

Cząstki Janusa, syntetyczne pływaki i materia aktywna w mikroskali

Maciej Lisicki

Instytut Fizyki Teoretycznej, Wydział Fizyki Uniwersytetu Warszawskiego*

Streszczenie. Materia aktywna to układy złożone z wielu elementów, które poruszają się czerpiąc energię z otoczenia. Jednym z przykładów są orzęski – jednokomórkowe mikroorganizmy, poruszające się poprzez wytworzenie na swojej powierzchni przepływu za pomocą setek drobnych rzęsek pokrywających ich komórki. Mechanizm ten zainspirował prace nad sztucznymi mikropływakami, które poruszają się wykorzystując wytwarzane przez siebie gradienty odpowiednich wielkości fizycznych, takich jak temperatura, stężenie produktów reakcji chemicznej albo pole elektryczne. W poniższym artykule omawiam krótko mechanizmy fizyczne rządzące ruchem syntetycznych mikropływaków i podsumowuję dotychczasowe próby wykorzystania wspomnianych zjawisk do napędzania aktywnych mikrocząstek. Wskazuję niektóre kierunki rozwoju i wyzwania stojące przed bionaśladową mikroinżynierią, takie jak kontrola ruchu cząstek przy użyciu zewnętrznych bodźców, i prezentuję potencjalne rozwiązania.

Słowa kluczowe: materia aktywna, materia miękka, mikropływaki, lepkość, hydrodynamika, biologiczna mechanika płynów, nanoroboty, pływanie, dyfuzjoforeza

Abstract. Active matter are systems comprising of many elements which move by drawing the energy from their environment. An example are ciliates – unicellular microorganisms which move by generating flow on their surfaces using hundreds of tiny cilia covering their cell bodies. This mechanism has inspired works on artificial microswimmers which move in response to self-generated gradients of various physical quantities, such as temperature, concentration of chemical species, or electric field. In this article, I briefly review the basic physical mechanisms governing the motion of synthetic microswimmers and summarise previous implementations using the above mentioned phenomena to propel microparticles. I highlight possible developments and challenges of biomimetic microengineering, such as the control of motion of particles using external stimuli, and present potential solutions.

Keywords: active matter, soft matter, microswimmers, viscosity, hydrodynamics, biological fluid mechanics, nanorobots, swimming, diffusiophoresis

Wprowadzenie

Tam na dole jest mnóstwo miejsca! Zaproszenie do wejścia na nowe pole fizyki. Tak Richard Feynman zatyłował swój wykład w 1959 r. na zjeździe Amerykańskiego Towarzystwa Fizycznego. Późniejszy noblista narysował w nim ekscytujące perspektywy, jakie niosą ze sobą miniaturyzacja i możliwość manipulacji materią w mikro- i nanoskali. Wykład ten, wydany później drukiem [1], uznawany jest dziś za pierwszy manifest nanotechnologii, będącej wówczas bardziej wizją i marzeniem. Z perspektywy czasu możemy jedynie docenić precyzję i błyskotliwość Feynmana, który określił wyzwania i kierunki rozwoju technologii wymagające głębszego zrozumienia fizyki procesów w mikroskali niedostrzegalnej gołym okiem, ale wciąż znacznie większej niż rozmiary atomów. W toku wykładu rozważał on możliwość konstrukcji małych maszyn, które dzięki

zjawisku lubrykacji i dominującej roli lepkości w mikroświecie nie wymagałyby smarowania. Puszczając wodze fantazji, opisał mechanicznego chirurga, tak małego, że może zostać wprowadzony do naczynia krwionośnego, powędrawać nim do serca i tam od wewnątrz naprawić wadliwą zastawkę. Mimo że jego opis zajmuje tylko kilka zdań, od lat rozpala wyobraźnię badaczy i lekarzy perspektywą potencjalnych zastosowań. Dziś, sześćdziesiąt lat później, dysponujemy technikami interwencji medycznej, o których prawdopodobnie nie śnili nawet uczestnicy tamtego zjazdu, a dziedzina manipulacji materią w skali mikro rozrosła się na pograniczu fizyki, biologii, inżynierii materiałowej, informatyki i wielu innych nauk, stawiając i rozwiązując prawdziwie interdyscyplinarne problemy badawcze. Rozwinięte w międzyczasie techniki doświadczalne i diagnostyczne znacząco przybliżyły nas do futurystycznego celu, jakim jest kontrola i programowanie ruchu mikro-

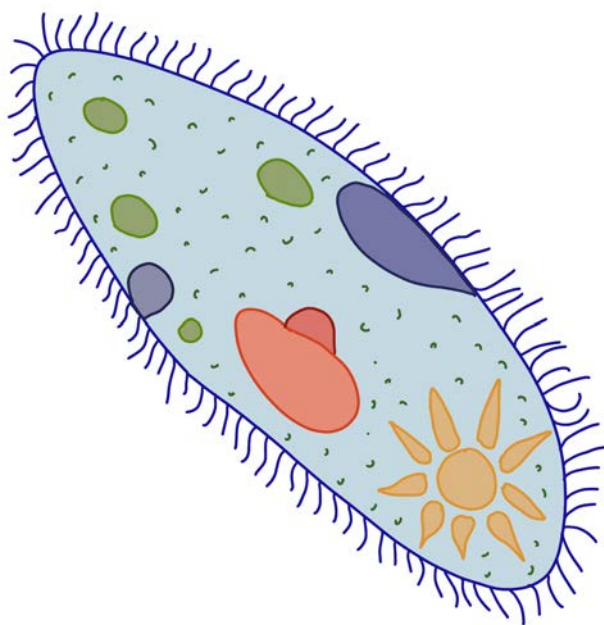
*ORCID: 0000-0002-6976-0281; mklis@fuw.edu.pl

obiektów w zastosowaniach medycznych czy technologicznych.

Badania materii aktywnej – jak nazwano układy, których elementy mogą samoistnie poruszać się czerpiąc energię ze swojego otoczenia i przekształcając ją w energię kinetyczną – rozwinęły się dziś w osobną i bardzo żywotną dziedzinę. Obejmuje ona wiele skal czasowych i przestrzennych, m.in. zachowania ptaków w stadach (np. szpaków, tworzących na wieczornym niebie dynamicznie ewoluujące wzory), ryb w ławicach (jako forma ochrony przed drapieżnikami), ale również bakterii w biofilmach i innych mikroorganizmów w środowisku wodnym [2, 3]. Jej przedmiotem są zarówno badania indywidualnych elementów składowych i zrozumienie mechanizmów konwersji energii, szczegółów oddziaływania i sprzężenia z otoczeniem, tak ważnych np. dla przeżycia mikroorganizmów, jak również prace nad efektami kolektywnymi i emergencją nowych zjawisk w dużych populacjach. Jedne i drugie mogą być z powodzeniem opisywane na różnych poziomach dokładności, począwszy od minimalistycznych modeli gruboziarnistych, a skończywszy na wyrafinowanych symulacjach numerycznych. Obecne trendy i szczególnie ciekawe kierunki badań nakreśla publikowana co roku „mapa drogowa” badań nad materią aktywną, redagowana przez zespół czołowych światowych badaczy [4]. W dalszej części artykułu skupię się na materii aktywnej w skali mikro, reprezentowanej przez biologiczne i syntetyczne pływaki.

