

上海交通大学

SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY

学士学位论文

THESIS OF BACHELOR



论文题目：DNA 分子通信系统的系统模型研究

学生姓名：	孙文韬
学生学号：	516030910265
专 业：	测控技术与仪器
指导教师：	闫浩
学院(系)：	仪器科学与工程系

上海交通大学

毕业设计（论文）原创性声明

本人郑重声明：所呈交的毕业设计（论文），是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的研究做出重要贡献的个人和集体，均已在文中以明确方式标明。本人完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：

日期： 年 月 日

上海交通大学 学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅和借阅。本人授权上海交通大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保 密 ☐，在 _____ 年解密后适用本授权书。

本学位论文属于

不保密 ☒。

(请在以上方框内打✓)

学位论文作者签名： 某某

指导教师签名： 某某

日 期： 某 年 某 月 某 日

日 期： 某 年 某 月 某 日

DNA 分子通信系统的系统模型研究

摘 要

SMC (Synthetic Molecular communications, 合成分子通信) 是一个充满前景的研究热点, 它在微小尺度上的物质运输与信息传输上展现出了无限的潜力, 适用于药物传输的精细控制、基因工程、人工合成蛋白质等领域。信号调制器是 SMC 系统的重要组成部分, 本文的研究基于一种微尺度 SMC 调制器。该调制器采用 LbL (Layer-by-layer, 逐层) 自组装技术在金薄膜表面固定 DNA, 通过电化学反应实现 LbL 结构的分解与 DNA 的受控释放, 将电信号转换为 DNA 分子信号。该 SMC 调制器在先前的实验中已成功的实现了将二进制信号向 DNA 分子信号的转换, 通信速度可以达到 $1\text{bit}/\text{min}$ 。

目前还没有研究者对该 LbL 结构在受电信号控制下分解并释放 DNA 这一过程进行完整的数学建模。将电化学反应模型应用于对 LbL 结构的分解过程的研究对 DNA 受控释放的原理的理解有一定的指导意义, 使用扩散模型对 DNA 释放后的运动进行仿真, 可以描述 DNA 分子信号传输过程, 对 SMC 系统的信道与解调器设计提供数据支持。并可以根据仿真结果, 对 SMC 系统进行系统优化。

本文利用 COMSOL Multiphysics 与 MATLAB 建立了该通信过程的三维模型, 进行了电化学仿真、化学动力学仿真以及扩散过程仿真。主要内容如下:

1) 简要介绍了分子通信的基本原理与发展现状, 包括利用 LbL 技术对 DNA 分子进行固定这一技术。介绍了课题组的先前实验, 说明了本文的研究意义与研究内容。介绍了 COMSOL Multiphysics 这一软件, 并列举了其在分子通信领域的运用实例。

2) 介绍了 DNA/ Zr^{4+} /LbL 结构的组装过程以及理化性质。对该 SMC 系统的通信原理进行了探究, 描述了通信过程中的电化学反应、水解反应、电迁移及扩散过程。并对描述反应过程与粒子运动的有关方程进行了详细说明。

3) 在 COMSOL Multiphysics 中对通信系统进行了三维建模, 对上述三个过程进行了仿真, 得到了与先前实验相符的 DNA 浓度曲线, 验证了对通信过程进行建模仿真可行性。

4) 对通信系统的系统特征进行研究。讨论了激励信号的强度与持续时间对通信过程的影响, 信道中不同位置的浓度曲线以及系统的阈值。为 SMC 系统设计中的参数选择提供了依据。

关键词: DNA 分子, 分子通信, COMSOL, Butler-Volmer, 扩散



A STUDY OF SYSTEMS MODELING IN DNA-BASED MOLECULAR COMMUNICATIONS

ABSTRACT

Shanghai Jiao Tong University (SJTU) is a key university in China. SJTU was founded in 1896. It is one of the oldest universities in China. The University has nurtured large numbers of outstanding figures include JIANG Zemin, DING Guangen, QIAN Xuesen, Wu Wenjun, WANG An, etc.

SJTU has beautiful campuses, Bao Zhaolong Library, Various laboratories. It has been actively involved in international academic exchange programs. It is the center of CERNet in east China region, through computer networks, SJTU has faster and closer connection with the world.

Key words: DNA molecule, COMSOL, Electric field, Butler-Volmer, diffusion



目 录

第一章 绪论	1
1.1 课题研究背景	1
1.1.1 纳米网络研究的背景	1
1.1.2 分子通信的基本原理	1
1.1.3 分子通信的发展现状与面临挑战	2
1.1.4 DNA 分子通信的简介与实例	2
1.2 课题研究意义及内容	3
第二章 系统的通信原理	5
2.1 实验平台介绍	5
2.1.1 系统组成	5
2.1.2 LbL 结构组装过程	6
2.1.3 LbL 结构理化性质	7
2.2 通信过程中的重要理化反应	7
2.2.1 电信号激励下的电化学反应	7
2.2.2 Zr^{4+} 水解过程	8
2.2.3 电场影响下的 DNA 分子运动	9
2.2.4 通信过程总述	9
2.3 研究所涉及理化反应的基本控制方程	9
2.3.1 扩散定律	9
2.3.2 Nernst-Einstein 关系	9
2.3.3 Nernst-Planck 方程	10
2.3.4 离子迁移	11
2.3.5 化学反应速率方程	11
2.3.6 Arrhenius 方程	12
2.3.7 Butler-Volmer 方程	12
第三章 建模与仿真	15
3.1 COMSOL Multiphysics 多物理场仿真介绍	15
3.1.1 COMSOL Multiphysics 的优势	15
3.1.2 COMSOL Multiphysics 的应用	15
3.2 求解过程的简述	15
3.3 反应器物理模型	15
3.4 电化学反应仿真	16
3.4.1 计算流程	16
3.4.2 结果与讨论	16
3.5 Zr^{4+} 水解反应仿真	18



3.5.1	计算流程	18
3.5.2	结果与讨论	18
3.6	DNA 扩散过程仿真	20
3.6.1	计算流程	20
3.6.2	结果与讨论	20
第四章	系统特征的研究与系统优化	25
4.1	激励电压与激励时间的影响	25
4.1.1	激励电压的影响	25
4.1.2	激励时长的影响	26
4.2	接收机位置对最大传输速率的影响	27
4.2.1	观测点与激励信号对 DNA 浓度曲线的影响	27
4.2.2	不同观测点的最大通信频率	28
4.3	系统阈值	30
4.3.1	基于水解反应的 c_{OH^-} 阈值	30
4.3.2	基于电化学反应的电压阈值	30
全文总结	33
参考文献	35
致 谢	39

第一章 绪论

1.1 课题研究背景

本节主要就本文的研究背景做简要说明。主要介绍了纳米网络与分子通信这两个概念，以及它们之间的关系和各自的发展现状。并引出了本课题组在先前实验中实现的一种 DNA 分子通信系统，也是本文的研究对象。

1.1.1 纳米网络研究的背景

随着纳米技术的高速发展，研究者们现在可以在纳米至微米尺度范围内制造能完成特定功能的结构，这种微小结构被称为纳米机器（nanomachine）。由于尺寸较小，单个纳米机器的功能非常有限，只能执行简单的任务^{2,3}，严重限制了其应用于发展。为了解决这个问题，纳米机器网络（简称纳米网络，nanonetwork）的概念被提出，它将多个纳米机器互联、传递信息和彼此协调，扩展了纳米机器在信息采集、运算、储存等方面的能力，进而使得整个纳米机器群体在更广的覆盖范围内执行更复杂和更精准的任务，如纳米碳管制造的能在细胞内进行药物输送的精细结构^[1]。纳米网络在医疗卫生、工业制造、环境治理、国防建设等诸多领域有良好发展前景，将广泛服务于我们的生产和生活中。

纳米网络研究的一个核心问题是采用何种通信方案组件网络^{2,3}。目前纳米网络的通信方案有两种：太赫兹通信和分子通信。太赫兹主要用于组件非生物类的纳米网络，不适合用于生物医学领域；分子通信能够在复杂的生物环境和生物体中实现稳定而且可靠的信息传递，同时具有生物兼容性好、不受收发器体积和能耗等限制等优点，被认为是组建纳米网络，尤其是组建面向生物应用的纳米网络，最可行的通信方案之一⁶。

1.1.2 分子通信的基本原理

分子通信（molecular communication）指的是以生物化学分子作为信息载体的通信技术^[2]。

分子通信作为地球上最古老、最普遍的通信机制之一，广泛存在于自然界。无论是对简单的单细胞生物，还是对复杂的多细胞动植物来说，分子通信都是维持它们生命必不可少的一环。例如，许多细菌都会对它们邻居分泌的信号分子（information molecular）做出反应，以协调彼此的行为，并影响它们自身的运动、产生抗生素、生成孢子等行为，这被成为群体感应。同样的，信号分子（例如信息素）也广泛的存在于从低等的昆虫到高等的哺乳动物的日常交流中，并深深的影响了它们的行为。信息素由个体释放，并指导群体里的其他个体前往觅食地，警告同伴有潜在的危险，以及协调各种行为。此外，在多细胞动物体内，细胞与细胞之间也通过信号分子进行通信，以完成相应的生理功能。例如，我们人体的神经系统中的电信号的传递，就是由神经递质（一种信号分子）的释放与接收来完成的；在内分泌系统中，内分泌系统会向循环系统释放激素分子，它作为一种信号分子被远端的目标细胞（靶细胞）所接收，从而完成细胞间的通信，调控靶细胞的行为^[3]。

人工分子通信系统基于这一种在自然界就广泛存在的通信方式，对传统的通信设备进行改造，以生物化学分子作为信息载体在发射器和接收器之间进行通信。如图 1-1 所示，一

个典型的分子通信的典型过程包含三个过程^[4]：1) 发送器（Transmitter）生成携带着特定编码信息的信息分子（Information Molecule）；2) 被释放的信息分子通过流体（液体或气体）介质传送到接又称接收器（Receiver）；3) 接收机基于接受到的信息分子的物理或化学特性，对信息进行解码。

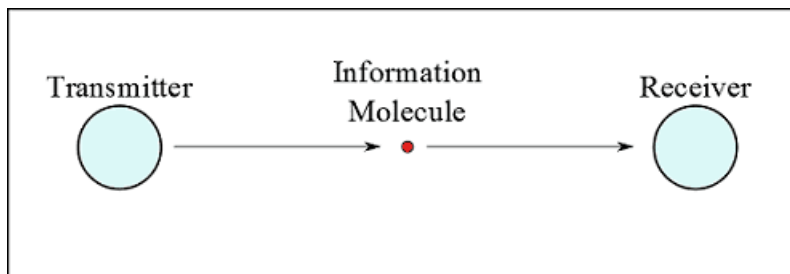


图 1-1 分子通信示意图^[5]

为方便叙述，本文中“分子通信”特指人工分子通信，而非天然分子通信。

1.1.3 分子通信的发展现状与面临挑战

分子通信这个概念自 2005 年被提出以来^[6]，就受到了相关领域研究者的密切关注，发展迅速，在信道模型与容量分析⁷⁻⁹、调制与解调技术^{10, 11}、信号检测技术¹⁸⁻²⁴、构架和协议设计等方面已经有多种概念模型和基本框架被建立，目前已经成为了纳米网络通信机制中非常重要的研究方向。

目前已经有研究成功的实现了宏观的分子通信实验^{31, 35, 37}，这证明了宏观分子通信的可行性。然而建立纳米网络需要基于微观的分子通信系统，微观分子通信不单单是宏观分子通信的缩小化，它们之间还存在较大的差别，因此宏观的分子通信实验还不能解决纳米网络对微观分子通信的实验需求。

