射技术理论与实验

1.1 动态光散射技术理论

悬浮于溶液中的颗粒会做永不停息的热运动, 即布朗运动. 当一束光线通过溶液时, 光波与颗粒相互作用发生散射现象. 由于颗粒的布朗运动造成的多普勒效应, 使得散射光的频率将不同于入射光的频率而产生频移, 这些频移共同构成了散射光频谱.

通过散射光的频谱, 就可了解散射颗粒的信息. 由于散射光频谱与散射光电场的自相关函数存在着傅里叶变换关系, 所以只要得到散射光电场强度的自相关函数, 就可以得到颗粒的相关信息^[28-30]. 图1所示为DLS典型装置的工作示意图. 当一束平行光照射到样品池中时, 受溶液中的颗粒影响而发生散射, 散射光进入光电检测器, 光电检测器将光子信号转换为电信号输入到数字相关器中作自相关运算, 从而得到光强自相关函数曲线, 再经计算机对自相关曲线处理, 可得颗粒的相关信息, 如扩散系数、颗粒粒径分布等.

由数字相关器计算得到的是光强自相关函数^[30]:

$$g_2(\tau) = \frac{\langle I(t) \cdot I(t+\tau) \rangle}{\langle I(t) \rangle^2}, \quad (1)$$

其中, $I(t)$ 和 $I(t+\tau)$ 分别是 t 和 $t+\tau$ 时刻的散射光光强, τ 是延迟时间, $\langle \dots \rangle$ 表示乘积的时间平均. 又根据Siegert关系可以得到如下等式^[31]:

$$g_2(\tau) = B + \beta [g_1(\tau)]^2, \quad (2)$$

其中 $g_1(\tau)$ 是散射光的电场强度自相关函数, β 是与实验角度有关的因子, B 是基线.

对于溶液中单分散体系颗粒来说, 其电场自相关函数满足:

$$g_1(\tau) = \exp(-\Gamma\tau), \quad (3)$$

其中, $\Gamma = Dq^2$ 是Rayleigh线宽, D 是颗粒的平动扩散系数; q 是散射光波矢与入射光波矢的差, 称为散射矢量, 由下式给出:

$$q = \frac{4\pi n}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right), \quad (4)$$

其中, n 为折射率, λ 为入射光波长, θ 为散射角.

根据Stokes-Einstein公式可知:

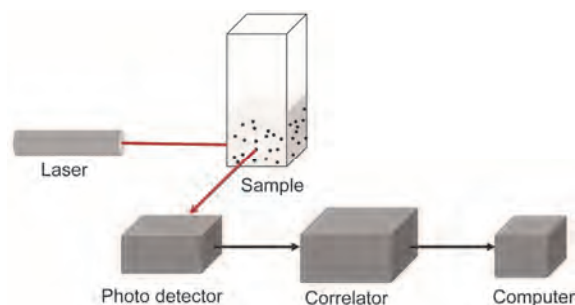


图1 (网络版彩色)DLS典型装置的工作示意图

Figure 1 (Color online) A schematic diagram of a typical device of DLS

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (5)$$

其中, k_B 为Boltzmann常数; T 为绝对温度; η 为水的动力黏性系数; r 为颗粒半径.

对于溶液中的多分散体系的颗粒来说, $g_1(\tau)$ 不再被表示为单指数的形式, 而是 Γ 函数 $G(\Gamma)$ 的积分形式, 即

$$g_1(\tau) = \int_0^\infty G(\Gamma) \exp(-\Gamma\tau) d\Gamma, \quad (6)$$

其中, $G(\Gamma)$ 是归一化的:

$$\int_0^\infty G(\Gamma) d\Gamma = 1. \quad (7)$$

根据上述关系, 建立起光强自相关函数 $g_2(\tau)$ 与 Γ 的关系式, 对数字相关器得到的光强自相关函数 $g_2(\tau)$ 进行反演算, 求出 Γ , 再根据 $\Gamma = Dq^2$ 及式(5)即可得到待检测颗粒的扩散系数及水力学直径.