Odwiecznym źródłem inspiracji w tego typu badaniach jest otaczająca nas natura. Wiele urządzeń mechanicznych sprytnie naśladuje mechanizmy obserwowane w przyrodzie, wykorzystując te same efekty fizyczne. Poniżej przedstawię zjawisko dyfuzjoforezy i pokażę, w jaki sposób może ono zostać wykorzystane do syntezy mikrocząstek, które potrafią przekształcać energię chemiczną otaczającego je płynu w energię kinetyczną swojego ruchu, a zatem są zdolne do pływania. Co więcej, mechanizm ich ruchu wzorowany jest na jednokomórkowych protistach – orzęskach, o których prawdopodobnie każdy słyszał w szkole za sprawą ich czołowego przedstawiciela – pantofelka (*Paramecium caudatum*, rys. 1).

O różnorodności pływających jednokomórkowców wspominałem już w *Postęпах Fizyki* w kontekście ruchu bakterii [5]. Wiele mikroorganizmów porusza się za pomocą rzęsek lub wici, jednak „reguły gry”, które rządzą światem wokół nich pozostają niezmiennicze. Przy ich małych rozmiarach (rzędu mikrometrów) i prędkościach poruszania się rzędu nawet dziesiątek długości komórki na sekundę, liczba Reynoldsa określająca stosunek wielkości sił bezwładności do sił lepkości pozostaje dużo mniejsza od jedności. Przypomnijmy, że jest



Rys. 1. Pantofelek (*Paramecium caudatum*) jest przedstawicielem typu orzęsków w królestwie protistów. Powierzchnia jego komórki pokryta jest rzęskami, które poruszając się w skoordynowany sposób wytwarzają przepływ płynu względem powierzchni komórki, wprowadzając ją w ruch. Wewnątrz zilustrowane są organelle komórkowe zawieszone w cytoplazmie

ona zdefiniowana jako

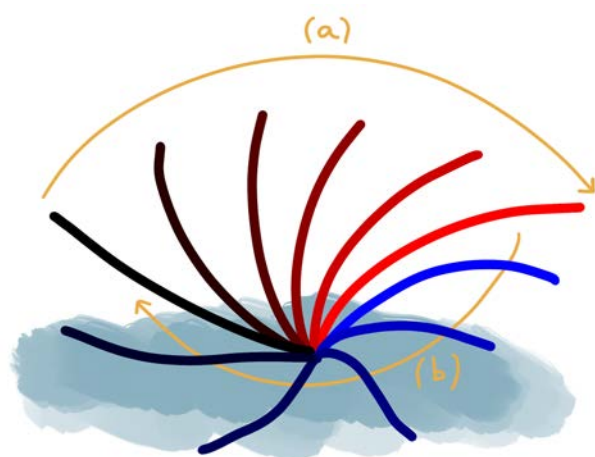
$$Re = \frac{\rho UL}{\mu}, \quad (1)$$

gdzie U i L to typowe prędkość i rozmiar pływaka, zaś ρ i μ są (odpowiednio) gęstością i lepkością dynamiczną ośrodka. A zatem warunek $Re \ll 1$ oznacza, że mamy do czynienia ze światem kompletnie zdominowanym przez efekty lepkie, w którym siły bezwładności odgrywają bardzo małą rolę. Mikroorganizmy świetnie zaadaptowały się do tych warunków, rozwijając efektywne strategie lokomocji [6].

Inspiracje biologiczne

Uniwersalność opisu hydrodynamiki w mikroskali znacząco upraszcza analizę pływania mikroorganizmów. Istota trudności tkwi jednak w geometrii i warunkach brzegowych, które narzuca na płyn obecność zawieszonego pływaka i sposób, w jaki porusza on swoim ciałem. Najważniejszym rozróżnieniem z perspektywy biologii jest podział mikropływaków na organizmy prokariotyczne (nie posiadające jądra komórkowego) oraz eukariotyczne (które posiadają jądro). Bakterie należą do tej pierwszej kategorii, a wspomniane już orzęski – do drugiej. Przynależność do tych grup ma fundamentalne konsekwencje dla mechaniki ich ruchu. Prokarioty mają wici (często helikalne), które wprawiane są w ruch obrotowy oraz wykorzystują opór hydrodynamiczny płynu i swoją geometrię do wytworzenia siły napędowej. Wici

te są sprężyste, ale nie deformują się znacząco pod wpływem zewnętrznego przepływu. Wici eukariotów, nazywane również rzęskami, są znacznie bardziej skomplikowane. Wewnątrz zbudowane są one z wiązki mikrotubul, tworzących rusztowanie, wzdłuż którego poruszają się białka motoryczne, które przemieszczając się, wytwarzają tzw. aktywne naprężenia na całej długości wici. Ich efektem jest kontrolowana, lokalna deformacja wici, która może wykonywać bardzo skomplikowany ruch. W przyrodzie obserwowano fale płaskie, helikoidalne, fale biegnące zarówno od nasady do końca, jak i w przeciwną stronę, jak również rozmaite formy ruchu dwu- i trójwymiarowego [7].



Rys. 2. Cykl ruchu pojedynczej rzęski na powierzchni komórki, przedstawiony tu jako nałożenie sekwencji klatek, składa się z dwóch faz. Położenie początkowe oznaczono na czarno. (a) Ruch napędowy, oznaczony kolorem czerwonym o rosnącej jasności, zachodzi głównie w płaszczyźnie prostopadłej do ściany komórki i powoduje pompowanie płynu. (b) Ruch powrotny, oznaczony odcieniami niebieskiego, polega na powrocie rzęski do położenia początkowego i w dużej mierze zachodzi w płaszczyźnie równoległej do powierzchni

