

活性胶体的个体行为与动态自组装

周超¹, 王威^{1*}, 张何朋^{2,3,4*}

1. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518055;
2. 上海交通大学物理与天文系, 上海 200240;
3. 上海交通大学自然科学研究院, 上海 200240;
4. 人工微结构科学与技术协同创新中心, 南京 210093

* 联系人, E-mail: wwang@hitsz.edu.cn; hepeng_zhang@sjtu.edu.cn

2016-08-10 收稿, 2016-09-20 修回, 2016-09-23 接受, 2016-10-20 网络版发表

国家自然科学基金(11402069, 11422427)、深圳市孔雀技术创新项目(KQCX20140521144102503)、哈尔滨工业大学科研启动基金及杰出人才培育基金、上海高校特聘教授(东方学者)岗位计划(SHDP201301)和上海市教委科研创新项目(14ZZ030)资助

摘要 近几年, 活性物质的研究引起了科学界的高度兴趣, 它们能够依靠不断消耗周围的能量实现自驱动, 同时使系统处于热力学非平衡态, 例如鱼群、鸟群、细菌菌落以及细胞组成的组织等. 在这些群体中, 个体成员之间可以通过某些简单的规则进行“通讯”, 进而呈现出有趣且相对复杂的群体行为. 长期以来, 细菌被用作模型系统以研究个体行为如何导致群体行为. 最近, 对能够自主运动和动态自组装的人造胶体颗粒的研究快速发展, 并且受到了广泛的关注. 这类胶体颗粒又被称为微纳米马达, 能够自发运动, 并且易于制备和功能化, 具有良好的均一性, 因而能作为细菌的补充, 帮助我们更好地研究活性物质. 本文综述了活性胶体领域近几年的主要发展, 包括自然界中存在的微生物和人造胶体颗粒. 在对细菌的研究进行简要介绍后, 重点介绍了人造活性胶体颗粒实验方面的进展. 首先介绍了几种主流的人造活性胶体体系, 并且着重介绍了其驱动机理; 随后概述了这些活性胶体颗粒在动态自组装方面的研究进展. 活性胶体颗粒之间可以经由化学物质梯度、静电力相互作用、范德华力以及流体力学相互作用等机制, 出现成对组装、团簇、群聚以及其他动态行为; 最后对本领域未来的发展进行了讨论和展望.

关键词 活性胶体, 自驱动, 自组装, 活性物质, 群体行为

胶体普遍存在于自然界和人造环境中, 一般由充当溶剂的连续相和溶解其中的胶体颗粒组成. 典型胶体颗粒的尺寸在1 nm~10 μm之间, 这个尺寸范围的颗粒运动受热激发影响, 一般表现出扩散行为. 活性胶体是近年来受到科学界关注的一种新型胶体, 这些颗粒可以吸收环境中的能量, 实现自我驱动, 其驱动力独立起源并作用在个体本身, 这与传统系统中依靠宏观梯度来实现驱动有本质不同. 运动的细菌是活性胶体的典型例子, 比如*Escherichia coli*^[1]的细胞体在微米尺寸, 能够以每秒数十个身长的速度在液体环境中游泳. 近年来, 人工合成的活性胶体颗

粒(又被称为微纳米马达)也逐渐受到越来越多软物质研究者的关注, 其良好的可控性及合成的多样性为研究活性物质提供了极佳的平台与手段.

活性胶体能在微观尺度实现主动和可控的运输, 因此对其个体驱动机制的研究将可能有众多工程应用, 比如药物运输和精确诊断等. 另一方面, 含有大量活性胶体的系统表现出丰富的动力学过程, 如集体运动、相分离等, 使该系统具有特殊的性质, 如巨密度涨落等. 针对活性多体系统的研究将为理解和调控这一类系统的行为奠定坚实的基础, 拓展我们对生命系统中自组织行为的认识.

引用格式: 周超, 王威, 张何朋. 活性胶体的个体行为与动态自组装. 科学通报, 2017, 62: 194–208

Zhou C, Wang W, Zhang H P. Individual behaviors and dynamic self-assembly of active colloids (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2017, 62: 194–208, doi: 10.1360/N972016-00870

活性胶体是一个高度学科交叉的研究领域,其研究内容既包含微生物的培养、繁殖等,也包括胶体颗粒的制备、表征及表面功能化等化学知识,以及胶体物理、流体力学、群体行为等软物质物理知识,更包含生物工程、微流体、超声学、微纳加工等工程背景深厚的学科。限于篇幅及笔者知识面,本文首先简要介绍细菌作为活性胶体颗粒的研究;然后重点介绍几种受关注较多的人工活性胶体体系,并主要讨论其运动机理,以及胶体颗粒之间的相互作用与动态自组装,重点为这几个方面在实验领域的研究进展。希望通过我们的介绍,能够让读者对于活性胶体这个前沿热点研究领域有一个更清晰和更充分的认识,吸引更多的科学工作者投入相关研究。

1 发展历程

活性胶体领域的研究始于对自然界微生物的探索。列文虎克在300年前利用自制的显微镜观察了众多的标本,在他1683年完成的标本绘图中,能发现科学史上第1次对细菌的记录^[2]。之后的1836年,德国科学家埃伦伯格发现一种体型较大的细菌,其身体一段有约40条鞭毛形成鞭毛束^[3]。近代对细菌个体运动的系统研究开始与20世纪60~70年代。Adler和Templeton^[4], Berg和Brown^[5], Macnab和Koshland^[6]发现细菌由转动鞭毛驱动;正常前进(run)时,多根鞭毛可在细菌体一端成束;鞭毛束散开后,细菌身体转动(tumble),调整前进方向;细菌可调控run和tumble的频率实现化学趋向性^[7]。同时物理学家对旋转鞭毛产生驱动的力学机制展开了研究,提出了抵抗力理论(resistive fore theory)、细长体理论(slender body theory)等一系列理论^[8,9]。近年对单个细菌运动的研究包括:鞭毛成束机制、细菌与边界相互作用、细菌在非牛顿流体中的运动、化学趋向性和马达调控等。

自然界中很多细菌都生活在菌落中;在这种高密度环境里,细菌能形成有长程时空关联的集体运动(swarming motion),该运动形式对生物膜形成、细菌间通讯等生物过程有重要意义^[10]。同时作为研究生物集体运动的重要模型,物理学家对细菌系统进行了广泛的实验、数值和理论研究。虽然细菌系统呈现出多样的动力学行为,却也有诸多的研究困难。例如不同的菌种行为差别大,而细菌在不同的环境下,不同的生命周期中行为迥异。为了弥补这些缺陷,近年来越来越多的研究人员开始关注人工合成活性胶

体颗粒,希望获得一个具有高可控性、并且方便调节各种参数的体系,以作为模型研究活性物质。

活性胶体的人工合成在2003年取得了突破,美国宾州州立大学Mallouk研究组^[11]用电化学方法合成了双金属的微米棒,一端为金(Au),一端为铂(Pt),长度约为2~3 μm ,直径为200~300 nm。他们将这种微米棒与5%质量分数的过氧化氢(H_2O_2)溶液混合,并预期铂将催化分解 H_2O_2 ,产生的氧气气泡将推动微米棒向铂的反方向运动。然而事实与此恰恰相反,他们在实验中没有观察到任何气泡,并且微米棒向金的反方向以10~20 $\mu\text{m/s}$ 的速度运动。加拿大多伦多大学Ozin研究组^[12]也独立地报道了相似的实验现象。这一与预期相反的实验结果引发了科研人员的高度兴趣,人们也提出了不同的机理进行解释。最终,基于非对称电化学反应的自电泳机理从各种假说中脱颖而出,成为目前国际学术界公认的最佳解释^[13]。在此后的10年间,各类基于不同驱动机理的活性胶体体系如雨后春笋般不断涌现。至今人们已经探索了利用化学能、声能、电场、磁场、光、热能等多种方式驱动胶体颗粒作自主运动的方法^[14];并利用活性胶体自发运动及表面功能化的特点,在诸如环境与生物探测、药物与微颗粒输运、微流体混合、组织切割等多个应用领域取得了令世人瞩目的成绩^[15]。

2 细菌作为活性胶体的研究

近年来细菌方面的研究进展迅猛,结果层出不穷,详情可参见最近的多篇综述论文^[16-19]。下面笔者将从自己的学术视角,梳理部分研究工作。

2.1 单个细菌的运动行为和机制

近年来,研究者对单个细菌的运动行为做了多项定量研究(图1)。Chattopadhyay等人^[24]利用光镊俘获细菌,并测量了鞭毛产生的皮牛顿量级的驱动力,该结果和传统resistive force theory的预言定性吻合。Rodenborn等人^[25]系统测量了不同仿生细菌鞭毛的驱动效率,找到产生最大驱动力的优化外形,证明自然界中现存细菌鞭毛的外形接近于优化外形;同时还证明了广泛使用的resistive force theory因为忽略流体力学相互作用,不能定量描述细菌驱动。Liu等人^[26]测量了仿生细菌模型在非牛顿流体游动速度,发现当流体的弛豫时间和鞭毛的转动周期一致时,模型的游动速度达到最大值,说明液体环境的性质对细菌