总的来说，分子通信的研究主要都集中在理论方面⁶，缺乏实验研究，技术成熟度低。造成这种现状的最主要的瓶颈问题是缺少能执行稳定而连续信息传递的微观分子通信平台，使得大量的理论研究成功无法通过实验进行验证，更进一步阻碍了纳米网络从理论向实际应用的推进，严重限制了该领域的发展。所以，尽快突破微观分子通信实验平台这个瓶颈问题，已成为纳米网络与分子通信领域的关注核心和基本共识³⁰。

1.1.4 DNA 分子通信的简介与实例

DNA 分子通信指的是以 DNA 为信息分子的分子通信系统。在当前纳米机器研究中，DNA 纳米机器是最具有可能迈向第三代包含人工智能和纳米计算机在内的纳米机器种类^{47, 48}。因此本课题组正在开展以 DNA 为信息载体、以 DNA 纳米机器为通信主体的微观分子通信实验平台的研究，为纳米网络提供第一个完整的微观分子通信实验平台，解决本领域瓶颈问题。

DNA 分子中的磷酸基团会与 Zr^{4+} 形成氢键，从而形成一种稳定的结构。通过逐层固定 DNA 分子与 Zr^{4+} ，我们可以得到两种物质逐层分部的结构。这被称为 DNA/ Zr^{4+} LbL（Layer-by-Layer，逐层）自组装结构^[7]。文献 [8, 9] 中研究了电场控制下的 DNA/ Zr^{4+} LbL 自组装结构分解，实现了 DNA 的可控释放。去除电势后电分解过程停止，重新施加电势后电分解过

程重新激活。组装的多层膜可以维持 pDNA 的连续释放，释放的 DNA 保留了其完整性和遗传活性。

本课题组在先前实验中已经构建完成了基于 DNA/ Zr^{4+} LbL 自组装结构的分子通信系统，该系统在外部电压控制下可以将 DNA 分子从发送机上释放到溶液中。但还未开展对该 DNA 分子通信系统模型的研究。

1.2 课题研究意义及内容

本课题组在先前实验中已经构建完成了基于 DNA/ Zr^{4+} LbL 自组装结构的分子通信系统，该系统成功实现了 DNA 分子的受控释放。但课题组还未开展对该 DNA 分子通信系统模型的研究。

而在所有理论研究中，系统模型是其他理论研究的基础。首先，虽然目前大量不同的分子通信的理论模型被提出。但是当前系统模型的研究成果均未经过实验验证其有效性。更为重要的是，由于 DNA 的释放与接收机制与以往系统的不同，因此本项目的 DNA 微观分子通信的系统模型不同于之前其他微观分子通信的系统模型。又由于领域内尚未开展 DNA 分子通信的研究，因此需要根据 DNA 信息分子的释放与接收机制特点，开展 DNA 微观分子通信系统模型的研究。

所以本文立足于实验平台，结合 DNA 微观分子通信特征，开展系统建模的研究。在课题组实验的基础上，探究 DNA 受控释放的原理。综合分子通信理论、电化学反应原理、化学动力学原理、扩散原理等对 DNA 的受控释放过程进行建模与仿真。根据仿真结果对影响该分子通信系统性能的参数进行研究，并调整参数进行系统的优化。

首先，该研究可以解决目前大量纳米网络与分子通信的理论研究亟需通过实验验证的问题，促进纳米网络与分子通信的理论研究沿着正确的方向发展。其次，也将为纳米网络与分子通信从理论研究向实际应用的迈进奠定关键的一步。因此，无论从理论上还是实践上，本项目的研究都具有重要意义。

第二章 系统的通信原理

本研究建模的基础是课题组在先前实验中搭建的 DNA 分子通信系统。为了对该系统进行建模，首先要了解它的通信原理。本章将从实验平台入手，介绍其系统组成，并推导在通信过程中发生的主要反应，以及用以描述这些反应的数学方程。

2.1 实验平台介绍

DNA 分子通信系统由发送器、信道、接收器这 3 部分组成。本节将结合先前实验的内容与结论，对该系统进行介绍。针对本文重点研究的发送机处 LbL 结构，本节将介绍其组装过程以及理化性质。

2.1.1 系统组成

如图 2-1 所示，左边的部分是 DNA 分子通信系统的发送器。核心组成部分是 DNA/ Zr^{4+} LbL 结构。该结构可以固定 DNA 分子，在电信号的刺激下，实现 DNA 分子的受控释放。所以我们可以使用单片机等设备，对信号进行编码，输出特定的电压序列，控制 DNA 的释放曲线，以传递 DNA 分子信息。该发送器实现了宏观的电信号到微观的 DNA 信号的转换。

中间的部分是信道。信道的主要成分是电解质溶液，在实验中使用的是浓度 80mM 的 NaCl 溶液，有研究也使用磷酸盐缓冲液作为通信介质。信道主要是作为信息的传递通道，释放的 DNA 分子可以在信道中扩散，传递到接收器处，实现完整的通信过程。在该系统中，信道中的溶液还提供了化学反应所需的物质，下一节中我们会详细讨论这一点。

右边的部分是接收器。接收机上固定有与被释放 DNA 分子的互补链。由于实验所用的 DNA 分子是 ssDNA（单链 DNA），利用 DNA 互补杂交的特性，ssDNA 可以被其互补链固定住。接收器可以在有 DNA 被捕获之后放出一个电信号，实现微观 DNA 信号向宏观电信号的转换。

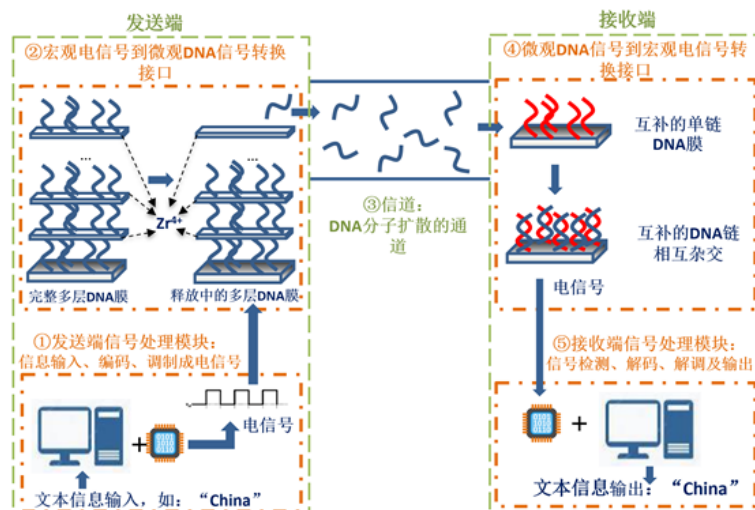


图 2-1 DNA 分子通信系统的组成

2.1.2 LbL 结构组装过程

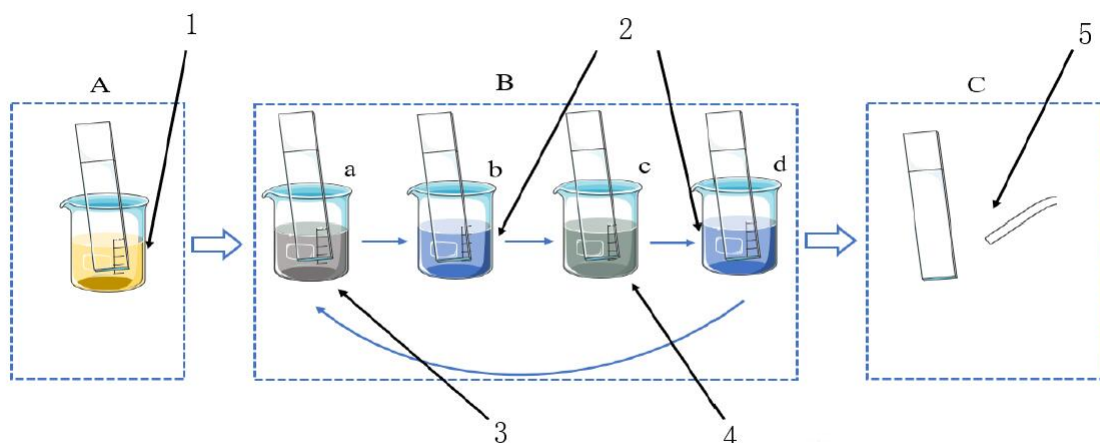
作为发送器的核心组成部分，DNA/ Zr^{4+} LbL 结构是研究该系统通信原理的重要突破口，而对其组装过程进行了解有助于我们探究其释放原理。

根据 [8] 一文的介绍。该 LbL 自组装结构的制造过程包括三步：清洗金薄膜，孵化金薄膜和 Zr^{4+} /ssDNA 的循环沉积直达到达到所需的层数为止，如图 2-2所示。

1) 清洗金薄膜：使用去离子水对金薄膜进行除尘，然后将金薄膜放入丙酮（ C_3H_6O ）中煮沸 10 分钟，再次用去离子水清洗。再将金薄膜放入无水乙醇中煮沸 10 分钟，再次用去离子水清洗。

2) 孵化金薄膜：将清洗后的金薄膜 MUA（巯基十一酸）溶液溶液中浸泡一晚后，再次使用去离子水清洗。

3) Zr^{4+} /ssDNA 的循环沉积：将金薄膜浸入 0.1mM 的 Zr^{4+} 溶液 5 分钟，再浸入 0.1mg/mL 的 ssDNA 溶液 5 分钟，接着使用纯化水冲洗，即可得到 Zr^{4+} /ssDNA 双层结构，重复这一过程至所需的层数。最后，使用氮气对组装好的多层膜进行干燥。



1)MUA 乙醇溶液 2) 纯化水 3) Zr^{4+} 溶液
4)ssDNA 溶液 5) 氮气

图 2-2 DNA/ Zr^{4+} LbL 结构组装过程

2.1.3 LbL 结构理化性质

在这一种可实现 DNA 的受控释放的 LbL 自组装结构被提出后，许多研究者都对这一结构的理化特性展开了研究，我们将就对我们建模用到的部分参数进行说明。

根据扫描隧道显微镜 (STM) 的扫描结果，组装成的多次膜结构中， Zr^{4+} 在平面上均匀分布，根据信号峰值的间距可以得到 Zr^{4+} 之间的距离为 $34nm$ ， Zr^{4+} /ssDNA 的厚度约为 $5nm$ ^[10]。

电化学特性方面，根据实验测定^[11] 多层膜结构组成的电极的电荷转移电阻为 $136.5 \pm 1.8k\Omega$ ，双电层电容为 $1.89 \pm 0.06\mu F$ ，赝电容为 $0.46 \pm 0.04\mu F$ 。

2.2 通信过程中的重要理化反应

本节对 DNA 受控释放的原理，以及在信道中的行为进行详述。DNA 的释放过程是由化学反应所驱动的，本节介绍了该过程中两个主要的化学反应过程，它们共同作用使 LbL 结构分解，最终引起 DNA 释放。被释放到溶液中的 DNA 在信道中，其行为可以用自由扩散理论与电迁移理论描述。

