区分光激热效应与光电动贡献

在光激活微通道结构中的流动

Sudharshan Anandan[1], Yuhang Fang[1], Lily Farmer[2], Maria Irineu[1], Shanmukhi Sripada[1], Tyler Hughes[1], Jared Nathan[1], Sathish Rajendran[1], Steven Wereley[1], Amy Marconnet[1], Thomas Beechem[1], Jeffrey L. Moran[3,4*], David M. Warsinger[1*]

[1]普渡大学机械工程学院，西拉斐特，印第安纳州。

[2]戴维森化学工程学院，普渡大学，西拉斐特，印第安纳州[3]乔治·梅森大学机械工程系，马纳萨斯，弗吉尼亚州[4]乔治·梅森大学生物工程系，马纳萨斯，弗吉尼亚州 *通讯作者：dwarsing@purdue.edu；jmoran23@gmu.eduDavid M. Warsinger 副教授 机械工程学院，普渡大学，585 Purdue Mall，西拉斐特，印第安纳州 47907-2088 办公室：BRK 2266

Jeffrey L. Moran 机械工程系副教授、研究生事务副主任，乔治·梅森大学 电话：703-993-5636 校区：科学与技术 校内办公地点：先进生物医学研究所，3015室 邮寄地址：10920 George Mason Circle，邮件分拣号 4C7，弗吉尼亚州马纳萨斯，邮编 20110

摘要：

Janus表面附近由光驱动的流动，无需外部硬件即可为微流控器件提供动力。这些流动通常被归因于光诱导的电渗或扩散渗透，但照明也会加热表面，可能引发自然对流。本文采用深度分辨粒子追踪和红外测温，绘制了UVA照射下TiO_2–Au Janus膜周围的流动与温度分布。膜的两侧均形成回流涡旋，但膜两侧之间未测得净流。其呈立方形且方向反转的速度分布表明，这是由金膜吸收光能时产生的横向温度梯度驱动的水平（哈德利）对流。实测分布与采用一个拟合参数并进行壁面修正的哈德利理论相符。加入100 mM氯化钠以抑制电动流后，速度分布仍保持不变，表明对流占主导地位。模拟显示，在薄通道中，对流速度会降至1 μm s^{-1}以下，此时表面驱动的渗透流可能占主导。因此，器件几何结构和表面化学决定了哪种机制主导光驱动的微流控流动。

引言

自主且精确的微尺度流体控制对于芯片实验室诊断和远程水质传感等应用至关重要。在没有外部泵或运动部件的情况下，实现实用的微流控流动操控装置，有望为即时诊断和可现场部署的水质监测应用提供成本更低、结构更简单的器件，但迄今仍是一项重大挑战。早期策略依赖化学反应，尤其是利用双金属纳米棒或膜进行过氧化氢驱动的电催化，为自主泵提供动力[1–3]。然而，这些方法需要使用过氧化氢等试剂，不适用于生物样品，也不适用于水处理，因此促使人们寻找替代性的无毒方法。

光提供了一种很有前景的非接触式微流控流动激活方式，从而无需使用化学添加剂。光电动效应和光热效应均已用于实现光控微型马达和泵。在光电动机制中，光会重新分配离子或电荷，产生驱动电动流或扩散渗透流的电体力。相比之下，光热效应源于光吸收所产生的局部温度梯度，可形成浮力驱动流、表面张力梯度和热泳运动；这些效应均可通过粒子追踪和尺度分析进行测量。在施加交流电场的条件下，膜加热还可通过流体介电常数和电导率随温度变化所产生的梯度，形成电热流[4,5]。

例如，双面 TiO_2-Au “Janus”微球在紫外（UV）照明下可在水中自主推进，其速度随光强[6]变化。固定的 TiO_2-Au 结构也能在紫外光照射下产生流体流动，彰显了光驱动泵送在

微流体学[7]中的应用前景。然而，在许多系统中，明确识别其潜在机制仍颇具挑战。严谨评估需要全面的材料表征、审慎的对照实验，以及对池单元结构的精确关注——这些因素在概念验证微泵研究中往往被忽视。器件尺寸尺度至关重要，因为流动源于黏性力与驱动体力之间的平衡，这也导致区分光电动效应与光热效应时出现不一致。因此，系统整合材料分析、流动控制与定量测量，对于厘清驱动力并推动光响应微流体技术走向实际应用至关重要。

在此，我们通过系统研究基于膜的系统中光诱导流动的潜在机制，弥补了这一空白。这一多学科问题需要一个集成框架，将对照实验、材料表征和器件设计相结合，以准确识别驱动机制。不同于以往侧重于概念验证演示的研究，我们采用统一的方法——结合对照实验、光学模拟、非等温流动模拟和尺度分析——来区分光电动效应与光热效应。改变离子强度的对照实验和吸收计算表明，在紫外光照射下，光热对流而非光电动流是流体运动的主要驱动力。深度分辨速度测量揭示了膜下方强烈的双向水平对流，而模拟显示膜上方存在类似的对流涡卷——这一特征在以往研究中很大程度上被忽视。光学传递矩阵计算、非等温流动模拟和尺度分析进一步印证了这些发现，凸显了全面开展机制验证对于推动光驱动微流体技术发展的重要性。

结果

膜结构和实验装置

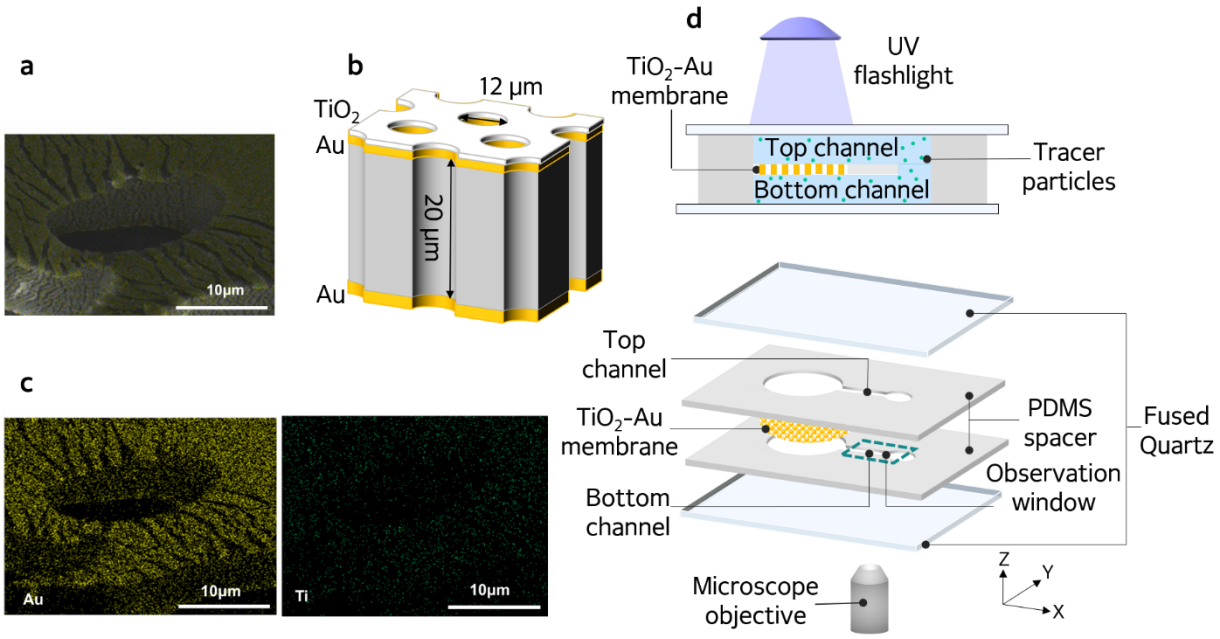


图1。 | **膜结构和实验装置的示意图及分解视图** (a) 单个孔隙的扫描电子显微镜图像，该孔隙覆有TiO_2-金涂层 (b) 膜结构示意图 (c) 膜上金和TiO_2 共形涂层的能量色散X射线谱图像 (d) 测量腔的分解视图示意图：紫外手电筒照明、石英窗、PDMS垫片、TiO_2-金膜、液体腔，以及用于深度分辨粒子追踪的倒置显微镜物镜（已定义坐标轴）