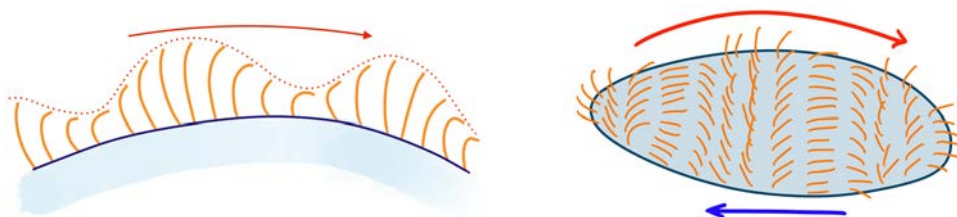
Orzęski, takie jak wspomniany pantofelek z rys. 1, mają stosunkowo duże komórki, o rozmiarach nawet do 1 mm. Ich wici (rzęski) o długości rzędu kilkunastu mikronów, wyglądają więc jak włoski porastające powierzchnię komórki. Jeden z powszechnie obserwowanych mechanizmów ruchu rzęsek polega na powtarzaniu sekwencji napęd–powrót (ang. *power stroke–recovery stroke*), nieco przypominającej ruch rąk przy pływaniu żabką. Jego schemat przedstawiony jest na

rys. 2. Pierwszy ruch, napędzający (*power stroke*, oznaczony na rysunku jako (a)), zachodzi w płaszczyźnie prostopadłej do powierzchni komórki. Drugi, regeneracyjny bądź powrotny (*recovery stroke*, oznaczony jako (b)), polega na przemieszczeniu rzęski w płaszczyźnie równoległej do powierzchni komórki do punktu początkowego kolejnej sekwencji. W ten sposób pojedyncza rzęska (średnio rzecz biorąc) porusza płyn w kierunku równoległym do powierzchni. Warto jednak dodać, że komórkę typowego orzęska pokrywa od kilkuset do kilku tysięcy rzęsek, a więc poruszają się one w niewielkiej odległości od siebie. Okazuje się, że rzęski synchronizują swój ruch i poruszają się w sposób zorganizowany tworząc tzw. fale metachronalne – bardzo podobne do efektu „meksykańskiej fali” widzianego na stadionach, a zilustrowane na rys. 3. W skali komórki widzimy „dywan” rzęsek, które przemieszczają w ten sposób płyn wzdłuż jej powierzchni. Ruch ten prowadzi do efektywnego pływania jednokomórkowców, ale jest wykorzystywany również do pompowania płynu w komórkach wyższych organizmów. Analogiczny mechanizm tzw. klirensu śluzowo-rzęskowego u ssaków prowadzi do oczyszczania płuc z nadmiaru zgromadzonej wydzieliny i ciał obcych za pomocą rzęsek wyściełających ściany płuc i oskrzeli [8]. Rzęski pełnią również istotną rolę w transporcie śluzu, komórek jajowych i nasienia w jajowodach, a więc ich ruch jest istotny również z punktu widzenia rozmnażania [9].

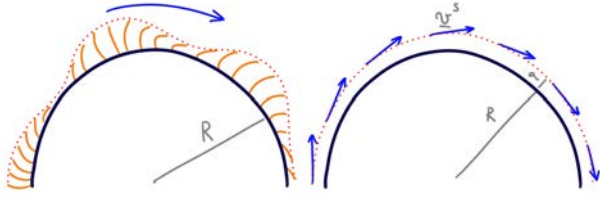
Zaniedbywalna wartość liczby Reynoldsa, zdefiniowanej równaniem (1), oznacza, że możemy całkowicie pominąć nieliniowe człony w równaniach Naviera-Stokesa opisujących ruch płynu, zastępując je równaniami Stokesa, które dla nieściśliwego płynu opisanego polem prędkości v i ciśnienia p mają postać

$$\nabla p = \mu \nabla^2 v, \quad \nabla \cdot v = 0. \quad (2)$$

Opis hydrodynamiki pojedynczych rzęsek z uwzględnieniem ich deformacji oraz wzajemnych oddziaływań hydrodynamicznych wymaga zaawansowanego modelowania numerycznego i uciekania się do symulacji komputerowych. Możliwe jest jednak również inne podejście, zaproponowane przez Johna Blake’a w 1971 r.



Rys. 3. Fala metachronalna na powierzchni komórki orzęska w wybranej chwili czasu. Na lewym rysunku sąsiadujące rzęski są w różnych fazach swojego cyklu ruchu, powodując skoordynowany ruch płynu w kierunku oznaczonym strzałką. Obwiednia rzęsek (krzywa łącząca ich końce) ma kształt biegnącej fali. Na prawym rysunku „dywan” rzęsek pokrywa ciało komórki eukariotycznej. Górna, czerwona strzałka pokazuje kierunek ruchu fali metachronalnych. Dolna, niebieska strzałka pokazuje kierunek ruchu komórki w wyniku transportu płynu wzdłuż jej powierzchni



Rys. 4. Fale metachronalne na powierzchni sferycznej komórki o promieniu R , przedstawione po lewej stronie wraz z kierunkiem ich propagacji, można reprezentować w uproszczony sposób, jak na prawym rysunku, poprzez uśredniony przepływ v^s na sferze o promieniu $R + a$ w kierunku stycznym do powierzchni komórki. Opis transportu płynu wzdłuż powierzchni sprowadza się wówczas do określenia pola prędkości stycznej, bez potrzeby analizy szczegółowego oddziaływania poszczególnych rzęsek.

[10] dla sferycznej powierzchni komórki o promieniu R , jak na rys. 4. Na powierzchni widzimy skomplikowany wzór utworzony przez fale metachronalne wici. Żeby zbudować model matematyczny indukowanego przepływu, zastąpmy je przez ich obwiednię (powierzchnię chwilowo utworzoną przez końce licznych rzęsek), którą następnie przybliżymy przez sferyczną powierzchnię otaczającą komórkę w odległości $R + a$. Efekt pompowania płynu przez rzęski możemy teraz łatwo uwzględnić zakładając pewien rozkład prędkości blisko powierzchni. Zapominamy w ten sposób o strukturze rzęsek, a interesuje nas wyłącznie związek między wypadkową prędkością pływania (ang. *swimming speed*) komórki U a rozkładem prędkości na powierzchni sfery o promieniu $R + a$, który reprezentujemy w odpowiedniej bazie rozwiązań równań Stokesa (2) [11]. Kluczową obserwacją jest jednak spojrzenie na ruch organizmu (np. orzęska) jako obiektu zanurzonego w płynie, na powierzchni którego występuje wytwarzany przez ten obiekt przepływ płynu.