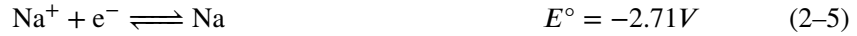
2.2.1 电信号激励下的电化学反应

电位的改变是化学体系中一个很强的外加条件，在多种化学反应共有的反应体系中，电化学反应也常常占主导地位，所以我们先来讨论通信过程中发生的电化学反应。

标准电极电位的大小反映了电极在进行电极反应时，相对于标准氢电极的得失电子的能力。标准电极电位的值越大，就越容易获得电子，换句话说它的氧化性就越强；反之，标准电极电位的值越小，就越容易失去电子，换句话说它的还原就越强^[12]。将常见的物质的标准电极电位排列得到一个序列，称为电化序 (Electrochemical Series)。



由于溶液环境中，主要成分是氯化钠 (NaCl)。根据溶液里潜在反应物质的电化序提供的信息^[13] 1:



在施加电信号的时，阴极处， H_2O 分子的氧化性强于 Zr^{4+} 离子与 Na^+ 离子 ($E^\circ = -0.8277\text{V} > -1.45\text{V} > -2.71\text{V}$)，所以释放的电子会优先被 H_2O 分子获取，反应生成 H_2 气体与 OH^- 离子；阳极处， Cl^- 离子的还原性强于 H_2O 分子 ($E^\circ = -1.35827\text{V} < -1.229\text{V}$)，所以 Cl^- 离子会优先释放电子，反应生成 Cl_2 气体。

2.2.2 Zr^{4+} 水解过程

电化学反应的发生改变了溶液的体系，这会导致 Zr^{4+} 发生水解反应。

考虑如下的反应式：

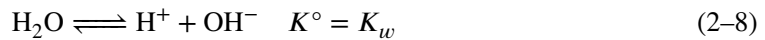


对某一可逆反应，在一定温度下，反应达到平衡状态后，反应物与生成物热力学活性的系数次方的比是一个常数，称为化学反应的平衡常数 K° (equilibrium constant)：

$$K^\circ = \frac{\{\text{R}\}^\rho \{\text{S}\}^\sigma}{\{\text{A}\}^\alpha \{\text{B}\}^\beta} \quad (2-7)$$

其中， $\{\text{X}\}$ 表示的是物质 X 在平衡状态下的热力学活性，基于底物的浓度。研究者们发现实际反应与理论值存在有偏差的情况，这时我们使用活性系数修正底物的浓度，以弥补偏离理想的情况^[14]。在本文所涉及的反应中，均可以将热力学活性数值上等同于浓度。平衡常数越大，则正向反应越彻底。

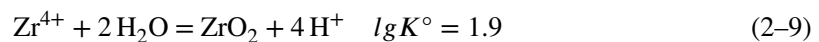
对于水，会有如下可逆反应：



我们称之为水的电离反应，其中 K_w 被称为水的离子积，随温度变化而变化，在 25°C 时， $k_w = 10^{-14}$ 。它表明了在水溶液中，温度一定的情况下，溶液环境里的 c_{OH^-} 与 c_{H^+} 的乘积是一个定值。

如反应式 2-3 所示，随着电化学反应的进行，在阴极区域会不断产生 OH^- 离子，从而抑制水的电离，降低了 c_{H^+} 。

考虑 Zr^{4+} 的水解反应^[15]：



c_{H^+} 的降低会促进水解反应的发生，这会导致固定在 LbL 结构中的 Zr^{4+} 不断水解成 ZrO_2 ，从而引起 LbL 结构的分解，并释放出 DNA 分子。

¹在实验用溶液中初始 $\text{pH}=7$ ，即在溶液中 $c_{\text{OH}^-} = c_{\text{H}^+} = 10^{-7}\text{mM}$ 这时由于 OH^- 与 H^+ 的浓度处于一个极低的水平，我们认为 H_2O 参与了反应，所以采用了 H_2O 的标准电极电位。

2.2.3 电场影响下的 DNA 分子运动

DNA 分子的骨架由大量的磷酸基团脱水缩合连接，磷酸骨架的每个残基带有一个负电荷，所以 DNA 分子整体是带负电荷的^[16]。在电信号的激励下，DNA 会向远离极板的方向移动；而 Zr^{4+} 带正电荷，会向靠近极板的方向移动，并阻碍 DNA 分子的扩散。所以只有在 Zr^{4+} 被水解反应消耗后，DNA 才会被释放。

在溶液中 DNA 分子还受到浓度梯度力的影响，会发生自由扩散现象。而且电场没有覆盖整个 DNA 分子的传递过程，所以 DNA 被释放后的行为，应考虑为电场力与浓度梯度力的共同作用。

2.2.4 通信过程总述

在电信号的激励下，阴极处会发生式 2-3 所描述的化学反应，这使得阴极处 OH^- 浓度增加，促使 Zr^{4+} 发生式 2-9 描述的水解反应， Zr^{4+} 的消耗导致了 DNA/ Zr^{4+} LbL 结构的分解，被释放到溶液中的 DNA 在浓度梯度力与电场力的共同作用下，在溶液中扩散。这会引起反应容器中固定位置处的 DNA 浓度随时间而变化。

2.3 研究所涉及理化反应的基本控制方程

对于上述反应过程，我们可以使用过程中涉及的约束方程对其进行数值求解。这一节我们将介绍上一节提到的相关理化反应所涉及的约束方程。

2.3.1 扩散定律

菲克定律由阿道夫·菲克于十九世纪提出，对扩散给出了最简单的描述：

- 1) 由扩散引起的摩尔通量与浓度梯度成正比。
- 2) 空间上某一点的浓度变化率与浓度的空间二阶导数成正比。

菲克第一定律可以表示为：

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i \quad (2-10)$$

对于物质 i ， \mathbf{N}_i 是摩尔通量 ($mol \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}$)， D_i 是扩散系数 ($m^2 \cdot s^{-1}$)， c_i 是浓度 ($mol \cdot m^{-3}$)。根据连续性方程：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{N}_i = 0 \quad (2-11)$$

可以推导出菲克第二定律：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 c_i \quad (2-12)$$

在稀溶液中，我们假设 D_i 是一个常数。它描述了自由扩散时，浓度随时间的变化关系^[17]。

2.3.2 Nernst-Einstein 关系

考虑外力作用于扩散粒子：

$$\mathbf{v}_d = m_{abs} \mathbf{F} \quad (2-13)$$

在这一本构关系中， \mathbf{v}_d 表示漂移速度 ($m \cdot s^{-1}$)， m_{abs} 是绝对迁移率 ($N \cdot s \cdot m^{-1}$)， F 是作用力 (N)。考虑浓度梯度力同时作用于粒子，粒子的总通量 \mathbf{N}_i 可以表达为：

$$\mathbf{N}_i = -D_i \nabla c_i + m_{i,abs} c_i \mathbf{F} \quad (2-14)$$

当总通量为 0 时，扩散作用于迁移作用引起的通量大小相等且方向相反：

$$\nabla c_i = \frac{m_{i,abs}}{D_i} c_i \mathbf{F} \quad (2-15)$$

各个方向上的净通量为 0 时，可以假设扩散与迁移达到平衡。此时的浓度分部可以用 Boltzmann 方程来描述：

$$c_i = c_{i,0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \quad (2-16)$$

其中， $c_{i,0}$ 表示势能为零时的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)， U 表示分子的势能 (J)， k 表示 Boltzmann 常数 ($J \cdot K^{-1}$)， T 是绝对温度 (K)。此时该浓度场的梯度为：

$$\nabla c_i = -c_{i,0} \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) \frac{1}{kT} \nabla U \quad (2-17)$$

根据定义，力是势能的负梯度：

$$\mathbf{F} = -\nabla U \quad (2-18)$$

结合等式 (2-7) 与 (2-9)：

$$\frac{m_{i,abs}}{D_i} c_i \mathbf{F} = \frac{1}{kT} c_i \mathbf{F} \quad (2-19)$$

化简后得到：

$$m_{i,abs} = \frac{D_i}{kT} \quad (2-20)$$

该等式描述了带点粒子的扩散系数 D_i 与扩散迁移率 $m_{i,abs}$ 的关系，被称为 Nernst-Einstein 关系^[18, 19]。

2.3.3 Nernst-Planck 方程

在电场作用下，带电粒子受到电场力 \mathbf{F} ：

$$\mathbf{F} = -z_i e_0 \nabla \phi \quad (2-21)$$

其中， z_i 表示粒子的电荷数， e_0 是电子的基本电荷， ϕ 是电势 (V)， $-\nabla \phi$ 表示电场。我们定义 $u_i = e_0 m_{i,abs}$ 为该粒子的电化学迁移率，此时，漂移速度可由下式求得：

$$\mathbf{v}_d = -z_i u_i \nabla \phi \quad (2-22)$$

由此得到的离子 i 的迁移通量是漂移速度 v_d 和离子浓度 c_i 的乘积，此通量的贡献称为离子迁移或电迁移：

$$\mathbf{N}_{i,migr} = -z_i u_i c_i \nabla \phi \quad (2-23)$$

在一般的稀释电解质中，通量贡献可能有以下三种来源：扩散、迁移和对流：

$$N_i = -\overbrace{D_i \nabla c_i}^{Diff} - \overbrace{z_i u_i c_i \nabla \phi}^{Migr} + \overbrace{c_i \mathbf{u}}^{Conv} \quad (2-24)$$

其中 \mathbf{u} 是电解质速度 ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)。由 Nernst-Einstein 关系我们得到电化学迁移率 u_i 与扩散率 D_i 的关系。代入到式 (2-2) 的连续性方程：

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_i \nabla c_i + \frac{D_i z_i e_0}{kT} c_i \nabla \phi + c_i \mathbf{u} \right) \quad (2-25)$$

该等式描述了流体介质中带电化学物质的运动情况，被称为 Nernst-Planck 方程^[18]。

2.3.4 离子迁移

电解质中的电流密度 \mathbf{i} 可以通过该电解质中所有离子的贡献之和求得：

$$\mathbf{i} = F \sum_i z_i \mathbf{N}_i \quad (2-26)$$

式中， F 为法拉第常数。将式 (2-15) 的通量代入到该方程，可以得到：

$$\mathbf{i} = F \sum_i (-z_i D_i \nabla c_i - z_i^2 u_i c_i \nabla \phi) + F \sum_i z_i c_i \quad (2-27)$$

在大多数电化学反应中，除双电层区域外，都可以假设电解质呈电中性：

$$F \sum_i z_i c_i = 0 \quad (2-28)$$

对流使得浓度保持均匀的分布，因此，在靠近电极的区域外，电解槽中的任何位置都具有恒定的电导率 κ ，电流密度表达式变为：

$$\mathbf{i} = -F \overbrace{\sum_i (z_i^2 u_i c_i)}^{\text{Conductivity, } \kappa} \nabla \phi \quad (2-29)$$

这个方程表明，组成恒定的电解质中的电流完全由迁移产生。电流遵循欧姆定律，电导率由电解质中每个组成离子的迁移贡献总和决定^[20]。

2.3.5 化学反应速率方程

考虑一个典型的化学反应：



式中 a, b, c, d 为化学计量系数， A, B 表示反应物， C, D 表示产物。根据 IUPAC's Glod Book 的定义^[21]，在容积不变的封闭系统中发生的化学反应，在不考虑中间产物积累的情况下其速率 v 的表达式为：

$$v = -\frac{1}{a} \frac{dA}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{dB}{dt} = \frac{1}{p} \frac{dP}{dt} = \frac{1}{q} \frac{dQ}{dt} \quad (2-31)$$