图1展示了用于观察光激活流动的双层PDMS微流控装置。该装置由两个激光切割的PDMS通道组成，通道具有不对称的哑铃形轮廓，每个通道均设有两个圆形孔腔（直径分别为19 mm和6 mm），并由一条观测通道（宽1 mm，长11 mm）连接。通过将受光照的涂层表面限制在大孔上方的膜处，实现局部加热。观测通道处用一条0.1 mm厚的丙烯酸双面胶带封堵，使观测通道沿线的上下PDMS通道彼此分隔，因此两层仅通过膜和冷通孔相连。流体组件垂直堆叠且呈对称结构：底部

层为一块抛光石英载玻片，用于支撑厚PDMS腔体；腔体以丙烯酸双面胶带密封，从而封住主通道，同时使末端孔保持开放。径迹蚀刻聚碳酸酯膜（孔径和孔隙率详见方法）两侧均溅射镀金，顶侧还镀有TiO_2，并对准较大的孔。组件顶部由对称的PDMS腔体和一块顶部石英载玻片构成。每层均包含一个较大的圆柱形储液池（热井），通过观测通道连接到一个较小的圆柱形储液池（冷通孔）；贯穿整个组装结构的内部垂直液柱，可用于对膜两侧的流动开展可控研究。使用聚焦于大孔的局部紫外LED光源照射膜。通过追踪位于已知焦平面的荧光聚苯乙烯示踪粒子（TrackPy），对流场进行定量分析。沿观测通道中心轴进行深度分辨扫描，从而直接观察并量化光学激活所引起的速度分布。

流动池中的光热对流

在黑暗条件下，观测通道中检测到的流速可以忽略不计。用紫外光照射二氧化钛涂层膜表面时，出现了反对称的立方流动剖面（图 2）。在 100 mM 氯化钠溶液中也观察到了相同的剖面，且差异在实验不确定度范围内（图 2b）。这一结果与早期研究提出的、针对该几何结构的光电动机制预测相矛盾[7,8]：这些预测认为，离子强度增加会显著降低流速。由于光电动滑移与ζ电位以及电双层中的电场成正比，将德拜长度缩短一个数量级以上（在 100 mM 氯化钠溶液中缩短至 ≈1 nm）理应会强烈抑制滑移。然而，剖面形状仍保持不变。测量重点在膜下方的通道。

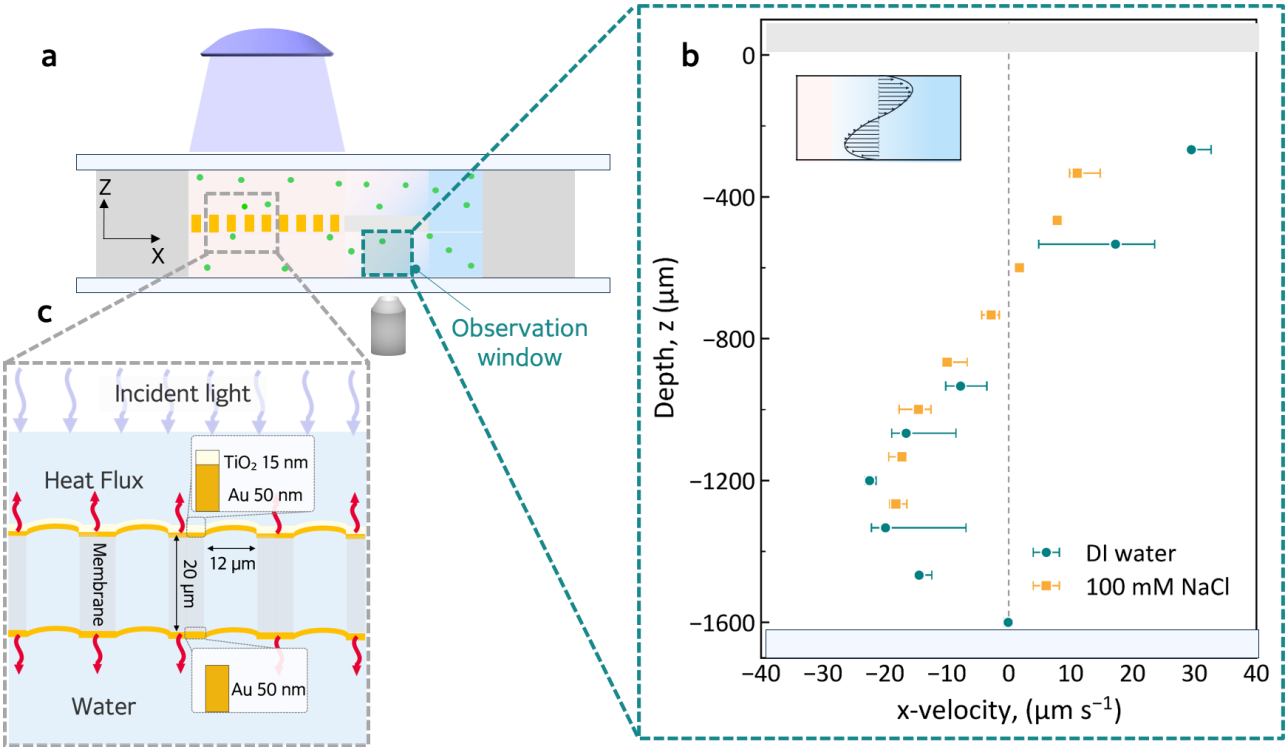


图 2。 | 深度分辨测速区分了受照明的 Au/TiO2 Janus膜通道中的光热流与光电动流。(a) 紫外光照射下微通道装置的 x–z 截面示意图。通道顶部和底部的壁面均为透明，并由一层 TiO2–Au涂层膜分隔。对流体中的绿色示踪粒子成像，以进行粒子跟踪测速。虚线框标示了在 (c) 中放大的区域。(b) 在观测通道中心附近（距热井边缘约 4–6 mm）测得的水平速度 (vx) 随深度 (z) 的变化，测量介质为去离子水和 100 mM 氯化钠溶液（符号见图例）。水平线表示自助法 95% 置信区间。vx 在中深度附近反向，形成光热（哈德莱型）对流的典型 S形廓线。(c) (a) 中所示区域的放大图，展示了膜涂层（金，50 nm；二氧化钛，15 nm）和孔尺寸（深度，20 µm；直径，12 µm）。金层吸收光后加热流体，形成横向温度梯度，进而驱动浮力驱动的再循环（红色箭头）。

受显微镜载物台行程限制，只能对上方通道进行部分成像，但图像显示出定性相似的循环流动模式，与模拟结果一致（图 4a）。观察到的反对称流动剖面归因于观测通道 x 方向上的横向温度梯度。具体而言，UVA光被下方金膜吸收并同时产生光热加热，导致其上方和下方的流体局部升温。鉴于膜厚极薄，热量从金膜传导至流体，在膜邻近的顶部和底部腔室中形成横向温度梯度。因此，左侧形成一个热井，右侧形成一个冷井

观测通道右侧的膜上方和下方均存在这种情况。这一热梯度会诱发哈德莱型对流胞，其特点是观测通道底部的流动从冷侧流向热侧（从右向左）；而质量守恒要求通道顶部出现反向流动，从而形成观测到的反对称流动剖面。

测温与热分布成像

光吸收会使金膜发生光热加热，从而在热井和冷井之间形成横向温度梯度。为确定光转化为热的位置，我们使用传递矩阵模型计算了发光二极管峰值波长（369 nm；方法）下水/TiO_2/金/聚碳酸酯叠层中的吸收。金层吸收了约 87% 的入射光，这是因为光子能量（3.4 eV）高于金的带间吸收阈值（约 2.4 eV[9]）。二氧化钛层仅吸收约 1%，几乎没有光可用于驱动该处的光化学反应；因此，膜主要充当热井上方的加热器。对置于温控载物台上的池进行红外成像，证实了这一结果（图 3c）。照明前，温度均匀，为 22.0 °C。照明 10 分钟后，温度从热井中心（P1）约 27 °C 平稳下降至冷井中心（P2）约 23 °C，跨度为 23.5 mm（图 3d）。热模拟显示，1 mm 厚石英片两侧的温差至多为 0.25 K，因此该载玻片不会显著影响上层水温的红外估算。随后立即在两个孔中进行的热电偶测量结果分别为 25.4 °C 和 21.9 °C；由于红外测得的数值高出 1–2 °C，图像用于描述温度分布的形状，而热电偶则用于测定绝对温度。二维模拟将吸收通量作为膜上的热源，并采用测得的

