MIKROPLAVALCI NA OSNOVI MARANGONIJEVEGA POJAVA

KLEMEN KOVAČ

Fakulteta za matematiko in fiziko Univerza v Ljubljani

Članek je sestavljen iz dveh delov. V prvem delu bodo predstavljeni površinski pojavi pri kapljevinah, ki pripeljejo do Marangonijevega pojava. Najprej se spozna površinsko napetost, ki je gonilna sila tega pojava, in napetostni tenzor v tekočinah, vpeljava katerega omogoča izpeljavo robnih pogojev na površini tekočine. V nadaljevanju se izpelje pogoje za statično ravnovesje na površini in kdaj pride do dinamike. V drugem delu je obravnavana samo - premikajoča kapljica emulzije. Do premikanja pride zaradi nastanka Marangonijevih tokov na meji kapljica - zunanja tekočina, ki so posledica nehomogenosti površinske napetosti kapljice. Izračuna se hitrostno polje po vsem prostoru, tako znotraj, zunaj kot tudi na površini kapljice in določi hitrost premikanja kapljice. Za konec sta predstavljena dva načina vzpostavitve nehomogenega profila površinske napetosti ter preučena njuna mehanizema.

MICROSWIMMERS DRIVEN BY MARANGONI EFFECT

Article consists of two parts. In first part of the article surface phenomena in liquids are presented, which results in Marangoni effect. First of all surface tension, which is the engine of this phenomenon, and stress tensor in liquids are introduced, introduction of which enables derivation of boudary conditions on liquid surface. Conditions for static equilibrium on surface are analyzed and when dynamics comes into play. In second part of the article self-propelling emulsion droplet is analyzed. Movement is consequence of induced Marangoni flow on border between droplet and outside fluid, which is the result of nonhomogenious surface tension of droplet. Velocity field is calculated, inside, outside and on surface of droplet, also velocity of our droplet is determined. In the end two possible ways to establish nonhomogenious profile of surface tension are presented and mechanism behind it is analyzed.

1. Uvod

Odstranjevanje rakavih celic, celico za celico, aplikacija zdravilnih učinkovin v tkivo, točno tam kjer je to potrebno, brez kolateralne škode, ločevanje koloidnih zmesi... vse to in še več bi nam lahko omogočili mikroplavalci.

Področje mikroplavalcev je trenutno eno izmed najbolj razvijajočih področij fizike kompleksnih mehkih snovi, saj bi nas usmerjeno in kontrolirano gibanje delcev na mikro oziroma nano skali, pripeljalo bližje k uresničitvi mnogih kompleksnih nalog s področja biologije, kemije, biokemije, predvsem pa na področju medicine. Mikroplavalci bi lahko omogočili transport na mikroskali[1, 2], mikrokirurške procese[3, 4], natančno manipulacijo snovi[5, 6, 7], lahko bi celo nadomestili določene mikroorganizme pri opravljanju življensko pomembnih funkcij[8, 9].

Prve mikroplavalce so izdelali po zgledu mikroorganizmov, ki se gibljejo skozi tekočino s pomočjo bičkov in migetalk, posebnih tvorb zgrajenih iz mikrotubulov, katerih oscilatorno gibanje poganja mikroorganizem v željeni smeri. Zunanje električno oziroma magnetno polje je induciralo gibanje gibalnega izrastka pri tako ustvarjenih mikroplavalcih in povzročilo njihovo premikanje skozi tekočino. Mikroplavalci nove generacije pa so avtonomni, delujejo na principu samo-foreze, pri čemer mikroplavalec v sicer homogenem mediju ustvari neravnovesne pogoje, ki povzročijo njegov premik v smeri gradienta. To doseže s pretvorbo zunanjega vira energije v mehansko delo. Za razliko od mikroplavalcev, ki se premikajo skozi tekočino z gibanjem izrastkov, te mikroplavalce skozi tekočino

nosi tok, ki ga v njej sami ustvarjajo z vzpostavitvijo neravnovesja v tekočini na njihovi površini in okolici. Vir energije se razlikuje od mikroplavalca do mikroplavalca, lahko je to električno, magnetno, kemično, akustično polje ali celo kombinacija večih skupaj. Podrtje simetrije je tukaj ključnega pomena, mikroplavalci morajo biti tako ali drugače asimetrični.

Naj naštejem nekaj primerov delovanja takih mikroplavalcev. Homogeno električno polje povzroči polarizacijo mikroplavalca, kar povzroči elektrokemično neravnovesje na njegovi površini. Na eni strani poteka oksidacija, na drugi redukcija, pri katerih nastajajo plinasti produkti. Reakciji seveda nista enaki, posledično ni enaka tudi količina nastalih plinastih mehurčkov, kar povzroči usmerjeno gibanje mikroplavalca[10]. Kombinacija difuzoforeze in elektroforeze v okolici bimetalnega koloida v raztopini vodikovega peroksida, ustvari elektrokemični gradient, ki povzroči gibanje tekočine v okolici mikroplavalca in njegov premik[11]. Segrevanje mikroplavalca z asimetrično toplotno prevodnostjo, generira v okoliški tekočini temperaturni gradient. Tekočina se začne gibati v nasprotni smeri temperaturnega gradienta, v njej se ustvari hitrostno polje, ki ponese s seboj mikroplavalca[12].

Gibanje mikroplavalca, na katerega se osredotoča naš članek, pa temelji na Marangonijevem efektu[13] - povzročitev površinskih tokov zaradi nehomogenega profila površinske napetosti mikroplavalca. Fenomen je poznan že dolgo časa predvsem na primeru *vinskih solz*. Alkohol hitreje hlapi kot voda, poleg tega je njegova površinska napetost manjša. Pri kapljevinah natočenih v posodo delujejo medmolekularne sile, ne samo med gradniki kapljevine, temveč tudi med kapljevino in gradniki posode. Posledica teh adhezivnih sil in njihove relativne jakosti glede na kohezivne sile privede do pojava meniskusa, ukrivljene površine tekočine. S hlapenjem alkohola se površinska napetost tekočine povečuje. Na meji posoda - tekočina se relativni delež alkohol - voda hitreje spreminja, posledično se tam površinska napetost hitreje povečuje. To privede do dviganja tekočine ob posodi, dokler gravitacijski potencial ne prevlada in tekočina v obliki kapljic steče nazaj dol [14]. V nadaljevanju si bomo pobližje pogledali površinske pojave, ki pripeljejo do Marangonijevega pojava, preučili hitrostno polje, do katerega privede nehomogenost površinske napetosti našega mikroplavalca in spoznali možna načina vzpostavitve nehomogenega profila površinske napetosti.