其中， $[X]$ 表示物质 $X (X = A, B, P, Q)$ 的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$) 速率方程是化学动力学中使用的数学表达式，用于将反应速率与每种反应物的浓度联系起来。对于体积恒定的封闭系统，通常采用以下形式：

$$v = k[A]^n[B]^m \quad (2-32)$$

其中， k 表示反应速率常数，与温度、离子活度、光照、固体反应物的接触面积、反应活化能等因素有关，通常可通过阿累尼乌斯方程计算出来，也可通过实验测定。指数 n, m 为反应级数，取决于反应历程。在基元反应¹中，反应级数等于化学计量数。但在非基元反应中，反应级数与化学计量数不一定相等^[22]。

¹基元反应是指在反应中一步直接转化为产物的反应，又称为简单反应。

2.3.6 Arrhenius 方程

Arrhenius 方程描述了温度如何影响化学反应速率的：

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2-33)$$

其中， k 是化学反应速率常数； T 是绝对温度； A 是指数前因子，是每个化学反应的固有常数； E_a 是活化能； R 是气体常数^[23]。

2.3.7 Butler-Volmer 方程

考虑一个简单的电化学反应：



根据法拉第电解定律，正向反应速率 v_f 与逆向反应速率 v_b 与电解质电流密度之间有以下关系：

$$\begin{aligned} v_f &= k_f c_o = j_f / nF \\ v_b &= k_b c_r = j_b / nF \end{aligned} \quad (2-35)$$

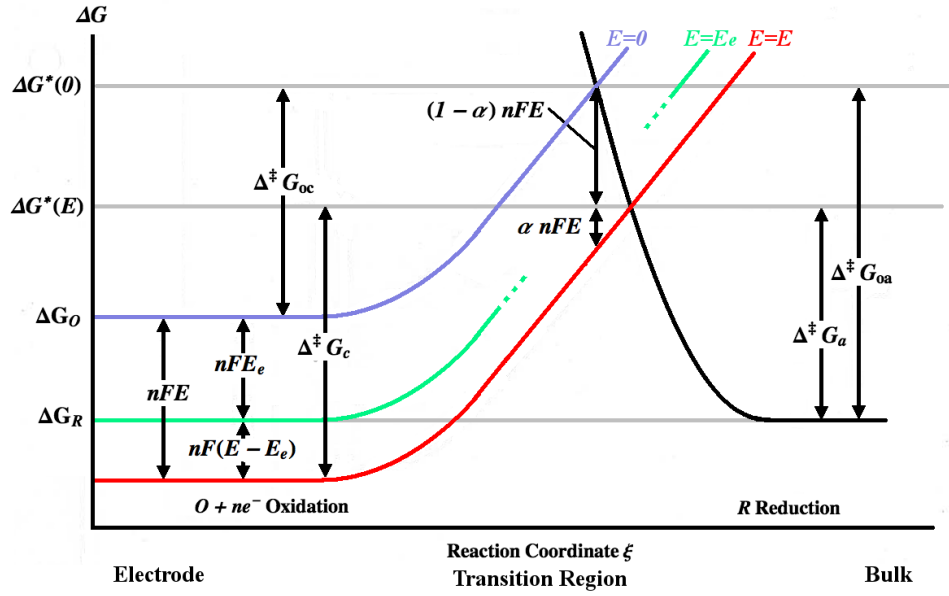
其中， c_o 与 c_r 分别是氧化分子与还原分子的浓度。由此推出净反应速度 v 与净电流密度 j 的关系：

$$v = v_b - v_f = \frac{j_b - j_f}{nF} = \frac{j}{nF} \quad (2-36)$$

Butler-Volmer 方程考虑了电极电位对反应物吉布斯自由能 (Gibbs energy) 的影响。图 2-3 绘制了不同物质吉布斯能量曲线。反应坐标 ξ 是一种距离的量度，电极在左边，本体溶液在右边。蓝色能量曲线显示，当一个氧化分子靠近电极表面时，当没有施加电位时，它的吉布斯能量增加。黑色能量曲线显示，随着还原分子向电极靠近，吉布斯能量增加，这两条能量曲线在 $\Delta G^*(0)$ 相交。对电极施加一个电势 E 将会使能量曲线下移¹（至红色曲线），交点会移动至 $\Delta G^*(E)$ 。 $\Delta^\ddagger G_c$ 和 $\Delta^\ddagger G_a$ 是施加电势 E 后，氧化态物质与还原态物质反应时需要克服的活化能²。 $\Delta^\ddagger G_{oc}$ 和 $\Delta^\ddagger G_{oa}$ 则是没有施加电势 E 时氧化态物质与还原态物质反应时需要克服的活化能^[24]。

¹将离子的电位从 0 增加到 E 将会使得它们的 ΔG 增加 $E\Delta q$ ， Δq 为离子上的电荷。增加电极电位将降低电极附近离子相对于电极的电位，从而降低它们的 ΔG

²又称势垒 (Energy Barrier)



各物质的吉布斯自由能与反应坐标关系图。反应将朝着降低能量方向进行
蓝色曲线为还原，红色曲线为氧化。绿色曲线说明了反应达到平衡。

图 2-3 吉布斯自由能 ΔG 与反应坐标 ξ 及电极电势 E 的关系^[25]

假设反应的速率常数由式 2-33 Arrhenius 方程确定：

$$\begin{aligned} k_f &= A_f \exp[-\Delta^\ddagger G_c / RT] \\ k_b &= A_b \exp[-\Delta^\ddagger G_a / RT] \end{aligned} \quad (2-37)$$

其中 A_f 与 A_b 是与反应速度有关的常数。假设能量曲线在过渡区域中几乎是线性的，则可以用以下方式表示：

$$\begin{aligned} \Delta G &= S_c \xi + K_c && \text{蓝色曲线} \\ \Delta G &= S_c \xi + K_c - nEF && \text{红色曲线} \\ \Delta G &= -S_a \xi + K_a && \text{黑色曲线} \end{aligned} \quad (2-38)$$

这种简单情况下的电荷转移系数等效于对称系数，可以用能量曲线的斜率表示：

$$\alpha = \frac{S_c}{S_a + S_c} \quad (2-39)$$

推导出：

$$\begin{aligned} \Delta^\ddagger G_c &= \Delta^\ddagger G_{oc} + \alpha nFE \\ \Delta^\ddagger G_a &= \Delta^\ddagger G_{oa} - (1 - \alpha)nFE \end{aligned} \quad (2-40)$$

为简洁起见，我们定义：

$$\begin{aligned} f_\alpha &= \alpha nF / RT \\ f_\beta &= (1 - \alpha)nF / RT \\ f &= f_\alpha + f_\beta = nF / RT \end{aligned} \quad (2-41)$$

速率常数现在可以表示为：

$$\begin{aligned} k_f &= k_{fo} e^{-f_\alpha E} \\ k_b &= k_{bo} e^{f_\beta E} \end{aligned} \quad (2-42)$$



其中零电位下的速率常数为：

$$\begin{aligned} k_{fo} &= A_f e^{-\Delta^\ddagger G_{oc}/RT} \\ k_{bo} &= A_b e^{-\Delta^\ddagger G_{oa}/RT} \end{aligned} \quad (2-43)$$

现在我们可以将电流密度 j 写作外加电势 E 的函数^[24]：

$$j = nF(c_r k_{bo} e^{f_\beta E} - c_o k_{fo} e^{-f_\alpha E}) \quad (2-44)$$

在一定的电压 E_{eq} 下，反应达到平衡， vf 和 vb 相等（如图 2-3 绿色曲线表示）。此时平衡电流是相等的，写成 j_o ，也就是交换电流密度。我们定义过电位 $\eta = E - E_{eq}$ ，此时电流密度 j 可以表达为：

$$j = j_o \cdot \left\{ \exp \left[\frac{\alpha_a z F \eta}{RT} \right] - \exp \left[-\frac{\alpha_c z F \eta}{RT} \right] \right\} \quad (2-45)$$

这被称为 Butler-Volmer 方程，描述了在一个电极上的施加电势与电极电流的关系。

第三章 建模与仿真

3.1 COMSOL Multiphysics 多物理场仿真介绍

3.1.1 COMSOL Multiphysics 的优势

COMSOL Multiphysics 是一个仿真平台,它最显著的特点和优势就是多物理场问题的求解^[26]。可以实现从几何建模、定义材料属性、设置物理场来描述物理现象,到求解模型的完整过程,以及为提供准确可信的结果对模型的后处理。

多物理场是由大量偏微分方程(PDE)描述的,COMSOL Multiphysics 内置了这些约束方程,在对多物理的建模与仿真时,只需要用户根据研究对象,选择合适的偏微分方程或自定义方程,并进行组合,这样就可以实现多物理条件下的仿真^[27]。

COMSOL Multiphysics 的界面友好,操作灵活,仿真效果好,而且在电气、化工、力学、流体等方面,有许多模板与案例,学习成本低。还设置了与 CAD、MATLAB 这类软件联合编程的接口,这都使得 COMSOL Multiphysics 成为一个应用广泛的有限元仿真软件。

3.1.2 COMSOL Multiphysics 的应用

在分子通信的研究上,COMSOL Multiphysics 也被大量运用。如 [28] 一文中提到了在研究嵌入分子膜的纳米通信设备时,利用 COMSOL Multiphysics 对电场的分布进行仿真。Sean McCutcheon 与 Robert Majeska 等人在研究基于树突神经细胞的细胞间通讯装置时,也用到了 COMSOL Multiphysics 对小分子扩散和流动状况进行仿真研究^[29]。在 [30] 一文中,研究者也使用了 COMSOL Multiphysics 对纳米传感器的原理进行了建模仿真,并作为实验的对照,结果表明理论模型的结果与实际实验结果最大误差为 3%。

3.2 求解过程的简述

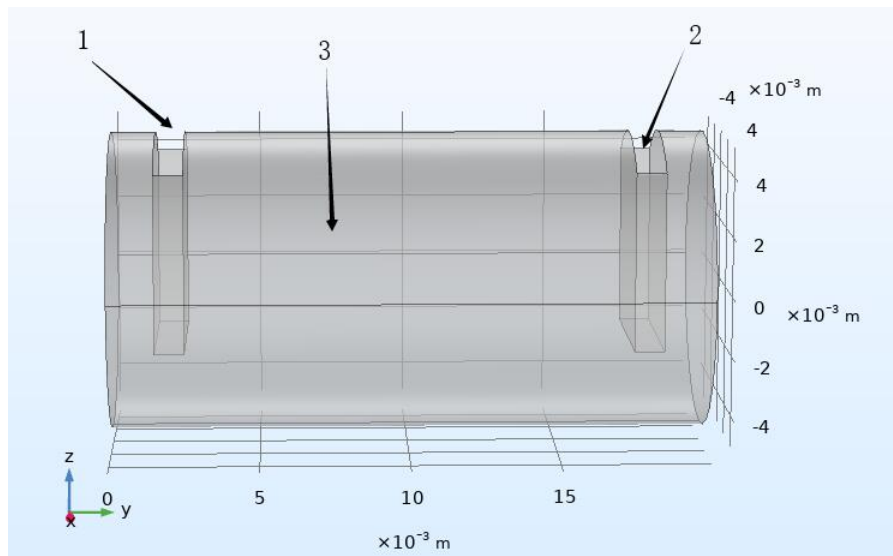
根据第二章中推导的反应过程,仿真的过程主要分为以下三步:

- 1) 在 COMSOL Multiphysics 中,对通电时发生的电化学反应进行建模,得到阴极极板表面的平均 OH^- 浓度随时间的变化曲线。
- 2) 利用第 1 步得到的浓度变化随时间的变化曲线,在 MATLAB 中计算 Zr^{4+} 的水解程度随时间的变化关系,再根据 Zr^{4+} 消耗与 DNA 释放这一正比关系,得到 DNA 的释放曲线。
- 3) 利用第 2 步得到的数据,在 COMSOL Multiphysics 中,对 DNA 在电场力以及浓度梯度力作用下的扩散、迁移过程进行建模仿真。

