arXiv:2303.02652v1 [physics.flu-dyn] 5 Mar 2023

无需外部能量供给的梯度刷上单向液滴推进

Russell Kajouri,[†] Panagiotis E. Theodorakis,[*,†] Piotr Deuar,[†] RachidBennacer,[‡]Jan ˇZidek,[¶] Sergei A. Egorov,[§,∥,⊥] 和 Andrey Milchev[#]

[†]波兰科学院物理研究所，*Al. Lotnik´ow 32/46，02-668* 华沙，波兰

[‡]巴黎-萨克雷大学，巴黎-萨克雷高等师范学院，法国国家科学研究中心，*LMPS，4 Av. des Sciences，91190* 吉夫叙尔伊维特，法国

[¶]中欧理工学院，布尔诺理工大学，*Purkyˇnova 656/123，612 00* 布尔诺，捷克共和国

[§]弗吉尼亚大学化学系，夏洛茨维尔，弗吉尼亚州 *22901*，美国||美因茨约翰内斯·古腾堡大学物理研究所，*55099* 美因茨，德国

[⊥]莱布尼茨聚合物研究所，聚合物理论研究所，*Hohe Str. 6, 01069* 德累斯顿，德国

[#]保加利亚科学院，物理化学研究所，*1113* 索非亚，保加利亚

[*]电子邮箱：panos@ifpan.edu.pl

摘要

通过对粗粒化模型进行大量分子动力学模拟，我们证明，当液滴置于沿某一方向具有刚度梯度的聚合物刷基底上时，即使没有外部能量供给，也可能产生持续的单向运动（硬趋性）。研究发现，对于所研究的特定基底设计，决定硬度趋性效率的关键参数是刷层的接枝

密度以及液滴对刷层表面的黏附，而刚度梯度的强度、液滴的黏度或刷层聚合物链的长度对这一过程的影响都很小。研究表明，这种硬度趋性运动由液滴从基底较软区域移向较硬区域时液滴与刷层之间界面能的持续增加所驱动；随着刷层表面粗糙度降低，平均驱动力逐渐减弱。我们预计，这些发现将为无需外部能量供给的纳米尺度运动开辟更多可能性。

引言

纳米物体（例如液态纳米液滴）的运动，可以在没有外部能量供给的情况下，在固体基底上被激发并持续进行。此外，运动方向可以受到控制，纳米液滴也可以沿预定轨迹移动。实现这一效果的一种方式，是将液滴置于梯度 基底上，也就是说，基底沿特定方向具有持续变化的某种属性。这对于开发微流体学、微加工、涂层、纳米尺度驱动、能量转换和生物学领域的各种技术尤其具有吸引力。[1–12] 已有研究报道了多种梯度基底的设计方案。例如，基底刚度沿某一方向发生变化会引发硬趋性运动，这一现象已在多种生物学自然过程中得到证实（例如，细胞在组织上的运动）[11,12] ，也见于液滴的实际实验和计算机模拟实验。[13–23] 另一个典型例子是液滴在波状基底上的粗糙度趋性运动，其图案特征波长呈梯度变化。[24,25] 其他可能的方案包括利用润湿性差异[26,27] 和物理钉扎。[28] 近期研究还强调了小型凝结液滴实现单向输运的可能性

例如在非对称柱体[29] 或三维毛细棘轮上。[30] 后一种情况下，运动方向可以朝任一方向，具体取决于液体的表面张力。其他方向性运动方式可以利用电荷梯度实现长程输运，其原理基于静电荷[31,32] 或摩擦电荷。[33]相比之下，由温度梯度（趋热性）、[34] 电流、[35–38]电荷[39–41] 甚至简单拉伸[42] 引发的运动，都需要外部能量供给；化学驱动液滴、[43,44] 振动基底上的液滴[45–48] 或润湿性棘轮[49–52]也是如此。[19]

受先前研究的启发，我们发现特定的基底设计能够引发纳米液滴的硬趋性[13]和粗糙度趋向性[24] 运动，这些研究的动机源自相应的实验。[15,25]在此，我们提出一种能够维持液滴运动的新型基底设计。我们研究一种聚合物刷，它由接枝在平坦固体表面的聚合物链构成；通过改变聚合物链的刚度（实际操作中即调节其持久长度），在刷状基底上引入刚度梯度。为理解刷状基底上的硬趋性运动机制，并分析刷层和液滴相关参数的影响（例如液滴对基底的黏附、液滴尺寸、黏度等等），我们对粗粒化（CG）模型进行了大量分子动力学（MD）模拟。这一点至关重要，因为纳米物体的纳米尺度运动通常受液滴与基底界面处由两者间分子相互作用产生的微小效应控制，而只有具备分子尺度分辨率的方法才能捕捉这些效应。与硬趋性[13] 和粗糙度趋向性[24]运动的情况相同，我们发现，这种运动由液滴–基底界面能的梯度引起，该梯度转化为有效力，驱动液滴朝向基底中刚度更大、更平坦的区域运动。此外，我们发现，对于刷状基底，适中的接枝密度和液滴对基底的黏附程度、较小的液滴以及较长的刷链，都能提高硬趋性运动的效率。令人意外的是，在刷状基底上运动成功时，我们没有观察到刚度梯度的显著影响

。我们预期，本研究将有助于阐明液滴在刷层梯度基底上的硬趋性运动，从而为纳米科学与技术的发展提供更多可能性，[20] 并拓展其在医学和工程领域的应用。[12,53] 此外，刷状基底与多种生物表面存在关联，这些表面能够将各种外源物质排出其结构，[54] 例如气道上皮的黏液层。[55] 与此同时，梯度概念在再生医学应用中发挥着重要作用。[12] 接下来，我们将介绍模拟模型和方法，然后展示并讨论结果，最后得出结论。

材料与方法

我们的系统由聚合物刷基底和放置在其较软区域上的液滴组成（图 1）。我们发现，对于刷状基底，硬趋性运动是从较软区域朝较硬区域进行的，这与此前针对另一种具有刚度梯度的基底设计所得的模拟结果一致。[13] 沿刚度梯度方向，基底长度为 $L_x = 100\ \sigma$（σ 为长度单位）；而在 y 方向，长度为 $L_y = 50\ \sigma$，这保证了在模拟过程中，由于所有笛卡尔方向均施加了周期性边界条件，液滴在该方向上的镜像不会相互作用。最后，如图 1 所示，两个壁面垂直于 x 方向放置，且盒子在 x 方向上的尺寸足够大，从而确保模拟域中相对两侧的壁面或聚合物之间不会发生相互作用。模拟过程中，壁珠保持固定不动。

我们的模拟采用了标准珠簧模型[57]。在该模型中，系统各组成部分之间的相互作用，即 液滴（d）、刷层（b）以及

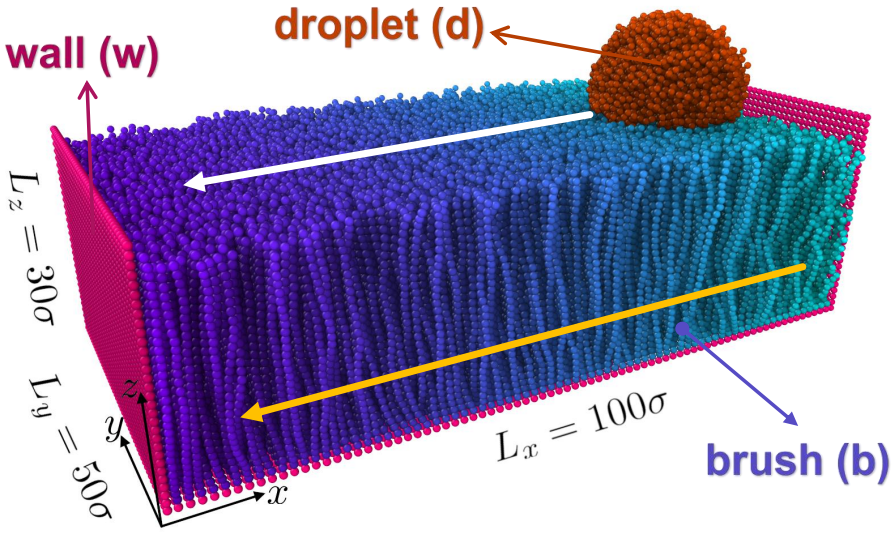


图 1：系统的典型初始构型，其中液滴置于刷状基底最软端。此处， $N_{\mathrm{b}} = 30$、 $N = 4000$和 $N_{\mathrm{d}} = 10$ 珠子， σ_{g} =0.6 σ^{-2}，以及 $\varepsilon_{\mathrm{db}} = 0.6\ \epsilon$。在最软端， $k_\theta = 0\ \epsilon/$ rad^2, ；而在最硬端，$k_\theta = 80\ \epsilon/$rad^2, ，两端之间沿 x 方向呈 k_θ 线性梯度。 L_x、 L_y和 L_z 表示固定壁面的尺寸。更多详情请参见正文。系统快照由Ovito软件生成。[56]

the 壁面（w）珠子之间的相互作用由 Lennard-Jones（LJ）势描述。 l

$$U_{\mathrm{LJ}}(r) = 4\varepsilon_{\mathrm{ij}}\left[\left(\frac{\sigma_{\mathrm{ij}}}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\mathrm{ij}}}{r}\right)^{6}\right], \tag{1}$$

其中 r 是系统中任意一对珠子在截断距离内的距离。式 1 中的下标 i 和 j 表示珠子的类型。所有相互作用中，珠子的尺寸均为 $\sigma_{\mathrm{ij}} = \sigma$ 。对于液滴（d）珠子之间以及液滴与刷层（b）珠子之间的相互作用，LJ 势在截断距离 $r_{\mathrm{c}} = 2.5\ \sigma$处截断并平移。相比之下，刷状珠粒之间以及刷层珠子与壁面（w）珠子之间的相互作用采用纯排斥势，即在这种情况下，$r_{\mathrm{c}} = 2^{1/6}\ \sigma$。吸引相互作用的强度由 LJ 势[58] 的参数 $\varepsilon_{\mathrm{ij}}$ 决定。在我们的研究中，$\varepsilon_{\mathrm{dd}} = 1.5\ \epsilon$，其中 ϵ 定义了能量尺度。此外， $\varepsilon_{\mathrm{bb}} = \epsilon$，而 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 是控制液滴对基底珠子的吸引作用（黏附）的参数。