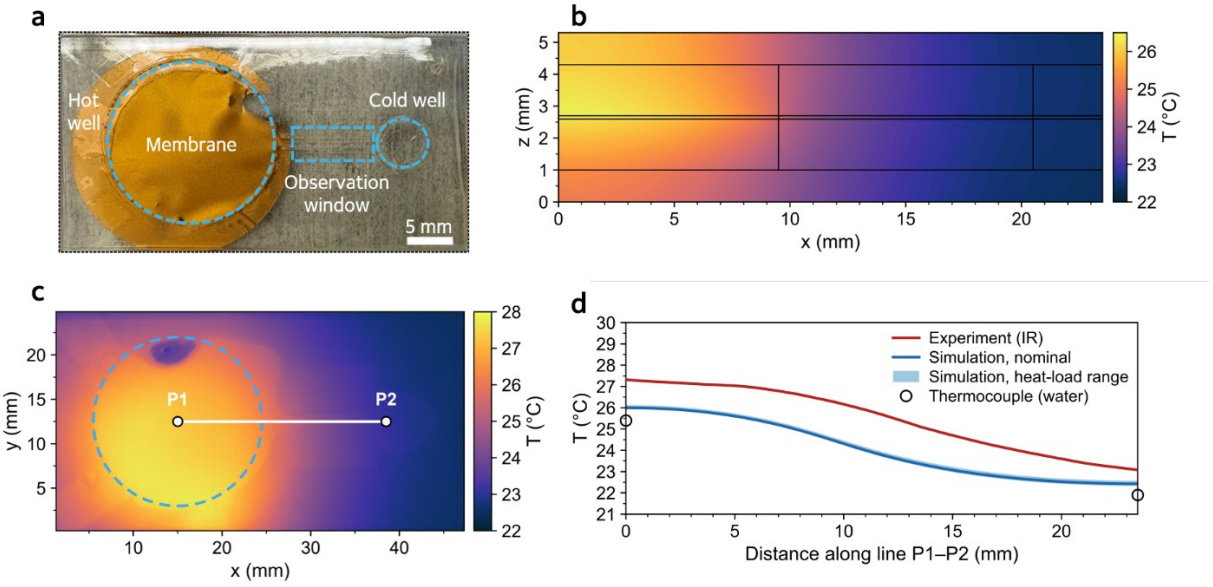


图 3。| 金膜中的光热加热产生横向温度梯度。(a) 组装好的池体照片，显示了热井中的受光膜（虚线圆圈）、观察窗和冷井。比例尺，5 mm。(b) 在红外成像条件下，沿 P1–P2 的 x–z 平面内模拟的稳态温度场：载物台温度为 22 °C，通过接触热导 h_c = 100 W m^{-2} K^{-1} 与池底（z = 0）耦合，吸收热通量为 510 W m^{-2}。线条表示模型域边界。(c) 照明 10 min 后池体顶部的中波红外图像。虚线圆圈标记膜；P1 和 P2 分别标记热井和冷井的中心。图 b 和图 c 使用独立的色标。(d) 沿 P1–P2（23.5 mm）的温度剖面，显示红外测量（红线）、上层水层中的热电偶读数（空心圆）和模拟结果（名义值，蓝线；边界情形，阴影带）。下界情形采用 490 W m^{-2} 的吸收热通量和 h_{top} = 15 W m^{-2} K^{-1}；上界情形采用 530 W m^{-2} 和 h_{top} = 8 W m^{-2} K^{-1}。所有模拟均采用 h_c = 100 W m^{-2} K^{-1}。

载物台和空气温度以及估算的传热系数作为边界条件，在不使用任何拟合参数的情况下再现了测得的温度分布（图 3b、d）。将两片石英片都换成热导率高出 25 倍的蓝宝石后，孔与孔之间的温差降至约 0.2 °C（补充说明 5），这表明温度梯度由池壁中的热传导决定，而非仅由膜决定。

哈德利理论的数值与解析验证

系统流动的特征是由横向温度梯度驱动的哈德莱环流。在与速度测量相同的热条件下（显微镜载物台、静止空气）进行的模拟显示，每个水层中都有一个单一、狭长且浅薄的对流涡卷（图 4a）。受热的水