3.3 反应容器物理模型

本课题组使用的反应容器为一个长度为 2cm,直径为 1cm 的圆柱体。作为电极的金薄膜的规格为 20mm × 6mm × 1mm。

如图 3-1 所示,根据上述数据,我们可以在 COMSOL Multiphysics 中完成对反应溶液的物理模型的建立。由于电极材料为金,不参与反应,内部也考虑为等势体,所以我们只考虑在溶液体系内发生的反应,在建模时只用对溶液进行建模。



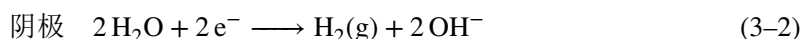
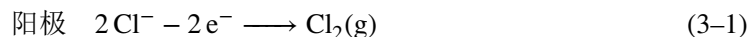
1) 阳极 (Anode) 2) 阴极 (Cathode) 3) 电解液 (Electrolyte)

图 3-1 反应容器物理模型

3.4 电化学反应仿真

3.4.1 计算流程

电解质中每一种离子的通量通过式 2-25 中的 Nernst-Planck 方程计算得到。再加上式 2-11 连续性方程与式 2-28 电中性条件的约束。可以得到离子的运动情况。阳极和阴极边界条件通过式 2-45 Butler-Volmer 方程给定。电化学反应的过程为：



根据以上理论我们在 COMSOL Multiphysics 中进行如下操作：

- 1) 在 COMSOL Multiphysics 中新建一个项目，选择三维模型，添加电化学物理场，选择考虑电解质迁移影响的“三次分布”电流模型。
- 2) 在几何选项中添加我们上一步完成的物理模型，并定义正负极板电势，以及极板处所发生的的化学反应的方程式与平衡电位¹，电极动力选表达式选择 Butler-Volmer 方程。
- 3) 定义溶液中各物质的浓度、电荷数、扩散系数以及溶液电导率等参数。
- 4) 选择细化网格，调整瞬态求解器的时间范围与时间步，开始计算，得到仿真结果。

3.4.2 结果与讨论

图 3-2 显示了运行一段时间后，反应容器内 OH^- 离子的浓度等值面变化。可以看到阴极处反应产生了大量的 OH^- 离子，并在电场力与浓度梯度力的作用下，向溶液体系中扩散。

图 3-3 显示，在运行 5s 后，极板上的 c_{OH^-} 分布基本均匀，可以近似认为极板上 c_{OH^-} 处处相等。

¹使用标准电极电位值

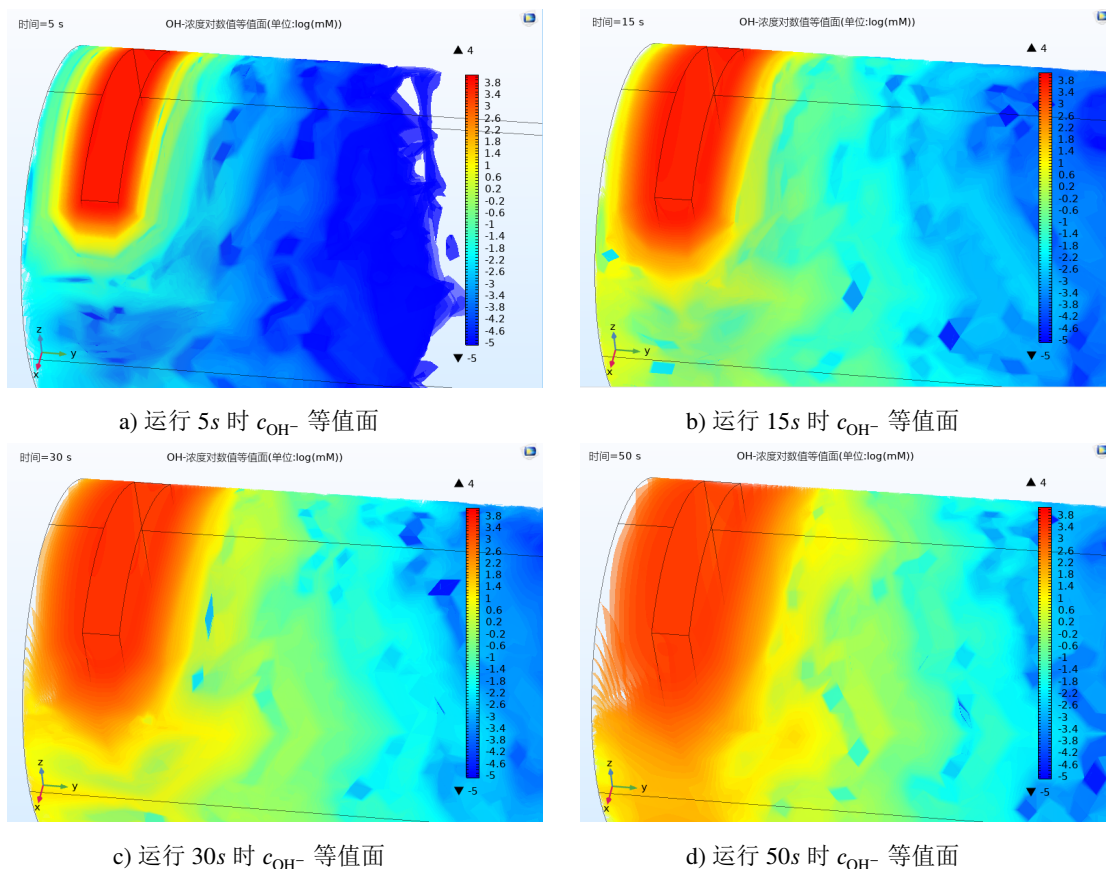


图 3-2 c_{OH^-} 等值面与运行时间的关系

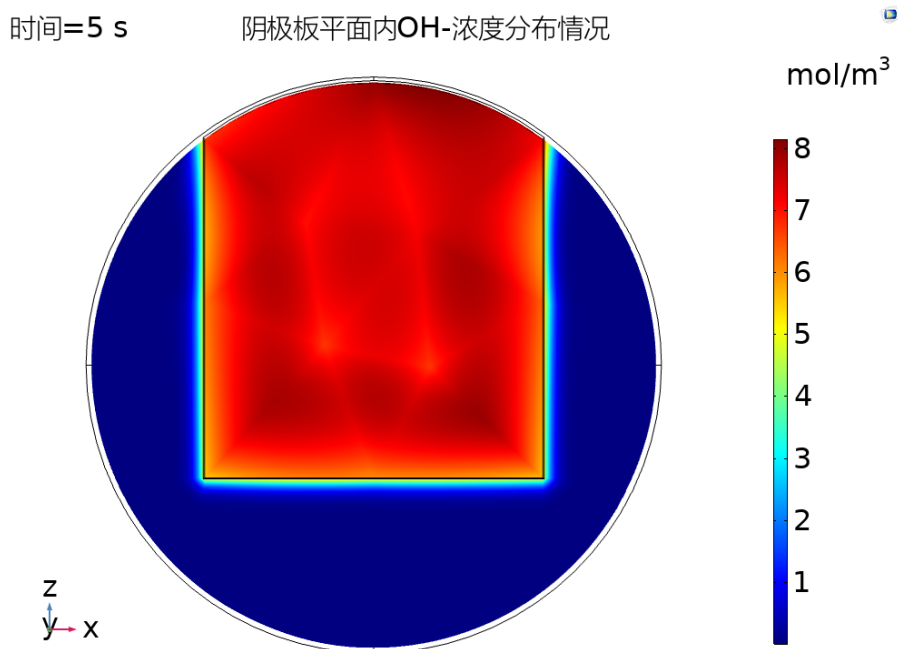


图 3-3 运行 5s 时，极板所在平面 c_{OH^-} 浓度的分布情况

如图 3-2所示，在运行的前 10s，由于电信号的激励，电化学反应不断发生，阴极表面

的 c_{OH^-} 迅速增加,但由于电荷堆积,行程双电层,抑制反应发生,所以 c_{OH^-} 的增长速度在变慢。运行 10s 后,施加的电势被去除,电化学反应停止,溶液中的 OH^- 离子主要做自由扩散,浓度逐渐降低,浓度曲线近似指数函数。

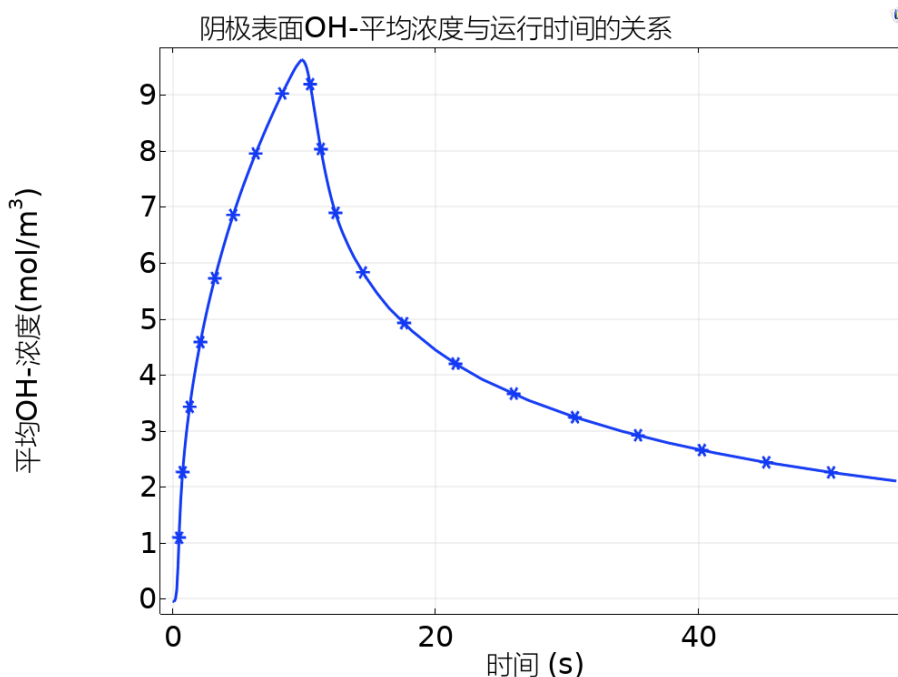


图 3-4 极板表面平均 c_{OH^-} 浓度与时间的关系

3.5 Zr^{4+} 水解反应仿真

3.5.1 计算流程

根据式 2-32 化学反应速率方程,我们知道化学反应速率与反应速率常数 k 以及反应物浓度有关。

松井光二教授与大贝理治教授长期从事金属氧化物的研究,这里我们引用 [31, 32] 中,对于 Zr^{4+} 水解时反应速率常数的研究数据,通过插值法获得我们实验条件下的反应速率常数 k 。计算步骤如下:

- 1) 将电化学反应中,极板表面平均 c_{OH^-} 浓度与时间的关系的数据导出至 txt 文档中,采样周期为 10ms。
- 2) 由于生成的 OH^- 离子的数量级远高于固定的 Zr^{4+} 离子,所以我们假设在反应过程中 Zr^{4+} 消耗不会引起 OH^- 浓度的变化,故 OH^- 的浓度数据可以直接代入上一步仿真得到的极板表面平均 c_{OH^-} 浓度与时间的关系曲线。在 MATLAB 中调用浓度时间序列的数据,以 10ms 为采样周期,离散的计算 Zr^{4+} 的消耗曲线。即根据此时 OH^- 的浓度,计算出水解反应的速率 v ,然后假定在 10ms 周期内速率为常数,计算这 10ms 内消耗的 Zr^{4+} 。
- 3) 将每一个 10ms 周期内消耗的 Zr^{4+} 的量做累加,得到 Zr^{4+} 的消耗曲线。