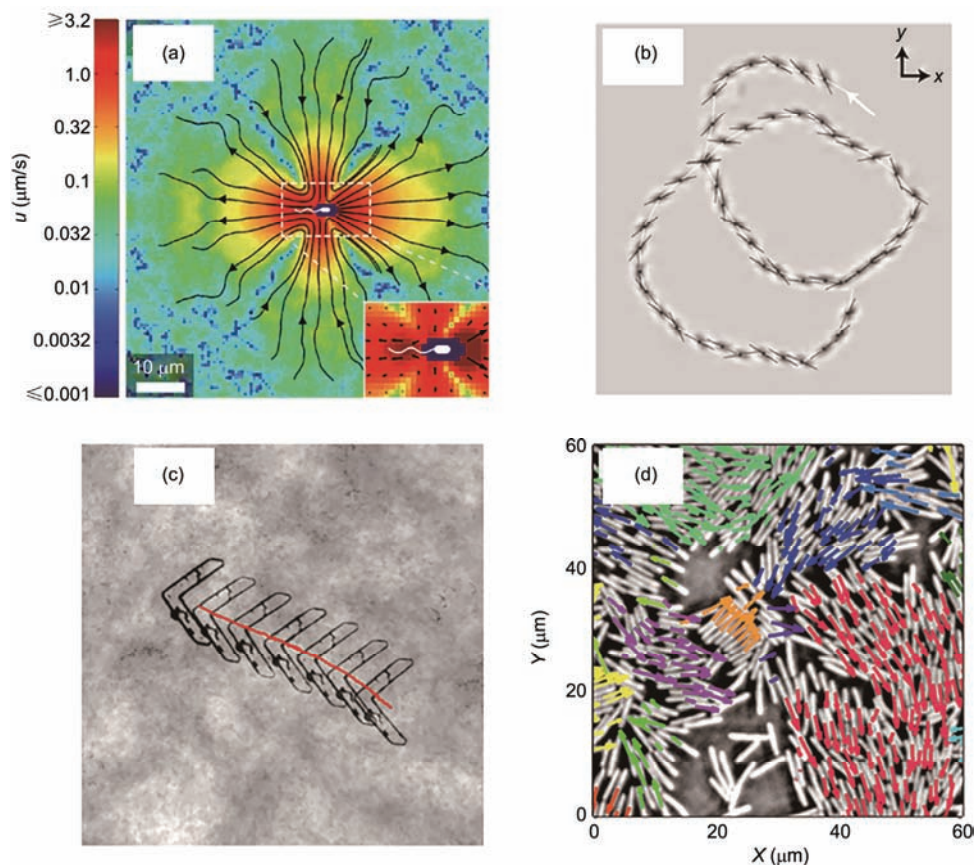


图 1 (网络版彩色)从个体到多体的细菌动力学现象. (a) 细菌周围流场的实验测量结果^[20]. Copyright © 2011 National Academy of Sciences. (b) 细菌在气液界面做逆时针运动, 黑色物体为细菌瞬时位置, 白线为细菌轨迹, 白色箭头为细菌初始位置^[21]. Copyright © 2011 American Physical Society. (c) 细菌悬浊液主动运输三角形物体, 物体边长为 262 μm^[22]. Copyright © 2014 American Physical Society. (d) 细菌菌落中的集体运动^[23]. Copyright © 2010 National Academy of Sciences

Figure 1 (Color online) Individual to multi-body behaviors of bacteria. (a) Measurement of flow field around a bacterium^[20]. Copyright © 2011 National Academy of Sciences. (b) Counter-clockwise motion of bacteria at liquid-gas interface. The instantaneous position of the bacteria is marked in black, and the trajectory is in white. The white arrows indicate the initial bacterial position^[21]. Copyright © 2011 American Physical Society. (c) Active transport of triangular object by bacterial suspension. The object is 262 μm on one side^[22]. Copyright © 2014 American Physical Society. (d) Collective motion in bacterial colonies^[23]. Copyright © 2010 National Academy of Sciences

菌的运动行为有重要影响。

2.2 细菌和边界的相互作用

细菌游动经常发生在边界附近, 研究表明细菌可与边界通过流体力学或排斥体积效应发生强烈的相互作用. 比如, Lauga研究组^[27]和唐建新研究组^[28]发现细菌在固体边界产生富集, 界面附近的细菌常常呈现出圆形的运动轨迹, 且在固体和气体界面上的轨迹旋转方向相反, 该现象可用细菌泳动产生的旋转流场和边界的相互作用来解释^[21,29]. Spagnolie和Lauga^[30]利用多级展开的解析方法和数值计算对细菌和界面的流体力学相互作用做了系统的研究. Drescher等人^[20]从实验上测量了边界附近运动细菌

产生的流场, 并与流体力学的远场渐进解做了比较. Petroff等人^[31]和Chen等人^[32]发现当细菌的鞭毛垂直于边界时, 能产生沿着边界的汇聚流场, 导致细菌形成动态的团簇。

2.3 细菌驱动物质运输

细菌拥有在微纳米尺度极为高效的马达, 研究人员尝试利用细菌解决微纳米尺度的运输问题^[33]. Darnton等人^[34]和Behkam等人^[35]将细菌黏附到微米尺度的颗粒上, 利用细菌的游泳能力实现对颗粒的主动运输. 含有运动细菌的悬浊液可以有效地旋转非对称的齿轮或运输物质^[22,36]. 当细菌的平动运动被限制后, 其转动的鞭毛能产生流场, 达到高效的输

运或者混合的效果^[37].

2.4 细菌的集体运动

在高密度细菌系统中, 细菌可以通过流体力学和排斥体积相互作用形成长程有序的集体运动. 研究人员已经在多个实验系统中对该运动形式的动力学和时空关联进行了测量, 包括液滴^[38]、肥皂沫^[39]、琼脂表面^[23]、微流器件^[40]等. Saintillan和Shelley^[41]及Graham研究组^[42]通过数值模拟再现了关键实验结果, 并构筑了初步的动力学理论. 细菌集体运动对系统性质有极大影响, 包括物质混合^[43]和流变特性^[44]等. 在长时间尺度, 细菌之间通过生物信号彼此交流, 能够带来更复杂的群体效应, 例如生物膜的形成^[45].

3 人工合成活性胶体的研究

3.1 驱动机理

如前所述, 对细菌等微生物作为活性胶体的研

究受限于实验中复杂条件的影响. 近年来涌现出许多种人工合成的活性胶体颗粒, 可以作为模型体系研究活性物质的群体行为. 在本节中, 我们将简要介绍目前比较流行的自电泳泳、自扩散泳、自热泳、气泡驱动、外场驱动等几种人工活性胶体的运动机理, 为下文讨论其相互作用打下基础(图2). 由于篇幅限制, 无法对每一类颗粒进行完整的介绍, 请感兴趣的读者查阅相关综述^[49].

3.1.1 自电泳机理

为了使颗粒在微纳米尺度运动, 就必须打破空间对称性. 利用表面不对称的化学反应产生某种梯度, 是打破微观对称性的一种常见方法. 前面提到的在 H_2O_2 溶液中运动的双金属微米棒就是该方法的典型代表. 在这种体系中, H_2O_2 会在微米棒两端的金属表面选择性地发生氧化或者还原反应. 例如, 在金-铂双金属棒表面, 铂端发生双氧水的电化学氧化半反应(阳极), 而金端发生双氧水的电化学还原半反应(阴极), 反应式如下.

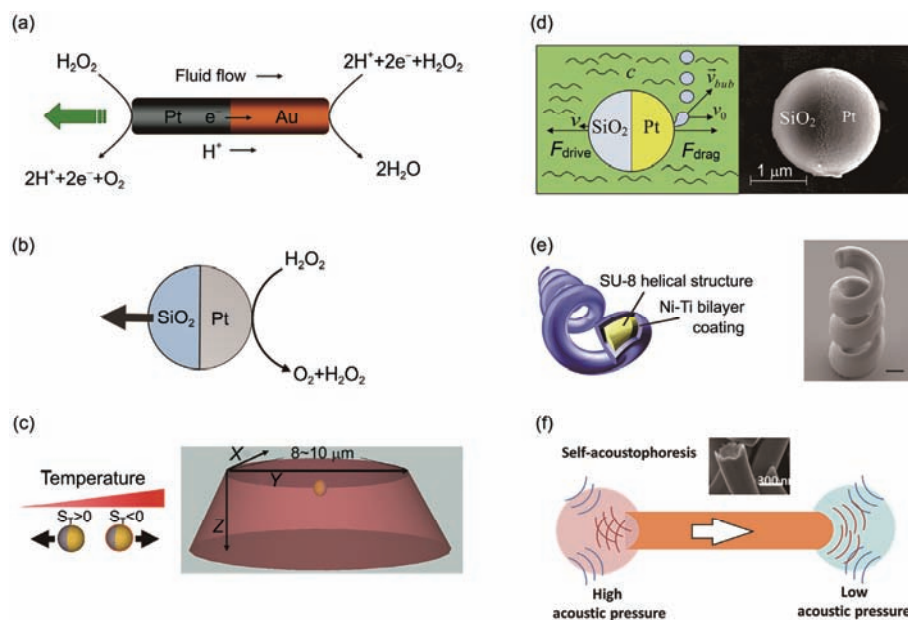
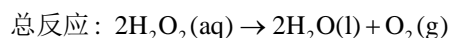
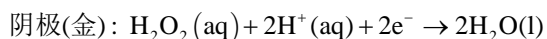
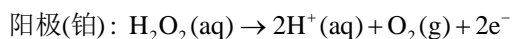