在热井上方上升，并沿水层顶部流向冷井，随后沿底部返回。在这些模拟中，膜被建模为不可渗透的

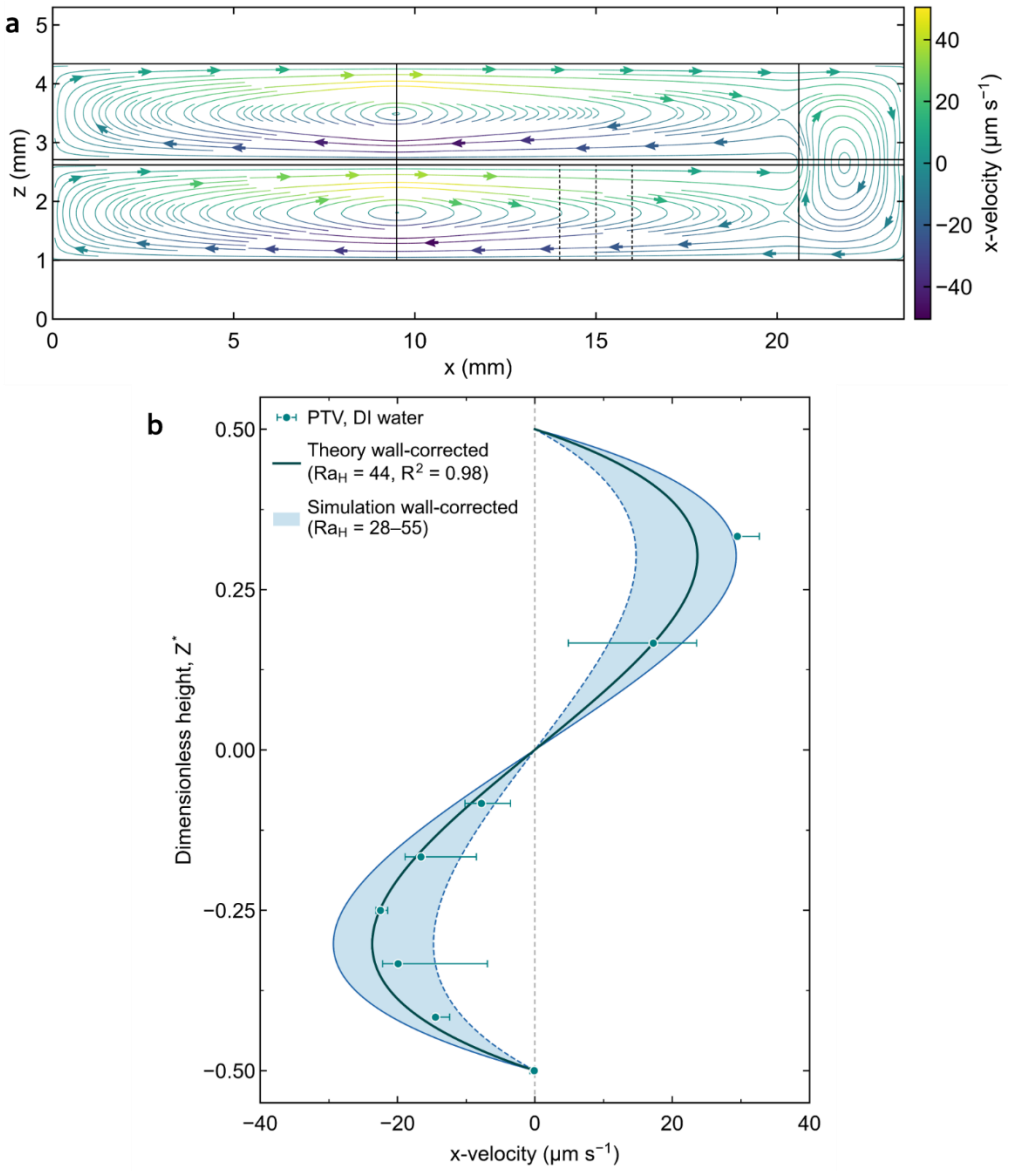


图 4。 | 测得的速度与经壁面修正的哈德莱对流相符。(a) 在速度测量条件下，x–z 平面中的模拟流线按 x 方向速度着色，且膜不可渗透。二维模拟未包含侧壁，因此速度高于 (b) 中观测到的速度。黑线表示通道壁、膜以及观测通道的两端（x = 9.5 和 20.5 mm）。(b) 绘制底部通道中心处 x 方向速度随无量纲高度 Z* 的变化。符号表示在去离子水中的粒子追踪结果（中位数；误差线为自助法 95% 置信区间）。曲线表示对经壁面修正的哈德莱解进行的单参数拟合（Ra_H = 44，R2 = 0.98）；阴影带则表示 x = 14–16 mm 处以及边界热损失条件下的模拟结果，并经侧壁修正（Ra_H = 28–55）。

聚碳酸酯固体，与测得的速度分布一致；测量结果显示，流速高于约 2 μm s^{-1} 时没有净流（方法）。

在观测通道（9.5 ≤ x ≤ 20.5 mm）内，流线几乎平行于侧壁，满足哈德利理论的条件。高度为 H 且具有水平温度梯度（∂T/∂x）的层呈现三次速度剖面[10,11]：上半部向前流动，下半部向后流动。该速度分布的振幅由水平瑞利数（Ra_H =gβ|∂T/∂x| H4/(νκ）；见方法）决定。由于 ∂T/∂x 沿通道方向变化，因此在测量位置计算 Ra_H 。观测通道宽 1 mm、高 1.6 mm。侧壁会降低流速，我们使用四壁解对此进行校正；对于这一长宽比，中心线速度降低至原来的 0.73 倍。将该速度分布拟合至测得的速度后，得到 Ra_H = 44 （R2 = 0.98；图 4b）。在距通道中心 ±1 mm 范围内取样并针对侧壁效应进行校正的模拟速度分布涵盖 Ra_H = 28–55，并覆盖实验测量结果。

热佩克莱数 Pe = U H/α 约为 0.3（U ≈ 26 μm s^{-1}，为去离子水中测得的峰值速度；H = 1.6 mm，为通道高度；α = 1.46 × 10^{-7} m2 s^{-1}，为 25 °C 时水的热扩散率），且在所有离子强度下均低于 0.35，这表明热传递主要由热传导主导，因此侧壁会改变速度，但不会改变温度场。与瑞利–贝纳德对流不同，哈德莱对流的流动起始没有瑞利数阈值；因此，任何横向温差都会驱动流动。

离子屏蔽和通道几何形状排除了电动学起源

离子强度不会改变流动模式，而通道几何形状决定其强度。光电动流依赖于电场作用于壁面扩散电荷。从去离子水到 100 mM 氯化钠，增加氯化钠浓度会使德拜层

厚度减小至约 1 nm，通常会抑制此类流动[8]。然而，在去离子水、10 mM 氯化钠和 100 mM 氯化钠中，均持续观察到具有特征性的反向三次速度剖面（图 5a；补充图 S12）。从去离子水到 10 mM 条件，流速保持不变，仅在 100 mM 条件下减慢。这些实验分别在不同日期进行，因此向周围环境的热损失存在差异，但速度分布的形状仍保持一致（补充说明 6 和 8）。

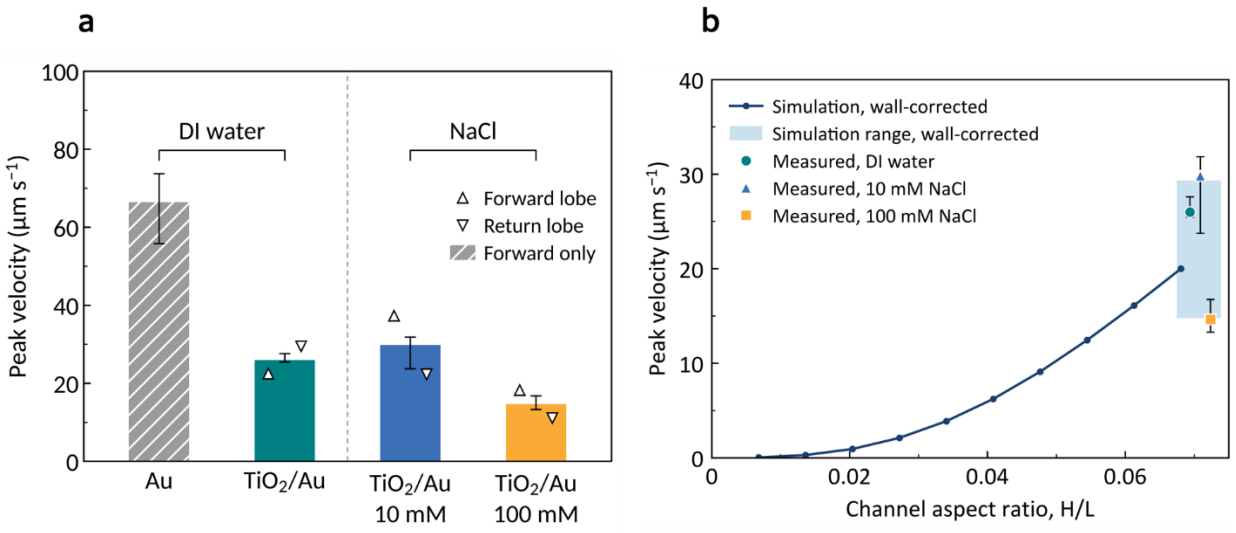


图5. **| 流动峰值速度与离子强度无关，但取决于通道几何形状**。(a) 二氧化钛/金膜在去离子水以及 10 和 100 mM 氯化钠中的峰值速度。哈德利剖面关于中深度呈反对称，并具有两个符号相反的叶瓣：通道上半部的正向叶瓣中，暖流体从热井流向冷井；下半部的回流叶瓣中，较冷的流体流回热井。峰值速度（柱状条）是两个叶瓣最大速度幅值的平均值；符号分别表示正向峰值（▵）和回流峰值（▿）。对于没有回流叶瓣的裸金膜（斜线填充），仅显示正向峰值以供参考；由于其剖面并非闭合的哈德莱环流，因此不将其速度与二氧化钛/金膜的实验结果进行比较。误差线表示自助法 95% 置信区间。每次实验均在热平衡后于不同日期进行（补充说明 8）。(b) 经壁面修正的模拟峰值速度与通道纵横比 H/L 的关系，其中 H 为通道高度，L 为两孔之间 23.5 mm 的距离（线条）。阴影带涵盖了当前装置的热条件范围：H/L = 0.068；吸收热通量为 490–530 W m^{-2}；h_{top} 为 8–15 W m^{-2} K^{-1}；h_{bot} 为 5–10 W m^{-2} K^{-1}；详见方法。将 a 中测得的峰值速度以符号叠加显示，并在水平方向错开以便辨识；误差线表示自助法 95% 置信区间。

仅涂覆金而不含二氧化钛的膜，在照明下也会驱动流动，但流动仅沿一个方向进行，与闭合的哈德莱环流不符；因此，我们将其视为一种不同的流动状态，不比较其流速（补充说明 7）。值得注意的是，

瑞利数（Ra_H）与通道高度的四次方成正比，因此几何结构是不受材料影响、可用于调控流动强度的手段。在吸收热通量固定的情况下，模拟显示，随着长宽比 H/L 减小，峰值流速急剧下降；当 H/L < 0.02 时，流速低于 1 μm s^{-}1（图 5b）。当前的池（H/L = 0.068）处于光热对流占主导的流动状态。