3.5.2 结果与讨论

图 3-5 显示了,在第一次激励过程中 ($0 < t < 60\text{s}$), Zr^{4+} 随时间而变化的消耗曲线。随着电极表面的 OH^- 浓度增加,反应速率将增加,10s 后,电化学反应停止,电极表面的 OH^-

浓度因为自由扩散而降低，水解速率也降低。最终可以得到在第一个 60s 的反应过程中，总共消耗了约 2.15 层 Zr^{4+} 。

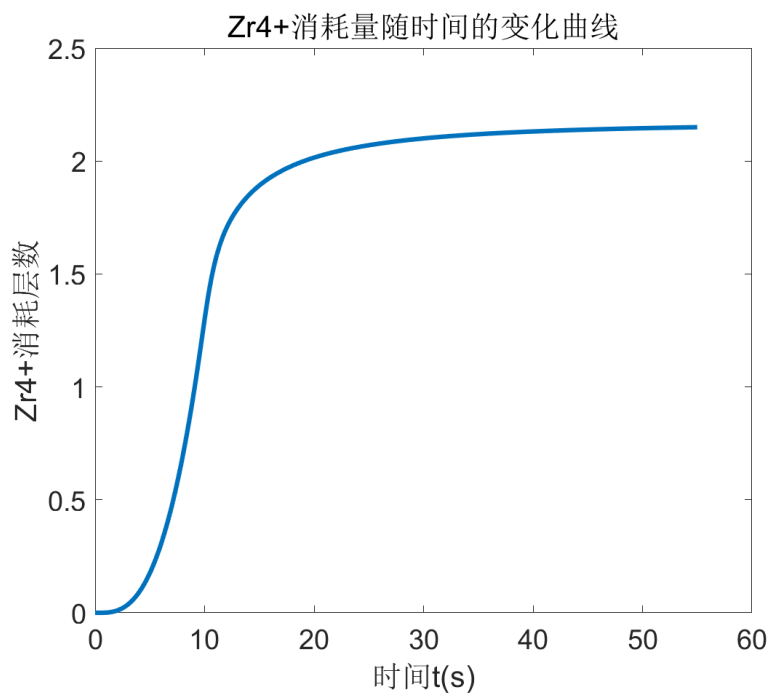


图 3-5 第一次激励过程中 Zr^{4+} 的消耗曲线

改变反应时间，代入该时间段内的 OH^- 浓度与 Zr^{4+} 浓度数据，重复上述操作，可以得到激励次数与本次激励内 Zr^{4+} 的消耗量的序列，如图 3-6 所示。随着反应的进行， ZrO_2 溶解的逆反应强度会加剧， Zr^{4+} 的消耗会导致其浓度降低，最终水解速率会越来越慢，直至反应达到平衡。在课题组实验中，经过 5 次电压激励后，DNA 的浓度基本不再发生改变，这与仿真结果中 Zr^{4+} 的消耗曲线相吻合。

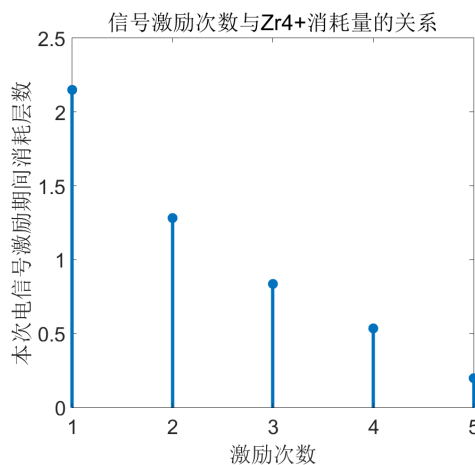


图 3-6 第一次激励过程中 Zr^{4+} 的消耗曲线

3.6 DNA 扩散过程仿真

3.6.1 计算流程

根据式 2-25 Nernst Planck 普朗克方程，可以计算出了流体介质中带电化学物质的运动情况。实验所用的 DNA 为碱基长度在 20 100 左右的单链 DNA (ssDNA)，在 [33] 一文中可以得到，在这一长度的 DNA 分子的扩散系数大约是 $D_i = 1.52 \cdot 10^6 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 。根据 2-20 Nernst Einstein 关系，可以得到扩散系数 D_i 与扩散迁移率 $m_{i,abs}$ 的关系。再加上式 2-11 连续性方程与式 2-28 电中性条件的约束。可以得到 DNA 分子在电场力与浓度梯度力作用下的运动情况。主要操作如下：

1) 在 COMSOL Multiphysics 中加入“电泳输送”物理场。输入溶液电导率，电泳物质扩散系数等参数。

2) 我们将正极的电压改为实验中施加的周期信号。阴极板处，我们放置一个 ssDNA 的源，将 MATLAB 中计算得到的 DNA 释放速度曲线作为流入源的通量曲线代入。

3) 配置网格以及求解器等参数，进行仿真运算。

3.6.2 结果与讨论

图 3-7 显示了 DNA 浓度等值面与运行时间的关系。在第 1s、6s 与 12s，DNA 不断被释放出来，可以看到极板的正面浓度不断增加，并且在电场力的作用下，DNA 迅速的向正极迁移。25s 与 50s 这两张图显示的是，在去除电势之后， OH^- 浓度恢复到一个较低的水平，不再释放新的 DNA 到溶液中，此时 DNA 主要做自由扩散运动，浓度梯度越小时，扩散速度越慢。第 65s 显示的是，在第二次施加电势之后，新的 DNA 被释放到溶液环境中，重复上述过程。

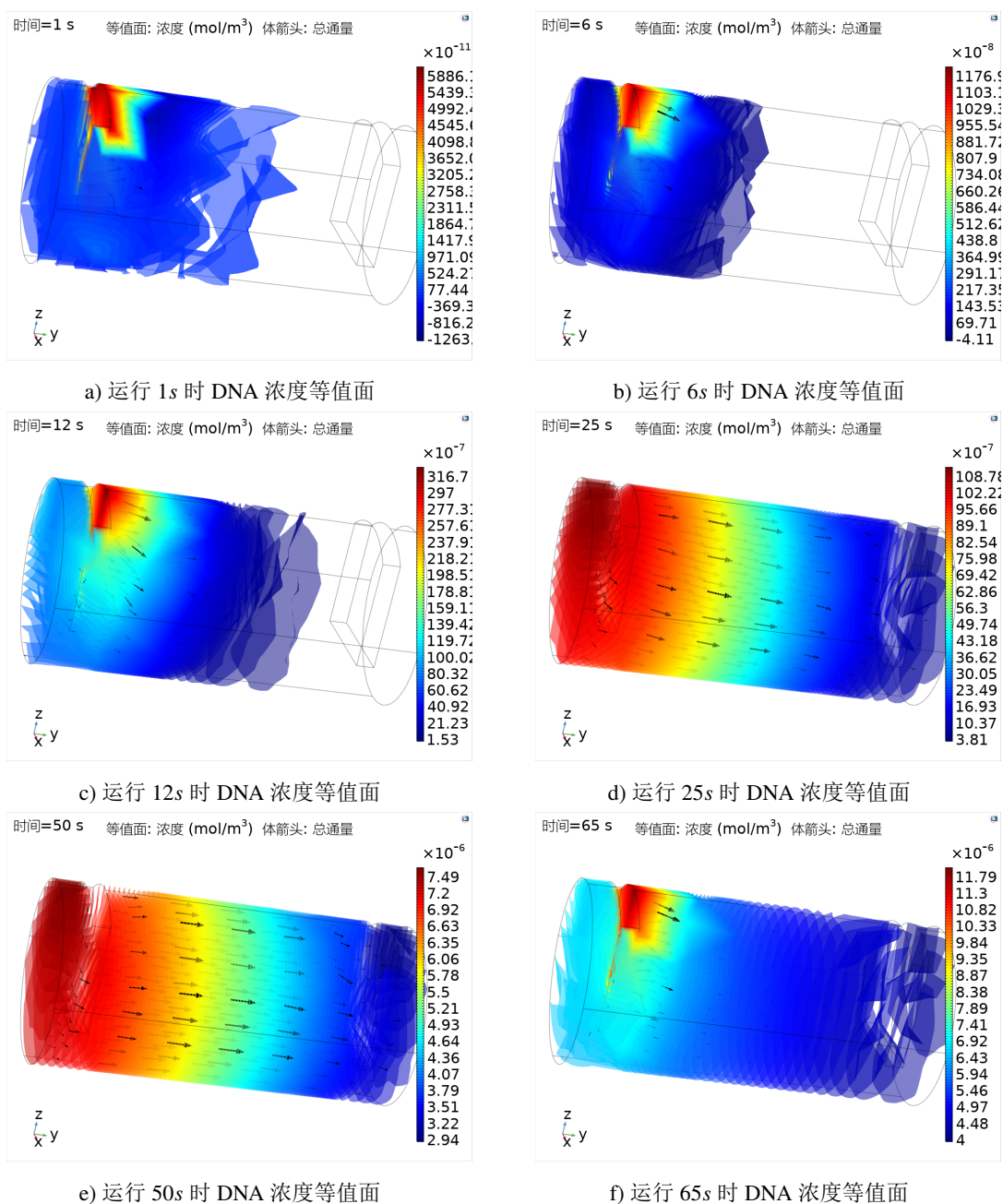


图 3-7 DNA 浓度等值面与运行时间的关系

我们定义阴极一侧的容器底面为 xOy 平面，其圆心为原点，我们在坐标 $(0, 9mm, 0)$ 处放置一个浓度探针作为我们的接收机所在的位置，可以看到该探针所在的位置的 DNA 浓度随时间的变化曲线如图 3-8 所示。这个浓度曲线很好的反应了电场力作用与浓度梯度力作用对 DNA 在溶液中的运动。

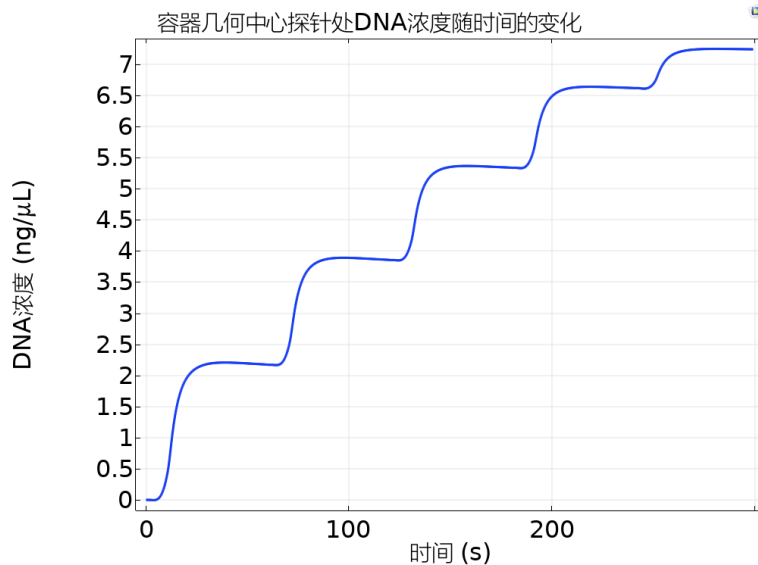


图 3-8 探针处 DNA 浓度

根据式 2-12 菲克第二定律，我们可以求出考虑一维方向上自由扩散的情况下，距离物质源距离为 x 的位置的该物质浓度曲线 $\varphi(x, t)$ 随时间变化的函数：

$$\varphi(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) \quad (3-3)$$

根据上式，我们假设一种物质 $D = 0.05 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ，在物质源为 $x = 1 \text{ m}$ 的位置观测其浓度随时间变化的曲线，我们称之为信道冲击响应曲线，简称 CIR¹ 曲线，如图 3-9 所示。