Bionaśladownictwo

Powyższy wniosek zainspirował inżynierów i fizyków do wykorzystania innych sposobów generacji przepływu i ostatecznie do syntezy sztucznych pływaków o bardzo podobnym mechanizmie poruszania się. Jedną z możliwości jest wykorzystanie zjawiska dyfuzjoforezy, opisanego np. w artykule przeglądowym J. Andersona [12]. Dla jego ilustracji (i przy pewnych uproszczeniach), rozważmy powierzchnię zanurzoną w cieczy, w której rozpuszczona jest pewna substancja o lokalnym stężeniu C (rys. 5). Powierzchnia ta oddziałuje z cząstkami substancji rozpuszczonej poprzez potencjał oddziaływania $\Phi(y)$, gdzie y jest odległością od powierzchni, a jego charakterystyczny zasięg wynosi δ i jest mały w porównaniu z innymi skalami przestrzennymi w układzie (oznaczonymi przez R). Potencjał ten obejmuje oddziaływania van der Waalsa, dipolowe, efekty wykluczonej objętości itp. Na element płynu działa zatem w pobliżu powierzchni siła równa $-C\nabla\Phi$. W równowadze w temperaturze T zależność stężenia w odległości y od po-

wierzchni dana jest rozkładem Boltzmanna

$$C(y) = C^s \exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right), \quad (3)$$

gdzie k jest stałą Boltzmanna, $C^s(x)$ jest stężeniem substancji rozpuszczonej blisko powierzchni, zaś x jest współrzędną wzdłuż powierzchni. Wówczas równania Stokesa w granicy $\delta/R \rightarrow 0$ można zapisać jako

$$\frac{\partial p}{\partial y} + C \frac{\partial \Phi}{\partial y} = 0, \quad (4)$$

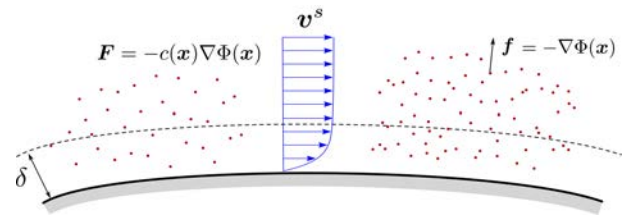
$$\mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} - \frac{\partial p}{\partial x} = 0. \quad (5)$$

Rozwiązaniem tych równań w granicy $y \rightarrow \infty$ (a zatem daleko od powierzchni) jest stała prędkość

$$v^s(x) = \mathcal{M} \frac{dC^s}{dx}, \quad (6)$$

w kierunku równoległym do powierzchni, która jest proporcjonalna do równoległej składowej gradientu stężenia substancji rozpuszczonej blisko powierzchni. Współczynnik $\mathcal{M}$ nazywany jest mobilnością i zależy od szczególnej postaci potencjału oddziaływania¹. Wynik ten wyprowadził Derjaguin w 1947 r. Obszerne omówienie powyższego szkicowego wyprowadzenia można znaleźć w pracy Andersona [12].

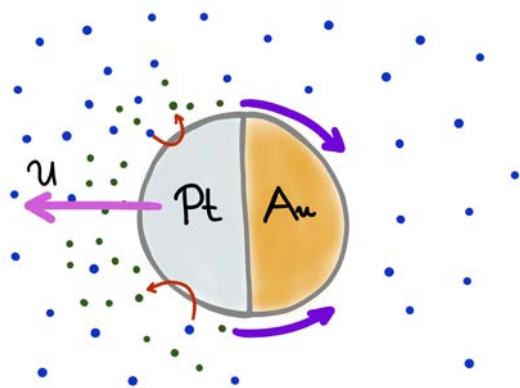
Kluczowym wynikiem jest zależność (6), która wiąże styczne gradienty stężenia substancji rozpuszczonej przy powierzchni z prędkością płynu w dużej odległości od niej. Gdybyśmy rozważali sytuację odwrotną, tzn. powierzchnię, która może poruszać się w nieruchomym płynie, taka sama byłaby właśnie prędkość płynu



Rys. 5. Mechanizm powstawania przepływu wzdłuż powierzchni spowodowanego różnicą stężeń substancji rozpuszczonej w cieczy. Niejednorodna aktywność chemiczna powierzchni prowadzi do powstania obszarów o wyższym stężeniu $c(x)$ reagenta. Ze względu na oddziaływanie produktów reakcji z powierzchnią, scharakteryzowane potencjałem $\Phi(x)$, na element płynu lokalnie działa siła $F = -c(x)\nabla\Phi(x)$, powodując powstanie przepływu v^s , którego profil naszkicowany jest w środkowej części rysunku. Pomijając cienką warstwę o grubości δ przy powierzchni, przepływ ten jest jednorodny i zależy, poza potencjałem oddziaływania, wyłącznie od lokalnego gradientu stężenia reagenta wzdłuż powierzchni. Na odległościach znacznie większych od δ , obserwujemy zatem powstanie przepływu powierzchniowego podobnego do tego, który wytwarzają kolektywne ruchy rzęsek.

1. Jego szczegółowa postać to

$$\mathcal{M} = -\frac{kT}{\mu} \int_0^\infty y \left[\exp\left(-\frac{\Phi}{kT}\right) - 1 \right] dy.$$



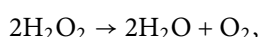
Rys. 6. Cząstka Janusa o dwóch „twarzach”. Klasyczna realizacja to półkule ze złota i platyny umieszczone w roztworze wody utlenionej H_2O_2 , oznaczonej schematycznie jako niebieskie kropki. Platyna katalizuje rozkład wody utlenionej do wody i tlenu, powodując zwiększone stężenie produktów reakcji, oznaczonych zielonymi kropkami, w stosunku do stężeń po stronie pokrytej złotem. Powoduje to powstanie przepływu wokół cząstki, oznaczonego strzałkami wzdłuż jej powierzchni, a w efekcie cząstka zaczyna się poruszać się z prędkością U w kierunku wyznaczonym przez platynową półkulę.

względem powierzchni, a więc zgodnie z ideą, której Blake użył do opisu ruchu płynu wokół orzęsków, obserwowalibyśmy rozkład powierzchniowej prędkości cieczy. Wówczas łatwo pokazać, że prędkość U poruszania się cząstki obdarzonej takim rozkładem prędkości powierzchniowej $v^s(x)$, dana jest przez średnią jej wartość na powierzchni

$$U = - \langle v^s \rangle. \quad (7)$$

Pozostaje jedno wyzwanie techniczne – jak wytworzyć gradient stężenia wzdłuż powierzchni? W tym celu można wykorzystać aktywność chemiczną powierzchni, np. poprzez pokrycie jej warstwą katalizatora. Jeśli pokrycie będzie niejednorodne, to wystarczy do powstania gradientów substancji rozpuszczonej wzdłuż powierzchni, a zatem doprowadzi do wytworzenia przepływu, a więc potencjalnie ruchu cząstki.