1.2 Janus颗粒与Janus颗粒悬浮液的制备

本文所用Pt-SiO₂型Janus颗粒通过在普通SiO₂微球一侧沉积Pt获得. 首先将标称直径为1 μm 、密度为2.2 g/cm³的SiO₂微球悬浮液(中国石油大学标准化生产中心)均匀地滴在经型号为PDC-002的等离子清洗机(麦克诺)亲水改性后的硅片上, 而后将硅片置于型号为KW-4A的匀胶机上(中国科学院微电子研究所)旋转使得微球均匀铺展, 待自然挥发一段时间后得到紧密排布的SiO₂微球单层结构. 然后, 利用Innotec电子束蒸发台的蒸发镀膜工艺(图2a)(中国科学院半

导体研究所)在SiO₂微球一侧蒸镀约5 nm厚的Pt层, 即得Pt-SiO₂型Janus颗粒(图2b).

每次实验时用刀片轻轻从硅片表面刮取12.0 cm²的Janus颗粒, 加入2200 μL 由型号为pure-lab Option R7+Ultra Genetic的超纯水机(英国ELGA)制得的超纯水得到Janus颗粒悬浮液. 由于微纳颗粒易发生团聚现象^[32,33], 且Janus颗粒的团聚不仅阻碍其自驱动, 甚至会产生气泡^[4], 从而严重影响测量结果. 因此我们通过超声对Janus颗粒悬浮液进行预处理, 然后由型号为H1850R的离心机(湘仪)进行离心, 取上清液, 即得到实验用的Janus颗粒悬浮液.

1.3 动态光散射技术测量Janus颗粒的有效扩散系数

实验采用英国Malvern公司的激光粒度仪, 型号为Nano ZS90. 其中, 光源采用He-Ne连续激光器, 功率为4.0 mW, 入射光波长633 nm, 可测量的颗粒粒径范围为2 nm~3 μm . 系统默认测量位置距样品池外壁4.65 mm. 由于系统是在散射角为90°测量散射光强度, 因此可忽略容器壁面反射光的影响. 仪器被放置于防震工作台上, 以避免环境震动对实验结果的影响. 取550 μL Janus颗粒悬浮液(经计算其浓度约为19.2 g/L)与等体积、不同浓度的H₂O₂溶液在样品池进行混合, 而后置于激光粒度仪中, 测量得到不同H₂O₂浓度中的Janus颗粒悬浮液的有效扩散系数. 实验温度设定为19℃. 每次测量8次取平均值得到一组数据, 为保证实验数据的重复性, 每个样品共测得10组数据.

2 结果与讨论

图3所示为实验测得Janus颗粒在纯水及不同浓度H₂O₂溶液中的有效扩散系数及等效水力学直径. 实验测得纯水中的扩散系数为 $0.39 \pm 0.04 \mu\text{m}^2/\text{s}$, 与Stokes-Einstein公式的预测值 $0.428 \mu\text{m}^2/\text{s}$ 一致. 从图3中可以看出随着H₂O₂溶液浓度的增加, Janus颗粒的有效扩散系数增大, 且都大于其在纯水中布朗运动的扩散系数. 理论上, 这是由于在纯水中Janus颗粒表现为典型的布朗运动, 而当Janus颗粒在H₂O₂溶液中时, Pt表面将发生催化分解反应($2\text{H}_2\text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt}} 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$), 使得颗粒两侧产生分子数梯度, 驱动Janus颗粒从分子数高的一侧向低的一侧运动, 宏观表现为增强型布朗运动, 如图4(a)所示.

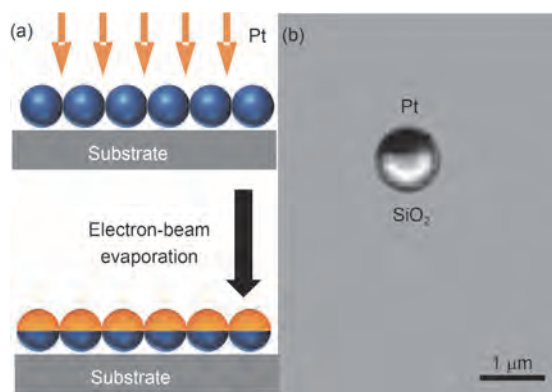


图2 (网络版彩色)电子束蒸发制备Janus颗粒的示意图(a)及显微图像(b)

Figure 2 (Color online) Schematic of fabrication of Janus particles through electron beam evaporation (a) and the microscopic image of Janus particles (b)