图 2 (网络版彩色)几种典型的人工合成活性胶体体系. (a) 在 H_2O_2 中通过自电泳机理自发运动的Au-Pt双金属棒^[14]. Copyright © 2013 Elsevier. (b) SiO_2 -Pt Janus小球在 H_2O_2 分解反应驱动下运动示意图^[46]. Copyright © 2010 American Physical Society. (c) Janus二氧化硅微球在激光照射下两端产生温度差, 推动颗粒运动^[46]. (d) 镀铂的二氧化硅微球在过氧化氢中产生气泡, 推动颗粒运动^[47]. Copyright © 2016 AIP Publishing. (e) 利用旋转磁场驱动的螺旋形颗粒, 标尺 $2\ \mu\text{m}$ ^[48]. Copyright © 2013 American Chemical Society. (f) 金属微米棒在兆赫兹超声波中快速运动^[14]

Figure 2 (Color online) A few classic systems of synthetic active colloids. (a) Gold-platinum bimetallic microrods propelled through self-electrophoresis mechanism in hydrogen peroxide^[14]. Copyright © 2013 Elsevier. (b) SiO_2 -Pt Janus microsphere moves by decomposing H_2O_2 at the Pt side^[46]. Copyright © 2010 American Physical Society. (c) Janus SiO_2 microsphere is propelled by a temperature gradient produced by laser irradiation^[46]. (d) Bubbles produced by the decomposition of H_2O_2 on a Pt- SiO_2 microsphere moves the particle by recoil^[47]. Copyright © 2016 AIP Publishing. (e) Helical microparticles propelled by a rotating magnetic field. Scale bar $2\ \mu\text{m}$ ^[48]. Copyright © 2013 American Chemical Society. (f) Metallic microrods propel in MHz ultrasound^[14]



由于在金属棒表面发生不对称化学反应,使得在铂端产生过剩的氢离子,而在金端消耗更多的氢离子,这样就形成了氢离子从铂端到金端的浓度梯度.由于氢离子带正电荷,因而造成金属棒铂端附近电势较高,而金端电势较低,从而形成从铂端指向金端的电场.由于金属微米棒在水溶液中表面携带负电荷,故而在化学反应形成的电场中会向高电势方向运动.以水为参照系观察,会发现金铂双金属微米棒在 H_2O_2 中以铂为前端自发运动.这种由于表面催化电化学反应产生颗粒运动的机理称为自电泳机理,因其与电泳本质相同,只是电场为颗粒自身产生得名.

为了确定这种活性胶体的运动机理,过去10年间科学界进行了许多探索.在实验方面,代表性的成果来自于美国宾州州立大学Mallouk研究组^[13]2006年的一项研究工作.该工作首次系统性地研究了这种活性胶体颗粒运动的方向及速度与组成的关系,并从实验上证实了之前提出的两端不对称催化分解 H_2O_2 机理的正确性.本研究组^[50]后续研究了该体系的能量使用效率,指出能量在4个层面上层层损失,最终得到的胶体颗粒能量效率只有 10^{-8} .在理论与模拟方面,物理学家也为解释这一体系的运动机理做出了重要贡献.例如,Nourhani等人^[51]和Yariv^[52]各自从不同的角度提出了关于双金属微米棒在双氧水中运动的理论模型,并与实验结果取得了较好的一致.Posner研究组^[53,54]利用有限元分析软件COMSOL成功建立了包含物质传递、静电场、流体场的数值模拟模型.本研究组^[50]对该模型进行了修改,使用电渗流边界条件取代了原模型中关于电场对于带电液体施加体积力的假设.在此模型基础上,我们还对双金属棒相互作用时的电场与流体场进行了模拟,也有了一些初步成果^[55].Velegol研究组^[56]则模拟了自电泳胶体在边界附近的行为变化.

在过去的10年中,对于利用自电泳机理运动的活性胶体体系研究取得了很多进展.不同形状的胶体颗粒被制备出来,并通过该机理实现了自主运动.例如,Gibbs研究组^[57]利用动态阴影生长技术(dynamic shadowing growth technique)在聚苯乙烯微球上热蒸镀了金和铂薄层,实现了球形活性胶体在

H_2O_2 中的运动.而Catchmark等人^[58]则使用光刻蚀的方法制备了形状如齿轮的复杂微型结构,利用自电泳机理实现了齿轮的转动.Qin等人^[59]和Wang等人^[60]则利用不同的方法制备了基于微米棒的不对称结构,得到了微纳米尺度的转子,并从实验上研究了自发旋转的微纳米颗粒之间的相互作用.

自电泳活性胶体体系研究比较成熟,也表现出许多新奇有趣的行为.然而过氧化氢这种化学物质有一定毒性,生物相容性差,并且产生的气泡可能会干扰实验观测.虽然人们找到了诸如联氨(N_2H_4)^[61]、卤素单质水溶液(Br_2 或 I_2)^[62]、葡萄糖^[63]等其他替代化学物质,但都有各自的限制,寻找替代燃料的研究工作仍然有很大改善空间.另一方面,这种胶体的运动速度反比于溶液中的离子强度,因而对溶液的洁净程度有极高要求,这就限制了其在环境、生物等领域的应用.

3.1.2 自扩散泳机理

胶体颗粒置于某种梯度中往往会运动.如果这种梯度是电势的梯度(电场),引起的颗粒运动称为电泳.而如果这种梯度是化学物质的浓度梯度,也会引发颗粒的运动,这种机理称为扩散泳^[64,65].当胶体颗粒表面发生化学反应而在颗粒附近产生浓度梯度时,所产生的颗粒运动称为自扩散泳.特别是当颗粒表面发生的反应产生带电的离子(电解质)时,如果离子的扩散系数不同,则会导致颗粒附近不同位置上不同离子的分布不同,因而可能产生电势的不均匀分布,进而产生电场,驱动该颗粒及附近粒子的运动.由这类效应产生的颗粒运动称为电解质型自扩散泳.

最近10年来,随着化学制备技术的进步及本领域的不断发展,关于使用自扩散泳驱动的活性胶体的研究大量涌现.首先,人们发现表面蒸镀一半铂的聚苯乙烯微球(或二氧化硅微球)放置于 H_2O_2 水溶液中也会自发运动.这种两端不对称的颗粒也被称为Janus颗粒.因其制备简单、观测方便、形状均匀,该体系大量被软物质物理学者采用,以研究自驱动的活性胶体颗粒的相互作用.在这一体系中,铂催化分解 H_2O_2 ,产生水分子和氧气分子.由于铂只分布在颗粒的一半表面,因而产生的氧气分子的浓度分布在空间中是不均匀的.早先的理论认为这一体系遵循非电解质型自扩散泳机理^[66].然而近年来的几项研究表明该体系的运动可能由某种电场效应引起,极有可能是和双金属微米棒相同的自电泳机理^[67,68].

目前对于一半蒸镀Pt的聚苯乙烯微球在过氧化氢(H_2O_2)中的运动机理学术界还未达成共识,这极大地限制了该领域的理论研究.另一种基于自扩散泳的活性胶体颗粒是在水和甲基吡啶溶液中运动Janus球.在特定的条件下,水和甲基吡啶形成临界互溶的溶液.而Janus球一半表面有能够在光照下发热的镀层(如金或碳),其所产生的热能够使临界溶液局部升温,破坏相平衡,使水和甲基吡啶相分离,这一过程所产生的浓度梯度驱动了Janus小球运动^[69,70].

3.1.3 自热泳机理

除了利用化学梯度获得推动力之外,胶体粒子还可以在温度梯度中运动,这种运动称为热泳,或者称为索雷特效应(Soret effect).颗粒运动的速度与温度梯度 ∇T 成正比^[71].对于热泳的研究已经有了150余年的历史^[72],但研究对象通常为在一个宏观的温度梯度下胶体粒子的运动.而2010年Jiang等人^[46]利用Janus粒子对激光吸收性质的不同,在粒子附近产生局部数K的温差,首次使单个粒子实现了热泳现象,这种现象也被称为自热泳.与该工作相似的还有Baraban等人^[73]在2012年的一项研究.他们在半面二氧化硅微球上蒸镀了一层铁磁性合金,并发现在交变磁场下由于磁滞效应使得这层铁磁合金放热,从而在微球两侧产生1个约1.7 K的温度梯度.基于这样的温度梯度,微球也能够自发运动,并且还可以通过铁磁层实现对微球运动方向的控制.最近,贺强研究组^[74]报道了纳米尺度的金-二氧化硅Janus微球在近红外光照射下能够形成局部温差,从而自发运动,将自热泳的研究推向了更小的尺度.Yang和Ripoll^[75]通过分子动力学模拟,发现纳米粒子也可以通过自热泳进行自发运动.Golastanian^[76]则对自热泳胶体粒子的群体行为进行了研究.

3.1.4 其他驱动机理

自电泳、自扩散泳、自热泳这3种机理都是通过胶体粒子周围形成1个局部的梯度以驱动粒子的运动.本节将简单介绍几种并非形成梯度,但也常用于驱动微纳米活性胶体的效应.