2. Fizikalno ozadje Marangonijevega pojava

2.1 Površinska napetost

Površinska napetost na meji dveh tekočin (zrak - voda) je posledica medmolekularnih sil med gradniki, pri čemer je medsebojni privlak med enakimi gradniki kapljevine (kohezivne sile) ponavadi močnejši od privlaka med različnimi gradniki (adhezivne sile). Pri tekočini v ozki posodi lahko zaradi opisanega neravnovesja opazimo meniskus, ukrivljeno površino tekočine. Večina tekočin ima meniskus konkaven, nekatere tekočine, naprimer živo srebro, pa imajo meniskus konveksen, saj so adhezivne sile močnejše od kohezivnih. Posledica površinske napetosti je, da se površina kapljevine obnaša kot elastična membrana. Na površinsko napetost lahko gledamo z dveh zornih kotov, s stališča sil ali s stališča energije.

Opazujmo molekulo znotraj tekočine in molekulo na njeni površini. Molekulo znotraj tekočine z vseh strani enakomerno obdajajo sosednje molekule, ki delujejo nanjo s kohezivnimi silami. Rezultanta vseh sil nanjo je torej 0, ob pogoju, da na tekočino kot celoto ne delujejo volumsko porazdeljene sile. Kaj pa molekula na površini? Z ene strani jo obdajajo gradniki enake vrste, ki povzročajo kohezivne sile, z druge gradniki, ki povzročajo adhezivne sile. Kohezivne sile se po jakosti razlikujejo od adhezivnih, posledično pride do neravnovesja sil, kar povzroči napetost znotraj tekočine. Površina tekočine se ukrivi, navnoter, v primeru, da so adhezivne sile močnejše, oziroma navzven, v primeru, da so močnejše kohezivne sile.

S stališča energije lahko medsebojni privlak med molekulami opišemo s potencialno energijo. Več kot ima molekula sosedov, nižja je njena energija. Molekule na površini imajo manj sosedov in posledično višjo energijo. Energetsko je torej ugodneje za tekočino, da je njena površina minimalizirana. To tendenco po minimalizaciji površine imenujemo površinska napetost.



Slika 1. Dolge hidrofobne noge omogočajo vodnemu drsalcu, da drsi po površini vode. Njegova teža ukrivi površino pod njegovimi nogami, površinska napetost hoče to ukrivljenost izravnati, kar povzroči silo v nasprotni smeri, ki drži drsalca na gladini. [15]

2.2 Hidrodinamski opis gibanja tekočine

2.2.1 Gibalna enačba

Pri kontinuomskem opisu ni več praktično, da za določitev gibanja uporabljamo Newtonov zakon. S pomočjo Hamiltonovega principa izpeljemo Cauchyevo enačbo. Upoštevamo, da se delci gibljejo po takih trajektorijah, da ima akcija

$$S = \int \mathcal{L}(\mathbf{r}(t), \dot{\mathbf{r}}(t)) \mathrm{d}t$$

ekstrem. Iz tega pogoja sledijo Euler - Lagrangeove enačbe

$$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{r}}(t)} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{r}(t)} \right) = 0,$$

kjer je $\mathcal{L}=T-V,\,T$ kinetična energija in V potencialna energija.

Pri elastomehaniki in hidrodinamiki moramo upoštevati zvezno naravo snovi. Kinetično energijo zveznega deformabilnega telesa zapišemo s pomočjo deformacijskega vektorja $\mathbf{u}(\mathbf{r})$ kot

$$T = \frac{1}{2} \int_{V} \rho \mathbf{\dot{u}}^{2}(\mathbf{r}, t) \mathrm{d}^{3}\mathbf{r}$$

Pri zapisu potencialne energije pa upoštevamo, da je sklopitev med deli telesa kratkega dosega. Potencialna energija je torej funkcija Greenovega tenzorja deformacije, upoštevati pa moramo še deformacijsko delo zunanjih sil.

$$V = \int_{V} f(u_{ik}(\mathbf{r}, t)) d^{3}\mathbf{r} - \int_{V} \rho \mathbf{f}^{z} \cdot \mathbf{u}(\mathbf{r}, t) d^{3}\mathbf{r}$$

V primeru zvezne obravnave nam gibalne enačbe ne podaja Lagrangeova funkcija, ampak njena gostota. Integral akcije je torej tako volumski kot časovni, posledično zapišemo Euler - Lagrangeove enačbe kot

$$\frac{\partial}{\partial t} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{u}_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_k} \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \frac{\partial u_i}{\partial x_k}} \right) - \left(\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial u_i} \right) = 0.$$

Uvedemo napetostni tenzor

$$\sigma_{ik} = \frac{f(u_{ik}(\mathbf{r}, t))}{\partial u_{ik}}$$

upoštevamo izrek Gauss - Ostrogradskega in zapišemo Cauchyevo gibalno enačbo

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{\rho}\nabla\cdot\boldsymbol{\sigma} + \mathbf{f}.$$
(1)

Vektor \mathbf{f} predstavlja volumsko gostoto zunanjih sil, katerih delovanje smo upoštevali z dodatnim členom v definiciji potenciala.

2.2.2 Napetostni tenzor v gibajoči tekočini

Zapišimo celotno silo na deformabilno telo z uporabo Cauchyeve enačbe v integralni obliki

$$F_i = \oint_{\partial V} \sigma_{ik} dS_k + \int_V \rho f_i^z(\mathbf{r}) \mathrm{d}^3 \mathbf{r}$$

Napetostni tenzor nam torej podaja gostoto sile na enoto površine oziroma napetost

$$\mathbf{t} = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}$$

in bo posledično imel veliko vlogo pri našem opisu in razumevanju Marangonijevega pojava. Kakšno obliko pa ima napetostni tenzor pri tekočinah? Najprej se moramo spomniti kakšna je razlika med tekočino in trdnino. Trdnina se pri velikih obramenitvah lahko *razbije*, vendar lahko prenese zmerne strižne obremenitve (deformacije, pri katerih material spremeni obliko, a ne nujno volumen). Te povzročijo deformacijo materiala, ki izgine po prenehanju delovanja strižnih sil. Pri plastičen materialu je kritična meja striga precej nizka, material se po njeni prekoračitvi trajno deformira. Za razliko od obeh tekočine ne prenesejo striga, ki bi povzročil njihovo deformacijo. Pomislimo najprej na košček mirujoče tekočine. Za sled tenzorja σ_{ii} vemo iz linearne algebre, da se ohranja v vseh sistemih. Zapišimo tenzor kot vsoto izotropnega tenzorja

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{3}\sigma_{ii}\delta_{ij} \tag{2}$$

in tenzorja, ki predstavlja popravke napetostnega tenzorja od izotropnega.

$$\sigma_{ij}' = \left(\sigma_{ij} - \frac{1}{3}\sigma_{ii}\right)\delta_{ij} \tag{3}$$

Sled tenzorja (3) je enaka 0, kar pomeni, da elementi predstavljajo nasprotujoče si sile, ki delujejo na nasprotnih ploskvah. Take sile privedejo do strižne deformacije volumskega elementa. Kot smo ugotovili, takih obremenitev tekočine ne prenašajo, torej jih v statičnem sistemu ni. Posledično je napetostni tenzor povsod v statični tekočini izotropen (2). Napetostni tenzor pri tem predstavlja kompresijo oziroma ekspanzijo in ga zapišemo kot

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}.$$

Mikroplavalci na osnovi Marangonijevega pojava

Sedaj, ko poznamo napetostni tenzor pri statični tekočini, poglejmo, kako se ta spremeni v dinamičnih razmerah.