在我们的研究中，液滴对基底珠子的黏附参数范围为 0.1 至 $1.2\ \epsilon$。

本研究中，接枝密度 σ_{g} 的取值范围为 0.1 至 $1.0\ \sigma^{-2}$。液滴的尺寸也可通过液滴所含珠子的总数进行调节；在我们的模拟中，珠子数量介于 2×10^{3} 和 1.6×10^{4} 之间。这些珠子属于完全柔性的线性聚合物链。通过改变液滴链的长度（例如从 10 个珠子增加到 80 个珠子），我们可以调节液滴的黏度。[13] 有限可扩展非线性弹性（FENE）势[57] 用于将这些聚合物链中相邻的珠子，以及线性刷状聚合物链中的聚合物珠子连接在一起。FENE 势的数学表达式如下：

$$U_{\mathrm{FENE}}(r) = -0.5K_{\mathrm{FENE}}R_0^2\ln\left[1-\left(\frac{r}{R_0}\right)^2\right], \tag{2}$$

其中，r 是沿聚合物主链相邻两个珠子之间的距离，$R_0 = 1.5\ \sigma$ 表示键的最大伸长量，$K_{\mathrm{FENE}} = 30\ \epsilon/\sigma^2$ 为弹性常数。液滴中长度大于 $N_{\mathrm{d}} = 10$ 的聚合物链可确保不存在蒸发效应，因此蒸气压足够低[59]。我们还通过选择不同的刷层聚合物链长度（即 $N_{\mathrm{b}} = 15$、30 和 50 个珠子），研究了刷层聚合物链长度 N_{b} 对硬趋性运动的影响。

通过改变各条刷状聚合物链的刚度，在刷状基底上施加刚度梯度。所有刷链的总长度 N_{b} 均相同，但其刚度会根据其接枝位点在 x 方向上的笛卡尔坐标而变化，即 接枝端位置相同的链 X 具有相同的刚度。链刚度通过对聚合物链上每个连续三个珠子施加谐和角势，并调节谐和常数 k_θ 来控制。谐和势的形式如下：

$$U_{\theta_{\mathrm{ijk}}}(\theta) = k_\theta(\theta_{\mathrm{ijk}}-\theta_0)^2, \tag{3}$$

其中， θ_{ijk} 是刷状聚合物链上三个连续珠子 i、j 和 k 之间的角度， $\theta_0 = \pi$ rad 为平衡角。本研究考虑刚度常数 k_θ 的线性梯度，以探究系统的性质。正如我们稍后将讨论的，尽管基底刚度梯度对于启动并维持硬趋性运动是必需的，但系统对梯度的具体数值并不敏感；刷状基底的关键参数实际上是接枝密度 σ_{g}，以及由参数 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 控制的基底润湿性。其原因将在讨论结果时揭示。

为使系统随时间演化，我们采用了朗之万恒温器，其详细信息已在先前的研究中讨论过[60,61] 。因此，实际模拟是在正则系综中进行的，[62] 系统的温度 T 会围绕预设值 $T = \epsilon/k_B$ 波动，其中 k_B 为玻尔兹曼常数， ϵ 为能量单位。运动方程的积分采用了LAMMPS软件包[63] 。分子动力学时间单位为 $\tau = \sqrt{m\sigma^2/\epsilon}$，其中 m 为质量单位，积分时间步长为$\Delta t = 0.005\,\tau$。典型的模拟轨迹始于图 1 所示的构型，每条轨迹的总长度为 10^8 个分子动力学积分步。如果液滴从基底最软端完全穿越至最硬端，则认为硬趋性运动成功。为确保统计数据可靠，对于每组系统参数，我们使用了由十条独立轨迹组成的集合，每条轨迹具有不同的初始条件（通过改变分配给各粒子的初始速度来实现）。我们的结果基于对每种情况下这些轨迹的分析。

结果与讨论

通过探索广泛的参数范围，我们发现接枝密度 σ_{g} 以及液滴与基底之间的吸引强度 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 是基底设计的两个关键参数，因为它们会显著影响成功实现硬趋性的可能性。图 2

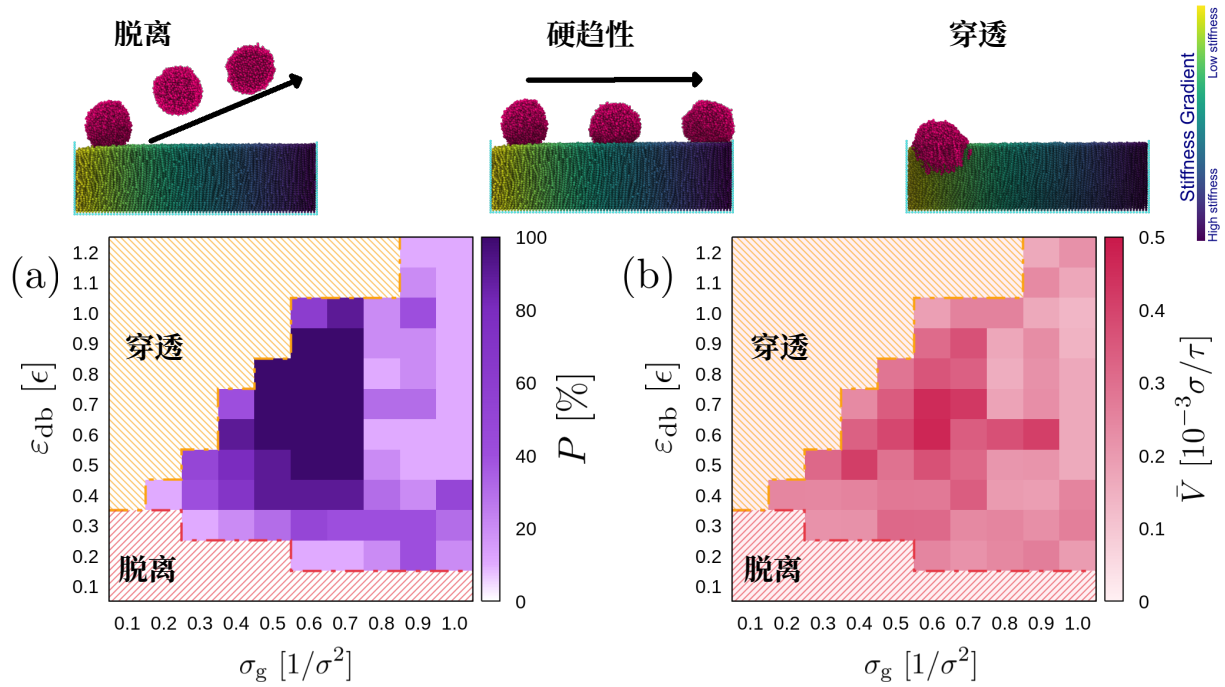


图 2： (a) 状态图显示了对于不同的液滴–基底吸引作用 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 和接枝密度 σ_{g}，液滴沿 x 方向从最柔软部分移动至最刚硬部分并覆盖基底上的完整距离的概率 P（颜色标度）（成功硬趋性案例）。每组参数的概率 P 均基于十次相互独立的模拟。图中还以不同颜色显示了液滴穿透刷层，或由于较弱的 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 吸引作用而脱离基底的状态。(b) 颜色图表示成功硬趋性案例中液滴的平均速度 $\bar{v} = L'_x/t$，其中 t 是液滴沿 x 方向穿过刷状基底全长所需的时间，L'_x 是每个成功案例中液滴质心实际覆盖的距离。 $N = 4000$、$N_{\mathrm{d}} = 10$、$N_{\mathrm{b}} = 30$ 珠子。基底最柔软部分的聚合物链刚度常数为零（完全柔性链），并线性增长至最刚硬部分的 $k_\theta = 80\ \epsilon/\mathrm{rad}^2$。由于$L_x = 100\ \sigma$，刚度梯度为 $\Gamma = 0.8\ \epsilon/\mathrm{rad}^2\sigma$。图上方的快照显示了脱离、硬趋性和穿透的示例，如图所示。

展示了以这两个参数为变量的状态图，其中成功实现硬趋性的概率 P 根据每组参数的十次独立模拟的集合计算得出。然而，在我们的计算机模拟实验中，除了硬趋性运动之外，我们还记录了液滴穿透基底或从基底脱离的情况。我们的结果表明，较小的吸引强度会导致液滴脱离。由于聚合物刷-液滴相互作用较少，在较低接枝密度下，这种情况发生的概率更高。相比之下，较大的吸引强度 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 可能导致液滴穿透