近年来十分受欢迎的一种活性胶体体系是气泡驱动的微球或者微管.通过这些胶体粒子表面沉积或附着带有催化活性的物质(如金属铂),能够发生特定的化学反应(如铂催化的 H_2O_2 分解),从而产生气泡.气泡从胶体颗粒表面脱离的过程会将动量传递给颗粒,从而产生后坐力,推动颗粒向气泡的反方向

运动.该体系源于德国马克斯普朗克研究所Schmidt研究组^[77]在2009年发表的一项工作,他们利用光学刻蚀法制备了金属微米管,内壁为催化活性的铂,在 H_2O_2 溶液中能够产生氧气气泡,并推动金属管向前运动.稍后人们发现Janus球状胶体颗粒也可以通过在表面发生化学反应,产生气泡而受到推动^[47,78].在这些工作基础上,科学家进行了一系列的研究,包括对于气泡推动机理的深刻理解,以及使用气泡推动型活性胶体进行微纳米尺度的货物运输、探测及组织钻探等^[79].这一体系的一大优点是胶体运动速度快,最快速度能够达到cm/s.另外,因为这种驱动机理对于环境中的成分不敏感,因而可以在海水、血液等复杂环境中驱动胶体颗粒.这是自电泳、自扩散泳等依赖浓度梯度的机理所无法比拟的.然而使用这种机理运动的胶体颗粒常常需要使用 H_2O_2 溶液,又会产生大量的气泡,因而不十分适合在活体中使用,限制了其在生物医药领域的应用.除此之外,气泡的压强与尺寸密切相关;当胶体颗粒的尺寸过小时,气泡不易产生,限制了气泡驱动的活性胶体的小型化.

许多种外界场也常被用于驱动胶体颗粒的运动.例如,Velev研究组^[80]发现微型的二极管p-n结可以在交流电场的作用下在水面上运动.在该体系中p-n结将交流电场在局部整流,在二极管颗粒与水的界面形成直流电场,从而通过电泳效应将颗粒驱动.受此工作启发,Wang研究组^[81]利用电化学沉积制备了两端分别为聚吡咯(polypyrrole)和镉的微米棒,形成与p-n结功能类似的肖托基势垒,可以在通有交流电场的溶液中运动.在另一项研究中,Loget和Kuhn^[82]发现在直流电场中导电的胶体颗粒(如金属微球)两端会发生水的电解,从而产生氢气和氧气,进而利用气泡推动机理使颗粒运动.交流电场也可以通过诱导电场电泳效应(ICEP)使Janus颗粒运动起来^[83-85].

磁场也常被用于驱动胶体颗粒,不过在有些实验里,颗粒的形状通常为螺旋形,材料也需要有磁性.因而在旋转的磁场中,螺旋形的胶体颗粒自身旋转,并如同螺钉一样将旋转运动转化为直线运动.该领域的先驱工作起源于Dreyfus等人^[86]对磁性胶体颗粒链的研究,并发展出Nelson研究组^[87]使用激光直写技术所制备的精致的螺旋颗粒,以及Ghosh和Fischer^[88]利用掠射角沉积(glancing angle deposition)所制备的Si螺旋颗粒.这些磁性螺旋形的活性胶体也在自组装^[48]、微货物运输^[89]、微创手术^[90]等领域

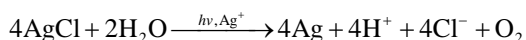
有了一些初步的应用. 2012年的新发现表明兆赫兹超声驻波也可以用于驱动胶体颗粒^[91]. 本研究组^[92]发现金属微米棒在兆赫兹超声驻波中可以以数百微米每秒的速度高速运动, 并可以自主组装为高速旋转长链. 超声波驱动的活性胶体生物相容性好、速度快, 有很多生物医药方面的潜在用途^[93-95]. 除此之外, 该体系中的自组装行为也格外有趣. 但是超声波驱动胶体颗粒运动的机理仍不明朗, 值得继续探索^[91,96].

3.2 相互作用与群体行为

除了探索多种不同驱动机理以使胶体颗粒能够自主运动之外, 科学界还对活性胶体的相互作用与群体行为十分感兴趣, 并做了大量的研究工作. 学术界关于此问题的理论、模拟工作众多, 但由于篇幅和知识所限我们无法在此一一介绍, 感兴趣的读者可以阅读相关综述^[97-99].

在生物界中, 化学信号常常被用来实现生物体之间的通信, 例如神经元细胞通过传递钠、钾离子传导神经信号, 微生物也可以通过分泌特殊的化学物质实现群体信息的交流, 蚂蚁通过荷尔蒙寻找食物、追踪其他个体等. 与此类似, 胶体颗粒表面的化学反应也可以产生浓度梯度, 进而影响彼此的相互作用. 在单个粒子层面, 这种浓度梯度可以直接通过自扩散泳机理驱动颗粒运动, 也可以通过产生不对称的电势分布, 进而通过自电泳驱动颗粒运动. 在多个粒子层面, 颗粒产生的浓度梯度往往能够弥散较大范围, 而产生的电场效应相比短程的黏滞力及范德华力距离更远, 因而这2种效应都可以使1个颗粒周围的大量粒子感受到浓度梯度的存在. 而多个粒子的浓度梯度叠加后就会引起大量粒子的相互作用叠加, 进而引发群体行为.

人工合成的活性胶体通过化学反应可以呈现出有趣的群体行为, 这方面的早期例子为美国宾州州立大学Sen研究组^[100]于2009年发表的氯化银(AgCl)胶体粒子在紫外线下呈现出的群聚现象. 在这一体系中, 分散于水中的AgCl微颗粒暴露在紫外线下会发生如下化学反应.



因为反应中产生的氢离子的扩散速度远大于氯离子 ($D_{\text{H}^+} = 9.311 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, $D_{\text{Cl}^-} = 1.385 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$), 使得在距离颗粒较远的地方氢离子浓度较高, 而氯

离子浓度较低, 离颗粒较远的地方则反之. 由于氢离子和氯离子携带相反电荷, 因而在距离颗粒较远处正电荷较多, 颗粒附近负电荷较多. 这种空间电荷的不均匀分布产生了1个由外指向内的电场; 在这个电场下, 周围带负电的AgCl颗粒会在电场力的作用下移动. 这就是3.1.2节提到的电解质型自扩散泳机理. 这样在大量粒子上叠加的效果就是AgCl颗粒在紫外线照射下群体性的团聚现象(图3(a)~(c)). 二氧化钛(TiO₂)胶体粒子也可以在紫外线下与水发生化学反应, TiO₂产生的空穴能够将水氧化为OH·与氢离子^[103]. 通过氢离子的快速扩散, 该反应能够产生较强的自扩散泳效应, 进而引发显著的颗粒聚集现象. 除此之外, 磷酸银(Ag₃PO₄)^[104]、碳酸钙(CaCO₃)^[105]等颗粒也可以通过类似的反应生成能够快速扩散的离子, 进而通过自扩散泳机理引发颗粒之间的相互作用与群体行为. Palacci等人^[106]还报道了Fe₃O₄颗粒通过化学反应形成紧密堆积的群簇, 并把这种动态的组装结构称为活性晶体(living crystal).

以上介绍的几种体系利用化学反应所产生的长程浓度梯度和电场实现了群体行为, 然而作用范围在颗粒尺寸量级的短程作用力也能够引发强烈的颗粒相互作用, 特别是当颗粒密度较大的时候. 这些短程作用力包括静电力、范德华力、流体力学作用、取向力等基于熵的相互作用力等. 而在这种情况下颗粒相互之间的作用, 以及它们与环境的相互作用常常受到颗粒尺寸、成分、形状、表面电荷等影响. 这些短程作用力对于不发生化学反应的活性胶体尤为重要, 例如受到电磁场驱动, 或者发生自热泳的胶体颗粒. 即便对于通过化学反应驱动的活性胶体来说, 这些短程作用力也往往对颗粒的组装起到至关重要的作用, 也可以用来解释一些单纯通过自扩散泳难以解释的现象.

短程作用力往往用于解释活性胶体的成对相互作用(pair-wise interaction). 本研究组^[55]在2013年报道了在H₂O₂溶液中自发运动的双金属微米棒之间的自组装现象. 我们发现2个靠近的Au-Pt微米棒会相互吸引并且交错组装(图3(d)). 这种组装是动态的, 大约持续数秒二聚体就会解离. 结合有限元分析结果, 我们提出了基于电偶极子的电场力作用机理. 我们认为, 运动的金铂双金属棒由于两端的不对称化学反应, 使铂端附近的电荷主要为正, 而金端为负. 当2个这样运动的微米棒靠近时, 类似于2个电偶