Tenzor sestavimo iz izotropnega dela, katerega obliko poznamo (2), in neizotropnega dela, ki je posledica strižnih sil, torej vsebuje tudi izvendiagonalne elemente. Ta tenzor imenujemo deviatorni napetostni tenzor

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + d_{ij}.$$

Veljati mora, da je d brezsleden in simetričen, posledica simetrije in brezslednosti (sled tenzorja predstavlja relativno volumsko spremembo, ki je pri stižni deformaciji ni) deformacijskega tenzorja . Ta tenzor je posledica gibanja tekočine, saj pri mirujoči tekočini napetostni tenzor sestavlja samo izotropni del. Pomislimo sedaj, da spremljamo gibajoči del tekočine iz mirujočega sistema in sistema, ki se giblje skupaj s tekočino. Porazdelitev sile na tekočinski del mora biti v obeh primerih enaka, saj v nobenem izmed sistemov ne pospešuje. Napetostni tenzor v sistemu, ki se giblje skupaj s tekočino bo izotropen, torej mora biti izotropen tudi tenzor zapisan v mirujočem sistemu. Ugotovimo, da so deviatorski elementi posledica hitrostnih gradientov. Omejimo se na Newtonske tekočine, pri katerih so deviatorski elementi linearne funkcije hitrostnih gradientov. Linearno relacijo med dvema tenzorjema (hitrostni gradient in deviatorski tenzor) nam podaja tenzor četrtega reda A_{ijkl} . Obravnavana tekočina je izotropna, torej bo tudi A_{ijkl} izotropen, in zapišemo njegove komponente s pomočjo Kroneckerjevih delt

$$d_{ij} = \alpha \frac{v_k}{x_k} \delta_{ij} + \beta \frac{v_i}{x_j} + \gamma \frac{v_j}{x_i}.$$

Upoštevamo brezslednost in simetričnost deviatorskega tenzorja
 \to $\beta=\gamma$ in $3\alpha=-2\beta,$ pišemo
 $\beta=\mu$ ter vpeljemo

$$e_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{v_i}{x_j} + \frac{v_j}{x_i} \right).$$

Tenzor v gibajoči tekočini je torej oblike

$$\sigma_{ij} = -p\delta_{ij} + 2\eta \left(e_{ij} - \frac{1}{3} e_{kk} \delta_{ij} \right) \tag{4}$$

Pri vpeljavi napetostnega tenzorja smo tekočino obravnavali kot nestisljivo ($\nabla \cdot \mathbf{v} = 0$), sicer tenzor sestavlja še dodaten izotropen člen in je oblike

$$\sigma_{ij} = -\left(p + \eta_V \nabla \cdot \mathbf{v}\right) \delta_{ij} + 2\eta \left(e_{ij} - \frac{1}{3}e_{kk}\delta_{ij}\right)$$

2.2.3 Navier - Stokesova enačba

Iz Cauchyeve gibalne enačbe (1) z upoštevanjem (4) dobimo Navier - Stokesovo enačbo za nestisljivo tekočino

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = \mathbf{f} - \nabla p + \eta \nabla^2 \mathbf{v}, \tag{5}$$

s katero določamo tokovna polja tekočin. Pri določanju le - teh si pomagamo s podobnostjo tokovnih polj. Najprej uvedemo brezdimenzijsko obliko Navier - Stokesove enačbe in brezdimenzijske koeficiente(Reynoldsovo, Froudovo, Bondovo število, ...), ki nam povejo v kakšnem režimu se nahajamo oziroma opisujejo lastnosti hitrostnega polja tekočine ter nam omogočajo vpeljavo različnih aproksimacij in poenostavitev. Pri obravnavi mikroplavalcev igra pomembno vlogo Reynoldsovo število. Definirano je kot

$$Re = \frac{\rho u L}{\eta} \tag{6}$$

Z vpeljavo Reynoldsovega števila se Navier - Stokesova enačba prevede na

$$Re\left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v}' \cdot \nabla)\mathbf{v}\right] = \mathbf{f}' - \nabla p' + \nabla^2 \mathbf{v}'$$
(7)

Reynoldsovo število predstavlja razmerje med inercialnimi in viskoznimi silami. Vidimo, da je pri obravnavi mikroplavalcev Raynoldsovo število velikostnega reda 10^{-4} , tako da lahko levo stran enačbe zanemarimo in prevedemo Navier - Stokesovo enačbo na Stokesovo enačbo, ki je linearna in časovno neodvisna

$$\nabla p - \eta \nabla^2 \mathbf{v} = \mathbf{f} \tag{8}$$

2.3 Robni pogoji na meji dveh tekočin

Marangonijev pojav je površinski pojav, posledica površinskih sil. Poglejmo Navier - Stokesovo enačbo (5). Opisuje gibanje tekočine zaradi volumske porazdelitve sil. Površinska napetost v enačbi eksplicitno ne nastopa, nam pa definira robne pogoje. Za razumevanje površinskega pojava, kakršen je Marangonijev pojav, je torej ključno, da razumemo robne pogoje na meji dveh tekočin.



Slika 2. Površina S, ki jo omejuje krivulja C, na meji dveh tekočin označenih s + in -. Tekočini se razlikujeta v gostoti ρ in viskoznosti μ . Označeni so normalni vektor na površino **n**, normalni vektor na krivuljo **m** in tangentni vektor na površino **s**.

S pomočjo zgornje slike zapišimo ravnovesje sil na volumski element tekočine, ki ga omejuje površina S

$$\int_{V} \rho \frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} \mathrm{d}V = \int_{V} \mathbf{f} \mathrm{d}V + \int_{S} \left[\mathbf{t}(\mathbf{n}) + \hat{\mathbf{t}}(\hat{\mathbf{n}}) \right] \mathrm{d}S + \int_{C} \gamma \mathbf{s} \mathrm{d}l,$$

pri tem predstavlja $\mathbf{t}(\mathbf{n}) = \boldsymbol{\sigma} \mathbf{n}$ napetostni vektor, ki opisuje delovanje zgornje tekočine na površino. $\hat{\mathbf{t}}(\hat{\mathbf{n}})$ uvedemo analogno.



Slika 3. Opazovan element volumna.