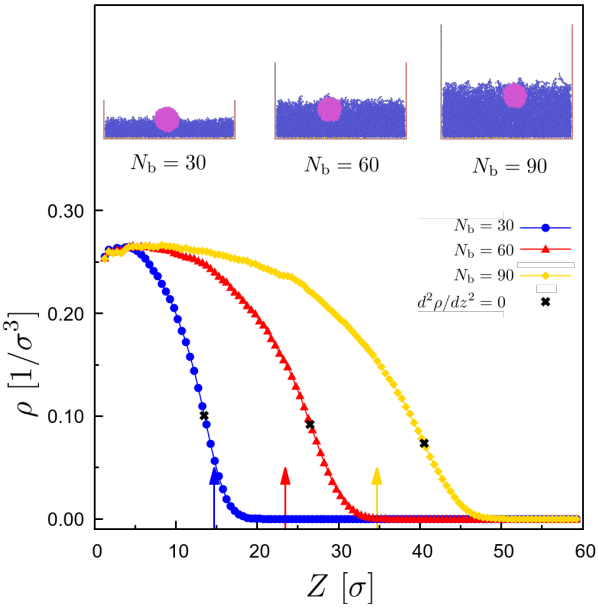


图3：三个聚合物刷在 $\sigma_g = 0.6\ \sigma$ 处沿 z 方向的密度分布，聚合物刷由完全柔性链构成，链长分别为 $N_b = 30$、60 和 90 个珠子，如图所示。每种情况下，曲线的拐点 $d^2\rho/dz^2 = 0$ 均以 ×标记，对应刷层高度。每种情况下，液滴质心在 z 方向上的位置以同色箭头标出。此处，$N = 4000$ 和 $N_d = 10$ 个珠子，且 $\varepsilon_{db} = 0.6\ \epsilon$。图中展示了每种情况下的快照。对于链较长的刷层，液滴会更深地浸入刷层。

液滴对刷状基底的穿透作用；当接枝密度较低时，情况亦然，σ_g。此外，我们的结果表明，液滴穿透基底的难度大致随接枝密度线性增加，直至 $\varepsilon_{db} = \epsilon$，这一点可从状态图中的线性边界看出。事实上，当 $\sigma_g \geq 0.9\ \sigma^{-2}$时，穿透将变得不可能，因为刷状珠粒之间没有足够的空间容纳更多液滴珠粒。此外，刷层渗透程度还取决于刷链长度 N_b，如图3所示。总体而言，我们的数据表明，刷链越长，液滴浸入刷层越深；这一点在此处的全柔性聚合物情形中有所体现，也可根据液滴质心相对于刷层表面的位置来判断。刷层表面的位置由密度分布的拐点定义（图3）。进一步研究这一效应，或许能揭示液滴浸入刷状基底的更多细节，但这显然超出了本研究的范围。

当液滴既未发生穿透也未发生脱离时，以一定概率 P观察到持续的硬趋性运动；该概率取决于 σ_{g}的选择以及$\varepsilon_{\mathrm{db}}$ （图2a）。根据图2a的结果，我们发现，范围 $0.5\ \sigma^{-2} \leq \sigma_{\mathrm{g}} \leq 0.7\ \sigma^{-2}$与 $0.5\ \epsilon \leq \varepsilon_{\mathrm{db}} \leq 0.9\ \epsilon$相结合，通常能够确保硬趋性运动成功（$P = 100$ %）；在可用的模拟时间 10^8个分子动力学时间步内，所有液滴都能够从刷层最柔软的部分完全穿过基底，到达最刚硬的部分。然而，当接枝密度高于 $0.7\ \sigma^{-2}$时，我们观察到硬趋性运动成功的概率骤然降低。在这种情况下，较高的刷链密度因链的紧密堆积而提高了刷层的整体刚度，导致单条刷链的名义刚度k_θ在决定有效刚度梯度时变得无关紧要。正如我们稍后讨论硬趋性运动背后的机制时将看到的，刷层表面刷链末端单体的无序程度也有所降低，因而密度分布相当平坦。

为确定硬趋性运动的效率，我们计算了每组参数 σ_{g} 和 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$下成功案例中液滴的平均速度 $\bar{v}$（图2b）。结果表明，成功概率 P与最高平均速度 $\bar{v}$的相关性更强；不过，在某些情况下，即使 $P < 100$ %（例如案例 $\sigma_{\mathrm{g}} = 0.9\ \sigma^{-2}, \varepsilon_{\mathrm{db}} \sim 0.6\ \epsilon$，图2b），也能获得较大的 $\bar{v}$ 值。这清楚地表明，硬趋性运动受微小效应控制，而这些效应会极大影响实验结果。此外，在分子动力学中， $P < 100$%情况下要获得可靠的统计数据仍是一项挑战，因为这需要进行大量模拟。因此，随着 $P \longrightarrow 0$ ，获得可靠统计数据变得愈发困难，统计数据中出现离群值的可能性也更高。总之，图2中的曲线表明，若希望所有液滴都能以最短时间沿刚度梯度方向完全穿过基底，那么在计算机模拟实验中， $\sigma_{\mathrm{g}} = 0.6\ \sigma^{-2}$ 和 $\varepsilon_{\mathrm{db}} \approx 0.7\ \epsilon$ 的取值将是最佳选择。因此，我们认为，适中的 σ_{g} 和

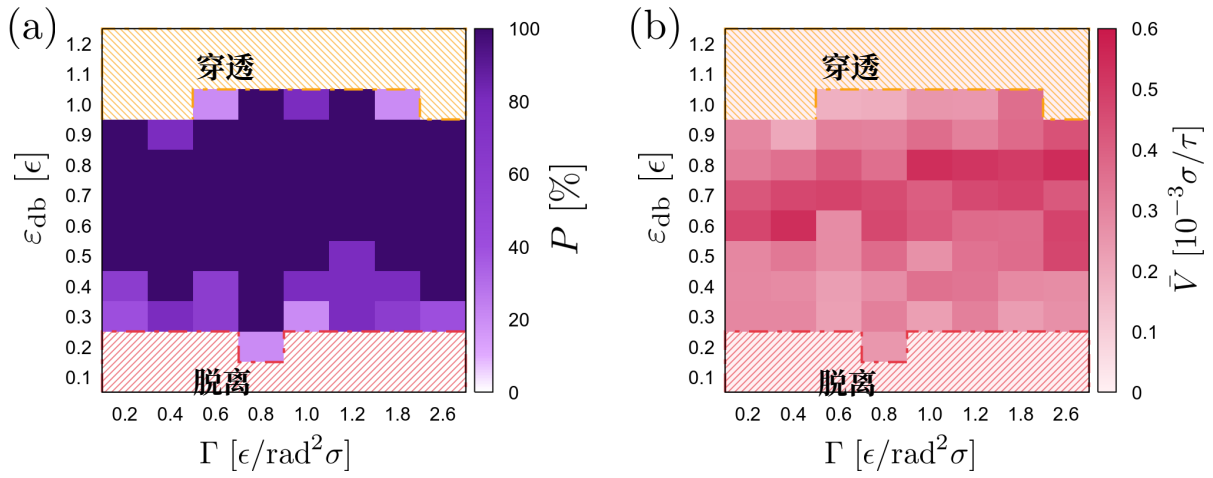


图4: （a）状态图显示了不同液滴–基底吸引作用值 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 和刚度梯度 $\Gamma = dk_\theta/dx$ 下，液滴沿基底从最柔软部分到最坚硬部分的 x 方向移动并覆盖全程的概率 P（颜色标度）（成功硬趋性案例）。图中还以不同颜色显示了液滴穿透刷层，或因吸引作用 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 较弱而从基底脱离的状态。（b）颜色图显示了成功硬趋性案例中液滴的平均速度 $\bar{v} = L'_x/t$；其中 t 是液滴沿 x 方向穿越刷状基底全长所需的时间，L'_x 是每个成功案例中液滴质心实际移动的距离。基底最柔软部分聚合物链的刚度常数 k_θ 为零（完全柔性链），并线性增加至 $x = L_x = 100\ \sigma$ 处的最高值，该值取决于所选的刚度梯度 Γ。此处，$\sigma_{\mathrm{g}} = 0.6\ \sigma^{-2}$、$N = 4000$、$N_{\mathrm{b}} = 30$ 和 $N_{\mathrm{d}} = 10$ 个珠子。

$\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 有利于实现成功且高效的硬趋性运动（以穿过整个基底所需的时间衡量效率）。

最后，我们探讨了刚度梯度对硬趋性运动的影响。这里，我们选取了图 2 中的最佳情况，即 $\sigma_{\mathrm{g}} = 0.6\ \sigma^{-2}$ and $\varepsilon_{\mathrm{db}} = 0.6\ \epsilon$，并将基底最柔软部分的完全柔性链的刚度梯度 $\Gamma = dk_\theta/dx$ 调整至 0.2–2.6 的范围；实际上，就硬趋性的成功率和效率而言，这种情况的表现最佳。总体而言，我们发现，在 $0.5\ \epsilon \leq \varepsilon_{\mathrm{db}} \leq 0.9\ \epsilon$ 范围内，硬趋性对 Γ 的取值并不敏感（图 4a），这与其他计算机模拟基底设计中观察到的情况相反。[13] 此外，平均速度分布较为分散，变化幅度很小，也没有明显趋势（图 4b），因此没有迹象表明较大的刚度梯度会带来更高效的硬趋性运动；而其他基底设计中则观察到了这种情况。

对于其他基底设计，情况正是如此。[13] 此外，由于完全柔性链构成最柔软部分时运动效率最高（$k_\theta = 0\ \epsilon/\mathrm{rad}^2$），这或许表明，由持久长度较小（尽可能柔软）的聚合物链构成的刷状基底更适合实现成功的硬趋性运动。因此，以下所有结果均针对最柔软部分由完全柔性链构成、刚度梯度为 $\Gamma = 0.8\ \epsilon/\mathrm{rad}^2\sigma$ 的刷状基底。