Klasycznym przykładem takiego rozwiązania są tzw. cząstki Janusa (rys. 6). Janus był rzymskim bogiem o dwóch twarzach. Cząstki nazwane jego imieniem mają powierzchnie o różniących się charakterystykach fizycznych. Powszechnie używane są sferyczne cząstki o półkulach pokrytych złotem i platyną, zanurzone w roztworze wody utlenionej. Platynowa półkula katalizuje rozkład



który prowadzi do wzrostu stężenia rozpuszczonego tlenu po jednej stronie cząstki. Powstały gradient stężenia wywołuje przepływ dyfuzjoforetyczny, którego mechanizm opisaliśmy powyżej. W ten sposób poprzez sprzężenie efektów chemicznych i hydrodynamicznych cząstka zaczyna się poruszać w kierunku wyznaczonym przez złotą półkulę.

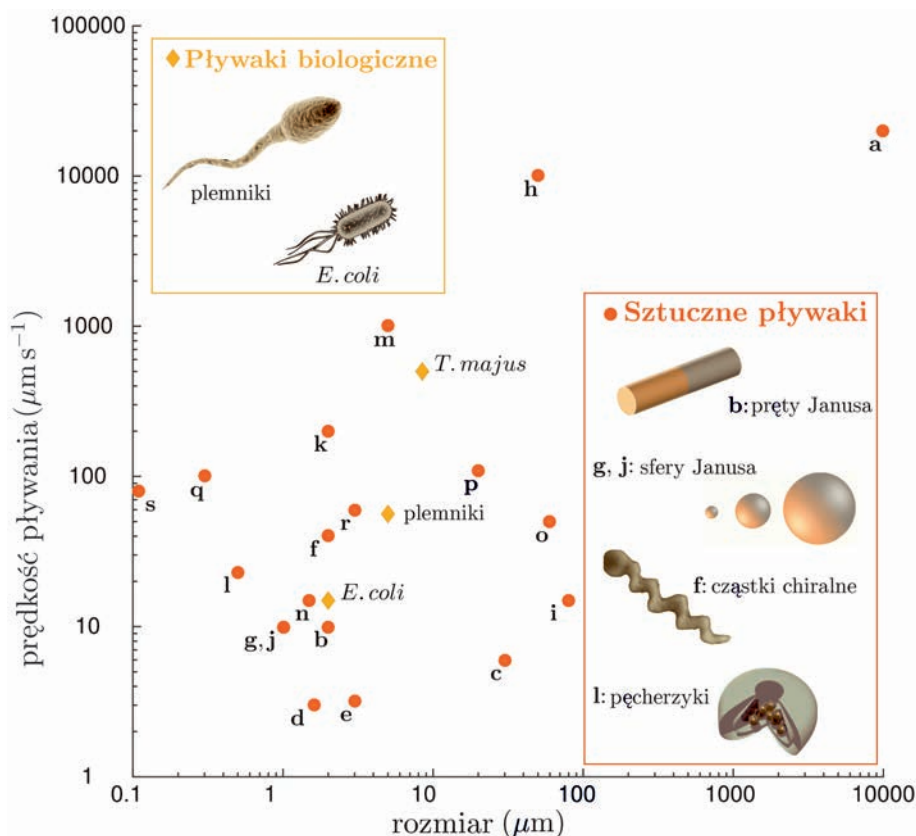
Słowo *foreza*, pochodzące z greki, oznacza m.in. unoszenie. W przypadku dyfuzjoforezy mówimy o ruchu spowodowanym obecnością gradientu stężenia rozpuszczonej substancji. Jeśli efektem jest ruch cząstki, która ten gradient wywołuje, zjawisko to nazywane jest również samodyfuzjoforezą. Mechanizm opisany powyżej jest uniwersalny, jego niezbędnym elementem jest niejednorodny rozkład gradientu stężenia produktów reakcji chemicznej na powierzchni. Co więcej, możemy zastąpić go np. niejednorodnym rozkładem temperatury – wówczas mamy do czynienia z samotermoforezą albo rozkładem potencjału elektrostatycznego, prowadzącym do samelektroforezy. W każdym przypadku związek między prędkością płynu na powierzchni a stycznym do niej gradientem odpowiedniej wielkości jest liniowy.

Syntetyczne pływaki w laboratorium

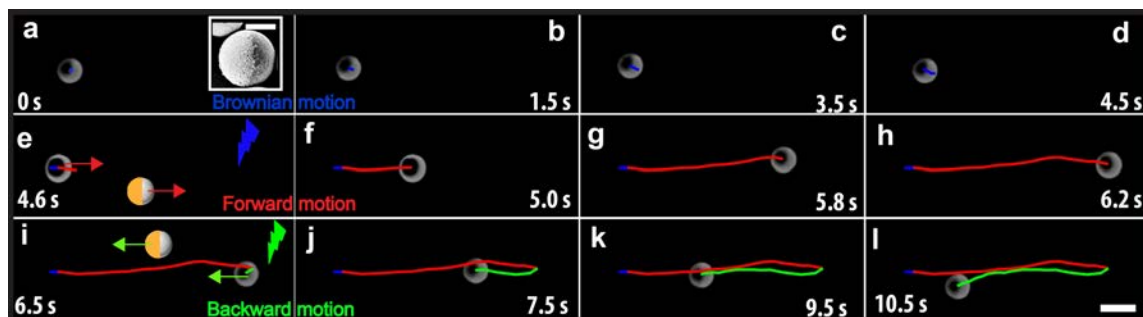
Inspiracja zjawiskiem dyfuzjoforezy doprowadziła do całego szeregu interesujących implementacji i wdrożeń, również w przypadku gdy cząstki nie są sferyczne, ale mają kształt pręcików albo strukturę chiralną. Kilkanaście najważniejszych przykładów sztucznych mikropływaków zawiera rys. 7. Poszczególne realizacje eksperymentalne, oznaczone pomarańczowymi kropkami, są opisane szczegółowo w tabeli, wraz z podaniem mechanizmu napędowego. Rysunek 7 i tabela 1 zostały zaczerpnięte z pracy [13] (tłum. autor artykułu).

Na wykresie 7 przedstawiono również trzy przykłady pływaków biologicznych. Pierwszym jest bakteria *Escherichia coli*, będąca koniem roboczym fizyki pływających mikroorganizmów i czołowym przykładem pływającego prokariota o cechach charakterystycznych wspólnych dla wielu przedstawicieli swojego królestwa. Drugi to *Thiovulum majus*, która jest najszybszą znaną nam pływającą bakterią. Dla uzupełnienia dodano również plemniki jako przykład komórek eukariotycznych, jednak należy pamiętać, że i w tej grupie występuje ogromna różnorodność form i sposobów poruszania się, więc punkt na wykresie reprezentuje raczej typowe, charakterystyczne wartości parametrów. Szczegółową dyskusję statystyki rozmiarów i prędkości pływających eukariotów zawiera praca [14].