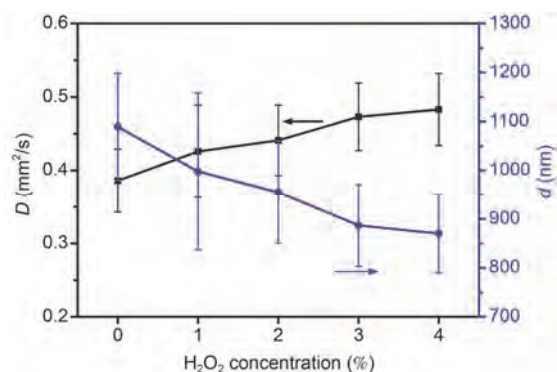


图3 (网络版彩色)Janus颗粒在不同浓度H₂O₂溶液中的有效扩散系数及等效水力学直径

Figure 3 (Color online) The diffusion coefficient and hydraulic diameter of Janus particles in different concentrations of H₂O₂ solution

实验中,当一束激光照射到Janus颗粒时,散射光的光强信号受Janus颗粒自驱运动而发生波动,如图4(b)所示.随着H₂O₂溶液浓度的增大,其自驱动速度增大,表现为Janus颗粒的散射光强度信号在相同的观测时间间隔内波动增大,其对应的散射光强度自相关系数减小.由于散射光强自相关函数与扩散系数呈负相关关系(见式(2)),故测得Janus颗粒的有效扩散系数随H₂O₂溶液浓度的增加而增大.

本文利用DLS测得的群体性Janus颗粒的有效扩散系数与本课题组前期利用SPT测得单个Janus颗粒的结果^[19]趋势一致,但是有效扩散系数的测量值普遍小于SPT在相同条件下的测得值.这是由于两者的观测时间间隔不同,而观测到Janus颗粒在不同运动状态的有效扩散系数.基于SPT的实验结果表明,当 $\tau \ll \tau_R$ 时,Janus颗粒运动处于“定向推动扩散”阶段,当 $\tau > \tau_R$ 时,Janus颗粒的运动状态转变为“类布朗运

动”^[19].由于采用直径为1 μm 的Janus颗粒悬浮液,根据旋转特征时间的定义, $\tau_R = 1/D_R = 8\pi\eta r^3/(k_B T) \sim 0.78 \text{ s}$ ^[16].从图5可知,当 $\tau = 0.78 \text{ s}$ 时,测量已基本结束,故本文中DLS测得的Janus颗粒的有效扩散系数为“定向推动扩散”阶段的有效扩散系数.此外,由于DLS研究的Janus颗粒数密度远大于SPT研究的Janus颗粒数密度,数密度大的Janus颗粒周围分子数梯度相互减弱,使得DLS中单个Janus颗粒两侧的分子数梯度小于SPT中单个Janus颗粒两侧的分子数梯度,故小于SPT测量得到的Janus颗粒的有效扩散系数.

均方位移作为表征Janus颗粒运动特征的基本参数之一,其高效、准确地测量显得尤为重要.SPT通过记录Janus颗粒的运动轨迹及时间计算得到其均方位移.本文采用DLS研究方法通过将Janus颗粒的自相关函数进行反演算,从而得到了其均方位移,其与SPT的机理不同,为一种新的均方位移的测量手段.因Janus颗粒的自相关函数的衰减为Janus颗粒自驱运动直接引起的,其中包含了Janus颗粒运动的相关信息,如均方位移 $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ 、自驱动速度 V 等.本文利用Janus颗粒的均方位移与其自相关函数的关系进行反演算得到其在不同浓度H₂O₂溶液中的均方位移.

理论上,在DLS中,散射光的电场自相关函数 $g_1(\tau)$ 与散射介质中颗粒的运动剧烈程度有关.当颗粒均匀地分布在散射系统中,且光子发生单次散射时,其电场自相关函数满足^[34,35]:

$$g_1(\tau) = \exp \left[-\frac{q^2 \langle \Delta r^2(\tau) \rangle}{6} \right], \quad (8)$$

其中, $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle$ 是散射颗粒在运动时间 τ 内的均方位移.