Predstavljajmo si volumski element dimenzij ϵ^3 . Volumske sile in pospešek naraščajo s tretjo potenco, površinske sile pa s kvadratom ϵ . V limiti $\epsilon \to 0$ volumske sile postanejo zanemarljive. Ob dodatnem upoštevanju Stokesovega izreka je površinsko ravnotežje podano z

$$\boldsymbol{\sigma} \ \mathbf{n} - \hat{\boldsymbol{\sigma}} \ \mathbf{n} = \gamma \mathbf{n} (\nabla \cdot \mathbf{n}) - \nabla \gamma.$$

Zapišimo ga po komponentah - ravnotežje normalnih sil

$$\mathbf{n} \cdot \boldsymbol{\sigma} \, \mathbf{n} - \mathbf{n} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \, \mathbf{n} = \gamma (\nabla \cdot \mathbf{n}) \tag{9}$$

Matrika 6 (2019) 2

in tangentnih sil

$$\mathbf{s} \cdot \boldsymbol{\sigma} \ \mathbf{n} - \mathbf{s} \cdot \hat{\boldsymbol{\sigma}} \ \mathbf{n} = \nabla \gamma \cdot \mathbf{s}. \tag{10}$$

Z analizo obeh enačb ugotovimo, da skok napetosti v normalni smeri povzroči ukrivljenost površine, in da gradient površinske napetosti vedno povzroči gibanje tekočine, saj v projekciji napetosti na tangentni vektor nastopajo samo hitrostni gradienti.

Poglejmo si najprej mirujočo tekočino. V tej se napetostni tenzor reducira na $\sigma_{ij} = -p\delta_{ij}$. Desna stran enačbe (9) se reducira na $\hat{p} - p$ in zapišemo normalno napetost kot

$$\hat{p} - p = \gamma \nabla \cdot \mathbf{n}$$

Tlačna razlika na površini povzroči ukrivljenost le - te. Pri statičnem sistemu ni gradientov hitrosti, posledično napetostni tenzor ne vsebuje deviatorskih elementov. Njegova projekcija na tangentno smer je torej enaka 0 in sledi iz (10), da pri statični tekočini gradientov površinske napetosti ni. Do nastanka nehomogenosti površinske napetosti privedejo kemijska ali temperaturna neravnovesja na površini, saj je načeloma površinska napetost funkcija temperature in odvisna od kemijske sestave površine (od zgradbe gradnikov je odvisno katere in kako močne sile med njimi delujejo). Nastali gradient povzroči glede na enačbo (10), da se pojavi projekcija napetosti v tangentni smeri. Ta je funkcija hitrostnih gradientov. Nastali tok, ki je posledica gradienta površinske napetosti,

imenujemo Marangonijev tok.

3. Gibanje kapljice emulzije skozi tekočino

V prejšnjem poglavju smo razložili kaj Marangonijev pojav sploh je, kako do njega pride in s kakšnim formalizmom ga opišemo. V tem poglavju se bomo osredotočili na gibanje našega mikroplavalca, sferične kapljice emulzije, katero poganja Marangonijev tok, ki nastane zaradi nehomogenega profila površinske napetosti na površini kapljice.

Gibanje kaplice poznamo, ko določimo hitrostni profil po celotnem prostoru, tako znotraj kapljice kot zunaj. Ugotovimo, da lahko hitrostno polje sestavimo iz dveh delov (velja linearnost - princip superpozicije). Prvi del predstavlja hitrostno polje statične kapljice z nehomogenim profilom površinske napetosti. Drugi del pa predstavlja hitrostno polje pasivne gibajoče kapljice s hitrostjo \mathbf{v}^D . Seveda hitrost \mathbf{v}^D ni poljubna. Hitrostno polje bomo določili s pomočjo enačbe (8), pri čemer bomo upoštevali, da je naš mikroplavalec prost - gostoto zunanjih sil **f** postavimo na 0.

3.1 Aktivna statična kapljica

Izračunajmo najprej hitrostno polje aktivne kapljice (nehomogena površinska napetost), ki jo fiksiramo v prostoru. Taka kapljica ustvarja 'pumpajoče' polje, saj se na njeni površini ustvarja Marangonijev tok, ki preko strižnih sil povzroči gibanje okoliške tekočine. Označimo hitrostno polje zunaj kapljice z **w** in znotraj kapljice kot $\hat{\mathbf{w}}$. Naša kapljica je sferična, zato problema seveda ne bomo reševali v karteziči bazi, temveč z upeljavo krogelnih koordinat (r, ϕ, θ) . Hitrostno polje bo načeloma funkcija vseh treh koordinat $\mathbf{w}(r, \phi, \theta)$ in $\hat{\mathbf{w}}(r, \phi, \theta)$, površinska napetost pa le dveh, saj predpostavljamo, da je oblika in s tem radij kapljice fiksen $\gamma(\phi, \theta)$. Problema se lotimo z zapisom robnih pogojev:

$$\mathbf{w} = 0, \quad r \to \infty \tag{11}$$

$$w_r = \hat{w}_r = 0, \quad r = R \tag{12}$$

$$\mathbf{w} = \hat{\mathbf{w}}, \quad r = R \tag{13}$$

$$\nabla_s \gamma = \mathbf{P}_s(\hat{\sigma} - \sigma)\mathbf{e}_r, \quad r = R \tag{14}$$

$$\nabla \cdot \mathbf{n} = 2/R, \quad r = R \tag{15}$$

pri tem R predstavlja radij kapljice. \mathbf{P}_s je projektor na smer tangentnega vektorja s. Ti pogoji zagotavljajo, da je kapljica fiksirana v prostoru (11), tekočina ne teče niti v kapljico, niti iz nje (12) in zagotavljajo zveznost tangentne komponente hitrosti na površini kapljice (13). Enačba (14) nam pove, da nehomogen profil površinske napetosti povzroči spremembo tangentne komponente napetosti in s tem nastanek hitrostnih gradientov. S pogojem (15) predpostavimo, da kapljica ni deformabilna in se posledično njena oblika ohranja, skoki napetosti v normalni smeri nas ne bodo zanimali.

Z upoštevanjem robnih pogojev se lotimo Stokesove enačbe (8). Pri tem postavimo **f** na 0. Upoštevajoč sferno simetrijo našega problema in dejstva, da je tlak rešitev Laplaceove enačbe, zapišemo nastavka za $\mathbf{w}(\mathbf{r})$ in $p(\mathbf{r})$ kot

$$\mathbf{w} = \sum_{l=0}^{\infty} \left[\frac{2-l}{\eta l(4l-2)} r^2 \nabla p_l + \frac{1+l}{\eta l(2l-1)} p_l \mathbf{r} + \nabla \Phi_l \right]$$
(16a)

$$p = \sum_{l=0}^{\infty} p_l,\tag{16b}$$

kjer sta p_l in Φ_l harmonični funkciji oblike

$$p_l = r^{-(l+1)} \sum_{m=-l}^{l} \alpha_l^m Y_l^m(\theta, \phi)$$
 (17a)

$$\Phi_{l} = r^{-(l+1)} \sum_{m=-l}^{l} \beta_{l}^{m} Y_{l}^{m}(\theta, \phi),$$
(17b)

s čimer zagotovimo, da tekočina daleč stran od kapljice miruje.