Fakt, że rozmiary i prędkości sztucznych pływaków są porównywalne z układami biologicznymi, które je zainspirowały, to bardzo dobra wiadomość. Oznacza to, że uzyskujemy wgląd do świata pływających mikroorganizmów przy pominięciu ich ogromnej biologicznej złożoności. Dzięki temu możliwe staje się badanie fizyki ich mechanizmów lokomocji w oderwaniu od aspektu chemicznego i wrażliwości komórek na drobne zmiany warunków otoczenia. Oczywiście tylko niektóre cechy ruchu można w ten sposób odtworzyć, pomijając



Rys. 7. Samonapędzające się mikrocząstki zarówno ożywione i występujące naturalnie w przyrodzie, jak i te wytworzone sztucznie, czerpią energię ze swojego otoczenia i przekształcają ją w określony ruch; ich rozmiary są mikro- bądź nanoskopowe, zaś typowe prędkości poruszania się dochodzą do ułamków milimetrów na sekundę. Litery odpowiadają sztucznym realizacjom eksperymentalnym z tab. 1. W ramach przedstawione są przykłady biologicznych i sztucznych pływaków. Wśród nich ważne miejsce zajmują cząstki Janusa zarówno sferyczne, jak i w formie prętów. Rysunek zaczerpnięty z pracy [13] za zgodą (tłum. autor artykułu)



Rys. 8. Podwójny katalityczny mechanizm napędowy cząstek Janusa nowego typu [15]. Cząstki składają się z anatazu (mineralnej formy dwutlenku tytanu) i mają jedną (jaśniejszą) półkulę pokrytą złotem – jak widać na obrazie (a) z mikroskopu elektronowego. Obraz mikroskopowy zawiera klatki z filmu, na którym początkowo (a-d) cząstka wykonuje swobodne ruchy Browna. Znak błyskawicy symbolizuje włączenie oświetlenia. Na rysunkach e-h pływak porusza się, gdy światło UV aktywuje pierwszy mechanizm katalityczny. Na schematycznym obrazie cząstki (e, i) złoty kolor reprezentuje półkulę pokrytą złotem. Zmiana barwy światła na zieloną powoduje odwrócenie kierunku poruszania się cząstki, jak widać na rys. i-l. Skala na rys. l odpowiada długości 5 μm

niezwykle istotne zagadnienia sygnalizacji biologicznej i reakcji pływaków na bodźce zewnętrzne, jednak zyskujemy dodatkowe okno, przez które możemy zajrzeć do pływającego mikroświata.

Ponad jedną trzecia przedstawionych w tab. 1 wdrożeń wykorzystuje mechanizmy katalityczne i samodiffuzjoforezę potwierdzając, że jest to jeden z dominujących kierunków rozwoju fizyki materii aktywnej. Nie-równomierny rozkład stężenia substancji rozpuszczonej wokół cząstki osiągnąć można na różne sposoby:

poprzez anizotropowy kształt jednorodnej powierzchni katalitycznej lub niejednorodne pokrycie katalizatorem cząstki o wysokiej symetrii (jak w przypadku sferycznych cząstek Janusa). W zależności od geometrii, oprócz ruchu translacyjnego możliwe jest również wywołanie ruchu obrotowego cząstki, w wyniku czego trajektorie ruchu stają się helikalne. Dodatkową reorientację cząstek o tak małych rozmiarach wywołują również ruchy Browna i dyfuzja rotacyjna, która jest ważnym mechanizmem w ruchu żywych mikroorganizmów.

Tabela 1: Przykłady realizacji eksperymentalnych mikropływaków i mechanizmów napędowych w mikroskali. Litera w pierwszej kolumnie odpowiada punktom na wykresie 7. Przedrukowane i przetłumaczone z [13] za zgodą.

	Mikropływak	Mechanizm napędowy	Ośrodek	Rozmiary	Prędkość
a	Płytki PDMS pokryte Pt [16]	Bąbelki wytwarzane w wodnym roztworze H_2O_2 w wyniku asymetrycznego pokrycia płytki platyną Pt	Roztwór wodny H_2O_2 + menisk	1 cm	2 cm s^{-1}
b	Pręciki składające się z segmentów Au i Pt [17]	Kataliza tlenu na pokrytym platyną Pt końcu pręta	Roztwór wodny H_2O_2 przy ścianie	$2\text{ }\mu\text{m}$ (dł.), 370 nm (szer.)	$10\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
c	Liniowe łańcuchy cząstek koloidalnych połączonych DNA przyczepione do czerwonych krwinek [18]	Zewnętrzne wzbudzenie elastycznych sztucznych wici przez oscylujące pole magnetyczne	Roztwór wodny	$30\text{ }\mu\text{m}$	$6\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
d	Sferyczne cząstki Janusa z katalitycznymi łatkami Pt [19]	Samodryfuzjoforeza katalizowana reakcją chemiczną na powierzchni Pt	Roztwór wodny H_2O_2	$1.6\text{ }\mu\text{m}$	$3\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
e	Pary anizotropowych, paramagnetycznych cząstek koloidalnych połączonych DNA [20]	Rotacja wzbudzona wirującym polem magnetycznym	Roztwór wodny przy ścianie	$3\text{ }\mu\text{m}$	$3.2\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
f	Chiralne koloidalne śmigła [21]	Wzbudzenie zewnętrznym polem magnetycznym	Roztwór wodny	$2\text{ }\mu\text{m}$ (dł.), $0.25\text{ }\mu\text{m}$ (szer.)	$40\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
g	Cząstki Janusa z półkulą Au [22]	Samotermoforeza spowodowana lokalnym podgrzaniem półkuli Au	Roztwór wodny	$1\text{ }\mu\text{m}$	$10\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
h	Katalityczne mikroodrzutowce [23]	Kataliza H_2O_2 na wewnętrznej powierzchni mikroodrzutowca	Roztwór wodny H_2O_2	$50\text{ }\mu\text{m}$ (dł.), $1\text{ }\mu\text{m}$ (szer.)	10 mm s^{-1}
i	Kropelki wody zawierające brom [24]	Przepływ Marangoniego spowodowany samopodtrzymującym się gradientem bromowania wzdłuż powierzchni kropli	Faza olejowa z surfaktantem	$80\text{ }\mu\text{m}$	$15\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
j	Cząstki Janusa z łatkami absorbującymi światło [25, 26, 27]	Lokalne odmieszanie (ang. <i>demixing</i>) mieszaniny krytycznej spowodowane zlokalizowaną absorpcją światła	Mieszanina krytyczna (np. woda-2,6-lutydyna)	$0.1\text{ do }10\text{ }\mu\text{m}$	$10\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
k	Pręciki składające się z segmentów Au i Pt (lub Au i Ru) [28]	Samoakustoforeza w stojącej fali ultradźwiękowej	Roztwór wodny	$1\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ (dł.), $0.3\text{ }\mu\text{m}$ (szer.)	$200\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
l	Stomatocyty wypełnione Pt [29]	Bąbelki w wodnym roztworze H_2O_2 wytwarzane przez uwiecznione nanocząstki Pt	Roztwór wodny H_2O_2	$0.5\text{ }\mu\text{m}$	$23\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
m	Koloidalne cząstki PMMA wykonujące ruch toczny [30]	Spontaniczne złamanie symetrii ładunku, prowadzące do powstania elektrostatycznego momentu siły	Przewodzący płyn (roztwór heksadekanu)	$5\text{ }\mu\text{m}$	1 mm s^{-1}
n	Polimerowe sfery z częściowo zatopioną antyferromagnetyczną kostką [31]	Samoforetyczny ruch przy ścianie związany z rozkładem H_2O_2 przez hematytowe kostki oświetlone światłem ultrafioletowym	Przy ścianie w wodnym roztworze H_2O_2	$1.5\text{ }\mu\text{m}$	$15\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
o	Kropelki wody [32]	Solubilizacja wody przez roztwór odwróconych miceli	Faza olejowa z surfaktantami powyżej krytycznego stężenia micelizacji	$60\text{ }\mu\text{m}$	$50\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
p	Mikrosfery Janusa o rdzeniu Mg, nanocząstki Au, oraz powłoka z warstwy TiO_2 [33]	Napęd przez bąbelki wytwarzane w reakcji Mg–woda	Roztwór wodny	$20\text{ }\mu\text{m}$	$110\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
q	Wydrążone mezoporowate krzemionkowe cząstki Janusa [34, 35, 36]	Kataliza pod wpływem Pt lub trzech różnych enzymów (katalazy, ureazy, oksydazy glukozowej)	Roztwór wodny	$50\text{ do }500\text{ nm}$	$100\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
r	Cząstki Janusa w połowie pokryte Cr [37]	Zmienne pole elektryczne	Roztwór wodny	$3\text{ }\mu\text{m}$	$60\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$
s	Polimerowe pęcherzyki wypełnione enzymami [38]	Kataliza glukozy zasilana katalazą i oksydazą glukozową	Roztwór wodny	$0.1\text{ }\mu\text{m}$	$80\text{ }\mu\text{m s}^{-1}$