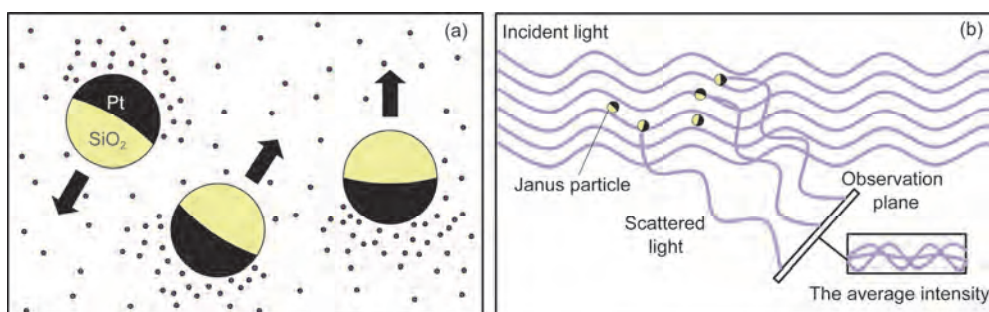


图4 (网络版彩色)Janus颗粒自驱动及DLS研究其自驱动示意图. (a) Janus颗粒自驱动示意图; (b) DLS研究Janus颗粒自驱动的示意图

Figure 4 (Color online) The schematic diagrams of self-propelling principle of Janus particles and studying on its self-propelling by DLS. (a) Schematic diagram of self-propelling principle of Janus particles; (b) schematic diagram of DLS studying self-propelling of Janus particles

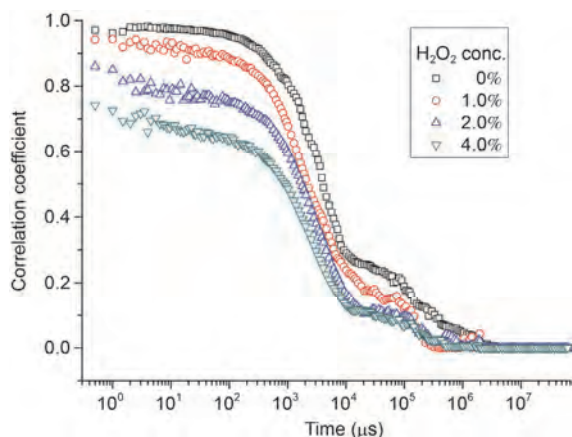


图5 (网络版彩色)Janus颗粒在不同浓度 H_2O_2 溶液中的自相关函数
Figure 5 (Color online) Autocorrelation function of Janus particles in H_2O_2 solution of different concentrations

由(8)式可得, $\langle \Delta r^2(\tau) \rangle = -\frac{6 \ln(g_1(\tau))}{q^2}$. 由上式,

利用自相关函数中的数据进行反演算即可得到Janus颗粒在不同浓度 H_2O_2 溶液中的均方位移. 如图6所示即为Janus颗粒在不同浓度 H_2O_2 溶液中的均方位移, 从图中可以看出在相同观测时间间隔下, 随着 H_2O_2 溶液浓度的增加, Janus颗粒的均方位移增加; 在相同浓度的 H_2O_2 溶液中, 随着观测时间间隔的增加, Janus颗粒的均方位移增加: 在极短时间间隔下, Janus颗粒的均方位移随观测时间间隔迅速增加, 而随着时间间隔的增加, 尤其大于0.015 s时, Janus颗粒的均方位移的变化趋于平缓. 由图5可知, Janus颗粒的电场自相关函数在0.015 s之前迅速衰减, 而在0.015 s之

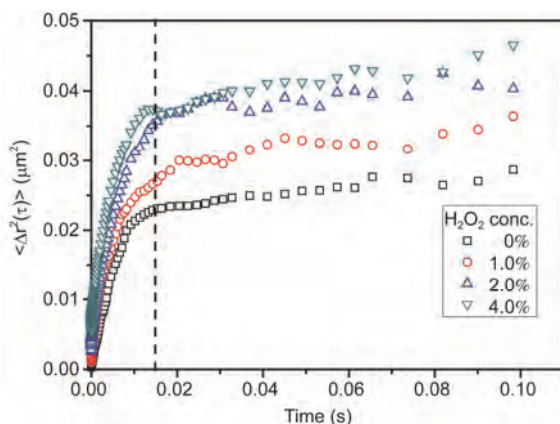


图6 (网络版彩色)Janus颗粒在不同浓度 H_2O_2 溶液中的均方位移
Figure 6 (Color online) The mean square displacement of Janus particles in H_2O_2 solution of different concentrations

后, 电场自相关系数小于0.2, 测量趋于结束. 这主要是因为 Janus 颗粒受到布朗力的作用, 由

$$F_{\text{Brownian}} = \xi \sqrt{\frac{12\pi k_B T \eta r}{\Delta t}} \quad [36] \quad (\xi \text{ 为随机数})$$