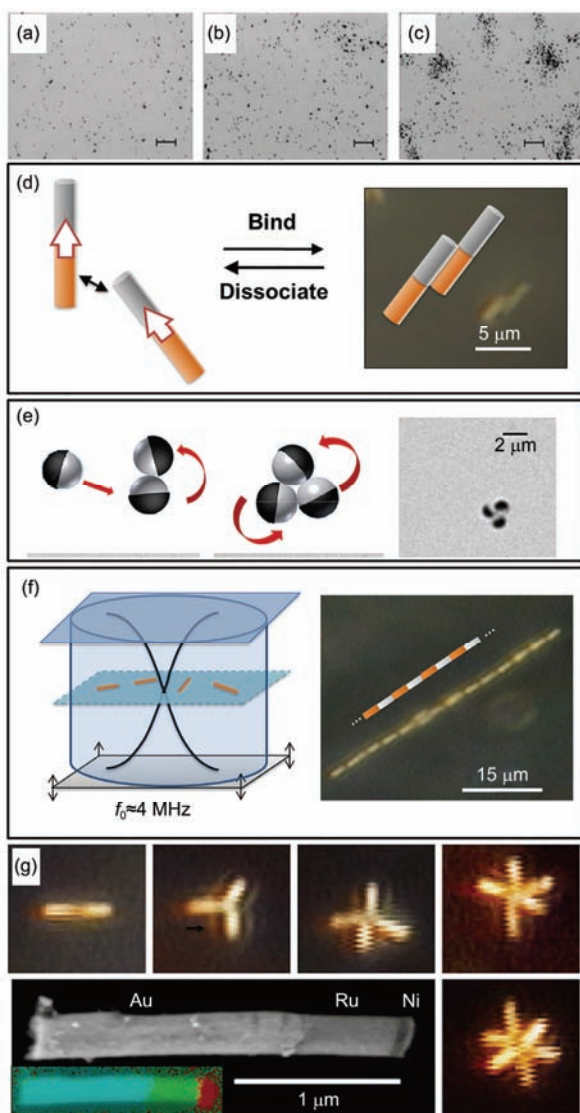


图 3 (网络版彩色)人工合成的活性胶体颗粒的自组装和群体行为。(a)~(c) AgCl颗粒在紫外光下群聚^[100]。Copyright © 2009 Wiley。(d) 金-铂双金属微米棒在过氧化氢中能够因为电场力形成二聚体^[55]。Copyright © 2013 National Academy of Sciences。(e) 表面镀铂的Janus球在过氧化氢中运动,并且能够通过疏水表面的相互作用而自组装^[101]。Copyright © 2013 National Academy of Sciences。(f) 超声波驱动的金属微米棒能够自组装为旋转的长链^[92]。Copyright © 2012 American Chemical Society。(g) 金属棒在超声波和磁场的共同作用下组装为团簇结构^[102]。Copyright © 2014 American Chemical Society

Figure 3 (Color online) Self-assembly and collective behaviors of synthetic active colloids. (a)~(c) Schooling of AgCl microparticles in UV light^[100]. Copyright © 2009 Wiley. (d) Au-Pt bimetallic microrods can form doublets in H_2O_2 by electrostatic interactions^[55]. Copyright © 2013 National Academy of Sciences. (e) Janus spheres half-coated with Pt can move in H_2O_2 , and self-assemble by hydrophobic interactions^[101]. Copyright © 2013 National Academy of Sciences. (f) Ultrasound propelled metallic microrods can self-assemble into spinning long chains^[92]. Copyright © 2012 American Chemical Society. (g) Metallic microrods assemble into clusters under ultrasound and magnetic fields^[102]. Copyright © 2014 American Chemical Society

极子接近,会由于电场力的作用发生吸引和排斥,从而倾向于排列为两端错开的方式,以降低电势能。更进一步的研究表明,该体系存在电场力和流体力学的共同作用^[107,108]。

在对 TiO_2 -Pt Janus小球的研究中,官建国研究组^[109]也发现了其相互作用与组装现象。在紫外线下, TiO_2 中的电子与空穴分离,电子富集于Pt表面,与水发生化学反应,空穴则在 TiO_2 表面将水氧化。该反应产生的带电粒子在Janus小球附近分布不对称,所产生的电场驱动带电的Janus小球,该机理类似于双金属微米棒在 H_2O_2 中的运动。作者发现这些 TiO_2 -Pt小球在运动过程中会异端靠近,逐渐聚集为多聚体,而当同极靠近时则彼此排斥。作者认为颗粒两级携带不同种电荷,实验观察到的聚集和分散现象可以通过近程的电场力彼此吸引排斥来解释。

表面发生化学反应的Janus小球虽然能够产生种种有趣的相互作用和群体行为,但是这些化学反应也让理解其作用机理变得更加复杂。为了建立一种更简单的研究群体行为的模型体系,Bartolo研究组^[110]制备了能够在外加电场下滚动的胶体小球,并观察到了在通道中的群聚现象。在实验中,他们将数百万个 $2.4 \mu\text{m}$ 大小的聚甲基丙烯酸甲酯小球放置在实验腔内,并通入垂直方向的电场,小球就会通过昆克效应(Quincke effect)旋转,并在实验腔底面运动起来。当达到一定的颗粒密度时($\sim 2\%$),这些运动的小球就会聚集成带并共同前进。理论分析结果指出,颗粒之间流体力学相互作用是群体行为产生的关键。交流电场也可以通过诱导电荷电泳效应,使Janus颗粒运动起来^[83]。利用这一效应,Granick研究组^[111]研究了运动的Janus小球与惰性球之间的组装行为,并观察到了有趣的团簇结构。Jing研究组^[84]对该体系的进一步研究发现,在适当的频率和颗粒密度下,Janus小球可以组装为头尾相接的链状,或运动方向一致的团聚体。

表面经过疏水处理的胶体颗粒也可以在水中自发组装,使疏水面互相靠近以降低表面能。例如Whitesides研究组^[112]制备了聚二甲基硅氧烷(PDMS)的毫米碟,在碟的侧面进行了疏水处理,并加入了铂,使其能够在 H_2O_2 中自发运动。他们观察到这样的微碟在水的表面能够自发旋转运动,并逐渐通过疏水面的相互作用形成二聚体。Solovev等人^[113]在微米尺度进行了相似的实验。他们制备了内壁是铂的

微米管, 将其置于 H_2O_2 溶液中, 通过催化反应产生的气泡使微米管向前运动. 他们观察到这些运动的微米管也能够动态自组装为团簇结构, 并推测原因是这些管末端产生的气体降低了局部的表面张力, 通过毛细作用使周围的颗粒向此处靠近. 在另外的实验中, Wang研究组^[101]合成了一半蒸镀有铂, 另一半用疏水基团修饰的二氧化硅微球. 这种微球可以在 H_2O_2 中运动, 并且疏水表面会互相靠近并组装为团簇结构(图3(e)).

前文提到兆赫兹超声波可以驱动微米金属棒在水溶液中高速运动, 研究者在这些体系中观察到了一些有趣的自组装行为. 例如, 超声波可以将运动中的金属棒排列为规整的链状(图3(f)), 在这些长链上金属棒前后穿梭, 并高速旋转^[92]. 当超声波撤去后, 颗粒马上分散, 而当超声波再次开启时, 颗粒又重新恢复链状, 体现了该组装的高度可逆性. Ahmed等人^[102]将含有一截磁性镍的金属微米棒置于超声波中驱动. 在这种环境中, 金属棒一方面受到超声波的作用力自发运动, 另一方面彼此之间又存在磁性吸引力, 所以驱动力和吸引力之间的相对大小决定了金属棒的相互作用力. 实验中观察到通过调节超声波的强度, 可以得到金属棒的二聚、三聚、四聚或多聚体(图3(g)). 作者还将化学反应动力学方程引入, 对金属棒的组装过程进行了量化研究, 得到了金属棒组装的平衡常数. Nelson研究组^[88]则报道了外界磁场驱动的螺旋形活性胶体也可以通过旋转彼此自组装.

除实验性研究外, 学术界对于活性胶体的相互作用、群体行为、自组装等现象进行了大量的理论研究和模拟工作. Soto和Golestanian^[114,115]模拟了一个进行催化反应的活性胶体之间的群体行为, 发现了有趣的震荡现象. Sharifi-Mood等人^[116]通过理论分析和数值模拟研究了类似的体系, 发现2个运动中的活性胶体颗粒可能彼此接近并形成聚集体, 也可能彼此远离, 而颗粒在相互作用前的旋转对于决定之后的作用模式至关重要. Wensink等人^[117]则使用二维模拟研究了自驱动的粒子形状和相互作用之间的关系, 发现颗粒前后端形状对称性只要发生轻微改变, 颗粒的群体行为就会有显著的变化. 这对研究活性物质的行为, 以及操控活性物质, 都具有重要的指导意义. Mognetti等人^[118]用三维模型模拟了活性胶体形成活性群簇的过程. Adhikari研究组^[119]研究了2个活性胶体颗粒之间的流体力学作用, 并预测了不同的

流体力学作用可能导致的颗粒聚集状态. 在该工作基础上, Payati和Najafi^[120]进一步研究了流体力学和化学反应所产生的浓度梯度共同作用下的颗粒聚集. 施夏清和马余强^[121,122]通过数值模拟研究了杆状自驱动颗粒形成的向列相, 重点关注了系统中拓扑缺陷的产生、湮灭和运动, 发现缺陷决定了系统众多的统计和动力学性质. Li等人^[123]研究了高分子刷和自驱动胶体的相互作用, 发现当自驱动力增加时, 进入高分子刷的胶体变多, 这些进入的自驱动胶体能够有效改变高分子刷的性质, 如链长和平均端点距离等. Yang等人^[124]研究了圆形轨迹的自驱动颗粒的集体行为, 发现颗粒自组织形成涡旋, 并探究了不同参数条件下涡旋态的性质.