接下来，我们考察各种参数对硬趋性运动效率的影响。在分析中，我们选取了案例 $\sigma_g = 0.6\ \sigma^{-2}$；在我们的研究中，该案例在概率 P 和平均速度 $\bar{v}$方面表现最佳（图 2），因此很可能适用于探索更广泛的参数空间。随后，图 5a、d 展示了不同液滴尺寸 N下，平均速度 $\bar{v}$随吸引强度 ε_{db}变化的情况。我们观察到，最小液滴的硬趋性运动速度最快，即含有 $N = 2000$ 个珠子的液滴。随着 ε_{db} 增大，不同尺寸的液滴在各自情况下都出现一个平均速度最大值 $\bar{v}$。此外，我们始终观察到，对于较大的液滴，该最大值 $\bar{v}$ 会变小。例如，对于含有 $N = 2000$ 个珠子的液滴，十条轨迹测得的平均速度为 $\bar{v} \approx 4.7 \times 10^{-4}\ \sigma/\tau$；而对于含有 16000 个珠子的液滴，平均速度为 $\bar{v} \approx 3.5 \times 10^{-4}\ \sigma/\tau$。总体而言，这些差异被认为较小，尤其是与其他计算机模拟实验相比。[13,24] 此外，我们还发现，随着液滴尺寸增大，最大值会向更高的吸引强度 ε_{db}移动。例如，对于含有 $N = 2000$ 个珠子的液滴，最大速度出现在 $\varepsilon_{db} = 0.4\,\epsilon$ 时；而对于含有 16000 个珠子的液滴，则出现在 $\varepsilon_{db} = 0.9\,\epsilon$ 时（图 5d）。最后，对于小液滴，我们观察到平均速度随 ε_{db}急剧上升，随后缓慢下降（图 3a）。对于中等尺寸的液滴（即 $N = 4000$和 $N = 8000$ 个珠子），在 ε_{db}的中间范围内，即 $0.6\ \epsilon \le \varepsilon_{db} \le 0.7\ \epsilon$，会形成一个平缓的峰值；而对于含有 $N = 16000$个珠子的液滴，随着 ε_{db} 增大，峰值缓慢形成，之后在 $\varepsilon_{db} > 0.9\ \epsilon$时速度更急剧地下降。总之，我们发现液滴尺寸是影响硬趋性运动的重要参数。

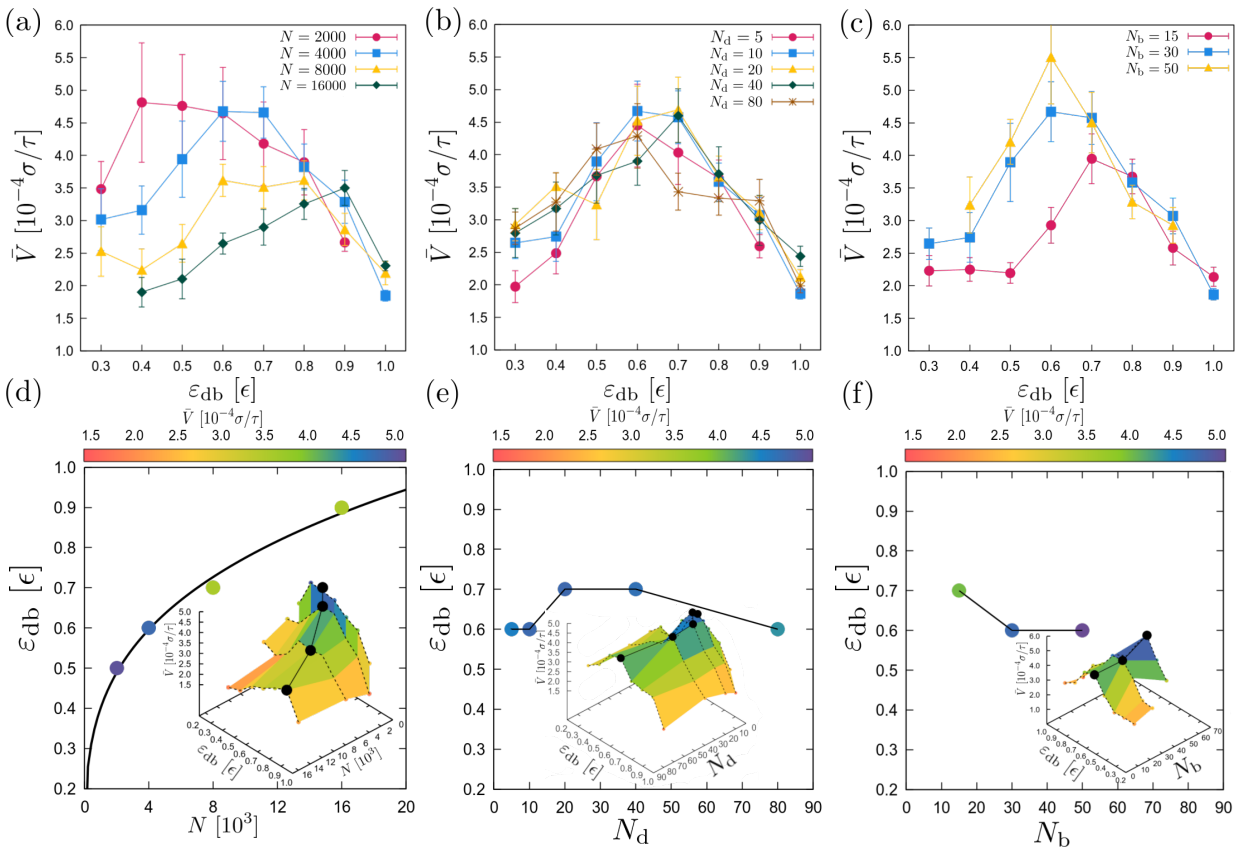


图 5：不同（a）液滴尺寸 N （$N_d = 10$、 $N_b = 30$ 个珠子）、（b）液滴中聚合物链的链长 N_d（$N = 4000$ 和 $N_b = 30$ 个珠子）以及（c）刷状聚合物链长度 N_b （$N = 4000$ 和 $N_d = 10$ 个珠子）下，平均液滴速度 $\bar{v}$ 随 ε_{db} 的变化，如图所示。（d）以颜色映射表示的已记录最大平均速度 $\bar{v}$ 随 ε_{db} 和 N 的变化。插图显示所有 (ε_{db}, N) 组合对应的平均速度 $\bar{v}$。黑点表示达到最大平均速度 $\bar{v}$ 的 (ε_{db}, N) 组合，该速度显示在主图中。（e）与（d）相同，但数据以 (ε_{db}, N_d) 为变量绘制。（f）此处数据以 (ε_{db}, N_b) 为变量绘制。所有情况下均为 $\sigma_g = 0.6\ \sigma^{-2}$、 $\Gamma = 0.8\ \epsilon/\mathrm{rad}^2\sigma$ 。这里的（a–c）面板展示了 ε_{db} 变化、同时另一个量变化而其余量保持恒定时的数据。因此，进行系统研究时，应尽可能让不同数据之间的其他条件保持一致。（d–f）面板以不同的方式呈现顶部面板中的相同数据，突出显示最大速度。

接下来要考察的参数是构成液滴的聚合物链长 N_d （图 5b、e）。实际上，链长较长会导致液滴黏度更高。在本研究以及此前关于聚合物液滴的工作中[13]，我们确定与本研究最相关的取值范围为 $10 \leq N_d \leq 80$个珠子。有趣的是，液滴黏度似乎对整体效率并未起到重要作用

对于给定的吸引强度，硬趋性运动的 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$。换句话说，对于特定的 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$取值，具有不同 N_{d} 的液滴将表现出相似的硬趋性效率。因此，最大平均速度 $\bar{v}$随 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 的变化在 $\varepsilon_{\mathrm{db}} \sim 0.6-0.7\ \epsilon$ 处达到峰值（图5e）。因此，我们可以得出结论：具有不同黏度的液滴将具有相似的硬趋性表现；在此情况下，将液滴-基底吸引强度取为适中的值，可获得最快的硬趋性运动。

刷链长度 N_{b}对硬趋性运动的影响如图5c、f所示。我们发现，长度 N_{b}越大，硬趋性运动的效率越高。尽管当 N_{b} 从15个珠子增加到30个珠子时，差异更加明显，但当 N_{b} 从30个珠子增加到50个珠子时，我们的数据出现了饱和。总体而言，我们的结果表明，具有更长聚合物链的刷层有利于硬趋性运动。此外，对于 $N_{\mathrm{b}}=30$和50个珠子，最大速度均出现在 $\varepsilon_{\mathrm{db}}=0.6\ \epsilon$，因此与 N_{b}的选择无关。随着下文对液滴运动内在机制的讨论，这一行为的原因将变得更加明显。

根据我们此前的研究，液滴与基底之间界面能的最小化U_{db}，是具有刚度梯度的基底[13] 或皱纹波长呈梯度变化的皱纹基底上发生硬趋性运动的驱动力。[24] 在具有刚度梯度的基底上的纳米薄片中，也发现了这一现象。[16] 此外，我们认为，运动效率取决于界面能沿梯度方向的变化率。因此，有必要考察界面能 U_{db}随时间 t以及液滴质心沿基底的坐标 X 的变化情况（见图 6，其中展示了成功发生硬趋性的案例中的这些量）。我们的结果表明，U_{db} 随时间推移变得更加负（图 6a），这对应于液滴与基底之间更多的吸引性成对相互作用。重要的是，我们还发现，能量随液滴位置 X的变化而降低，这清楚地表明液滴会向能量更负的区域移动（图 6b），朝向较硬区域