计算可知, 在本文的观测时间间隔内, 布朗力的大小约为 $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-12}$ N. 而在本文实验 H_2O_2 溶液浓度范围内, 根据其自驱动速度^[14~16], 由扩散泳力 $F_{\text{DEP}} = 6\pi\eta V_{\text{th}} r$ ^[37] (V_{th} 为 Janus 颗粒理论自驱动速度), 计算得直径 $1 \mu\text{m}$ 的 Janus 颗粒扩散泳力 F_{DEP} 约为 $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-13}$ N. 在 0.015 s 之前, Janus 颗粒受到的布朗力较大, 且大于扩散泳力, 而随着 Δt 的增加, 布朗力减小, 扩散泳力逐渐占主导作用, 故随着 Δt 的增加均方位移增加缓慢.

下面讨论重力对实验结果的影响. 一方面, 由于 SiO_2 密度略大于水, 计算可得 Janus 颗粒的有效重力

$$G_{\text{eff}} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_{\text{SiO}_2} - \rho_{\text{H}_2\text{O}}) g \text{ 约为 } 6 \times 10^{-15} \text{ N, 由前文可知}$$

Janus 颗粒的扩散泳力约为 $1 \times 10^{-14} \sim 1 \times 10^{-13}$ N, 因此仅在弱驱动力(低浓度 H_2O_2 溶液)时重力可能会存在一定的影响; 但另一方面, 实验是在 Janus 颗粒悬浮液静置一段时间后进行, 此时重力会与垂向的颗粒浓度梯度达到动态平衡, 抵消部分颗粒的沉降速度. 综上可知, 重力不会影响本文的主要结果.

为进一步研究 Janus 颗粒随观测时间间隔的运动特征, 本文继续研究了 Janus 颗粒在不同浓度 H_2O_2 溶液中的弛豫时间的变化. 如图7所示, 弛豫时间是 Rayleigh 线宽的倒数^[38], 且满足: $T = 1/\Gamma = 1/Dq^2$, 当散射源的运动越快时, 其散射光的弛豫时间越短. 从图7可以看出随 H_2O_2 溶液浓度的增加, 弛豫时间曲线峰值向左移动, 弛豫时间减小. 这是因为随着 H_2O_2 溶液浓度增高, Janus 颗粒的增强型布朗运动更加明显, 其有效扩散系数增大, 故其弛豫时间减小.

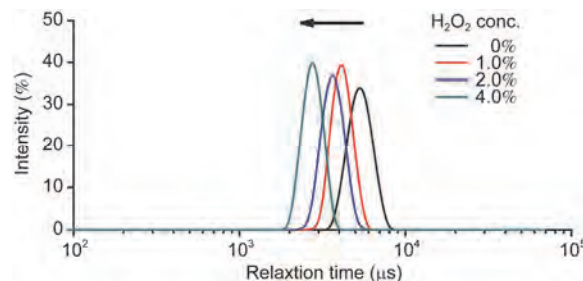


图7 (网络版彩色)Janus颗粒在不同浓度 H_2O_2 溶液中弛豫时间曲线
Figure 7 (Color online) Relaxation time of Janus particles for different concentrations of H_2O_2 solution

3 结论

本文通过旋涂技术结合电子束蒸发制备了1 μm 的Pt-SiO₂型Janus颗粒,并基于DLS研究了Janus颗粒不同浓度H₂O₂溶液(1%, 2%, 4%)中的自驱动行为.实验结果表明:Janus颗粒的自驱运动宏观表现为增强型布朗运动,且随着H₂O₂溶液浓度的增加,其增强型布朗运动更加明显.DLS测得在极短时间内,随着H₂O₂溶液浓度的增加,Janus颗粒的有效扩散系数增大,相应地其弛豫时间减小.对于1 μm 的Pt-SiO₂型Janus颗粒,因DLS统计时间间隔小于特征时间 τ_R ,故DLS所测量为颗粒处于“定向推动扩散”阶段的有效扩散系数,其测量结果小于SPT测得的值^[19].此外,群体Janus颗粒中单颗粒产生的分子数梯度间的相互影响也是DLS测量结果偏小的原因之一.通过均方位移与自相关函数的关系进行反演算可以得到Janus颗粒在不同浓度H₂O₂溶液中的均方位移,从反演算的结果可以得到:在相同观测时间间隔下,随着H₂O₂溶液浓度的增加,均方位移增加;在相同浓度的