讨论

在受光照的光催化表面附近观察到流动，并不一定意味着存在光化学活性，也不一定说明该膜能够泵送液体。在本研究的 TiO_2–Au 膜中，光主要由金层吸收。这种吸收会产生光热加热，进而形成横向（x 方向）温度梯度，驱动膜两侧各自形成哈德莱环流。膜两侧之间的任何净流都低于我们的测量分辨率（约 2 μm s^{-}1）。

材料和光学性质决定光是诱发化学反应还是产生热量。在 369 nm 波长下，金膜会吸收大部分入射光，而薄薄的二氧化钛覆层可减少反射，并增强金中的热量产生。预计室温下溅射到聚碳酸酯上的二氧化钛为非晶态[12,13]，而非具有光催化活性的锐钛矿（要形成锐钛矿，必须在远高于聚碳酸酯玻璃化转变温度的温度下对装置进行退火，这会破坏孔隙）。因此，原本旨在使表面具有光活性的涂层 反而可能主要充当减反射层，增强下层金属中的光热加热。此前关于 TiO_2–Au Janus 壁挂式泵的研究将流动归因于光电动机制[7]。我们的结果并不与这些发现相矛盾，而是表明，在毫米尺度上，强吸光金属的存在会使热效应占据主导。

因此，在将观测到的流动归因于光化学之前，常规计算实际层堆叠中的吸收情况至关重要。器件设计会显著影响热量能否驱动流体运动。瑞利数（$\mathrm{Ra_H}$）与通道高度的四次方成正比；因此，在 1.6 mm 的池中足以产生流动的同等吸收功率，在 H/L 低于约 0.02 的通道中却只能产生可忽略的运动。其他因素，包括侧壁、载玻片热导率和环境条件，同样十分重要。例如，蓝宝石载玻片几乎会消除温度梯度，而模拟预测，同一个池置于温控载物台上时的温度梯度比置于静止空气中的显微镜载物台上时更弱。因此，流速取决于一些往往未被报告的变量，例如基底材料、安装方式和环境条件。尽管如此，速度分布的形状更为稳定：无论流动幅度如何，闭合且反向的三次曲线分布始终表明存在浮力驱动的再循环。因此，只有在热环境经过仔细匹配的情况下，比较不同盐类或材料中的流速才有意义。时间也是一个关键因素。光热流受整个池的热平衡支配；在本研究中，达到稳定状态约需九分钟，远长于流体对温度变化的快速响应。我们的速度扫描在照明 10–25 分钟后进行，记录的是稳态流动。过早测量会低估流速，还可能显现滚流结构中的不对称性。相较之下，光电动流起源于活性表面，不受整个池热平衡过程的约束。因此，监测开灯和关灯时流动的演变与衰减，是区分光热机制和光电动机制的简便方法。这些发现为区分光电动流与光热对流提供了实用框架：量化完整材料堆叠中的吸收，绘制温度分布，测量

测量通道深度方向的速度，在热平衡后比较不同离子强度条件，并测试几何结构和基底电导率对浮力的影响。尽管我们的二维模型（包含侧壁修正）以及在单一器件几何结构中的测量限制了结论的适用范围，但结果表明，薄通道、导电基底和弱吸收电极有助于分离光电动效应。无论是在表面生物传感器中通过对流增强分析物输送[14,15]，、在光照电极上实现颗粒图案化[16,17]，、利用光驱动微流控阀和泵[18,19]，，还是在光催化水处理中（表观光化学增益可能实际上源于光热混合[20]），只要光能驱动流体运动，这一区分就至关重要。因此，识别主导机制对于优化这些系统和解读其性能至关重要。

方法

Janus膜的设计与制备

采用径迹蚀刻聚碳酸酯（PC）膜（Cyclopore，Whatman；直径 25 mm，孔径 12 μm，厚度 20 μm）作为基底。根据在 Fiji 中分析的扫描电子显微镜（SEM）图像测得，孔隙率为 7.3%（补充信息）。沉积薄膜前，将膜在异丙醇（IPA）中超声处理 10 min，在氮气下干燥，并在 80 °C 的真空烘箱中烘烤 8 h，以去除残余溶剂和吸附水分。该温度远低于 PC 的玻璃化转变温度（~147 °C），可避免孔隙发生热变形。薄膜由普渡大学 Birck 纳米技术中心采用溅射设备（SD-400，PVD Products）沉积。使用直流溅射，在 50 W 功率、氩气流量 15 sccm、腔室压力 5 mTorr 的条件下，于膜的两面沉积金（Au），未使用黏附层。每面均以 5 nm min^{-1} 的速率镀膜 10 min，得到标称厚度为 50 nm 的金层。随后，在其中一面金层上沉积二氧化钛（TiO2），

采用射频溅射，在相同氩气流量和压力下以 100 W 功率沉积，速率为 2 nm min^{-1}，沉积 7.5 min，得到标称厚度为 15 nm 的薄膜。最终形成的 Janus膜结构为二氧化钛（15 nm）/金（50 nm）/PC/金（50 nm）。

器件组装

按照结果部分所述，将每层从 1.6 mm 厚的聚二甲基硅氧烷片材中激光切割成哑铃形轮廓（孔中心距为 23.5 mm）。将底层安装在 1 mm 厚的熔融石英载玻片上，并覆盖 0.1 mm 厚的丙烯酸双面胶带，从上方密封观测通道，同时使两端的孔保持敞开。随后，将膜对准热井，使其二氧化钛面朝向发光二极管。最后放置顶部聚二甲基硅氧烷层和第二片石英载玻片，并将冷井对齐，形成贯通的孔道。

流动测量

将一滴 2 μm 荧光聚苯乙烯微球（Fluoro-Max G0200，Thermo Scientific；固体含量 1%）加入 50 mL 去离子水或氯化钠溶液中，制备示踪剂悬浮液。将悬浮液超声处理至少 5 分钟，然后用微量移液器分别注入两层。紫外发光二极管（ UV Beast V3 mini ；标称波长 365 nm，测得峰值波长 369 nm，半峰全宽 10.5 nm）以恒定的 3.6 V（HM310，Hanmatek）运行，并放置在热井上方、距顶部石英载玻片约 5 mm 处。使用辐射计（PMA2100，Solar Light）测量辐照度，数值为 60 至 65 mW cm^{-2}（平均值为 62.5 mW cm^{-2}）。各次实验间发光二极管高度的微小差异导致了轻微变化。每种条件均先在黑暗中进行扫描。随后将发光二极管置于池上方，待池稳定后（模拟稳定时间约为 9 分钟），于 10 至 25 分钟后开始进行照明扫描（补充图

S7）。发光二极管在整个过程中始终保持开启。每次扫描包含 13 至 25 个焦平面，耗时 16 至 30 分钟。进行速度测量时，池静置于显微镜载物台上，周围室内空气保持静止，温度约为 20 °C。使用倒置显微镜（Eclipse TE2000-U，尼康）搭配 Plan Fluor 10× 物镜（NA 0.30）和冷却 CCD 相机（pco.1600，PCO）采集图像。采集设置为 1400 × 1000 像素、每像素 0.74 µm、曝光时间 50 ms、延迟 500 ms。根据相机内嵌时间戳计算，所有实验的帧间隔均为 0.6748 s。每个平面拍摄 42 至 58 帧。