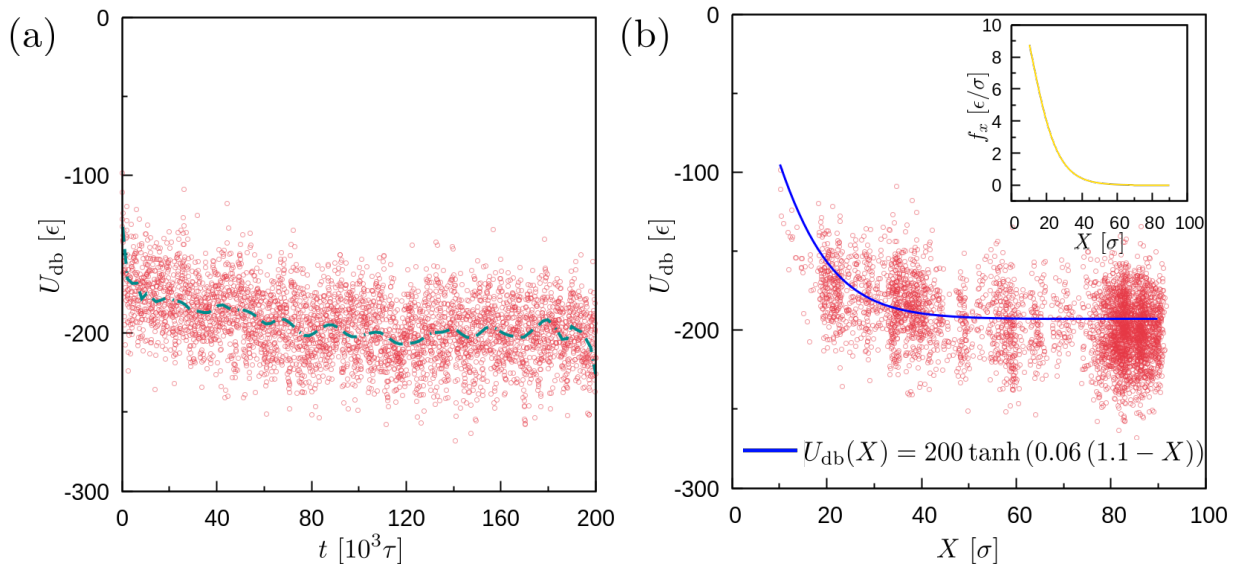


图 6：液滴–刷层界面能 $U_{\rm db}$ 随时间 t 的变化（a，虚线仅作视觉参考），以及液滴质心沿 x 方向的位置 X（b），对应硬趋性成功的情况（$N = 4000$、$N_{\rm d} = 10$ 和 $N_{\rm d} = 30$ 个珠子。$\varepsilon_{\rm db} = 0.6\ \epsilon$ 和 $\sigma_{\rm g} = 0.6\ \sigma^{-2}$）。插图显示基于对 $U_{\rm db}$ 数据进行双曲正切函数非线性拟合所得到的力 $f_x = -\frac{\partial U_{\rm db}}{\partial x}$。图（b）中在某些 X 范围内点的密度较高，仅表明液滴在向基底最硬部分移动时，会在这些位置停留更长时间。$U_{\rm db}$ 的拟合函数仅提供界面能衰减的平均情况。

（即 X增大的方向）。在基底起初较软的区域，较小的 X 值对应着更大的能量降幅；而液滴移动约 40 σ的距离后，基底—液滴界面能的变化则较小。此外，从某些位置 X处的点的密度可以看出，液滴在各个位置 X停留的时间并不相同；并且我们知道，样本是以相等的时间间隔采集的。因此，液滴的硬趋性运动不能被描述为稳态。为说明界面能梯度的影响 $U_{\rm db}$，对 $U_{\rm db}$进行适当拟合后，实际上可以绘制界面能负导数（图 6b 插图）。该导数对应于一个平均驱动力$f_x = -\frac{\partial U_{\rm db}}{\partial x}$，推动液滴朝向刷状基底的较硬区域。显然，当液滴沿 x 方向进入基底较硬的一半区域时，这个“力”会显著减小。然而，这个较小的“力”仍足以维持

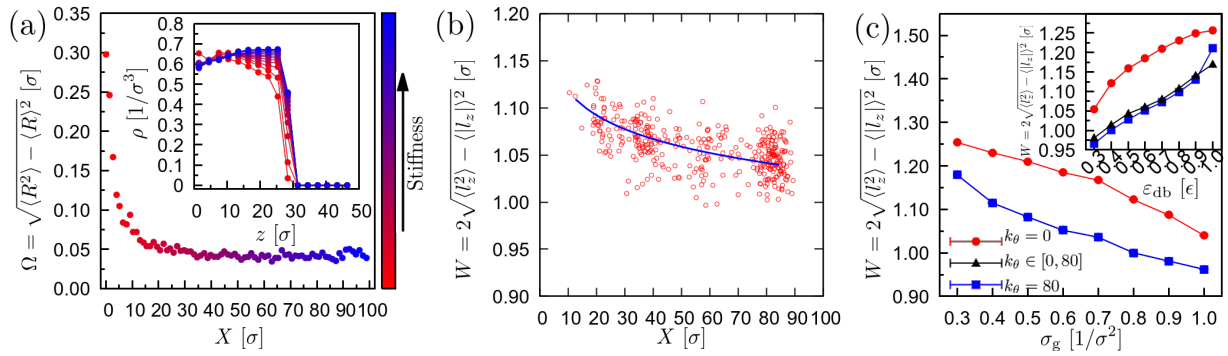


图 7: （a）刷状聚合物链端到端距离的标准差随其接枝位置的变化， X。 X 的值越大，表示基底的较硬区域。插图显示了不同位置 X处沿 z 方向的密度分布。颜色反映了链的刚度（k_θ）。 $\varepsilon_{db} = 0.6\ \epsilon$、 $\sigma_g = 0.6\ \sigma^{-2}$。最软端的初始刚度为 $0\ \epsilon/\text{rad}^2$。 $N = 4000$、 $N_d = 10$、 $N_b = 30$珠子。（b）互穿长度， W。对于与（a）中相同的参数组， l_z 表示液滴与刷层之间接触对的平均距离，其中 X 表示液滴沿梯度方向 x 的质心位置。（c）互穿长度平均值随接枝密度 σ_g的变化；对于刚度恒定的基底（$k_\theta = 0\ \epsilon/\text{rad}^2$ 或 $k_\theta = 80\ \epsilon/\text{rad}^2$），或具有刚度梯度 $\Gamma = 0.8\ \epsilon/\text{rad}^2\sigma$ 且最软端初始刚度为 $0\ \epsilon/\text{rad}^2$ 的基底，如图所示。 $N = 4000$、 $N_d = 10$、 $N_b = 30$ 珠子。主图中为$\varepsilon_{db} = 0.6\ \epsilon$，插图中为 $\sigma_g = 0.6\ \sigma^{-2}$。

液滴的运动，并促成成功的硬趋性案例。不过，图 6b 的插图反映了由推动液滴的平均“力”所造成的观察结果。最后，从数据中我们清楚地看到，硬趋性未成功的案例表现为界面能趋于平坦，并围绕一个恒定值波动，理想情况下会产生$f_x \approx 0$。

为了进一步理解液滴在刷状基底上的硬趋性机制，我们更进一步，尝试找出成功发生硬趋性的情况下界面能变化的起因。具体而言，我们测量了端到端距离 Ω 的标准差，该值描述了刷状聚合物链自由端位置分布的宽度（图 7a），即刷层的表面粗糙度。可以观察到，Ω 朝着刷层中刚度最大的区域单调递减。换言之，聚合物链越硬，其端到端距离的波动幅度越小；通常，刚度增大时会出现这种现象。此外，我们

可以看到，Ω 在基底较软的区域下降得更快，总体上与界面能的下降趋势一致（图 6）。图 7a 的插图展示了沿 z 方向、在 x 方向（沿刚度梯度方向）不同位置 X 处的密度分布结果。我们观察到，刷层表面的厚度朝着刚度较大的区域逐渐减小，对应于局部更平坦的表面。相反，密度分布下降得较慢时，刷层表面的厚度较大，也就是说，刷层表面较为粗糙；这在基底较软的区域可以观察到。实际上，粗糙表面与液滴的接触点较少，因此界面能更高（负值更小）。[13] 相反，平坦的密度分布会使液滴与基底之间产生更多接触点。因此，液滴会朝基底较硬的区域移动。为进一步支持这一论点，我们测量了互穿长度 W 随液滴质心沿刚度梯度方向在基底上的位置 X 的变化（图 7b）。这一性质反映了基底与液滴接触对的平均距离，此处用符号 l_z 表示。我们可以清楚地看到，互穿长度在基底较硬的区域减小，表明刷层表面更尖锐（更平坦），这与图 7a 的结果一致。我们进一步探究了 W 对 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 和 σ_g 的依赖关系，发现由于刷状聚合物链之间的位阻相互作用所诱导的刚度增加，它会随 σ_{g} 增大而减小，而随 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 增大而增加。图 7c 的结果有一项重要结论：软刷层的 W 明显更大（$k_\theta = 0\ \epsilon/\mathrm{rad}^2$）。然而，正是这种粗糙度的渐变在诱导界面梯度方面发挥着重要作用，而界面梯度又转化为驱动液滴运动的有效“力”。

鉴于这些迹象表明，界面能的最小化会驱动液滴向能量更低的区域移动，在图 8 中，我们展示了图 5 所示相同系统的界面能。当液滴聚合物链的链长 N_{d} 在本研究所考察的范围内变化时，界面能没有明显变化

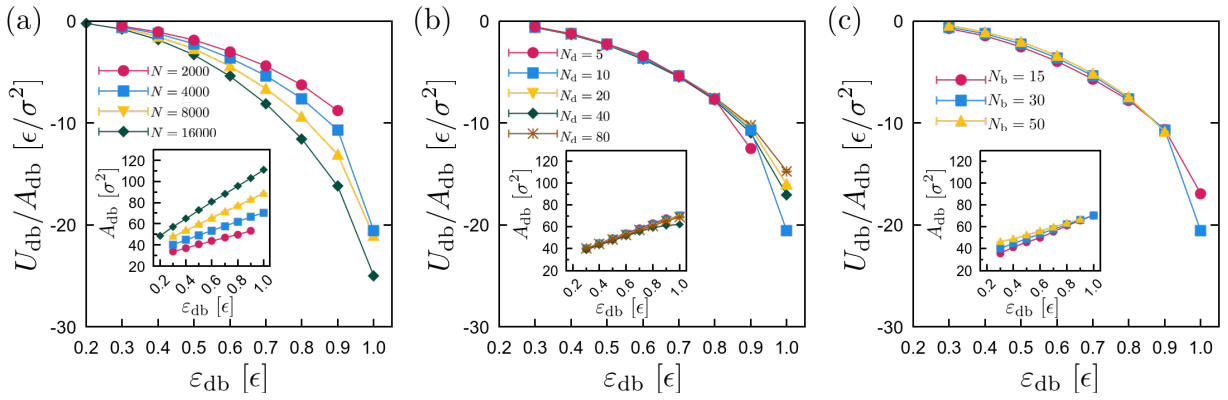


图 8：液滴–刷层界面能 $U_{\rm db}$ 与液滴–基底接触面面积 $A_{\rm db}$ 的比值随 $\varepsilon_{\rm db}$ 的变化。$\sigma_{\rm g} = 0.6\ \sigma^{-2}$ 和 $\Gamma = 0.8\ \epsilon/\mathrm{rad}^2\sigma$。各面板分别展示不同 (a) N（$N_{\rm b} = 30$ 和 $N_{\rm d} = 10$ 个珠子）、(b) $N_{\rm d}$（$N_{\rm b} = 30$ 个珠子）和 (c) $N_{\rm b}$（$N_{\rm d} = 10$ 个珠子）的结果。面积 $A_{\rm db}$ 使用 qhull 库计算，[64] 取凸包的面积。