H₂O₂溶液中,随着延迟时间的增加,Janus颗粒的均方位移增加.最后,本文对比分析了DLS与SPT两种方法研究Janus颗粒运动行为的区别及适用特性.SPT通过记录Janus颗粒的运动轨迹,可以得到Janus颗粒在不同阶段的运动特征,但对于小颗粒,SPT很难记录到Janus颗粒的运动轨迹,该种情况下,SPT已不适用于研究Janus颗粒的自驱动,而DLS有效地弥补了SPT法的这一缺点.DLS通过分析颗粒运动引起的光强波动得到Janus颗粒的运动特性,其适用范围2 nm~3 μm ,当最长有效观测时间(自相关系数从1减小到0的时间)小于特征时间时,可得到“定向推动扩散”阶段的运动特征;当最长有效观测时间大于特征时间时,可得到“类布朗运动”阶段的运动特征;受限于最长有效观测时间,DLS只能得到Janus颗粒在上述两阶段中某一阶段的运动特征.DLS和SPT作为研究Janus颗粒自驱运动的两种重要方法,其机理虽然不同,但是两种方法的相互补充可更全面深入研究Janus颗粒的运动行为.

参考文献

- 1 Gennes P G D. Soft matter (Nobel Lecture). *Angew Chem Int Edit*, 1992, 31: 842–845
- 2 Wu M, Zhang H, Zheng X, et al. Simulation of diffusiophoresis force and the confinement effect of Janus particles with the continuum method. *Aip Adv*, 2014, 4: 68–259
- 3 Mirkovic T, Zacharia N S, Scholes G D, et al. Nanolocomotion-catalytic nanomotors and nanorotors. *Small*, 2010, 6: 159–167
- 4 Wang W, Castro L A, Hoyos M, et al. Autonomous motion of metallic microrods propelled by ultrasound. *ACS Nano*, 2012, 6: 6122
- 5 Gibbs J G, Zhao Y P. Autonomously motile catalytic nanomotors by bubble propulsion. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 759
- 6 Manjare M, Yang B, Zhao Y P. Bubble driven quasioscillatory translational motion of catalytic micromotors. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 128305
- 7 Abdelmohsen L K E A, Peng F, Tu Y, et al. Micro- and nano-motors for biomedical applications. *J Mater Chem B*, 2014, 2: 2395–2408
- 8 Gao W, Wang J. Synthetic micro/nanomotors in drug delivery. *Nanoscale*, 2014, 6: 10486
- 9 Wu J, Balasubramanian S, Kagan D, et al. Motion-based DNA detection using catalytic nanomotors. *Nat Commun*, 2010, 1: 36
- 10 Karn B, Kuiken T, Otto M. Nanotechnology and *in situ* remediation: A review of the benefits and potential risks. *Environ Health Persp*, 2009, 117: 1823–1831
- 11 Gao W, Pei A, Dong R, et al. Catalytic iridium-based Janus micromotors powered by ultralow levels of chemical fuels. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2276–2279
- 12 Kagan D, Calvo-Marzal P, Balasubramanian S, et al. Chemical sensing based on catalytic nanomotors: Motion-based detection of trace silver. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 12082–12083
- 13 Golestanian R, Liverpool T B, Ajdari A. Designing phoretic micro- and nano-swimmers. *New J Phys*, 2007, 9: 265–269
- 14 Howse J R, Jones R A L, Ryan A J, et al. Self-motile colloidal particles: From directed propulsion to random walk. *Phys Rev Lett*, 2007, 99: 048102
- 15 Ke H, Ye S, Carroll R L, et al. Motion analysis of self-propelled Pt-silica particles in hydrogen peroxide solutions. *J Phys Chem A*, 2010, 114: 5462
- 16 Zheng X, Ten H B, Kaiser A, et al. Non-Gaussian statistics for the motion of self-propelled Janus particles: Experiment versus theory. *Phys Rev E*, 2013, 88: 032304
- 17 Gong C L. Motion analysis & experiment research for self-propelled Janus particles (in Chinese). Master Dissertation. Xi'an: Xi'an University