Kontrola ruchu cząstek

Artykuł rozpocząłem od przywołania wypowiedzi Feynmana o miniaturowym chirurgu wymagającym dwóch elementów do skutecznego działania. Pierwszym z nich jest lokalny mechanizm napędowy, którego wiele przykładów przedstawiliśmy powyżej. Jednak nie mniej ważnym wyzwaniem jest kontrola jego ruchu pozwalająca „zaprogramować” go tak, by dotarł w określone miejsce i np. dostarczył lek do wybranego obszaru ciała pacjenta. Alternatywnie mógłby on być sterowany przez zewnętrznego operatora za pomocą określonych bodźców.

Jedną z propozycji na ten temat zawiera nowa praca badaczy z Wydziału Fizyki UW, ETH w Zurychu i Uniwersytetu w Cambridge [15]. Prezentujemy w niej zmodyfikowane mikrocząstki Janusa, poruszające się w płynie pod wpływem zewnętrznego oświetlenia, których kierunek ruchu zależy od długości fali padającego światła. Cząstki o średnicy $3,5\ \mu\text{m}$ zostały wykonane z anatazu – jednej z odmian polimorficznych dwutlenku tytanu TiO_2 , z jedną półkulą pokrytą złotem. Oświetlone zielonym światłem widzialnym poruszają się one w kierunku złotej „czapki”, zaś oświetlone światłem ultrafioletowym płyną w przeciwną stronę (rys. 8). Przez zmianę długości fali światła aktywujemy różne mechanizmy katalityczne na powierzchni cząstek, dzięki czemu możemy bardzo szybko i w kontrolowany sposób sterować ich ruchem. Ponadto widzimy ciekawą dynamikę kolektywną, opisaną szczegółowo w pracy [15]: cząstki tego typu potrafią wzajemnie się przyciągać lub odpychać, w zależności od wzajemnej orientacji i koloru oświetlenia. Obserwujemy w ten sposób gwałtowne procesy fuzji i rozszczepienia, których dynamiką możemy sterować. Wierzymy, że nowy, odwracalny i kontrolowany mechanizm poruszania się cząstek Janusa, jest krokiem na drodze do konstrukcji bardziej złożonych mikrorobotów, które będą w stanie transportować ładunki w skali komórkowej.

Podsumowanie

Celem niniejszego artykułu było pokazanie i zilustrowanie niektórych podejść do problemu produkcji i kontroli mikrorobotów i sztucznych układów, których zachowaniem możemy sterować i dopasowywać je do różnych potrzeb. Inspiracją do stworzenia mikrorobotów są powszechnie występujące w przyrodzie jednokomórkowe organizmy eukariotyczne, których mechanizm pływania polega na wytworzeniu powierzchniowego przepływu płynu względem komórki. Syntetyczne mechanizmy wykorzystują tę ideę, jednak wytwarzają przepływ nie mechanicznie przy użyciu rżesek, ale wykorzystując lokalnie indukowane gradienty (np. stęże-

nia, temperatury, potencjału elektrycznego) i wynikające z ich istnienia prądy w cieczy. Chociaż poziom lokalnej kontroli pokazany w serialu animowanym *Było sobie życie* Alberta Barillégo pozostaje w sferze wyobraźni, nowe i innowacyjne mechanizmy są wciąż odkrywane i przybliżają nas do celu. Wiedza o hydrodynamice mikroświata, która znacznie różni się od naszej codziennej intuicji, jest konieczna do rozwoju technik manipulacji mikromaterią.

Podziękowania

Autor dziękuje Madeleine Habeli za wsparcie przy tworzeniu materiałów graficznych i uwagi do tekstu.