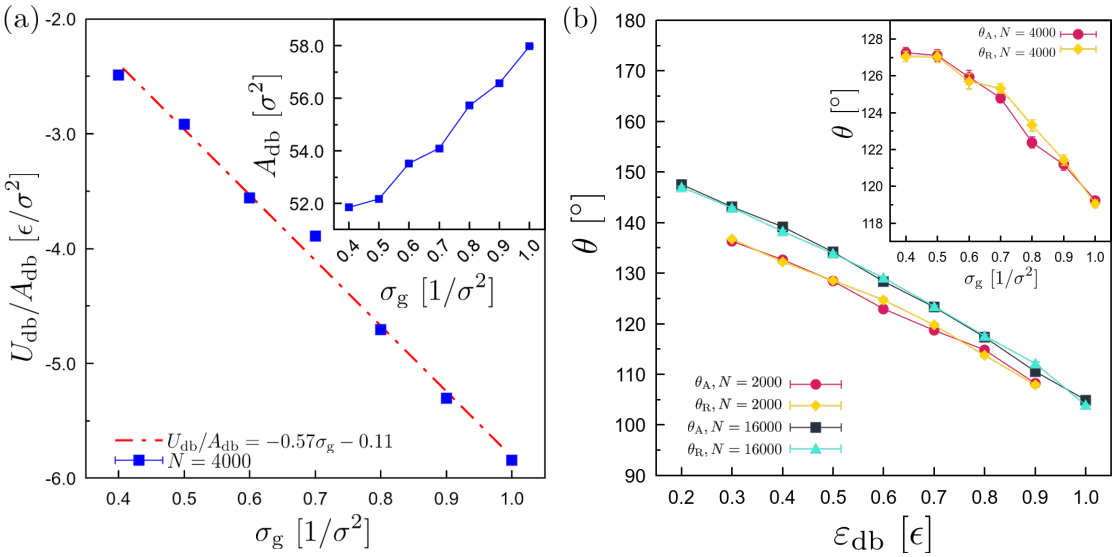


图 9：(a) 液滴–刷层平均界面能 $U_{\rm db}$ 与面积 $A_{\rm db}$ 的比值随接枝密度 $\sigma_{\rm g}$ 的变化。点划线为线性拟合结果，斜率为 $-0.57\ \epsilon$，如图所示。插图展示面积 $A_{\rm db}$ 随接枝密度的变化。$\varepsilon_{\rm db} = 0.6\ \epsilon$、$N = 4000$、$N_{\rm b} = 30$ 和 $N_{\rm d} = 10$ 个珠子。$\Gamma = 0.8\ \epsilon/\mathrm{rad}^2\sigma$。(b) 硬趋性运动过程中，前进接触角 $\theta_{\rm A}$ 和后退接触角 $\theta_{\rm R}$（x 方向）随 $\varepsilon_{\rm db}$ 的变化，图中标示了不同尺寸液滴的结果。$\sigma_{\rm g} = 0.6\ \sigma^{-2}$。插图显示接触角随接枝密度 $\sigma_{\rm g}$ 的变化关系，适用于 $\varepsilon_{\rm db} = 0.6\ \epsilon$。主图和插图中均为 $N_{\rm d} = 10$ 和 $N_{\rm b} = 30$ 个珠子，且 $\Gamma = 0.8\ \epsilon/\mathrm{rad}^2\sigma$。

能量（图 8b），而系统的特征则是具有相同的平均能量曲线，

这反映在　　液滴平均速度的变化（图 5b）。在那里，我们发现　　t

液滴黏度的变化不会显著影响硬度趋性效率。随着刷链长度N_{b}变化，平均界面能略有变化（图 8c）。这些结果也与图 5c 的结果一致。具体而言，我们可以看到，在此处考察的整个 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 范围内，链长为 $N_{\mathrm{b}} = 50$ 颗珠子的刷层似乎具有最低的平均界面能和最大的界面面积。此外，随着 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$ 增大，不同 N_{b} 系统之间的界面能差异会缩小；这一趋势在界面面积 A_{db}的数据中更为明显，与图 5c 的结果一致。相比之下，液滴尺寸 N变化时，观察到的差异要大得多（图 8a）。具体而言，较小液滴的单位面积界面能显著较低（即负值较小），而较大液滴则相反。随着相互作用强度 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$增大，这些差异会更加明显。有趣的是，尽管此处的能量呈单调变化，液滴的平均速度（图 5a）却并非如此，这表明对于给定的一组基底参数，不同尺寸的液滴在整体上受到的影响各不相同。其中一个影响因素是，从软基底到硬基底的界面能变化与接触面积 $\propto N^{2/3}$成正比，而质量与 N成正比。因此，在其他因素相同的情况下，单原子能量变化为 $\propto N^{-1/3}$，速度变化则预计按 $N^{-1/6}$缩放。这与中等强度 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$下的图 5a 并不矛盾。最后，界面能随接枝密度成比例降低，斜率为 $-0.57\ \epsilon$（图 9a），这表明随着接枝密度增加，液滴与基底之间的接触点数量也成比例增加。

我们还监测了硬度趋性运动过程中的前进、 θ_{A}和后退、 θ_{R}接触角，典型情况下的结果如图 9b 所示。在此情况下，角度是通过使用液滴的曲率确定的，具体方法如先前研究所述，[65] 从而避免了容易产生误差的拟合。我们观察到，随着 $\varepsilon_{\mathrm{db}}$的增加， θ_{A} 和 θ_{R} 均近似线性下降。在固体基底上的液滴中也观察到了线性下降趋势。[13,65] 不同尺寸的液滴，即 $N = 2000$ 和 $N = 16000$ 珠子，呈现出相同的趋势。

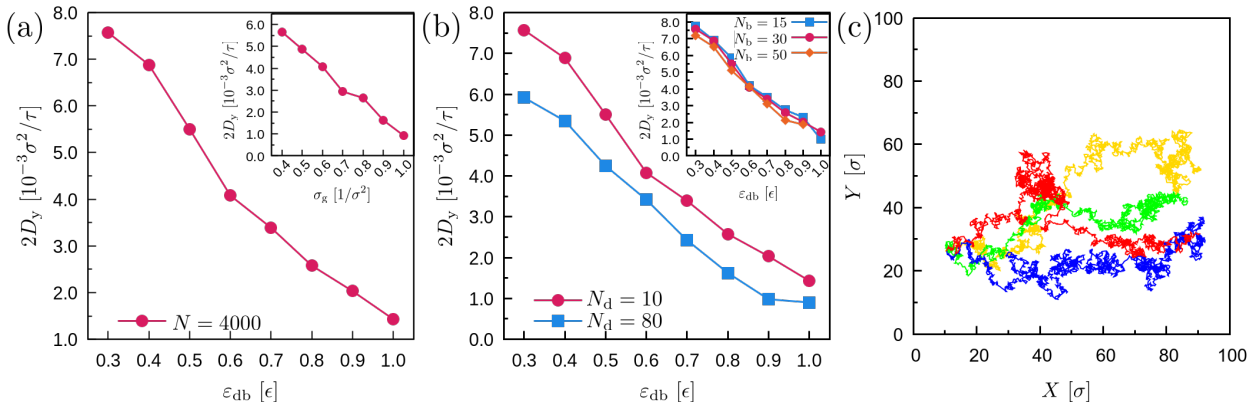


图 10：扩散系数（$\sigma_g = 0.6\ \sigma^{-2}$）作为 (a) ε_{db} 的函数（插图显示了在 $\varepsilon_{db} = 0.6\ \epsilon$ 情况下，其对接枝密度 σ_g 的依赖关系）。 $N_d = 10$ 和 $N_b = 30$ 珠子。（b）不同液滴链长 N_d、刷链长度 N_b （插图）下，扩散系数作为 ε_{db} 的函数。插图中为 $\sigma_g = 0.6\ \sigma^{-2}$、$\varepsilon_{db} = 0.6\ \epsilon$。 $N = 4000$ 珠子。（c）液滴质心在 $x - y$ 空间中的典型成功硬向性轨迹，不同颜色表示不同次运行。如图所示， $\sigma_g = 0.6\ \sigma^{-2}$、$\varepsilon_{db} = 0.6\ \epsilon$、 $N = 4000$、$N_b = 30$ 和 $N_d = 10$ 珠子，以及 $\Gamma = 0.8\ \epsilon/\text{rad}^2\sigma$。