高度校准

使用干式物镜进行成像；因此，载物台移动 Δz_s 后，水中的焦平面会移动 $n_w \times \Delta z_s$，其中 $n_w = 1.33$ 为水的折射率[21]。因此，载物台移动 100 µm 对应焦平面移动 133 µm。两个通道壁均可在每个图像堆栈中直接定位。将石英上黏附的颗粒呈现清晰图像时对应的焦平面定义为底面，将胶带表面定义为顶面；胶带表面可见为一条无颗粒带。由于焦平面间距为 133 µm，胶带表面的位置取最后一个可见颗粒运动的平面与第一个无颗粒平面之间的中点，位置精度为 ±67µm。深度 z 从顶面（$z = 0$）向下测量至底面（$z = -H = -1600$ µm；图 2b），并按以下公式计算

$$z = -H + n_w(z_s - z_{s,0}),$$

其中，$z_{s,0}$ 是聚焦于底面的载物台位置，$H = 1.6$ mm 是通道高度。深度归一化为

$$Z^* = \frac{z}{H} + \frac{1}{2},$$

因此，Z* 从底面的 −0.5 变化至顶面的 +0.5，而 Z*H 是哈德利理论中使用的相对于中深度的高度。对于 100 mM 的实验，未对底面成像，因此深度以顶面为参考，

$$z = n_w\left(z_s - z_{s,c}\right),$$

其中 $z_{s,\,c}$ 是聚焦在顶面的载物台位置。

粒子追踪

使用 TrackPy 0.7[22], 检测粒子并将其关联为轨迹，该软件实现了 Crocker–Grier算法[23]。识别参数包括：特征直径为 15 px、最低积分亮度为 800、最小间距为 15 px、每帧搜索范围为 90 px、单帧记忆，以及最小轨迹长度为 8 帧。这些设置统一应用于每次实验的所有平面。图像序列是在单一且已知的焦平面上采集的；因此，根据焦点位置确定粒子深度。通过应用平均峰值亮度阈值排除离焦粒子，该阈值根据胶带内部的对照平面确定，因为这些平面中不可能有粒子处于焦内。在 14 个此类平面中，最亮轨迹的亮度仅高于背景 155 个计数；因此，仅保留亮度超过 200 个计数的轨迹。胶带平面中的轨迹均未达到该阈值，从而确保排除了距离成像平面一个焦点步长（≈133 μm）的粒子。每条轨迹的流向速度计算为逐帧位移的中位数乘以像素尺寸（0.74 μm），再除以帧间隔（0.6748 s）。对于每个平面，报告所有轨迹的中位速度，并根据 10,000 次自助法重采样估计 95% 置信区间。之所以采用中位数

是因为若干平面的轨迹计数较少。结果展示了至少包含三条轨迹的平面。两项对照实验验证了测量结果：黏附在石英底面的粒子在去离子水中的中位速度为 0.1 μm s^{-1}，在 10 mM 氯化钠中的中位速度为 0.002 μm s^{-1}，与无滑移条件一致。

对照实验

使用相同的装置、光学系统和跟踪设置进行了三项对照实验。(i) 暗态实验：在没有紫外光照射的情况下，在每个焦平面记录各个条件；所有平面上的中位速度均与零无显著差异（补充图 S9）。(ii) 裸金膜：在相同条件下，对两面均涂覆 50 nm 金且不含二氧化钛的聚碳酸酯膜进行照明。(iii) 离子强度：分别在去离子水、10 mM 和 100 mM 氯化钠中测试二氧化钛/金膜，并对其中一片膜同时进行了 10 mM 和 100 mM 条件下的测试。盐溶液实验在不同日期进行，辐照度介于 60 至 65 mW cm^{-2} 之间，且在静止的室内空气中进行，因此预计不同日期间散热差异会导致流速发生变化（补充说明 6 和 8）。

统计

每个平面均以其处于焦内的轨迹的中位流向速度进行概括，并通过对这些轨迹进行 10,000 次自助法重采样计算 95% 置信区间。轨迹数少于三条的平面不予显示。通过对平面中位数进行最小二乘拟合，将经壁面修正的哈德利剖面拟合得到瑞利数，并报告每次拟合的 R2。

光吸收

采用相干传输矩阵法[24]，在正入射条件下并于发光二极管峰值波长（λ = 369 nm）处，确定膜涂层中吸收入射光的比例，所研究的平面层叠结构为：水 | 二氧化钛（15 nm）| 金（50 nm）| 聚碳酸酯。由于熔融石英

窗口和水层在369 nm处透明，且厚度远大于发光二极管的相干长度（$l_c \approx 13\ \mu m$，$\Delta\lambda = 10.5\ nm$），因此光在其中的传播是不相干的。因此，分别将水和聚碳酸酯建模为半无限入射介质和出射介质，并忽略空气–石英–水界面处的上游反射损耗（~4%）。由于二氧化钛和金薄膜的厚度远小于l_c，因此采用名义沉积厚度对其进行相干处理。369 nm处的复折射率（$\tilde{n} = n + i\kappa$）取值如下：水[21], 1.347；二氧化钛[25], 2.712 +0.010i；金[9], 1.478 + 1.898i；聚碳酸酯[26], 1.638。在正入射条件下，界面jk 两侧的菲涅耳反射和透射系数计算如下：

$$r_{jk} = \frac{\tilde{n}_j - \tilde{n}_k}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_k},\ t_{jk} = \frac{2\tilde{n}_j}{\tilde{n}_j + \tilde{n}_k},$$

每层厚度为 d_j 的薄膜中，相位累积为 $\delta_j = 2\pi\tilde{n}_j d_j/\lambda$ 。将叠层中的界面矩阵和传播矩阵相乘，即可计入所有相干多重反射。为将总叠层吸收率（$A_{\text{total}} = 1 - R - T$ ）划分为各薄膜的贡献，通过各层局部厚度（$0 \le z \le d_j$ ）范围内时间平均坡印廷通量S（z）的下降量，求得每层的吸收率A_j ，并以入射通量 S_{inc} 归一化：

$$A_j = \frac{S_j(0) - S_j(d_j)}{S_{\text{inc}}}$$

该叠层的反射率为 $R = 0.039$，进入聚碳酸酯基底的透射率为 $T = 0.074$。Au 和 TiO2 薄膜分别吸收了 $A_{\text{Au}} = 0.874$ 和 $A_{\text{TiO}_2} = 0.012$，其中金占吸收功率的 ~99%（$R + A_{\text{TiO}_2} + A_{\text{Au}} + T = 0.999 \approx 1$）。忽略透射部分（$T = 0.074$）在聚碳酸酯本体和 Au 薄膜中的剩余吸收，从而为膜加热提供保守估计。假设完全光热转换，并通过几何面积缩放处理穿孔表面（不包括

面积分数为 $\phi = 0.073$ 的开放孔隙），模拟中施加的有效热通量计算如下：

$$q'' = (1-\phi)\left(A_{\mathrm{TiO_2}} + A_{\mathrm{Au}}\right) I_0$$

该通量作为边界热源施加在膜表面上，膜表面位于上、下水层之间。其在两层之间的分配并未预先规定，而是由耦合传热解决定，并由各条通向周围环境的路径的热阻设定（包括水层、石英载玻片，以及膜上方和下方的外部传热系数）。对于测得的入射辐照度 I0 = 60–65 mW cm^{-2}（见流动测量），得到 q″ = 493-534 W m^{-2}。因此，模拟采用 490 、 510 和 530 W m^{-2} 作为参数，分别代表下限、平均值和上限。

数值模型

使用 COMSOL Multiphysics 6.0[27]，通过非等温流动耦合连接层流和固体与流体中的传热接口，对流动与热传递的耦合进行了模拟。计算域为沿通道轴方向的池的二维垂直横截面（补充图 S5），从热井中心（$x = 0$）延伸至冷井中心（$x = 23.5$ mm）；观测通道跨度为 $9.5 \leq x \leq 20.5$ mm。两层高度为 H = 1.6 mm 的水层由一块 0.1 mm 厚的固体隔板分隔，并由 1 mm 厚的熔融石英载玻片围住。在热井上方（$0 \leq x \leq 9.5$ mm），隔板代表膜，并建模为不透水的聚碳酸酯固体；超出该区域后（$9.5 \leq x \leq 20.5$ mm），隔板代表胶带，并建模为丙烯酸。因此，两层水仅通过冷井（$20.5 \leq x \leq 23.5$ mm）连通。