Literatura

- [1] R. P. Feynman. There's plenty of room at the bottom. *Engineering and Science* 2, 22–36, 1960.
- [2] S. J. Decamp. What is Active Matter? <http://www.stephenjdecamp.com/what-is-active-matter.html>
- [3] S. Ramaswamy. The Mechanics and Statistics of Active Matter. *Annu. Rev. Cond. Matt. Phys.* 1, 323–345, 2010.
- [4] G. Gompper *et al.* The 2020 motile active matter roadmap. *Journal of Physics: Condensed Matter* 32, 193001, 2020.
- [5] M. Lisicki. W lepkiem mikroświecie: krótka lekcja pływania w miodzie. *Postępy Fizyki* 70 (1), 29 (2019).
- [6] E. Lauga i T. R. Powers. The hydrodynamics of swimming microorganisms. *Rep. Prog. Phys.* 72, 096601, 2009.
- [7] T. L. Jahn i J. J. Votta. Locomotion of protozoa. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 4, 93–116, 1972.
- [8] G.R. Fulford i J.R. Blake. Mucociliary transport in the lung. *J. Theo. Biol.* 121, 381 – 402, 1986.
- [9] M. Ezzati, O. Djahanbakhch, S. Arian, B. R. Carr. Tubal transport of gametes and embryos: a review of physiology and pathophysiology. *J. Assist. Reprod. and Genet.* 31, 1337–1347, 2014.
- [10] J. R. Blake. A spherical envelope approach to ciliary propulsion. *J. Fluid Mech.* 46, 199–208, 1971.
- [11] M. J. Lighthill. On the squirming motion of nearly spherical deformable bodies through liquids at very small reynolds numbers. *Comm. Pure Appl. Math.* 5, 109–118, 1952.
- [12] J. L. Anderson. Colloid transport by interfacial forces. *Annu. Rev. Fluid Mech.* 21, 61–99, 1989.
- [13] C. Bechinger, R. Di Leonardo, H. Löwen, C. Reichhardt, G. Volpe(1), G. Volpe(2). Active particles in complex and crowded environments. *Rev. Mod. Phys.* 88, 045006, 2016.
- [14] M. Lisicki, M. F. Velho Rodrigues, R. E. Goldstein, E. Lauga. Swimming eukaryotic microorganisms

- exhibit a universal speed distribution. *eLife* **8**, e44907, 2019.
- [15] H.R. Vutukuri, M. Lisicki, E. Lauga, J. Vermant. Light-switchable active particles: Fast and reversible fission and fusion. *Nat. Commun.* **11**, 2628, 2020.
- [16] R. F. Ismagilov, A. Schwartz, N. Bowden, G. M. Whitesides. Autonomous movement and self-assembly. *Angew. Chem. Int. Ed.* **41**, 652–654, 2002.
- [17] W. F. Paxton, *et al.* Catalytic nanomotors: Autonomous movement of striped nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 13424–13431, 2004.
- [18] R. Dreyfus, J. Baudry, M. L. Roper, M. Fermigier, H. A. Stone, J. Bibette. Microscopic artificial swimmers. *Nature* **437**, 862–865, 2005.
- [19] J. R. Howse, R. A. L. Jones, A. J. Ryan, T. Gough, R. Vafabakhsh, R. Golestanian. Self-motile colloidal particles: From directed propulsion to random walk. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 048102, 2007.
- [20] P. Tierno, R. Golestanian, I. Pagonabarraga, F. Sagués. Controlled swimming in confined fluids of magnetically actuated colloidal rotors. *Phys. Rev. Lett.* **101**, 218304, 2008.
- [21] A. Ghosh i P. Fischer. Controlled propulsion of artificial magnetic nanostructured propellers. *Nano Letters* **9**, 2243–2245, 2009.
- [22] H.-R. Jiang, N. Yoshinaga, M. Sano. Active motion of a Janus particle by self-thermophoresis in a defocused laser beam. *Phys. Rev. Lett.* **105**, 268302, 2010.
- [23] S. Sanchez, A. N. Ananth, V. M. Fomin, M. Viehrig, O. G. Schmidt. Superfast motion of catalytic microjet engines at physiological temperature. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 14860–14863, 2011.
- [24] S. Thutupalli, R. Seemann, S. Herminghaus. Swarming behavior of simple model squirmers. *New J. Phys.* **13**, 073021, 2011.
- [25] G. Volpe, I. Buttinoni, D. Vogt, H.-J. Kümmerer, C. Bechinger. Microswimmers in patterned environments. *Soft Matter* **7**, 8810–8815, 2011.
- [26] I. Buttinoni, G. Volpe, F. Kümmel, G. Volpe, C. Bechinger. Active Brownian motion tunable by light. *J. Phys.: Cond. Matt.* **24**, 284129, 2012.
- [27] F. Kümmel, B. ten Hagen, R. Wittkowski, I. Buttinoni, R. Eichhorn, G. Volpe, H. Löwen, C. Bechinger. Circular motion of asymmetric self-propelling particles. *Phys. Rev. Lett.* **110**, 198302, 2013.
- [28] W. Wang, L. A. Castro, M. Hoyos, T. E. Mallouk. Autonomous motion of metallic microrods propelled by ultrasound. *ACS Nano* **6**, 6122–6132, 2012.
- [29] D. A. Wilson, R. J. M. Nolte, J. C. M. van Hest. Autonomous movement of platinum-loaded stomatocytes. *Nature Chemistry* **4**, 268–274, 2012.
- [30] A. Bricard, J.-B. Caussin, N. Desreumaux, O. Dauchot, D. Bartolo. Emergence of macroscopic directed motion in populations of motile colloids. *Nature* **503**, 95–98, 2013.
- [31] J. Palacci, S. Sacanna, A. P. Steinberg, D. J. Pine, P. M. Chaikin. Living crystals of light-activated colloidal surfers. *Science* **339**, 936–940, 2013.
- [32] Z. Izri, M. N. van der Linden, S. Michelin, O. Dauchot. Self-propulsion of pure water droplets by spontaneous marangoni-stress-driven motion. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 248302, 2014.
- [33] J. Li, *et al.* Water-driven micromotors for rapid photocatalytic degradation of biological and chemical warfare agents. *ACS Nano* **8**, 11118–11125, 2014.
- [34] X. Ma, A. Jannasch, U.-R. Albrecht, K. Hahn, A. Miguel-López, E. Schäffer, S. Sánchez. Enzyme-powered hollow mesoporous Janus nanomotors. *Nano Letters* **15**, 7043–7050, 2015.
- [35] X. Ma, K. Hahn, S. Sanchez. Catalytic mesoporous Janus nanomotors for active cargo delivery. *J. Am. Chem. Soc.* **137**, 4976–4979, 2015.
- [36] X. Ma, A. Jannasch, U.-R. Albrecht, K. Hahn, A. Miguel-López, E. Schäffer, S. Sánchez. Correction to enzyme-powered hollow mesoporous Janus nanomotors. *Nano Letters* **15**, 7779–7779, 2015.
- [37] D. Nishiguchi i M. Sano, Mesoscopic turbulence and local order in Janus particles self-propelling under an ac electric field. *Phys. Rev. E* **92**, 052309, 2015.
- [38] A. Joseph, *et al.*, Chemotactic synthetic vesicles: Design and applications in blood-brain barrier crossing. *Science Advances* **3**, 2017.