4 结语

本文以人工合成活性胶体和运动细菌为例讨论了活性胶体的驱动机制、相互作用与动态自组装行为. 由于篇幅限制, 未能讨论其他尺度的活性物质, 比如宏观尺度的人群、鸟群、鱼群和驱动的杆状颗粒等^[125], 及其相应的理论和模型研究. 时空尺度的差异使这些宏观活性物质的驱动和相互机制都与活性胶体有所不同, 但它们表现出的集体运动却有很多共性, 这暗示着可能存在某些形成集体运动的普适机制. 为了澄清这一可能的机制, 近20来, 物理学家通过非平衡态统计力学和非线性动力学的方法为集体运动建立了唯象数值和理论模型^[125]. 这些理论和模型研究将为理解和调控活性物质的行为奠定坚实的基础, 拓展我们对生命系统中自组织行为的认识, 也可能为我们设计新的智能响应材料和自修复材料提供新思路.

基于活性胶体领域近年来的研究热点及笔者对本领域发展的思考, 提出以下一些学科前沿问题和未来展望:

(i) 研发具有新驱动机制的活性胶体. 过去几年不断有新的活性胶体出现, 比如电场驱动的Quincke胶体^[108]、Marangoni驱动的液滴^[126]、超声波驱动的金属微米棒^[92]. 同时, 理论工作者也提出了若干可能的驱动方式, 比如相互作用的催化反应胶体^[116]等, 有待实验验证. 近年来出现的利用超声波等外界刺激引发的颗粒自驱动为本方面的研究开辟了新的思路, 但是对应的机理仍需要进一步的研究工作从理论和实验两方面完善. 特别是需要寻找

不产生气泡、速度高、可控性强、运动独立自主的驱动体系,以满足活性物质,尤其是高颗粒密度下运动研究的需要。

(ii) 活性胶体形成的动态团簇. 活性胶体能够在很低密度下形成动态团簇^[66,104,127],这些团簇的形成起源于系统的非平衡态特性,是自驱动系统特有的现象.为解释团簇的形成,Cates和Tailleur^[128]提出基于活性的相分离(motility-induced phase separation)的理论观点.如何在实验中系统验证该理论的预言是当前研究的焦点之一.另一方面,为了理解动态团簇的形成,需要首先对活性胶体的相互作用(包括短程的和长程的)有较为深刻的理解,这方面的系统性实验研究也是本领域急需的。

(iii) 活性胶体在高密度的行为.当系统密度增加时,热力学驱动的胶体系统会经历玻璃化转变,体系从液体状态转变成非晶的固体.最近有理论^[129]和

数值^[130]工作证明活性胶体在高密度条件下也会发生玻璃化转变,但转变发生的条件受具体驱动方式的影响.在实验上验证这些理论预言不但可以提高我们对高密度自驱动体系性质的理解,同时可以解释揭示玻璃化转变的共性和本质.如前所述,这些实验的难点是寻找能够在高颗粒密度下长时间稳定运动的人工活性胶体体系。

(iv) 寻找描述活性胶体系统的热力学参数.很多条件下,活性胶体系统含有大量的个体,研究人员试图利用非平衡态统计物理的语言来描述此类系统.比如Cugliandolo研究组^[131]证明可以利用涨落-耗散关系定义活性胶体系统中的有效温度;而Solon等人^[125]证明压强不是描述自驱动系统的状态函数,压强的定义取决于胶体和边界的相互作用等系统特性.这些研究引发了是否可以用热力学语言描述活性系统的热烈讨论,形成了当前研究的热点。

参考文献

- Berg H E. *Coli in Motion*. New York: Springer, 2003
- Bäumer-Schleinkofer Brian J. Ford: The leeuwenhoek legacy. *Ber Wissenschaftsgesch*, 1993, 16: 150
- Engelmann T W. *Bakterium photometricum: Ein beitrag zur vergleichenden physiologie des licht- und farbennsinnes*. *Pflugers Arch Gesamte Phys Menschen Tiere*, 1883, 42: 183–186
- Adler J, Templeton B. The effect of environmental conditions on the motility of *Escherichia coli*. *J Gen Microbiol*, 1967, 46: 175–184
- Berg H C, Brown D A. Chemotaxis in *Escherichia coli* analysed by three-dimensional tracking. *Nature*, 1972, 239: 500–504
- Macnab R M, Koshland D E. The gradient-sensing mechanism in bacterial chemotaxis. *Proc Natl Acad Sci USA*, 1972, 69: 2509–2512
- Berg H C. Motile behavior of bacteria. *Phys Today*, 2000, 53: 24–29
- Hancock G J. The self-propulsion of microscopic organisms through liquids. *Proc R Soc London Ser A*, 1953, 217: 96–121
- Lighthill J. Flagellar hydrodynamics: The john von neumann lecture, 1975. *SIAM Rev*, 1976, 18: 161–230
- Kearns D B. A field guide to bacterial swarming motility. *Nat Rev Microbiol*, 2010, 8: 634–644
- Paxton W F, Kistler K C, Olmeda C C, et al. Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 13424–13431
- Fournier-Bidoz S, Arsenault A C, Manners I, et al. Synthetic self-propelled nanomotors. *Chem Commun*, 2005, 4: 441–443
- Wang Y, Hernandez R M, Bartlett D J, et al. Bipolar electrochemical mechanism for the propulsion of catalytic nanomotors in hydrogen peroxide solutions. *Langmuir*, 2006, 22: 10451–10456
- Wang W, Duan W, Ahmed S, et al. Small power: Autonomous nano- and micromotors propelled by self-generated gradients. *Nano Today*, 2013, 8: 531–534
- Duan W, Wang W, Das S, et al. Synthetic nano- and micromachines in analytical chemistry: Sensing, migration, capture, delivery, and separation. *Annul Rev Anal Chem*, 2015, 8: 311–333
- Lauga E, Thomas R P. The hydrodynamics of swimming microorganisms. *Rep Prog Phys*, 2009, 72: 096601
- Vicsek T, Zafeiris A. Collective motion. *Phys Rep*, 2012, 517: 71–140
- Marchetti M C, Joanny J F, Ramaswamy S, et al. Hydrodynamics of soft active matter. *Rev Mod Phys*, 2013, 85: 1143–1189
- Elgeti J, Winkler R G, Gompper G. Physics of microswimmers—Single particle motion and collective behavior: A review. *Rep Prog Phys*, 2015, 78: 056601
- Drescher K, Dunkel J, Cisneros L H, et al. Fluid dynamics and noise in bacterial cell-cell and cell-surface scattering. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 10940–10945
- Di Leonardo R, Dell'arciprete D, Angelani L, et al. Swimming with an image. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 038101

- 22 Kaiser A, Peshkov A, Sokolov A, et al. Transport powered by bacterial turbulence. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 158101
- 23 Zhang H P, Beer A, Florin E L, et al. Collective motion and density fluctuations in bacterial colonies. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 13626–13630
- 24 Chattopadhyay S, Moldovan R, Yeung C, et al. Swimming efficiency of bacterium *Escherichia coli*. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 13712–13717
- 25 Rodenborn B, Chen C H, Swinney H L, et al. Propulsion of microorganisms by a helical flagellum. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 338–347
- 26 Liu B, Powers T R, Breuer K S. Force-free swimming of a model helical flagellum in viscoelastic fluids. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 19516–19520
- 27 Berke A P, Turner L, Berg H C, et al. Hydrodynamic attraction of swimming microorganisms by surfaces. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 038102
- 28 Li G, Tang J X. Accumulation of microswimmers near a surface mediated by collision and rotational brownian motion. *Phys Rev Lett*, 2009, 103: 078101
- 29 Lauga E, Diluzio W R, Whitesides G M, et al. Swimming in circles: Motion of bacteria near solid boundaries. *Biophys J*, 2006, 90: 400–412
- 30 Spagnolie S E, Lauga E. Hydrodynamics of self-propulsion near a boundary: Predictions and accuracy of far-field approximations. *J Fluid Mech*, 2012, 700: 105–147
- 31 Petroff A P, Wu X L, Libchaber A. Fast-moving bacteria self-organize into active two-dimensional crystals of rotating cells. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 158102
- 32 Chen X, Yang X, Yang M, et al. Dynamic clustering in suspension of motile bacteria. *Europhys Lett*, 2015, 111: 54002
- 33 Carlsen R W, Sitti M. Bio-hybrid cell-based actuators for microsystems. *Small*, 2014, 10: 3831–3851
- 34 Darnton N, Turner L, Breuer K, et al. Moving fluid with bacterial carpets. *Biophys J*, 2004, 86: 1863–1870
- 35 Behkam B, Sitti M. Bacterial flagella-based propulsion and on/off motion control of microscale objects. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 023902
- 36 Di Leonardo R, Angelani L, Dell'arciprete D, et al. Bacterial ratchet motors. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2010, 107: 9541–9545
- 37 Gao Z, Li H, Chen X, et al. Using confined bacteria as building blocks to generate fluid flow. *Lab Chip*, 2015, 15: 4555–4562
- 38 Dombrowski C, Cisneros L, Chatkaew S, et al. Self-concentration and large-scale coherence in bacterial dynamics. *Phys Rev Lett*, 2004, 93: 098103
- 39 Sokolov A, Aranson I S, Kessler J O, et al. Concentration dependence of the collective dynamics of swimming bacteria. *Phys Rev Lett*, 2007, 98: 158102
- 40 Wensink H H, Dunkel J, Heidenreich S, et al. Meso-scale turbulence in living fluids. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2012, 109: 14308–14313
- 41 Saintillan D, Shelley M J. Instabilities and pattern formation in active particle suspensions: Kinetic theory and continuum simulations. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 178103
- 42 Underhill P T, Hernandez-Ortiz J P, Graham M D. Diffusion and spatial correlations in suspensions of swimming particles. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 248101
- 43 Miño G, Mallouk T E, Darnige T, et al. Enhanced diffusion due to active swimmers at a solid surface. *Phys Rev Lett*, 2011, 106: 048102
- 44 López H M, Gachelin J, Douarache C, et al. Turning bacteria suspensions into superfluids. *Phys Rev Lett*, 2015, 115: 028301
- 45 Zhao K, Tseng B S, Beckerman B, et al. Psl trails guide exploration and microcolony formation in *Pseudomonas aeruginosa* biofilms. *Nature*, 2013, 497: 388–391
- 46 Jiang H R, Yoshinaga N, Sano M. Active motion of a Janus particle by self-thermophoresis in a defocused laser beam. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 268302
- 47 Gibbs J G, Zhao Y P. Autonomously motile catalytic nanomotors by bubble propulsion. *Appl Phys Lett*, 2009, 94: 163104
- 48 Tottori S, Zhang L, Peyer K E, et al. Assembly, disassembly, and anomalous propulsion of microscopic helices. *Nano Lett*, 2013, 13: 4263–4268
- 49 Yadav V, Duan W, Butler P J, et al. Anatomy of nanoscale propulsion. *Annu Rev Biophys*, 2015, 44: 77–100
- 50 Wang W, Chiang T Y, Velegol D, et al. Understanding the efficiency of autonomous nano- and microscale motors. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 10557–10565
- 51 Nourhani A, Crespi V H, Lammert P E. Self-consistent nonlocal feedback theory for electrocatalytic swimmers with heterogeneous surface chemical kinetics. *Phys Rev E*, 2015, 91: 062303
- 52 Yariv E. Electrokinetic self-propulsion by inhomogeneous surface kinetics. *Proc R Soc A*, 2010, 467: 1645–1664
- 53 Moran J, Wheat P, Posner J. Locomotion of electrocatalytic nanomotors due to reaction induced charge autoelectrophoresis. *Phys Rev E*, 2010, 81: 1741