Nastavek za hitrostno polje $\hat{\mathbf{w}}$ in tlak \hat{p} znotraj kapljice je enak, spremenijo se le indeksi po katerih seštevamo. Seštevamo samo po negativnih indeksih, s čimer zagotovimo, da hitrostno polje ne divergira v izhodišču. Koeficienti razvoja so seveda različni zunaj in znotraj kapljice, prav tako koeficient viskoznosti v splošnem ni enak. Iskano hitrostno polje bo določeno, ko bomo poznali vse koeficiente razvoja. Te določimo s pomočjo robnih pogojev. Z upoštevanjem pogoja (12) o neprepustnosti kapljične površine povežemo koeficiente α_l^m in β_l^m ter $\hat{\alpha}_l^m$ in $\hat{\beta}_l^m$

$$\alpha_l^m = \frac{-2\eta(1-2l)}{R^2}\beta_l^m, \qquad \hat{\alpha}_l^m = \frac{-2\hat{\eta}(2l+3)}{R^2}\hat{\beta}_l^m.$$
(18)

Zveznost hitrostnega polja zunaj in znotraj kapljice na njeni površini (13) določa povezavo med zunanjimi in notranjimi koeficienti razvoja

$$\hat{\beta}_{l}^{m} = -\frac{l+1}{l}R^{-2l-1}\beta_{l}^{m}.$$
(19)

Ostane nam še robni pogoj (14), ki nam poveže koeficiente razvoja z gradientom površinske napetosti. Pri izračunu razvijemo površinsko napetost po sfernih harmonikih

$$\gamma(\theta,\phi) = \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} s_l^m Y_l^m(\theta,\phi), \qquad (20)$$

Matrika 6 (2019) 2

Mikroplavalci na osnovi Marangonijevega pojava

koeficiente razvoja določimo preko skalarnih produktov z upoštevanjem ortogonalnosti harmonikov. Tako določimo koeficiente β_l^m

$$\beta_l^m = \frac{R^{l+2}}{\eta + \hat{\eta}} \frac{l}{4l+2} s_l^m,$$
(21)

s čimer hkrati enolično določimo tudi vse ostale koeficiente in s tem celotno hitrostno polje aktivne fiksirane kapljice.

3.1.1 Enakomerno premikajoča pasivna kapljica

Ostane nam izračun druge komponente hitrostnega polja našega mikroplavalca in sicer hitrostno polje pasivne kapljice, ki se premika s hitrostjo \mathbf{v}^D . Problem bomo obravnavali v lastnem sistemu kapljice (v sistemu v katerem miruje), saj pri tem robna pogoja (12) in (13) ostaneta enaka. Robna pogoja (11) in (14) pa moramo nadomestiti z

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}^D, \quad r \to \infty \tag{22}$$

$$\mathbf{v} = \mathbf{v}^{D}, \quad r \to \infty$$

$$0 = \mathbf{P}_{s}(\hat{\sigma} - \sigma)\mathbf{e}_{r}, \quad r = R$$
(22)
(23)

(22) nam pove, da se nahajamo v sistemu gibajoče kapljice, (23) pa je posledica pasivnosti naše kapljice. Površinska napetost je v tem primeru konstantna, posledično je strižna napetost na površini zvezna.

Nastavka za hitrostno polje zunaj \mathbf{v} in znotraj $\hat{\mathbf{v}}$ kapljice sta enaka kot v prejšnjem poglavju, s tem, da jima moramo dodati popravek, da je zadovoljen pogoj (22). Razvoju moramo dodati komponente $-\mathbf{v}^D$ zapisane v sfernih koordinatah

$$-\mathbf{e}_r \cdot \mathbf{v}^D = -v_1^{-1} Y_1^{-1} - v_1^0 Y_1^0 - v_1^1 Y_1^1 \tag{24}$$

$$-\mathbf{e}_{\theta} \cdot \mathbf{v}^{D} = -v_{1}^{-1} \partial_{\theta} Y_{1}^{-1} - v_{1}^{0} \partial_{\theta} Y_{1}^{0} - v_{1}^{1} \partial_{\theta} Y_{1}^{1}$$
(25)

$$-\mathbf{e}_{\phi} \cdot \mathbf{v}^{D} = iv_{1}^{-1} \frac{Y_{1}^{-1}}{\sin \theta} - iv_{1}^{1} \frac{Y_{1}^{1}}{\sin \theta}$$
(26)

Z upoštevanjem robnih pogojev, tako kot v prejšnjem podpoglavju, povežemo koeficiente razvoja med seboj. Preko robnega pogoja (23) definiramo koeficiente razvoja kot funkcije koeficientov v_l^m in s tem določimo še drugi del hitrostnega polja našega mikroplavalca.

3.1.2 Hitrostni vektor v^D

Rešitev našega problem hitrostno polje \mathbf{u} je vsota hitrostnega polja fiksirane aktivne kapljice \mathbf{w} in pasivne enakomerno gibajoče kapljice \mathbf{v} .