- of Architecture and Technology, 2013 [宫春亮. Janus 颗粒自驱动实验及运动特性分析. 硕士学位论文. 西安: 西安建筑科技大学, 2013]
- 18 Wang X W, Li Z H. Brownian motion measurement of nano particles with the SPT method (in Chinese). *J Exper Fluid Mech*, 2008, 22: 84–87 [王绪伟, 李战华. SPT 方法在纳米粒子布朗运动观测中的应用. 实验流体力学, 2008, 22: 84–87]
- 19 Wu M L, Zheng X, Cui H H, et al. Experiment research on the effective diffusion coefficient of Janus particles (in Chinese). *J Hydrodyn*, 2014, 29: 274–281 [武美玲, 郑旭, 崔海航, 等. Janus 颗粒有效扩散系数的实验研究. 水动力学研究与进展, 2014, 29: 274–281]
- 20 Zhou Z K. Dynamic light scattering (in Chinese). *Chem Bull*, 1986, 10: 000034 [周祖康. 动态光散射. 化学通报, 1986, 10: 000034]
- 21 Zheng G, Shen J, Sun G Q, et al. New advance in study of particle sizing with dynamic light scattering (in Chinese). *J Univ Shanghai Sci Technol*, 2002, 24: 313–318 [郑刚, 申晋, 孙国强, 等. 对动态光散射颗粒测量技术中几个问题的讨论. 上海理工大学学报, 2002, 24: 313–318]
- 22 Yang H, Zheng G, Wang Y J. Measurement of nano-particles by dynamic light scattering based on spectral estimation(in Chinese). *Optics Precis Eng*, 2010, 18: 1996–2001 [杨晖, 郑刚, 王雅静. 用动态光散射现代谱估计法测量纳米颗粒. 光学精密工程, 2010, 18: 1996–2001]
- 23 Koppel D E. Analysis of macromolecular polydispersity in intensity correlation spectroscopy: The method of cumulants. *J Chem Phys*, 1972, 57: 4814–4820
- 24 Alarcón-Correa M, Walker D, Tian Q, et al. Nanomotors. *Eur Phys J Spec Top*, 2016, 225: 2241–2254
- 25 Lee T C, Alarcóncorrea M, Miksch C, et al. Self-propelling nanomotors in the presence of strong Brownian forces. *Nano Lett*, 2014, 14: 2407
- 26 Ma X, Jannasch A, Albrecht U R, et al. Enzyme-powered hollow mesoporous Janus nanomotors. *Nano Lett*, 2015, 15: 7043
- 27 Xuan M, Wu Z, Shao J, et al. Near infrared light-powered Janus mesoporous silica nanoparticle motors. *J Am Chem Soc*, 2016, 138: 6492–6497
- 28 Sun Y S. Laser Doppler Measurement Technology and Its Application (in Chinese). Shanghai: Shanghai Scientific and Technology Literature Press, 1995. 3–5 [孙渝生. 激光多普勒测量技术及其应用. 上海: 上海科学技术文献出版社, 1995. 3–5]
- 29 Liu G Q, Yang G L, He Z J, et al. The application of dynamic light scattering in particle measurement (in Chinese). *Chin Powd Tech*, 2005, 11: 76–80 [刘桂强, 杨冠玲, 何振江, 等. 动态光散射在颗粒检测中的应用. 中国粉体技术, 2005, 11: 76–80]
- 30 Guo Y C, Wang Y, Guo C, et al. Particle sizing with light scattering (in Chinese). *J Chongqing Univ*, 2006, 29: 35–37 [郭永彩, 王远, 高潮, 等. 基于动态光散射法的亚微米级微粒粒度测量. 重庆大学学报, 2006, 29: 35–37]
- 31 Frisken B J. Revisiting the method of cumulants for the analysis of dynamic light-scattering data. *Appl Optics*, 2001, 40: 4087–4088
- 32 Whitesides G M, Grzybowski B. Self-assembly at all scales. *Science*, 2002, 295: 2418–2421
- 33 Mackay M E, Tuteja A, Duxbury P M, et al. General strategies for nanoparticle dispersion. *Science*, 2006, 311: 1740–1743
- 34 Huang J Y. Research on scattering light field in dynamic turbid media using electrical Monte-Carlo simulation (in Chinese). Doctor Dissertation. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2015 [黄建云. 运动浑浊介质中散射光场特征的电场蒙特卡罗模拟. 博士学位论文. 武汉: 华中科技大学, 2015]
- 35 Durduran T, Choe R, Baker W B, et al. Diffuse optics for tissue monitoring and tomography. *Rep Prog Phys*, 2010, 73: 76701–76743
- 36 Kim M M, Zydney A L. Effect of electrostatic, hydrodynamic, and Brownian forces on particle trajectories and sieving in normal flow filtration. *J Colloid Interf Sci*, 2004, 269: 425–431
- 37 Cui H H, Tan X J, Zhang H Y, et al. Experiment and numerical study on the characteristics of self-propellant Janus microspheres near the wall (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2015, 64: 269–277 [崔海航, 谭晓君, 张鸿雁, 等. 自驱动 Janus 微球近壁运动特性实验与数值模拟研究. 物理学报, 2015, 64: 269–277]
- 38 Wang J C, Tang G H, Liu Y J. Dynamic light scattering measurement of single living cell membrane relaxation time (in Chinese). *China J Hemorh*, 2002, 12: 88–90 [王江成, 唐光辉, 刘永军. 单个活细胞膜弛豫时间的动态光散射测量. 中国血液流变学杂志, 2002, 12: 88–90]