- 54 Moran J L, Posner J D. Electrokinetic locomotion due to reaction-induced charge auto-electrophoresis. *J Fluid Mech*, 2011, 680: 31–66
- 55 Wang W, Duan W, Sen A, et al. Catalytically powered dynamic assembly of rod-shaped nanomotors and passive tracer particles. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2013, 110: 17744–17749
- 56 Chiang T Y, Velegol D. Localized electroosmosis (LEO) induced by spherical colloidal motors. *Langmuir*, 2014, 30: 2600–2607
- 57 Wheat P M, Marine N A, Moran J L, et al. Rapid fabrication of bimetallic spherical motors. *Langmuir*, 2010, 26: 13052–13055
- 58 Catchmark J M, Subramanian S, Sen A. Directed rotational motion of microscale objects using interfacial tension gradients continually generated via catalytic reactions. *Small*, 2005, 1: 202–206
- 59 Qin L D, Banholzer M J, Xu X Y, et al. Rational design and synthesis of catalytically driven nanorotors. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 14870–14871
- 60 Wang Y, Fei S T, Byun Y M, et al. Dynamic interactions between fast microscale rotors. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 9926–9927
- 61 Ibele M E, Wang Y, Kline T R, et al. Hydrazine fuels for bimetallic catalytic microfluidic pumping. *J Am Chem Soc*, 2007, 129: 7762–7763
- 62 Liu R, Sen A. Autonomous nanomotor based on copper–platinum segmented nanobattery. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20064–20067
- 63 Mano N, Heller A. Bioelectrochemical propulsion. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 11574–11575
- 64 Anderson J L. Colloid transport by interfacial forces. *Annu Rev Fluid Mech*, 2003, 21: 61–99
- 65 Velegol D, Garg A, Guha R, et al. Origins of concentration gradients for diffusiophoresis. *Soft Matter*, 2016, 12: 4686–4703
- 66 Golestanian R, Liverpool T, Ajdari A. Propulsion of a molecular machine by asymmetric distribution of reaction products. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 220801
- 67 Brown A, Poon W. Ionic effects in self-propelled Pt-coated Janus swimmers. *Soft Matter*, 2014, 10: 4016–4027
- 68 Ebbens S, Gregory D A, Dunderdale G, et al. Electrokinetic effects in catalytic platinum-insulator Janus swimmers. *Europhys Lett*, 2014, 106: 58003
- 69 Buttinoni I, Bialké J, Kümmel F, et al. Dynamical clustering and phase separation in suspensions of self-propelled colloidal particles. *Phys Rev Lett*, 2013, 110: 238301
- 70 Volpe G, Buttinoni I, Vogt D, et al. Microswimmers in patterned environments. *Soft Matter*, 2011, 7: 8810–8815
- 71 Weinert F M, Braun D. Observation of slip flow in thermophoresis. *Phys Rev Lett*, 2008, 101: 168301
- 72 Rasuli S N, Golestanian R. Thermophoresis for a single charged colloidal particle. *J Phys Condens Matter*, 2005, 17: S1171–S1176
- 73 Baraban L, Streubel R, Makarov D, et al. Fuel-free locomotion of Janus motors: Magnetically induced thermophoresis. *ACS Nano*, 2012, 7: 1360–1367
- 74 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
- 75 Yang M C, Ripoll M. Simulations of thermophoretic nanoswimmers. *Phys Rev E*, 2011, 84: 001401
- 76 Golestanian R. Collective behavior of thermally active colloids. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 038303
- 77 Solovev A A, Mei Y, Bermúdez Ureña E, et al. Catalytic microtubular jet engines self-propelled by accumulated gas bubbles. *Small*, 2009, 5: 1688–1692
- 78 Xuan M, Shao J, Lin X, et al. Self-propelled Janus mesoporous silica nanomotors with sub-100 nm diameters for drug encapsulation and delivery. *ChemPhysChem*, 2014, 15: 2255–2260
- 79 Li J, Rozen I, Wang J. Rocket science at the nanoscale. *ACS Nano*, 2016, 10: 5619–5634
- 80 Chang S T, Paunov V N, Petsev D N, et al. Remotely powered self-propelling particles and micropumps based on miniature diodes. *Nat Mater*, 2007, 6: 235–240
- 81 Calvo-Marzal P, Sattayasamitsathit S, Balasubramanian S, et al. Propulsion of nanowire diodes. *Chem Commun*, 2010, 46: 1623–1624
- 82 Loget G, Kuhn A. Electric field-induced chemical locomotion of conducting objects. *Nat Commun*, 2011, 2: 1407–1422
- 83 Gangwal S, Cayre O J, Bazant M Z, et al. Induced-charge electrophoresis of metallodielectric particles. *Phys Rev Lett*, 2008, 100: 058302
- 84 Yan J, Han M, Zhang J, et al. Reconfiguring active particles by electrostatic imbalance. *Nat Mater*, 2016, 15: 1095–1099
- 85 Nishiguchi D, Sano M. Mesoscopic turbulence and local order in Janus particles self-propelling under an ac electric field. *Phys Rev E*, 2015, 92: 052309
- 86 Dreyfus R, Baudry J, Roper M L, et al. Microscopic artificial swimmers. *Nature*, 2005, 437: 862–865
- 87 Peyer K E, Tottori S, Qiu F M, et al. Magnetic helical micromachines. *Chem Eur J*, 2013, 19: 28–38
- 88 Ghosh A, Fischer P. Controlled propulsion of artificial magnetic nanostructured propellers. *Nano Lett*, 2009, 9: 2243–2245
- 89 Tottori S, Zhang L, Qiu F M, et al. Magnetic helical micromachines: Fabrication, controlled swimming, and cargo transport. *Adv Mater*, 2012, 24: 811–816