$$\begin{aligned} \hat{u}_{r} &= \frac{-\eta}{2(\eta+\hat{\eta})} \left[\frac{r^{2}}{R^{2}} - 1 \right] \mathbf{e}_{r} \cdot \mathbf{v}^{D} + \frac{1}{\eta+\hat{\eta}} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left[\frac{r^{l+1}}{R^{l+1}} - \frac{r^{l-1}}{R^{l-1}} \right] \frac{l(l+1)s_{l}^{n}}{4l+2} Y_{l}^{m} \\ \hat{u}_{\theta} &= \frac{-\eta}{2(\eta+\hat{\eta})} \left[\frac{2r^{2}}{R^{2}} - 1 \right] \mathbf{e}_{\theta} \cdot \mathbf{v}^{D} + \frac{1}{\eta+\hat{\eta}} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left[(l+3)\frac{r^{l+1}}{R^{l+1}} - (l+1)\frac{r^{l-1}}{R^{l-1}} \right] \frac{s_{l}^{m}}{4l+2} \partial_{\theta} Y_{l}^{m} \\ \hat{u}_{\phi} &= \frac{-\eta}{2(\eta+\hat{\eta})} \left[\frac{2r^{2}}{R^{2}} - 1 \right] \mathbf{e}_{\phi} \cdot \mathbf{v}^{D} + \frac{1}{\eta+\hat{\eta}} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left[(l+3)\frac{r^{l+1}}{R^{l+1}} - (l+1)\frac{r^{l-1}}{R^{l-1}} \right] \frac{ims_{l}^{m}}{4l+2} \partial_{\theta} Y_{l}^{m} \\ u_{r} &= \left(\frac{-\eta}{2(\eta+\hat{\eta})} \left[\frac{R}{r} - \frac{R^{3}}{r^{3}} \right] - \left[1 - \frac{3R}{2r} + \frac{R^{2}}{2r^{2}} \right] \right) \mathbf{e}_{r} \cdot \mathbf{v}^{D} + \frac{1}{\eta+\hat{\eta}} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left[\frac{R^{l}}{r^{l}} - \frac{R^{l+2}}{r^{l+2}} \right] \frac{l(l+1)s_{l}^{m}}{4l+2} Y_{l}^{m} \\ u_{\theta} &= \left(\frac{-\eta}{4(\eta+\hat{\eta})} \left[\frac{R}{r} - \frac{R^{3}}{r^{3}} \right] - \left[1 - \frac{3R}{4r} + \frac{R^{2}}{4r^{2}} \right] \right) \mathbf{e}_{\theta} \cdot \mathbf{v}^{D} + \frac{1}{\eta+\hat{\eta}} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left[(2-l)\frac{R^{l}}{r^{l}} + l\frac{R^{l+2}}{r^{l+2}} \right] \frac{s_{l}^{m}}{4l+2} \partial_{\theta} Y_{l}^{m} \\ u_{\theta} &= \left(\frac{-\eta}{4(\eta+\hat{\eta})} \left[\frac{R}{r} - \frac{R^{3}}{r^{3}} \right] - \left[1 - \frac{3R}{4r} + \frac{R^{2}}{4r^{2}} \right] \right) \mathbf{e}_{\theta} \cdot \mathbf{v}^{D} + \frac{1}{\eta+\hat{\eta}} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left[(2-l)\frac{R^{l}}{r^{l}} + l\frac{R^{l+2}}{r^{l+2}} \right] \frac{s_{l}^{m}}{4l+2} \partial_{\theta} Y_{l}^{m} \\ u_{\theta} &= \left(\frac{-\eta}{4(\eta+\hat{\eta})} \left[\frac{R}{r} - \frac{R^{3}}{r^{3}} \right] - \left[1 - \frac{3R}{4r} + \frac{R^{2}}{4r^{2}} \right] \right) \mathbf{e}_{\theta} \cdot \mathbf{v}^{D} + \frac{1}{\eta+\hat{\eta}} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left[(2-l)\frac{R^{l}}{r^{l}} + l\frac{R^{l+2}}{r^{l+2}} \right] \frac{ims_{l}^{m}}{4l+2} \partial_{\theta} Y_{l}^{m} \\ u_{\theta} &= \left(\frac{-\eta}{4(\eta+\hat{\eta})} \left[\frac{R}{r} - \frac{R^{3}}{r^{3}} \right] - \left[1 - \frac{3R}{4r} + \frac{R^{2}}{4r^{2}} \right] \right) \mathbf{e}_{\theta} \cdot \mathbf{v}^{D} + \frac{1}{\eta+\hat{\eta}} \sum_{l=1}^{\infty} \sum_{m=-l}^{l} \left[(2-l)\frac{R^{l}}{r^{l}} + l\frac{R^{l+2}}{r^{l+2}} \right] \frac{ims_{l}^{m}}{4l+2} \partial_{\theta} Y_{l}^{m} \\ u_{\theta} &= \left(\frac{R^{l}}{4(\eta+\hat{\eta})} \right) \left[\frac{R^{l}}{r^{l}} + \frac{R^{3}}{r^{3}} \right] - \left[\frac{R^{l}}{r^{l}} + \frac{R^{2}}{4r^{2}} \right] \mathbf{e}_{\theta} \cdot \mathbf{v}^{D} + \frac{R^{l}}{r^{l}} + \frac{$$

V rešitvi nastopa hitrost kapljice v^D . Pri neizotropni kapljici tudi smer premikanja **e** ni samoumevna. Določitev vektorja hitrosti kapljice $\mathbf{v}^D = v^D \mathbf{e}$ je za opis kinematike in določitev hitrostnega polja ključna.

Predpostavili smo, da na našega mikroplavalca ne delujejo nikakršne sile upora zaradi gibanja skozi sredstvo. Veljati mora $\mathbf{F} = \mathbf{F}_a + \mathbf{F}_p = 0$, kjer je \mathbf{F}_a sila hidrodinamskega upora aktivne fiksirane kapljice definirana kot $\mathbf{F}_a = -4\pi\nabla(r^3p_1|_a)$, pri čemer $p_1|_a$ predstavlja sferni harmonik razvoja tlačne funkcije pri aktivni kapljici. \mathbf{F}_p vpeljemo analogno. Za pasivno kapljico je izraz za upor oblike

$$\mathbf{F}_p = -6\pi\eta R \frac{2\eta + 3\hat{\eta}}{3\eta + 3\hat{\eta}} \mathbf{v}^D,\tag{28}$$

ki se za $\hat{\eta}>>\eta$ pokrajša na znani Stokesov upor za sferično telo.

Pogoj, da je mikroplavalec prost povezuje koeficiente razvoja hitrostnega polja \mathbf{v} s koeficienti \mathbf{w} in podaja hitrostni vektor kot funkcijo koeficientov razvoja površinske napetosti. Hitrostni vektor \mathbf{v}^D lahko zapišemo v končni obliki

$$\mathbf{v}^D = -\frac{1}{4\pi R^{(2\eta + 3\hat{\eta})}} \iint \nabla_s \gamma \mathrm{d}S.$$
⁽²⁹⁾

Hitrostni vektor kapljice je posledica gradienta površinske napetosti. Mikroplavalec se začne premikati zaradi induciranega Marangonijevega toka, kar smo tudi želeli pokazati.

4. Možni načini delovanja mikroplavalca

Ugotovili smo, da nehomogen profil površinske napetosti na površini povzroči nastanek Marangonijevih tokov in gibanje kapljice skozi tekočino. Kako pa tak profil vzpostavimo? Poglejmo si dva primera.

4.1 Adsorpcija micelov in povzročitev gibanja kapljice

Najprej si bomo pogledali primer adsorpcije micelov na površini kapljice. Miceli so kroglaste tvorbe surfaktanta - molekule surfaktanta so ponavadi amfifilne, sestavljene iz polarnega in nepolarnega dela, v vodi se polarni del molekule obrne navzven, nepolarni navznoter, formirajo se kroglaste strukture, miceli. Pomembno je spoznanje, da kljub naši začetni predpostavki, ki smo jo uporabili za poenostavitev Navier - Stokesove enačbe, da je naša tekočina nestisljiva in je torej $\nabla \cdot \mathbf{u} = 0$ povsod v prostoru, za površinsko divergenco $\nabla_s \cdot \mathbf{u}$ to ni nujno res. Pri našem mikroplavalcu je ta enaka 0 samo v primeru, da so koeficienti razvoja površinske napetosti $s_l^m = 0$. Za izpolnitev tega pogoja mora biti površinska napetost homogena. Ugotovimo, da se na naši kapljici, kjer je $\gamma = \gamma(\theta, \phi)$, pojavijo radialni tokovi tako z notranje kot zunanje strani površine kapljice.