此外，随着 ε_{db} 增加，较小和较大液滴之间的差异变得不那么明显。对于 $\sigma_g \leq 0.6\ \sigma^{-2}$，接触角对接枝密度的依赖性要弱得多；而对于 $\sigma_g \geq 0.6\ \sigma^{-2}$，则呈现出小尺度上的近似线性依赖关系。我们的结果是对整个轨迹取平均得到的，未显示前进接触角与后退接触角之间存在任何具有统计显著性的差异。由于基底较硬区域的界面能数值更大（更负）（图 6），人们原本会预期前进接触角更小（例如，正如图 9b 所示，吸引作用越强，接触角越小）。对于不同的 σ_g 和 ε_{db}，我们始终观察到后退接触角 θ_R的数值略大，但仍处于统计误差范围内。在实验和理论中，当液滴在持续施加的外力作用下移动时，后退接触角小于前进接触角；在这种情况下，摩擦效应也可能发挥作用。

最后，为了研究液滴的扩散及其受主要参数影响的方式，我们分析了液滴质心在 y方向上的运动（图 10）。 y 方向上的动力学不受接枝引起的额外效应影响

密度梯度和硬趋性本身的影响，因此可作为扩散特性的良好对照和测量。总体而言，在刷状基底上具有较高黏度和较大润湿性的液滴，其扩散速度较慢。接枝密度也会产生相同的影响。相比之下， N_{b} 对液滴运动没有明显影响。在图 10c 中，我们展示了液滴质心随 X 和 Y 位置变化的典型轨迹。可以观察到，硬趋性运动的另一个特征是沿x 轴和 y 轴均存在显著的随机运动，包括“反转”。在某些情况下，我们可以观察到，液滴在 y 方向上移动的距离可达到其在 x 方向上总移动距离的 30%，这表明硬趋性运动也会显著受到液滴与基底界面处随机效应的影响，尤其是在界面能梯度变小时，即硬趋性的驱动力也会相应减小。

结论

在本研究中，我们提出了一种新型刷状聚合物基底设计，能够驱动纳米液滴产生硬趋性运动。由此获得的认识有望催生新的基于刷层的实验基底设计，并加深我们对相关生物过程的理解，例如细胞在组织上的运动，[11,12] 或肺纤毛周围的黏液流动。[55] 我们的分析还表明，刷状基底上的硬趋性运动由液滴与基底之间相应的界面能梯度驱动，这与此前针对各种其他基底设计的研究结果一致。[13,16,24] 此外，我们发现，界面能持续增加的原因与刷层表面的状态有关：基底较软区域的表面轮廓似乎更为“粗糙”，而较硬区域的界面则较为平坦。这使液滴与较硬区域基底之间形成更多接触点，因此沿刚度梯度方向，界面能更加负。

我们还　　基于各种系统参数开展了参数研究，以

进一步深入了解该系统，并确定刷状基底设计的关键参数。其中两个关键参数是聚合物链的接枝密度和基底润湿性。我们的发现表明，适中的接枝密度有利于硬趋性运动，在我们的案例中，这对应于接枝密度$\sigma_{\mathrm{g}} \approx 0.5\ \sigma^{-2}$；同时，适中的基底润湿性，即$0.5\ \epsilon \leq \varepsilon_{\mathrm{db}} \leq 0.9\ \epsilon$，也同样有利。令人惊讶的是，我们发现，由谐和常数调控的单个聚合物链刚度线性变化所定义的刚度梯度本身 k_θ，并不会引起硬趋性运动效率的显著变化。这可能是由于相对较大的接枝密度影响了聚合物链的表观刚度，从而将梯度的实际效应降至最低。在先前的系统中尚未观察到这种效应。[13] 此外，液滴黏度和聚合物刷链的长度似乎也不会影响硬度趋性效率，因为硬趋性表现似乎在达到一定聚合物长度后趋于饱和。相比之下，液滴尺寸则发挥作用。具体而言，较小液滴似乎能在较低的基底黏附条件下实现更快的硬趋性，而较大液滴则以较低的平均速度运动，并在较大的液滴–基底黏附下表现出其最大速度。此外，我们未发现硬趋性运动过程中前进接触角与后退接触角之间存在任何明显差异。根据液滴–基底界面能的梯度判断，硬趋性运动是由液滴–基底界面处的微小效应诱导的。因此，在刷层缓慢引导液滴朝向较低能量状态移动的过程中，会出现来回摆动的运动。最后，我们讨论了我们的发现如何能够推动对刷状梯度基底上自持流体运动的进一步实验研究。若将许多液滴置于基底上，研究液滴硬趋性行为并探索各种效应，例如液滴聚并，或液滴群体中液滴–基底相互作用如何受到影响，也将很有意义。预计未来将沿这一方向开展进一步工作以探索此类可能性。我们预计，本研究首次提出了

这为在刷状基底上实现和理解流体的硬趋性运动带来了新的可能性，并对多个领域具有重要意义，例如生物学领域。

致谢

本研究得到波兰国家科学中心资助，项目编号为 2019/35/B/ST3/03426。A. M. 感谢 COST（欧洲科学与技术合作组织 [参见 http://www.cost.eu 和 https://www.fni.bg] 及其保加利亚合作机构 FNI/MON 对 KOST-11 项目的支持）。本研究还部分得到了 PLGrid基础设施的支持。

补充信息

M*.mp4：影片展示了一个液滴在梯度刷状基底上发生硬趋性运动的示例。该系统的参数为： $N = 4000$、 $N_{\mathrm{d}} = 10$和 $N_{\mathrm{b}} = 30$ 个珠子。 $\sigma_{\mathrm{g}} = 0.6\ \sigma^{-2}$、$\Gamma = 0.8\ \epsilon/\mathrm{rad}^2\sigma$ （最柔软的右端处的链完全柔顺，即， $k_\theta = 0\ \epsilon/\mathrm{rad}^2$, ；而在最坚硬部分， $k_\theta = 80\ \epsilon/\mathrm{rad}^2$），以及 $\varepsilon_{\mathrm{db}} = 0.6\ \epsilon$。

参考文献

(1) Srinivasarao, M.; Collings, D.; Philips, A.; Patel, S. 聚合物薄膜中三维有序排列的气泡阵列。《科学》**2001**, 292, 79–83.

(2) Chaudhury, M. K.; Whitesides, G. M. 如何让水向上流。《科学》**1992**, 256, 1539–1541.

(3) Wong, T.-S.; Kang, S. H.; Tang, S. K. Y.; Smythe, E. J.; Hatton, B. D.; Grinthal, A.;

Aizenberg, J.仿生自修复滑移表面具有压力稳定的全疏性。《自然》**2011年**, 477, 443–447。

(4) Lagubeau, G.; Le Merrer, M.; Clanet, C.; Qu´er´e, D. 棘轮上的莱顿弗罗斯特效应。《自然·物理》**2011年**，7，395–398。

(5) Prakash, M.; Qu´er´e, D.; Bush, J. W. 觅食滨鸟通过表面张力输运猎物：毛细棘轮。《科学》**2008年**，320，931–934。

(6) Darhuber, A.; Troian, S. 通过调控表面应力实现微流控驱动的原理。《流体力学年度评论》**2005年**，37，425–455。

(7) Yao, Z.; Bowick, M. J. 通过空间变化的表面形貌实现液滴自推进。Soft Matter **2012**，8，1142–1145。

(8) Li, H.; Yan, T.; Fichthorn, K. A.; Yu, S. 水滴在纳米柱超疏水表面移动时的动态接触角及运动机制：一项分子动力学模拟研究。Langmuir **2018**, 34, 9917–9926.

(9) Becton, M.; Wang, X. 利用六方氮化硼上的刚度梯度控制纳米薄片运动。《英国皇家化学会进展》**2016**, 6, 51205–51210.

(10) van den Heuvel, M. G. L.; Dekker, C. 服务于纳米技术的马达蛋白。《科学》**2007**, 317,333–336.

(11) DuChez, B. J.; Doyle, A. D.; Dimitriadis, E. K.; Yamada, K. M. 人类癌细胞的硬趋性。《生物物理学杂志》**2019**, 116, 670–683.

(12) Khang, G. 梯度概念在再生医学应用中的演变。《生物表面与生物摩擦学》**2015**, 1, 202–213. (13) Theodorakis, P. E.; Egorov, S. A.; Milchev, A. 液滴在固体基底上的刚度引导运动。《化学物理学杂志》**2017**, 146, 244705.

(14) Lo, C.-M.; Wang, H.-B.; Dembo, M.; Wang, Y.-L. 细胞运动受基底刚度引导。《生物物理学杂志》2000, 79, 144–152.

(15) Style, R. W.; Che, Y.; Park, S. J.; Weon, B. M.; Je, J. H.; Hyland, C.; German, G. K.; Power, M. P.; Wilen, L. A.; Wettlaufer, J. S.; Dufresne, E. R. 利用硬趋性对液滴进行图案化。《美国国家科学院院刊》**2013年**, 110, 12541–12544.

(16) Chang, T.; Zhang, H.; Guo, Z.; Guo, X.; Gao, H. 朝向刚度区域的纳米尺度定向运动。《物理评论快报》**2015年**, 114, 015504.

(17) Pham, J. T.; Xue, L.; Del Campo, A.; Salierno, M. 利用微尺度刚度图案和波状表面引导细胞迁移。《生物材料学报》**2016年**, 38, 106–115.

(18) Lazopoulos, K. A.; Stamenovi´c, D. 硬趋性是一种弹性稳定性现象。《生物力学杂志》**2008年**, 41,1289–1294.

(19) Becton, M.; Wang, X. 石墨烯上的热梯度驱动纳米片运动。《化学理论与计算杂志》**2014年**, 10,722–730.

(20) Barnard, A. S. 无需燃料的纳米尺度运动。《自然》**2015**, 519, 37–38.

(21) Palaia, I.; Paraschiv, A.; Debets, V. E.; Storm, C.; ˇSari´c, A. 弹性膜上被动纳米粒子的硬趋性。《ACS纳米》2021, 15, 15794–15802.

(22) Tamim, S. I.; Bostwick, J. B. 软质、黏弹性且厚度不均匀的基底上液滴自发输运模型。《物理评论E》2021, 104,034611.