Summary for “基于动态光散射技术研究群体自驱动 Janus 颗粒的增强型布朗运动行为”

Enhanced Brownian motion of the group self-propellant Janus particles based on dynamic light scattering technique

Jinhao Liu¹, Leilei Wang^{1,2}, Haihang Cui^{1*}, Hongyan Zhang¹ & Li Chen¹

¹ School of Environment and Municipal Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

² Research Institute of Membrane Separation Technology of Shaanxi Province, Xi'an 710055, China

* Corresponding author, E-mail: cuihaihang@xauat.edu.cn

Janus particles collectively refer to the non-uniform particles with different properties on two sides. Due to their asymmetry, asymmetric physical or chemical reactions shall be performed by the functionalized Janus particles by using “fuel” in the environment, thereby forming the gradient fields of different physical quantities, such as concentration, electric field or light intensity on both sides of the particles, so the autonomous motion shall be carried on by using the asymmetrical momentum distribution formed by the gradient. At present, the main methods to study the self-propulsion of Janus particles include single particle tracking (SPT) and dynamic light scattering (DLS). In this paper, the movement behavior of Pt-SiO₂ Janus particles with a nominal diameter of 1 μm in pure water and in H₂O₂ solutions was analyzed, whose results were compared with that of the SPT. The experimental results show that the movement behavior of group Janus particles in H₂O₂ solution showed the enhanced Brownian motion. With the increase of the concentration of H₂O₂ solution, the effective diffusion coefficient of group Janus particles was increased by using the DLS method, which was less than the effective diffusion coefficient of single Janus particles measured by using the SPT method. In addition, in this paper, according to the inverse calculation of the self-correlation function measured by DLS, the mean square displacement of group Janus particles in the extremely short time interval was obtained. The results showed that at the same observation time interval, the mean square displacement shall be increased with the density enhancement of the H₂O₂ solutions, while in the H₂O₂ solutions with the same density, the mean square displacement shall be increased with the increase of the observation time interval. Finally, the characteristics and differences of SPT and DLS methods to study the Janus particle motion behavior were analyzed. It is shown that the observation interval is the key factor among the measurement of DLS and SPT. By SPT method, the movement characteristics of a single Janus particle at different stages can be obtained by recording the trajectory of Janus particle, while it is difficult for SPT to record the trajectory of Janus particle for small particles ($d < 30$ nm). In this case, SPT is not suitable for the study of Janus particles, while DLS is an effectively method to compensate this shortcoming of the SPT method. By DLS, the motion characteristics of Janus particles can be obtained by analyzing the light intensity fluctuations caused by particles motion, and the applicable range is 2 nm – 3 μm, but the results of DLS are limited to the longest effective observation time (the time for the autocorrelation coefficient decreasing from 1 to 0). When the longest effective observation time is less than the characteristic time, the motion characteristics of the “directional driven diffusion” stage can be obtained, while when the longest effective observation time is greater than the characteristic time, the motion characteristics of the “Brownian-like motion” stage can be obtained. Due to the longest effective observation time, only the Janus particles’ movement characteristics at a certain stage in the above two phases can be obtain by DLS. DLS and SPT are two important methods to study the self-propelling movement of Janus particles. Although their mechanisms are different, the movement behavior of Janus particle can be studied more thoroughly by these two methods with supplementation mutually.

Janus particles, effective diffusion coefficient, dynamic light scattering technique, enhanced Brownian motion, single particle tracking

doi: 10.1360/N972018-00078