除浮力项外，整个模型中均假设密度为常数（$\rho_0 = \rho(T_0)$，温度为 $T_0 = 20\,°\mathrm{C}$）；浮力项中则采用水的完整温度相关密度。该方法对应于不对 $\rho(T)$ 进行线性化的Boussinesq近似。水中的稳态速度 $\mathbf{u}$、压力 p（以 ρ_0 处的静水基准为参考）和温度 T 满足

$$\nabla \cdot \mathbf{u} = 0,$$

$$\rho_0(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = -\nabla p + \nabla \cdot [\mu(T)(\nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^{\mathrm{T}})] + [\rho(T) - \rho_0]\mathbf{g},$$

$$\rho_0 c_p(T)\, \mathbf{u} \cdot \nabla T = \nabla \cdot [k(T)\nabla T],$$

此处，$\mathbf{g} = -g\mathbf{e}_z$ 方向向下，因此温度较高、密度较低的水会受到向上的浮力。材料属性取自 COMSOL 6.0材料库[27]：水的温度相关数值（补充表 S3）、$k_s = 1$熔融石英的导热率为 $0.4\ \mathrm{W\ m^{-1}\ K^{-1}}$，聚碳酸酯（膜）的温度相关导热率约为 $0.2\ \mathrm{W\ m^{-1}\ K^{-1}}$，丙烯酸[27]（胶带）的导热率约为 $0.18\ \mathrm{W\ m^{-1}\ K^{-1}}$。固体中的热传导建模为

$$\nabla \cdot (k_s \nabla T) = 0.$$

将涂层吸收的光建模为边界热源 q''（参见光吸收），作用于受光膜面上长度为 $0 \le x \le 9.5\ \mathrm{mm}$ 的区域。所有固液界面均设置为

无滑移边界条件。位于 $x = 0$ 和 23.5 mm 处的垂直端面均作绝热处理，并设为对称边界。由于池为封闭结构，压力仅在一个参考点固定。石英片外表面的热量散失遵循

$$-\mathbf{n} \cdot \mathbf{q} = h(T - T_{\infty}).$$

这两个实验阶段具有不同的热环境，因此分别进行了建模（补充表 S4）。红外成像期间，池置于温度控制载物台上，温度为 22 °C。池的上表面向温度为 22 °C 的空气散热（h_{top} = 8–15 W m^{-2} K^{-1}），而底部载玻片与载物台之间的接触热阻（未直接测量）则在所有红外阶段模拟中表示为与温度为 22 °C 的载物台之间的热导 h_c = 100 W m^{-2} K^{-1}（相当于约 0.26 mm 的空气间隙）。进行速度测量时，池置于显微镜载物台上，周围是温度为 20 °C 的静止空气，因此池的两个表面均通过自然对流散热（h_{top} = 8–15 和 h_{bot} = 5–10 W m^{-2} K^{-1}，名义值分别为 12 和 8 W m^{-2} K^{-1}）。对于每个实验阶段，模拟范围的上限和下限分别对应于最大热输入与最弱冷却的组合，以及最小热输入与最强冷却的组合。

方程采用完全耦合的牛顿法和 PARDISO 直接求解器求解，相对容差为 10^{-6}。结构化四边形网格通过两次将单元尺寸减半进行细化；在最细的两个网格之间，峰值速度、孔穴温度和拟合瑞利数的变化均小于 1%（最终网格：51,600 个域单元和 2,408 个边界单元；补充表 S5）。全局能量平衡满足优于 10^{-6} 的精度。在速度会话条件下进行的时变模拟表明，照明后约 9 分钟，通道峰值速度达到其稳态值的 99%（补充图 S7）。

沿顶部载玻片外表面从 $x = 0$ 至 23.5 mm 的位置提取模拟温度，与红外成像中的采样线相匹配。在底部水层的 $x = 14$、15 和 16 mm 处，跨层获得了速度分布 $u(z)$，对应于距通道中心线 1 mm 范围内的粒子追踪视野。每个速度分布均采用哈德利剖面进行拟合，以确定局部温度梯度和瑞利数（见哈德利理论）。由于二维模型忽略了宽度为 1 mm 的通道侧壁（$W/H = 0.625$），因此利用相同轴向温度梯度下的四壁哈德利解析解，将每个模拟速度分布转换为三维通道中心线处的速度分布。该过程使峰值速度降低了 0.73 倍，但不影响 Ra_H，因为热传递主要由热传导主导（佩克莱数 ≈ 0.3）。

红外测温

使用制冷型锑化铟相机（QFI InfraScope，MWIR- 1024；3–5 μm；1/6× 中波红外物镜；80 Hz）从上方测量温度。将装置置于设定为 22 °C 的温控载物台（QFI TSFA-4237）上，并以正入射方式透过 1 mm GE 124 熔融石英顶板成像。红外信号代表相机采集发射辐射的深度范围内的平均值，主要来自石英载玻片及其正下方的水。热模拟显示，温度在 1 mm 厚的载玻片范围内变化不超过 0.25 K；因此，载玻片不会显著影响上层水层温度的推断。为便于与测量结果比较，模拟温度取自顶板外表面。在相机软件中，将成像表面的发射率（背衬水的石英载玻片）设为 0.95，反射温度设为 22.0 °C。在此光谱范围内，背衬水的石英反射 2–3%[29] , ，对应的有效发射率为 0.976。因此，软件设置会使温升略微偏高，偏差小于 3%（此处约为 0.1 K）。照明前，图像显示温度均匀，为 21.98 ± 0.03 °C。以 60–65 mW cm⁻2 的功率照射膜，并在 10 min 后待温度稳定时采集图像，此时

温度已趋于稳定。通过三次样条插值[30]，沿着从热井中心（P1）到冷井中心（P2）的 23.5 mm 线段采样温度剖面；该线段对应模拟所建模的截面。另将热电偶置于两个孔中心处的上层水层中，并连接至双输入温度计（Amprobe TMD-56）；照明 10 min 后，测得温度分别为 25.4 °C 和 21.9 °C。热电偶用于测量绝对温度，红外图像则用于获取空间分布。

哈德利理论

在一个受到局部均匀水平温度梯度（$\gamma = \partial T/\partial x$）作用的狭长浅层中（$H \ll L$），远离端壁处的流动平行于边界。惯性可以忽略不计（$Re \ll 1$），浮力则采用Boussinesq近似处理。此处以中深度为z的测量基准，

$$z = Z^{*}H,$$

上下壁面（$z = \pm H/2$）均为无滑移边界，且层内净通量为零，因此速度呈现哈德莱三次剖面[10,11]。

$$u_{2D}(z) = \frac{g\beta\gamma}{6\nu}\left(z^{3} - \frac{H^{2}}{4}z\right),$$

其振幅由水平瑞利数决定

$$\mathrm{Ra}_{H} = \frac{g\beta\,|\gamma|\,H^{4}}{\nu\kappa}.$$

在宽度有限为 W、于 $y = \pm W/2$ 处具有无滑移侧壁的通道中，速度分布在侧壁附近会减小。在 u_{2D} 中加入一个傅里叶级数，使其在侧壁处抵消这一效应，可得

$$u_{3D}(y,z) = u_{2D}(z) - \frac{g\beta\gamma H^{3}}{4\pi^{3}\nu}\sum_{n=1}^{\infty}\frac{(-1)^{n}}{n^{3}}\frac{\cosh(2n\pi y/H)}{\cosh(n\pi W/H)}\sin\left(\frac{2n\pi z}{H}\right),$$

在中心线（y = 0）处，该式会使峰值速度降低至原来的 0.73 倍，适用于 W/H = 0.625 的情况（补充说明4）。采用最小二乘法，将测得的速度与 $u_{3D}(0, z)$ 进行拟合，其中γ 是唯一的自由参数；所用水的性质取自 25 °C 下的数据，该温度代表流体的平均温度（CoolProp）[31]。将模拟得到的速度分布与 u_{2D} 进行拟合，以获得其局部γ，随后使用相同γ下的 u_{3D} 将其转换为通道中心线处的速度分布。测得的速度分布显示，净流速不超过约 2 μm s^{-1}。此外，由于净流关于中间高度呈对称分布，而哈德利剖面呈反对称分布，因此小幅净流对拟合得到的γ影响甚微。