(23) Bardall, A.; Chen, S.-Y.; Daniels, K. E.; Shearer, M. 软固体表面梯度诱导的液滴运动。IMA J. Appl. Math 2020, 85, 495–512.

(24) Theodorakis, P. E.; Egorov, S. A.; Milchev, A. 粗糙度趋向性：无需外部能量供给的液滴运动。《欧洲物理快报》**2002年**, 137, 43002.

(25) Hiltl, S.; B¨oker, A. （梯度）皱纹基底上的润湿现象。Langmuir**2016年**, 32, 8882–8888.

(26) Pismen, L. M.; Thiele, U. 由润湿性梯度驱动的移动液滴的渐近理论。Phys. Fluids **2006**, 18, 042104。

(27) Wu, H.; Zhu, K.; Cao, B.; Zhang, Z.; Wu, B.; Liang, L.; Chai, G.; Liu, A. 在与基底无关的涂覆表面上智能设计润湿性图案化梯度，以控制液滴的单向铺展。Soft Matter **2017**, 13, 2995–3002。

(28) Theodorakis, P. E.; Amirfazli, A.; Hu, B.; Che, Z. 基于钉扎和基底润湿性的液滴控制。Langmuir**2021**, 37, 4248–4255。

(29) Feng, S.; Delannoy, J.; Malod, A.; Zheng, H.; Qu´er´e, D.; Wang, Z. Janus柱上液滴的尖端诱导翻转：从局部重构到全局输运。Sci. Adv.**2020**, 6, eabb5440。

(30) Feng, S.; Zhu, P.; Zheng, H.; Zhan, H.; Chen, C.; Li, J.; Wang, L.; Yao, X.; Liu, Y.; Wang, Z. 三维毛细棘轮诱导的液体定向转向。《科学》**2021年**, 373, 1344–1348.

(31) Sun, Q.; Wang, D.; Li, Y.; Zhang, J.; Ye, S.; Cui, J.; Chen, L.; Wang, Z.; Butt, H. J.; Vollmer, D.; Deng, X. 用于程序化液滴输运的表面电荷印刷。Nat. Mater. **2019年**, 18, 936–941.

(32) Jin, Y.; Xu, W.; Zhang, H.; Li, R.; Sun, J.; Yang,S.; Liu,M.; Mao,H.; Wang, Z. 用于液滴操控的静电镊子。美国国家科学院院刊 **2022年**, 119, e2105459119.

(33) Xu, W.; Jin, Y.; Li, W.; Song, Y.; Gao, S.; Zhang, B.; Wang, L.; Cui, M.; Yan, X.; Wang, Z. 摩擦电润湿实现连续液滴输运。Sci. Adv. **2022年**, 8, eade2085.

(34) Zhang, K.; Li, J.; Fang, W.; Lin, C.; Zhao, J.; Li, Z.; Liu, Y.; Chen, S.; Lv, C.; Feng, X.-Q. 一种用于热毛细液滴运动的能量守恒多体耗散粒子动力学模型。Phys. Fluids **2022年**, 34, 052011. (35) Dundas, D.; McEniry, E. J.; Todorov, T. N. 电流驱动的原子水车。《自然·纳米技术》**2009年**, 4, 99–102. (36) Regan, B. C.; Aloni, S.; Ritchie, R. O.; Dahmen, U.; Zettl, A. 碳纳米管作为纳米尺度质量输送器。《自然》**2004年**, 428, 924.

(37) Zhao, J.; Huang, J.-Q.; Wei, F.; Zhu, J. 电偏置碳纳米管中的质量输运机制。《纳米快报》**2010年**, 10, 4309–4315.

(38) Kudernac, T.; Ruangsupapichat, N.; Parschau, M.; Maci´a, B.; Katsonis, N.; Haru- tyunyan, S. R.; Ernst, K.-H.; Feringa, B. L. 四轮分子在金属表面上的电驱动定向运动。《自然》**2011年**, 479,208–211.

(39) Shklyaev, O. E.; Mockensturm, E.; Crespi, V. H. 碳变形循环理论。《物理评论快报》**2013年**, 110, 156803.

(40) Fennimore, A. M.; Yuzvinsky, T. D.; Han, W.-Q.; Fuhrer, M. S.; Cumings, J.; Zettl, A. 基于碳纳米管的旋转致动器。《自然》**2003年**, 424, 408–410.

(41) Bailey, S. W. D.; Amanatidis, I.; Lambert, C. J. 碳纳米管电子风车：一种新型纳米马达设计。《物理评论快报》**2008年**，100，256802。

(42) Huang, Y.; Zhu, S.; Li, T. 通过应变在石墨烯上实现分子质量的定向输运。《极端力学快报》2014，1，83–89。(43) Santos;, F. D.; Ondarquhus, T. 自由运动液滴。《物理评论快报》1995，75，2972。(44) Lee, S. W.; Kwok, D. Y.; Laibinis, P. E. 化学影响对吸附介导的液滴自驱运动的作用。《物理评论E》2002，65，9。

(45) Daniel, S.; Chaudhury, M. K. 振动诱导的液滴在梯度表面上的整流运动。**2002**, 18，3404–3407。

(46) Brunet, P.; Eggers, J.; Deegan, R. D. 振动诱导的液滴攀爬。《物理评论快报》**2007**, 99, 3–6.

(47) Brunet, P.; Eggers, J.; Deegan, R. D. 基底振动驱动的液滴运动。《欧洲物理杂志：专题》**2009年**, 166, 11–14.

(48) Kwon, O. K.; Kim, J. M.; Kim, H. W.; Kim, K. S.; Kang, J. W. 利用边缘振动研究基于石墨烯纳米带上石墨烯纳米片输运的纳米传感器。《电气工程与技术杂志》**2023**, 18, 663–668.

(49) Buguin, A.; Talini, L.; Silberzan, P. 用于控制微液滴的棘轮状拓扑结构。《应用物理A：材料科学与加工》**2002年**, 75, 207–212.

(50) Thiele, U.; John, K. 通过外部棘轮和自棘轮机制输运自由表面液膜和液滴。《化学物理》**2010年**, 375, 578–586.

(51) Noblin, X.; Kofman, R.; Celestini, F. 受振液滴的棘轮式运动。《物理评论快报》**2009年**, 102, 1–4.

(52) Ni, E.; Song, L.; Li, Z.; Lu, G.; Jiang, Y.; Li, H. 液态金属纳米液滴在双板限域微通道中的单向自驱动输运。《纳米尺度进展》**2022年**, 4, 2752–2761.

(53) Barthlott, W.; Mail, M.; Neinhuis, C. 生物学中的超疏水分级结构表面：进化、结构原理与仿生应用。《英国皇家学会哲学汇刊A辑》**2016**, 374, 2016019.

(54) Badr, R. G. M.; Hauer, L.; Vollmer, D.; Schmid, F. 润滑刷层上液滴的包覆转变。《物理化学杂志B辑》**2022年**，126，7047–7058。

(55) Button, B.; Cai, L.-H.; Ehre, C.; Kesimer, M.; Hill, D. B.; Sheehan, J. K.; Boucher, R. C.; Rubinstein, M. 纤毛周围刷层通过将黏液层与气道上皮分离来促进肺部健康。《科学》**2012年**，337，937–941。

(56) Stukowski, A. 使用 OVITO——开放可视化工具对原子模拟数据进行可视化与分析。《Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.》**2010年**, 18, 015012.

(57) Kremer, K.; Grest, G. S. 缠结线性聚合物熔体的动力学：分子动力学模拟。《化学物理学杂志》**1990年**, 92, 5057.

(58) Theodorakis, P. E.; Fytas, N. G. 劣溶剂条件下线性多嵌段共聚物的微相分离。Soft Matter **2011年**, 7, 1038–1044.

(59) Tretyakov, N.; M¨uller, M. 振动超疏水基底上聚合物液滴的定向输运：一项分子动力学研究。Soft matter **2014年**, 10, 4373–86.

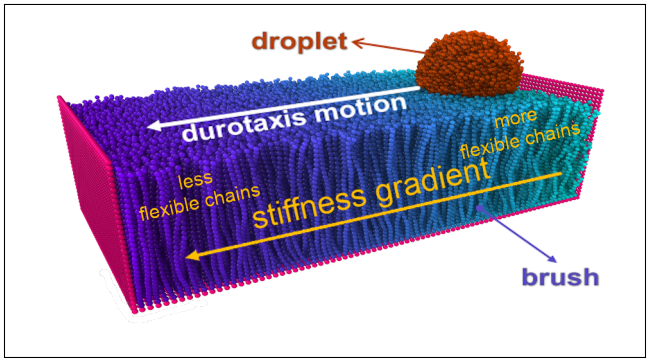
(60) Theodorakis, P. E.; Paul, W.; Binder, K. 劣溶剂条件下具有刚性主链的分子刷的珍珠项链结构：一项模拟研究。《化学物理学杂志》**2010年**, 133, 104901.

(61) Theodorakis, P. E.; Paul, W.; Binder, K. 两种侧链瓶刷状聚合物中链塌缩与微相分离的相互作用。《大分子》**2010年**，43，5137–5148。

(62) Schneider, T.; Stoll, E. 畸变相变的三维单组分模型的分子动力学研究。Phys. Rev. B 1978，17，1302–1322。(63) Plimpton, S. 短程分子动力学的快速并行算法。J. Comp. Phys. **1995年**，117，1–19。(64) Barber, C. B.; Dobkin, D. P.; Huhdanpaa, H. T. 凸包的 Quickhull算法。ACM Trans. on Mathematical Software 1996，22，469–483，http://www.qhull.org。

(65) Theodorakis, P. E.; M¨uller, E. A.; Craster, R. V.; Matar, O. K. 采用计算机模拟对含表面活性剂液滴的超强铺展进行建模。Soft Matter**2015**，11，9254–9261。

图文目录条目


droplet
durotaxis motion
more
flexible chains
less
flexible chains
stiffness gradient
brush