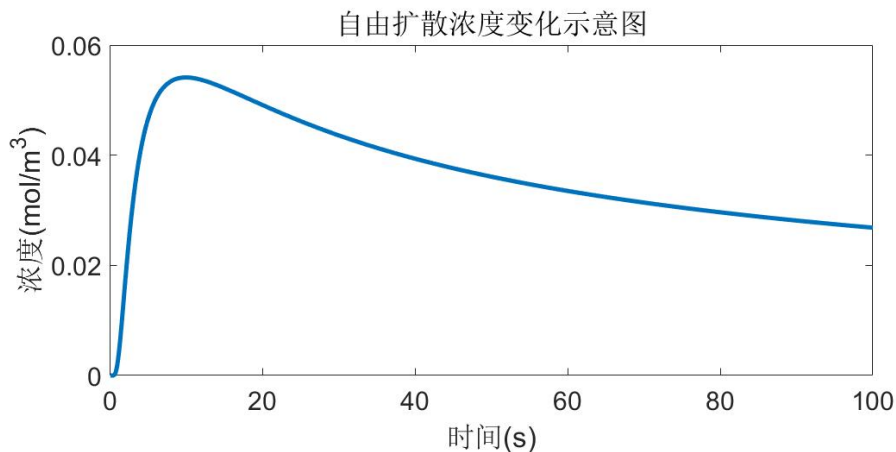


图 3-9 自由扩散示意图

[34] 一文中描述了在电场力作用下的 CIR 曲线，如图 3-10 所示，横轴表示时间，纵轴表示 CIR 幅度，即被测物质浓度，红色曲线为电场力作用下的 CIR 曲线，与之对比的蓝色曲线是自由扩散时的 CIR 曲线。

¹channel impulse response

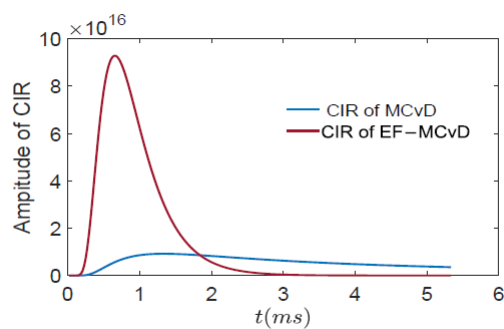


图 3-10 电迁移与自由扩散下浓度变化曲线

将自有扩散与电迁移的效果相叠加后，再与图 3-8对比，可以发现，对 DNA 扩散过程进行的仿真，很好的还原了 DNA 分子在电场力与浓度梯度力共同作用下的扩散情况。将该探针处 DNA 浓度的变化曲线与课题组所做的实验结果相比照，都表现了 DNA 浓度该变量会随释放次数的增加而减少这一现象。

第四章 系统特征的研究与系统优化

4.1 激励电压与激励时间的影响

4.1.1 激励电压的影响

首先我们讨论通电后发生的电化学反应，在 COMSOL Multiphysics 继续使用第三章的电化学模型。对激励电压进行参数扫描，得到图 4-1。可以分析得到激励时间一定的情况下，激励电压越高， OH^- 浓度的峰值越高，相应的在去除激励之后， OH^- 浓度下降也越快。使用高电压信号可以降低信道间干扰。

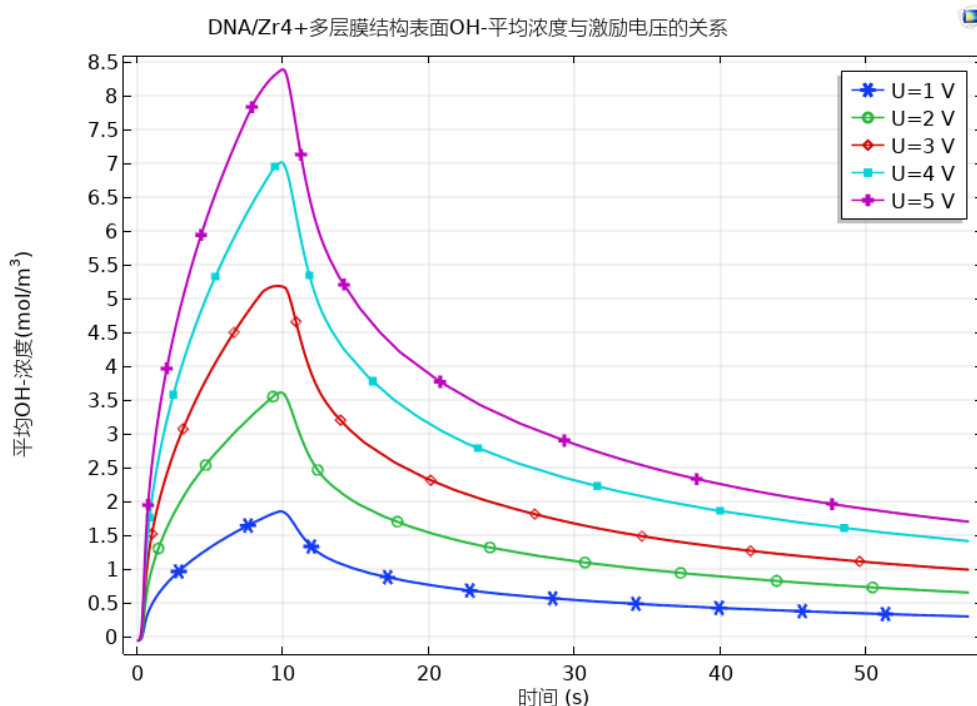


图 4-1 不同电压激励下阴极表面 OH^- 浓度随时间的变化曲线

定义集中系数 C 为 OH^- 浓度曲线峰值的 4 次方除以一个信号周期内 OH^- 浓度的 4 次方的积分值¹：

$$C = \frac{c_{\text{OH}^-}^4, \max}{\int_0^T c_{\text{OH}^-}^4 dt} \quad (4-1)$$

集中系数 C 反映了 OH^- 浓度曲线峰值相对于整个周期内 OH^- 浓度曲线的大小。

在激励结束后滞后的 c_{OH^-} 曲线造成水解反应持续发生，对 DNA 浓度观测值造成的干扰。集中系数 C 越高，激励电压施加时发生的水解反应越占主导地位，反映了该系统的抗码间干扰能力。

由表 4-1 可知，随着激励电压的增加，该系统的集中系数 C 变化不大，处于缓慢的震荡

¹ 由反应速率方程可知，水解反应的反应速率与 OH^- 浓度的 4 次方成正比，所以这里用 $c_{\text{OH}^-}^4$ 作为参数。

表 4-1 不同电压激励下集中系数 C

电压 (V)	集中系数
1	0.1800
2	0.1741
3	0.1529
4	0.1632
5	0.1518

减少状态。所以我们认为激励电压的大小对码间干扰的影响不大，随着激励电压升高，码间干扰会有轻微增加，但不影响其性能表现。

但本文未考虑电流的热效应影响，在高电压激励下，电解产生的热量会对系统造成影响，甚至破坏 DNA 结构，造成信息损失，所以系统有一个最高电压，激励电压超过了该值会对系统的稳定性产生负面的影响。

综上所述，在安全电压范围内，激励电压越高，系统的抗信道间干扰能力越强。

4.1.2 激励时长的影响

我们考虑不同持续时间的 $5V$ 激励电压信号对电解过程的影响，在 COMSOL Multiphysics 中对激励时长进行参数扫描，得到结果如图 4-2 所示，长时间的激励可以使 OH^- 浓度处于一个较高水平，这将增加 DNA 的释放量，对抗信道间干扰有利。