Slika 4. Prikaz adsorbcije micela in difuzije surfaktanta po površini. Vektor \mathbf{e} je usmerjen v smer premika kapljice zaradi nastanka tokov, ki so prikazani v subfiguri. [13]

Razpravo začnimo s sferično oljno kapljico, ki je na začetku *čista*, na njeni površini ni surfaktantov. Kapljica je na začetku izotropna, površinska napetost povsod po njej je konstantna. Kapljica se nahaja v vodi z veliko vsebnostjo surfaktanta v obliki micelov. Po tem, ko micel z radijem R_M zadane površino kapljice se na njej z verjetnostjo p adsorbirajo surfaktanti po površini velikosti $4\pi R_M^2$. Na tem mestu je površinska napetost manjša od okoliške, kar privede do nastanka Marangonijevega toka, ki razporedi surfaktant po površini kapljice. Ta tudi povzroči premikanje kapljice v smeri položaja adsorpcije. Na mestu adsorpcije je površinska divergenca nastalega toka pozitivna - radialni tok prinaša zunanjo tekočino na to mesto. S tem se poveča število adsorpcij na mestu prvotne adsorpcije v primerjavi z ostalo površino kapljice. Gibanje kapljice ohrani konstantno smer. Razporejanje surfaktanta po površini kapljice opišemo z difuzijsko - advekcijsko enačbo za koncentracijo surfaktanta Γ

$$\partial_t \Gamma = -\nabla_s \cdot \left(-D_s \nabla_s \Gamma + \Gamma \mathbf{u} |_R \right) + q \tag{30}$$

Prvi člen v oklepaju predstavlja razporejanje surfaktanta zaradi difuzije, drugi zaradi advekcije. D_s je difuzijska konstanta na površini. Zadnji člen v enačbi opisuje tok micelov na površino kapljice, kjer se adsorbirajo s frekvenco $1/\tau_{ads}$. Površinska napetost po kapljici mora biti funkcija koncentracije surfaktanta, predpostavimo, da je odvisnost kar linearna in površinska napetost enakomerno pada s koncentracijo surfaktanta proti končni vrednosti doseženi ob nasičenju.

Izraz q, ki nastopa v difuzijsko -advekcijski enačbi, vsebuje dva člena. Miceli pritekajo na površino kapljice zaradi difuzije, ki poteka v zunanji tekočini, in zaradi advekcije, ki je posledica nastalega Marangonijevega toka oziroma bolj natančno radialne komponente toka, ki vleče tekočino na mesto adsorpcije. Vpeljemo reducirano adsorpcijsko razmerje $\kappa = \tau/\tau_{ads}$, τ predstavlja difuzijski čas definiran kot $\tau = R^2/D_s$.

Gibanje naše kapljice je odvisno od parametra κ , ki predstavlja razmerje med hitrostjo adsorpcije napram hitrosti difuzije surfaktanta po kapljični površini. Ločimo dva režima gibanja. Pri prvem je hitrost adsorpcije dosti večja od hitrosti difuzije, κ je velik. Mikroplavalec se pospešeno giblje, dokler njegova površina ni povsem pokrita s surfaktantom. Takrat adsorpcija ni več mogoča in

začne njegova hitrost padati.

Drug možen režim je pri majhnih vrednostih κ . Difuzija takrat poteka dosti hitreje od adsorpcije - koncentracija surfaktanta oziroma micelov v tekočini, v kateri se mikroplavalec nahaja, je majhna. Kapljica že začne izgubljati hitrost preden pride do ponovne adsorpcije, ki ponovno vzbudi pospešeno premikanje. Gibanje je 'sunkovito', njegova smer tudi ni konstantna.



Slika 5. Spreminjanje hitrosti kapljice v^D s časom glede na parameter κ . Sredinski graf prikazuje limitno obnašanje za $\kappa = 20$. [13]

4.2 Optično povzročen Marangonijev pojav

Poglejmo si še en primer vzpostavitve nehomogenega profila na površini oljne kapljice.

Pri organskih surfaktantih lahko pride do cis - trans izomerije. Molekuli z enako molekulsko formulo imata pri tem drugačno orientacijo vezanih funkcionalnih skupin na kiralni center (ponavadi ogljikov atom). Molekuli se posledično razlikujeta po obliki in dipolnem momentu, kar povzroči, da pride do razlik v fizikalnih lastnostih molekul. Razlikujeta se v temperaturi vrelišča in ledišča, v interakciji z ostalimi optično aktivnimi spojinami in vplivu na polarizirano svetlobo. Za nas trenutno najpomembnejša lastnost cis - trans izomerov surfaktanta pa je, da se razlikujejo po vplivu na površinsko napetost. V splošnem surfaktant v trans stanju povzroči večje znižanje površinske napetosti tekočine kot surfaktant v cis stanju. Pri nekaterih optično aktivnih surfaktantih lahko pride do fotoizomerizacije. UV svetloba (365nm) povzroči prehod molekule iz trans v cis stanje, modra svetloba (450nm) pa obraten prehod.

Predstavljajmo si oljno kapljico s polmerom R v vodi nasičeni s surfaktantom, ki lahko doživi fotoizomerizacija. Ločimo dva primera: v prvem naj bo surfaktant *trans*, v drugem pa *cis* enantiomer. Obravnavajmo najprej prvega.

Kapljico začnemo opazovati ob času, ko je v vodi že precej dlje kot τ_{ads} . Takrat je njena površina že povsem nasičena s surfaktantom. Posvetimo na površino kapljice s curkom UV svetlobe s presekom $\rho < R$. Pri tem predpostavimo, da se vsa svetloba absorbira na osvetlitveni površini in je ne pride nič na drugo stran kapljice. Lokalno pride do fotoizomerizacije surfaktanta iz *trans* v *cis*. S tem se površinska napetost na mestu osvetlitve poveča in pride do nastanka Marangonijevih tokov po mehanizmu opisanem na začetku poglavja. Nastali tok je usmerjen proti svetilu in povzroči gibanje kapljice stran od svetila. V primeru, da svetimo direktno na sredino kapljice, se kapljica konstantno giblje v smeri svetlobnega curka. Na mestu osvetlitve prihaja do prenasičenja *cis* izomerov zaradi advekcijskih tokov, zato se tam surfaktant izloča v tekočino. Nasprotno se koncentracija surfaktanta na nasprotni strani curka zmanjšuje, zato tam poteka adsorbcija iz okoliške tekočine. Kapljica se giblje v smeri curka s konstantno hitrostjo, dokler zaradi atenuacije svetlobe njena jakost ni več dovolj velika za povzročitev izomerizacije in se kapljica začne ustavljati zaradi upora tekočine. V primeru, da laser ni povsem centriran na sredino kapljice, povzročeni Marangonijevi tokovi *porivajo* kapljico iz smeri curka, dokler ni odmik tolikšen, da svetloba na kapljico ne vpada več.