- 90 Nelson B J, Kaliakatsos I K, Abbott J J. Microrobots for minimally invasive medicine. *Annu Rev Biomed Eng*, 2010, 12: 55–85
- 91 Rao K J, Li F, Meng L, et al. A force to be reckoned with: A review of synthetic microswimmers powered by ultrasound. *Small*, 2015, 11: 2836–2846
- 92 Wang W, Castro L A, Hoyos M, et al. Autonomous motion of metallic microrods propelled by ultrasound. *ACS Nano*, 2012, 6: 6122–6132
- 93 Garcia-Gradilla V, Sattayasamitsathit S, Soto F, et al. Ultrasound-propelled nanoporous gold wire for efficient drug loading and release. *Small*, 2014, 10: 4154–4159
- 94 Garcia-Gradilla V, Orozco J, Sattayasamitsathit S, et al. Functionalized ultrasound-propelled magnetically guided nanomotors: Toward practical biomedical applications. *ACS Nano*, 2013, 7: 9232–9240
- 95 Wang W, Li S, Mair L, et al. Acoustic propulsion of nanorod motors inside living cells. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 3201–3204
- 96 Nadal F, Lauga E. Asymmetric steady streaming as a mechanism for acoustic propulsion of rigid bodies. *Phys Fluids*, 2014, 26: 082001
- 97 Andreas Z, Holger S. Emergent behavior in active colloids. *J Phys Condens Matter*, 2016, 28: 253001
- 98 Bechinger C, Leonardo R D, Löwen H, et al. Active brownian particles in complex and crowded environments. arXiv:1602.00081, 2016
- 99 Aranson I S. Collective behavior in out-of-equilibrium colloidal suspensions. *C R Phys*, 2013, 14: 518–527
- 100 Ibele M, Mallouk T E, Sen A. Schooling behavior of light-powered autonomous micromotors in water. *Angew Chem Int Ed*, 2009, 48: 3308–3312
- 101 Gao W, Pei A, Feng X, et al. Organized self-assembly of Janus micromotors with hydrophobic hemispheres. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 998–1001
- 102 Ahmed S, Gentekos D T, Fink C A, et al. Self-assembly of nanorod motors into geometrically regular multimers and their propulsion by ultrasound. *ACS Nano*, 2014, 8: 11053–11060
- 103 Hong Y, Diaz M, Córdova-Figueroa U M, et al. Light-driven titanium-dioxide-based reversible microfireworks and micromotor/micropump systems. *Adv Funct Mater*, 2010, 20: 1568–1576
- 104 Duan W, Liu R, Sen A. Transition between collective behaviors of micromotors in response to different stimuli. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 1280–1283
- 105 Medermott J J, Kar A, Daher M, et al. Self-generated diffusioosmotic flows from calcium carbonate micropumps. *Langmuir*, 2012, 28: 15491–15497
- 106 Palacci J, Sacanna S, Steinberg A P, et al. Living crystals of light-activated colloidal surfers. *Science*, 2013, 339: 936–940
- 107 Jewell E L, Wang W, Mallouk T E. Catalytically driven assembly of trisegmented metallic nanorods and polystyrene tracer particles. *Soft Matter*, 2016, 12: 2501–2504
- 108 Davies Wykes M S, Palacci J, Adachi T, et al. Dynamic self-assembly of microscale rotors and swimmers. *Soft Matter*, 2016, 12: 4584–4589
- 109 Mou F, Kong L, Chen C, et al. Light-controlled propulsion, aggregation and separation of water-fuelled TiO₂/Pt Janus submicromotors and their “on-the-fly” photocatalytic activities. *Nanoscale*, 2016, 8: 4976–4983
- 110 Bricard A, Caussin J B, Desreumaux N, et al. Emergence of macroscopic directed motion in populations of motile colloids. *Nature*, 2013, 503: 95–98
- 111 Zhang J, Yan J, Granick S. Directed self-assembly pathways of active colloidal clusters. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 5166–5169
- 112 Ismagilov R F, Schwartz A, Bowden N, et al. Autonomous movement and self-assembly. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 652–654
- 113 Solovev A A, Sanchez S, Schmidt O G. Collective behaviour of self-propelled catalytic micromotors. *Nanoscale*, 2013, 5: 1284–1293
- 114 Soto R, Golestanian R. Self-assembly of active colloidal molecules with dynamic function. *Phys Rev E*, 2015, 91: 058302
- 115 Soto R, Golestanian R. Self-assembly of catalytically active colloidal molecules: Tailoring activity through surface chemistry. *Phys Rev Lett*, 2014, 112: 068301
- 116 Sharifi-Mood N, Mozaffari A, Ordoña-Figueroa U M C. Pair interaction of catalytically active colloids: From assembly to escape. arXiv:1510.03000v1, 2015
- 117 Wensink H H, Kantsler V, Goldstein R E, et al. Controlling active self-assembly through broken particle-shape symmetry. *Phys Rev E*, 2014, 89: 010302
- 118 Mognetti B M, Sarić A, Angioletti-Uberti S, et al. Living clusters and crystals from low-density suspensions of active colloids. *Phys Rev Lett*, 2013, 111: 245702
- 119 Pandey A, Kumar P B S, Adhikari R. Flow-induced nonequilibrium self-assembly in suspensions of stiff, apolar, active filaments. arXiv:1408.0433v1, 2014
- 120 Bayati P, Najafi A. Interaction between catalytic micro motors. arXiv:1510.07891, 2015
- 121 Shi X Q, Ma Y Q. Topological structure dynamics revealing collective evolution in active nematics. *Nat Commun*, 2013, 4: 1–9

- 122 Shi X Q, Ma Y Q. Non-equilibrium structure and dynamics of active matter (in Chinese). *Physics*, 2008, 41: 31–38 [施夏清, 马余强. 活力物质的非平衡结构和动力学. *物理*, 2008, 41: 31–38]
- 123 Li H S, Zhang B K, Li J, et al. Brush in the bath of active particles: Anomalous stretching of chains and distribution of particles. *J Chem Phys*, 2015, 143: 224903
- 124 Yang Y, Qiu F, Gompper G. Self-organized vortices of circling self-propelled particles and curved active flagella. *Phys Rev E*, 2014, 89: 012720
- 125 Solon A P, Fily Y, Baskaran A, et al. Pressure is not a state function for generic active fluids. *Nat Phys*, 2015, 11: 673–678
- 126 Izri Z, Van Der Linden M N, Michelin S, et al. Self-propulsion of pure water droplets by spontaneous marangoni-stress-driven motion. *Phys Rev Lett*, 2014, 113: 248302
- 127 Theurkauff I, Cottin-Bizonne C, Palacci J, et al. Dynamic clustering in active colloidal suspensions with chemical signaling. *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 268303
- 128 Cates M E, Tailleur J. Motility-induced phase separation. *Annu Rev Condens Matter Phys*, 2015, 6: 219–244
- 129 Berthier L, Kurchan J. Non-equilibrium glass transitions in driven and active matter. *Nat Phys*, 2013, 9: 310–314
- 130 Ni R, Cohen Stuart M A, Dijkstra M, et al. Crystallizing hard-sphere glasses by doping with active particles. *Soft Matter*, 2014, 10: 6609–6613
- 131 Loi D, Mossa S, Cugliandolo L F. Effective temperature of active complex matter. *Soft Matter*, 2011, 7: 3726–3729

Summary for “活性胶体的个体行为与动态自组装”

Individual behaviors and dynamic self-assembly of active colloids

ZHOU Chao¹, WANG Wei^{1*} & ZHANG HePeng^{2,3,4*}

¹ Shenzhen Graduate School, Harbin Institute of Technology, Shenzhen 518055, China;

² Department of Physics and Astronomy, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

³ Institute of Natural Sciences, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

⁴ Collaborative Innovation Center of Advanced Microstructures, Nanjing 210093, China

* Corresponding authors, E-mail: wwang@hitsz.edu.cn; hepeng_zhang@sjtu.edu.cn

In recent years, there is mounting interest in the study of active matters that self-propel by consuming energy and therefore lie beyond thermal equilibrium. Examples include fish schools, bird flocks, bacteria colonies, and tissues made of live cells, to name a few. Mobility of the individual components of these groups, coupled with communications among group members following some simple rules, often gives rise to fascinating and complex emergent behaviors.

At the microscale, bacteria are often studied as model systems to understand how individual motion leads to collective behaviors. More recently, synthetic colloids that demonstrate autonomous motion and interesting dynamic assembly behaviors have been developed. Owing to their ease of fabrication, uniformity and functionalizability, these synthetic colloids have attracted much attention in extending our capability in the study of active matters.

In this review, we highlight the recent development in the field of active colloids, which include both natural microorganisms as well as synthetic colloids. We begin with a short overview of the research on bacteria. When isolated, bacteria convert nutrients in the environment into directional motion randomized by Brownian motion, at a force scale around pN. A densely populated bacteria bath, however, demonstrate complicated collective behaviors such as swarming and the formation of biofilm. This is mostly attributed to hydrodynamic interaction and volume-exclusion effect at short time scales, while at longer times the chemicals excreted by bacteria start to significantly contribute to inter-bacteria communication.

We then turn our attention to synthetic active colloids, especially their experimental aspects. A few popular synthetic systems are first described, focusing on their individual propulsion mechanisms. These include colloids propelled by self-generated gradients, such as self-electrophoresis, self-diffusiophoresis and self-thermophoresis. A few other popular mechanisms are also briefly introduced, including bubble-propulsion, and colloids driven by external fields (electromagnetic and ultrasound).

Synthetic microswimmers when moving close by are found to communicate and interact with each other in a variety of ways, displaying collective behaviors ranging from clustering, schooling, and phase separation. We discuss the recent progress in the dynamic assembly of these active colloids, highlighting the complicated interplay among chemical gradients, electrostatic interactions, van der Waals forces and hydrodynamic interaction. It is common to find an active colloid that interacts with its neighbors by a combination of these mechanisms, especially for those driven by chemical gradients where chemical reactions, electric fields and hydrodynamic flows are intricately coupled. Although the behaviors of active colloids often bear striking resemblance to living microorganisms, the nature of their interactions reminds us of how fundamentally different these two types of swimmers are. Understanding their behaviors requires the collective wisdom of experimentalists, theorists and modeling experts. A well-defined model system that promises simple fabrication, ease of functionalization, tunability of parameters, and good reproducibility is also highly desired.

At the end of this review, we present the possible directions for future studies in this field. These include: (1) The pursuit of new propulsion mechanisms for active colloids, particularly those that are biocompatible and/or suitable for high population density studies; (2) better understanding of the dynamic clustering effect of active colloids; (3) further exploration of behaviors of active colloids at high number densities; (4) the pursuit of appropriate thermodynamic parameters to describe active colloid systems.

active colloids, self-propulsion, self-assembly, active matter, collective behaviors

doi: 10.1360/N972016-00870