人工智能工具的使用

Claude（Anthropic）于2026年6月至11月通过 claude.ai 访问，在数据分析和论文准备期间以聊天和代码两种形式使用。在分析过程中，它协助润色文本以提高清晰度，并调试用于粒子追踪流程、传递矩阵计算和速度分布拟合的 Python脚本。它还协助编写代码，从原始数据文件生成图。Claude Code 发现了数据和记录中的不一致之处，包括图像时间戳中的相机帧间隔、相对于暗场扫描的各焦平面记录时间、每个平面的最小轨迹计数，以及红外成像设备与显微镜载物台之间热条件的差异。此外，它还被用于核验数学推导并提出修改建议。作者在进行任何更改之前，均根据原始图像、仪器记录和实验室记录核查了所有标记的问题。所有分析决策和解读均由作者作出，所有结论也均由作者得出。作者审阅了全部代码和文本，并对内容承担全部责任。

补充信息

文中引用的补充说明、图和表将在本预印本的后续版本中提供。

数据和代码可用性

如有合理需求，可向通讯作者索取数据和 COMSOL 模型文件；这些文件将在论文发表后存入 Zenodo。

利益冲突

作者声明不存在任何利益冲突。

致谢

我们感谢陈政伟在粒子跟踪测速方面提供的初步建议，以及 Sohum Sodhi 对聚二甲基硅氧烷片材进行激光切割。薄膜沉积工作在普渡大学 Birck 纳米技术中心完成。本研究部分得到了 Ralph W. and Grace M. Showalter 研究信托基金的支持。S.A. 感谢普渡大学机械工程学院 Lambert 教学奖学金和 Bilsland 博士论文奖学金的支持。

作者贡献

S.A. 构思了该研究，设计并制备了膜和装置，开展了粒子跟踪、红外和热电偶测量，完成了分析和模拟，并撰写了稿件。Y.F. 构思了该研究，设计并制备了膜和装置，开展了粒子跟踪。L.F.：开展了粒子跟踪分析；制备了装置；协助制作图。M.I.：开展了粒子跟踪实验；协助制作图。S.S.：负责红外测温测量。T.H.：开展了

多物理场模拟。J.N.：撰写。S.R.：膜表征。S.W. 就粒子跟踪测速提供建议，并提供显微镜设施。A.M. 提供红外测温设施，并就测量提供建议。T.B. 就光学建模提供建议。J.L.M. 负责监督项目并编辑稿件。D.M.W. 负责监督项目、筹集资金并编辑稿件。所有作者均审阅并批准了稿件。

参考文献

1. Jun, I.-K. & Hess, H. 仿生自泵送膜。《先进材料》 **22**, 4823–4825 (2010). 2. Kline, T. R. 等 催化微型泵：微观对流流动与图案形成。《美国化学会志》 **127**, 17150–17151 (2005). 3. Kline, T. R. 等 催化驱动的胶体图案化与输运。《物理化学杂志*B*》 **110**, 24513–24521 (2006). 4. Ramos, A., Morgan, H., Green, N. G. & Castellanos, A. 交流电动学：微电极结构中作用力综述。《物理学杂志：应用物理》 **31**, 2338 (1998). 5. Manshadi, M. K. D. & Beskok, A. 微通道中焦耳热诱导输运的浮力驱动流与电热流的竞争效应。《流动》 **3**, E23 (2023). 6. Dong, R., Zhang, Q., Gao, W., Pei, A. & Ren, B. 高效光驱动TiO2-Au Janus微马达。《*ACS*纳米》 **10**, 839–844 (2016). 7. Yu, T. 等 具有自泵送壁面的微通道。《*ACS*纳米》 **14**, 13673–13680 (2020). 8. Fang, Y., Anandan, S., Moran, J. L. & Warsinger, D. M. 控制催化自泵送膜性能的关键参数。《电化学学会志》 **171**, 076508 (2024). 9. Johnson, P. B. & Christy, R. W. 贵金属的光学常数。《物理评论*B*》 **6**, 4370– 4379 (1972).

10. Lappa, M. 热对流：模式、演化与稳定性。（John Wiley & Sons，英国奇切斯特，2010）。doi:10.1002/9780470749982.

11. Cormack, D. E., Leal, L. G. & Imberger, J. 差异加热端壁浅腔中的自然对流。第一部分：渐近理论。*J. Fluid Mech.* **65**, 209–229 (1974)。

12. Rafieian, D., Ogieglo, W., Savenije, T. & Lammertink, R. G. H. 通过反应磁控溅射控制锐钛矿和金红石二氧化钛薄膜的形成。*AIP Adv.* **5**, 097168 (2015)。

13. Agirseven, O. 等 RF溅射制备的非晶薄膜前驱体中二氧化钛多晶型的结晶。*AIP Adv.* **10**, 025109 (2020)。

14. Roxworthy, B. J., Bhuiya, A. M., Vanka, S. P. & Toussaint, K. C. 理解并控制等离激元诱导对流。*Nat. Commun.* **5**, 3173 (2014)。

15. Garcia-Guirado, J. 等 通过电热等离激元学克服扩散受限生物传感。*ACS Photonics* **5**，3673–3679（2018）。

16. Kumar, A.、Williams, S. J.、Chuang, H.-S.、Green, N. G. 与 Wereley, S. T. 微流体学中的混合光电操控——机遇与挑战。*Lab. Chip* **11**，2135–2148（2011）。

17. Williams, S. J.、Kumar, A. 与 Wereley, S. T. 利用光学势景观对胶体颗粒进行电动图案化。*Lab. Chip* **8**，1879–1882（2008）。

18. Liu, G. L.、Kim, J.、Lu, Y. U. 与 Lee, L. P. 利用光热纳米颗粒进行光流体控制。*Nat. Mater.* **5**，27–32（2006）。

19. Baigl，D. 用于光驱动微流控的液体光致驱动：现状与展望。实验室芯片 **12**，3637–3653（2012）。

20. Li，X. 等 重新评估界面光热-光催化系统中热对流对同步产水与污染物降解的作用。《先进材料》 **37**，2416283（2025）。

21. Daimon, M. & Masumura, A. 从近红外区域到紫外区域测量蒸馏水的折射率。*Appl. Opt.* **46**, 3811–3820 (2007)。

22. Allan, D. B., Caswell, T., Keim, N. C., van der Wel, C. M. & Verweij, R. soft-matter/trackpy：v0.7. https://doi.org/10.5281/zenodo.16089574 (2025) doi:10.5281/zenodo.16089574。

23. Crocker, J. C. & Grier, D. G. 胶体研究的数字视频显微术方法。*J.Colloid Interface Sci.* **179**, 298–310 (1996)。

24. Byrnes, S. J. 多层光学计算。预印本：https://doi.org/10.48550/arXiv.1603.02720 (2020)。

25. Naik, V.、Haddad, D.、Naik, R.、Benci, J. 和 Auner, G. 通过射频磁控溅射在室温下生长的锐钛矿、金红石和二氧化钛薄膜非晶相的光学性质。*MRS Proc.* **755**，（2011）。

26. Sultanova, N.、Kasarova, S. 和 Nikolov, I. 光学聚合物的色散性质。*ActaPhys. Pol. A* **116**，585–587（2009）。

27. COMSOL Multiphysics® v. 6.0。www.comsol.com。COMSOL AB，斯德哥尔摩，瑞典。

28. Touloukian, Y. S.、Powell, R. W.、Ho, C. Y. 和 Klemens, P. G. 热导率：非金属固体。第 2 卷（IFI/Plenum，纽约，1970 年）。

29. Kitamura、R.、Pilon、L. 和 Jonasz、M. 近室温下石英玻璃从极紫外到远红外的光学常数。*Appl. Opt.* **46**，8118–8133（2007）。

30. Virtanen, P. 等 SciPy 1.0：用于 Python 科学计算的基础算法。《自然·方法》 **17**, 261–272 (2020)。

31. Bell, I. H., Wronski, J., Quoilin, S. & Lemort, V. 纯流体与拟纯流体的热物性评估及开源热物性库 CoolProp。《工业与工程化学研究》 **53**, 2498–2508 (2014)。