Kaj pa v primeru, da se nahaja naša kapljica v vodi nasičeni s cis izomerom surfaktanta? Površina



Slika 6. Prikaz kapljic s površinsko porazdeljenim optično aktivnim surfaktantom. Svetloba določene valovne dolžine povzroči fotoizomerizacijo, nastali izomer pa se razlikuje od prvotnega po vplivu na površinsko napetost. Kapljica se zaradi nastalih Marangonijevih tokov v primeru nastanka *cis* izomerov giblje v smeri curka, pri nastanku *trans* izomerov pa proti njemu. Pri necentrirani osvetlitvi to povzroči v prvem primeru, da kapljica zapusti svetlobni curek, v drugem pa jo nastali tokovi usmerijo na sredino curka. [13]

kapljice je na začetku opazovanja ponovno nasičena s surfaktantom. Nanjo usmerimo laser modre svetlobe, ki povzroči fotoizomerizacijo surfaktanta iz *cis* v *trans* obliko. Nastali Marangonijevi tokovi so tokrat usmerjeni proti neosvetljeni strani kapljice in posledično povzročijo gibanje kapljice v smeri svetila. V primeru, da je curek svetila necentriran, nastali tokovi usmerijo necentrirano osvetljeno kapljico proti laserskemu curku. Kapljica najprej okrog stabilne lege, pri kateri laser osvetljuje središče kapljice, oscilira, sčasoma oscilacije zaradi dušenja izzvenijo in kapljica se začne gibati v konstantni smeri proti svetilu.

5. Zaključek

Nehomogen profil površinske napetosti na površini tekočine privede do nastanka površinskih tokov - *Marangonijevega pojava*. Nehomogenost ustvari napetost v tangentni smeri, ki zaradi lastnosti tekočine, da strižnih sil ne prenese, povzroči gibanje tekočine.

Pri mikroplavalcu - oljni kapljici v vodi nehomogen profil površinske napetosti povzroči nastanek tokov tako znotraj kot zunaj kapljice. Kapljica postane aktivna, površinski tokovi, ki jih ustvarja, povzročijo njeno gibanje. Pri določanju njenega gibanja smo predpostavili, da je kapljica nedeformabilna in je tekočina, iz katere je kapljica in v kateri se nahaja, nestisljiva ter jo obravnavamo v režimu majhnih Reynoldsovih števil, advekcijske inercialne sile so zanemarljive v primerjavi z viskoznimi. Računali smo s splošnim profilom površinske napetosti $\gamma = \gamma(\theta, \phi)$, ki smo ga razvili po krogelnih funkcijah s koeficienti razvoja s_l^m . Izpeljali smo hitrostno polje po celotnem prostoru kot funkcijo s_l^m , prav tako je funkcija koeficientov razvoja hitrostni vektor kapljice \mathbf{v}^D .

Pogledali smo si še dva primera mikroplavalca z nehomogenim profilom površinske napetosti. Pri prvem imamo na začetku *čisto* kapljico v tekočini nasičeni z miceli, ki jih tvorijo molekule surfaktanta. Adsorbcija micela na površini kapljice nima za posledico samo nastanka površinskih tokov, ki povzročijo gibanje kapljice, ampak tudi radialne tokove, ki na mesto adsorbcije nosijo nove micele. Verjetnost za adsorbcijo se torej tam poveča, kapljica ohranja konstantno smer gibanja zaradi stalne adsorbcije na istem mestu, dokler surfaktant ne nasiči celotne njene površine. Naš model nam lahko pomaga razumeti obnašanje aktivnih emulzij.

Drug primer, ki smo ga obravnavali, je bila kapljica v tekočini nasičeni z miceli optično aktivnega surfaktanta. Počakamo, da se kapljična površina nasiči s surfaktantom. Z lasersko svetlobo potrebne valovne dolžine začnemo obsvetljevati en del kapljice. Tam pride do izomerizacije surfaktanta in posledično spremembe površinske napetosti. To vodi do nastanka Marangonijevih tokov, katerih smer je odvisna od vrste izomerizacije. Kapljica se začne gibati skozi tekočino v smeri laserja oziroma proti njemu. Ta mehanizem bi lahko omogočal lasersko usmerjanje mikroplavalcev.

6. Zahvala

Zahvaljujem se izred. prof. dr. Mihatu Ravniku za pomoč pri pisanju članka, za vse kritike in nasvete.

LITERATURA

- D. Patra, S. Sengupta, W. Duan, H. Zhang, R. Pavlicka in A. Sen, Intelligent, self-powered, drug delivery systems, Nanoscale 5 (2013), 1273–83.
- [2] D. Gourevich, O. Dogadkin, A. Volovick, L. Wang, J. Gnaim, S. Cochran in A. Melzer, Ultrasound-mediated targeted drug delivery with a novel cyclodextrin-based drug carrier by mechanical and thermal mechanisms, Journal of Controlled Release 170 (2013), 316–24.
- B. J. Nelson, I. K. Kaliakatsos in J. J. Abbott Microrobots for minimally invasive medicine, Annu. Rev. Biomed. 12 (2010), 55-85.
- [4] T. Mirkovic, N. S. Zacharia, G. D. Scholes in G. A. Ozin Fuel for thought: chemically powered nanomotors out-swim nature's flagellated bacteria, ACS Nano 4 (2010), 1782–9.
- [5] S. Sacanna, M. Korpics, K. Rodriguez, L. Colón-Melénde, S. Kim, D. J. Pine in G. Yi Shaping colloids for self-assembly, Nature Communications 4 (2013), 1688.
- [6] J. Palacci, S. Sacanna, A. P. Steinberg, D. J. Pine in P. M. Chaikin, Living crystals of light-activated colloidal surfers, Science 339 (2013), 936–40.
- [7] W. Yang, V. R. Misk, K. Nelissen, M. Kong in F. M. Peeters, Using self-driven microswimmers for particle separation, Soft Matter 8 (2012), 5175-5179.
- [8] J. Katuri, K. D. Seo, D. S. Kim in S. Sanchez Artificial micro-swimmers in simulated natural environments, Lab Chip 16 (2016), 1101-1105.
- [9] W. Zhu, J. Li, Y. J. Leong, I. Rozen, X. Qu, R. Dong, Z. Wu, W. Gao, P. H. Chung, J. Wang in S. Chen 3D Printed Artificial Microfish, Advanced Materials 27 (2015), 4411-4417.
- [10] G. Loget in A. Kuhn Electric field-induced chemical locomotion of conducting objects, Nature Communications 9 (2011), 535.
- J. L. Moran, J. D. Posner Electrokinetic locomotion due to reaction-induced charge auto-electrophoresis, Journal of Fluid Mechanics 680 (2011), 31-66.
- [12] T. Bicikel, A. Majee in A. Wurger Flow pattern in the vicinity of self-propelling hot Janus particles, Physical Review 88 (2013), 012301.
- M. Schmitt in H. Stark Marangoni flow at droplet interfaces: Three-dimensional solution and applications, Physics of Fluids 28 (2016), 012106.
- [14] P. Neogi Tears-of-Wine and Related Phenomena Journal of Colloid and Interface Science 105 (1985), 94-101.
- ThoughtCo Surface Tension Definition and Experiments: https://www.thoughtco.com/surface-tensiondefinition-and-experiments-2699204 (15. avgust 2019)