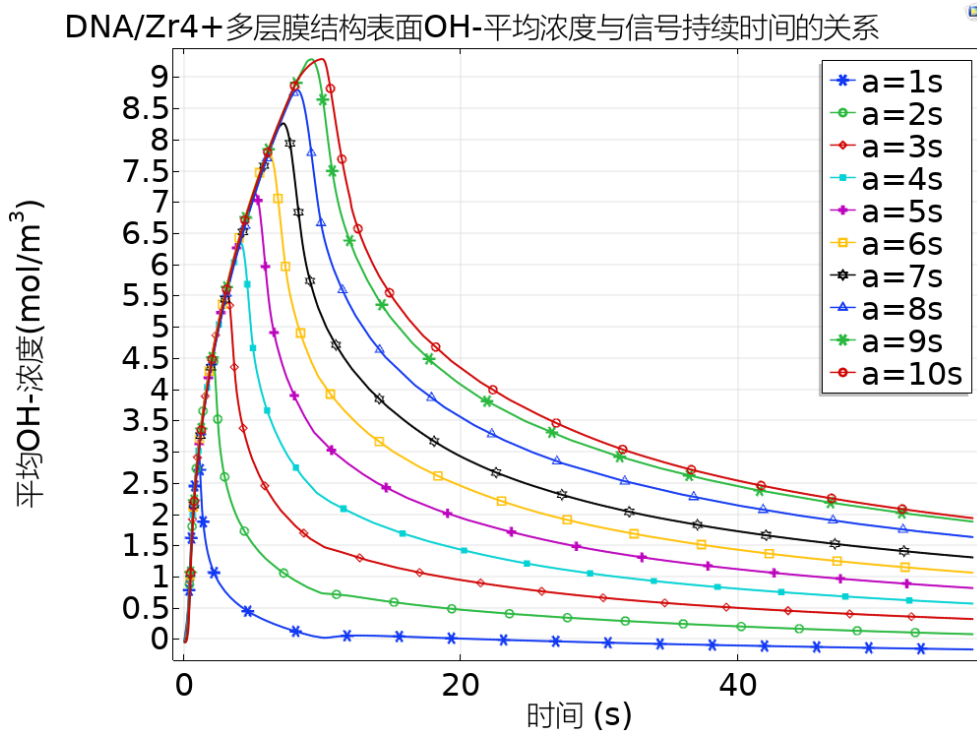


图 4-2 不同激励时长下阴极表面 OH^- 浓度随时间的变化曲线

接着计算不同激励时长下的集中系数 C ，得到的结果如图 4-3 所示，持续时间长的激励

信号，其集中系数较低，这会导致其抗码间干扰能力下降，不能持续长时间发送信号。

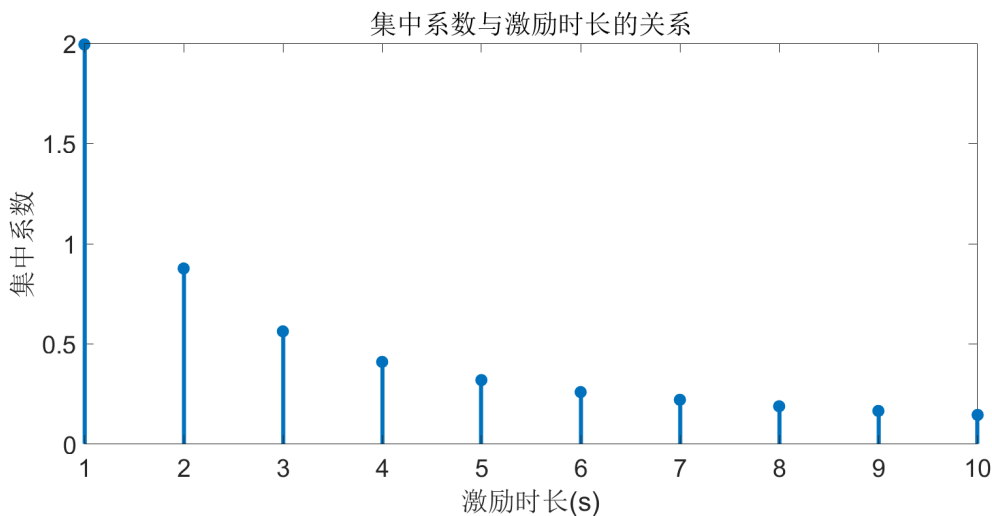


图 4-3 集中系数与激励时长的关系

综合抗码间干扰与抗信道间干扰的能力看，激励信号应有持续时间较短、激励电压较高的特性，高电压的脉冲函数是一个理想的信号源。

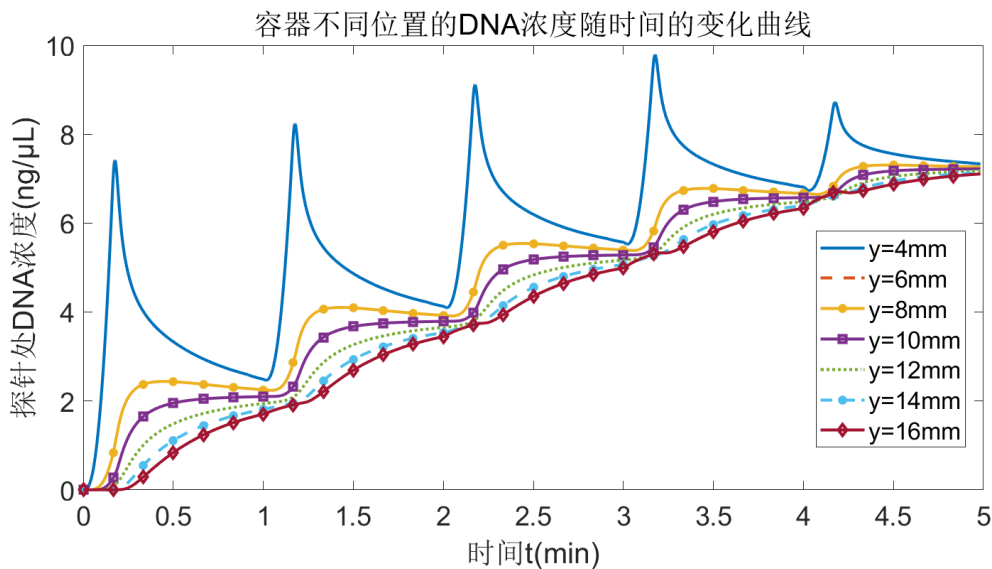
4.2 接收机位置对最大传输速率的影响

4.2.1 观测点与激励信号对 DNA 浓度曲线的影响

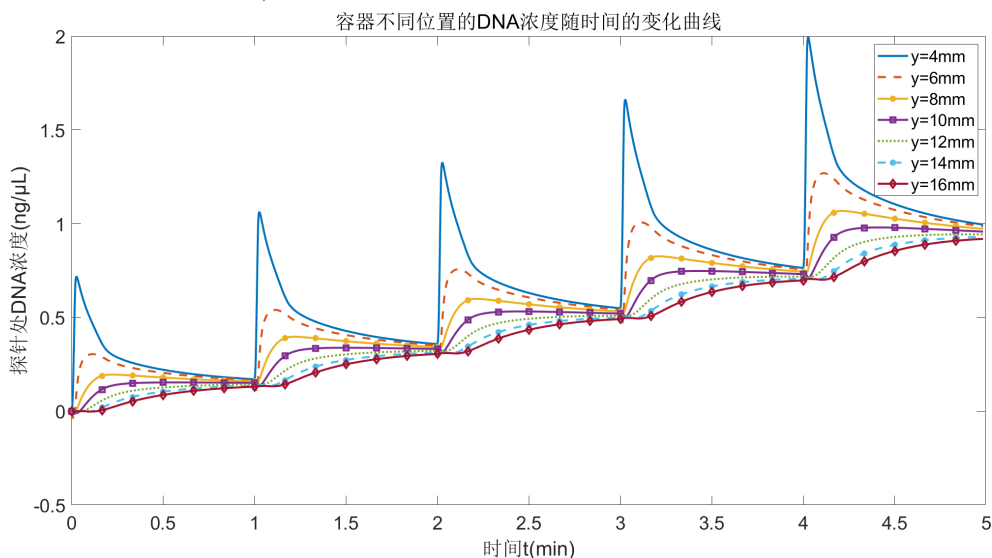
在 COMSOL Multiphysics 中进行电泳的仿真后，我们修改探针的位置，得到不同位置的探针的 DNA 浓度曲线。激励电压我们对比原始数据的 $5V10s$ 激励与 $5V1s$ 的激励。

如图 4-4 所示，距离阴极越近的位置，DNA 浓度达到峰值的时间越短，峰值强度越大。在距离超过 $10cm$ 之后，由于扩散速度受限，在下次激励之前，DNA 浓度不能达到峰值。所以可以得出结论该系统通信距离越短，通信效果越好。

对比 $10s$ 时长信号与 $1s$ 时长信号激励下的 DNA 浓度曲线，可以发现在短时长信号的激励下，相同位置处，DNA 浓度峰值会更早到达，峰值相对于整条曲线也会更突出。这也佐证了上一节我们提到的，一个激励时长较短的信号能更加有效的抑制干扰这一观点。我们也可以得出激励时长较短的信号有助于提高通信频率这一结论。



a) 5V 10s 激励下不同位置探针的 DNA 浓度曲线



b) 5V 1s 激励下不同位置探针的 DNA 浓度曲线

图 4-4 不同激励信号下不同位置探针的 DNA 浓度曲线

4.2.2 不同观测点的最大通信频率

我们定义 DNA 浓度在单次激励中的的上升时间 T_s 为其达到该信号周期内浓度最大值 c_{max} 的 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 时, 所用的时间。图 4-5 显示了在激励电压为 5V, 激励时长为 1s 的信号作用下, 距离阴极不同位置的观测点, DNA 浓度的上升时间及其倒数。

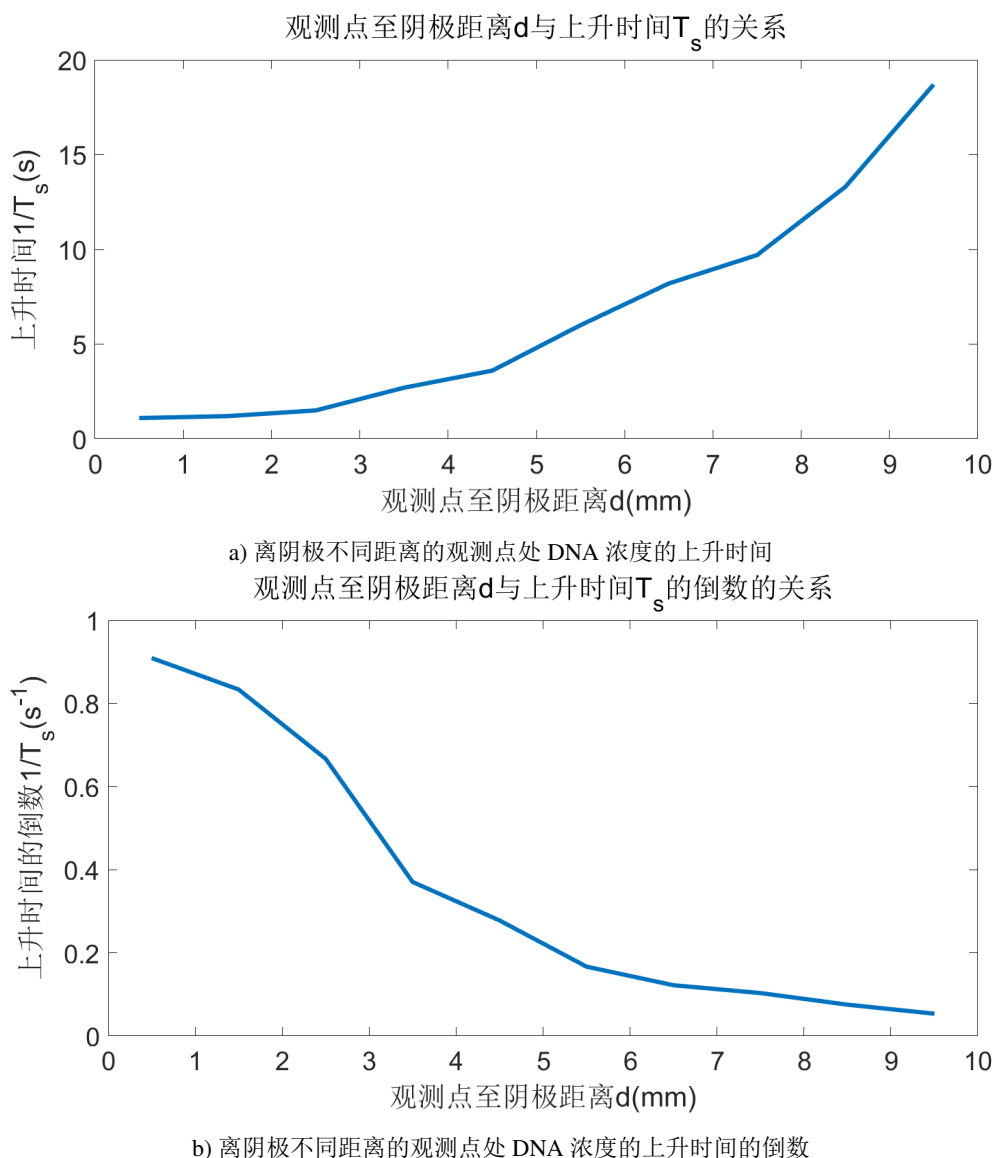


图 4-5 离阴极不同距离的观测点处 DNA 浓度的上升时间及其倒数

我们可以将达到浓度最大值 c_{max} 的 $\frac{1}{\sqrt{2}}$ 时的时刻作为采样点，这时最大通信频率为上升时间的倒数。图 4-5 的数据显示，在距离阴极 0.5mm 的地方，我们可以达到 0.909Hz 的最大通信频率；在距离阴极 4.5mm 处，我们可以达到 0.2778Hz 的最大通信频率，而在距离阴极 9.5mm 处，最大通信频率只有 0.05348Hz。

数据说明了，基于自由扩散的通信系统，不适合远距离通信。接收机放置在距发送机 5mm 这一范围内时，能达到一个较快的通信速度，而且抗干扰能力强。在超过 7mm 这一范围后，通讯的间隔必须增加到数十秒，以抑制码间干扰，而且其抗信道间干扰能力也会下降。

4.3 系统阈值

4.3.1 基于水解反应的 c_{OH^-} 阈值

由 Zr^{4+} 的水解方程 2-9 可以得知, Zr^{4+} 参与水解的条件应该为:

$$\frac{c_{\text{H}^+}^4}{c_{\text{Zr}^{4+}}} < K^\circ = 10^{1.9} \quad (4-2)$$

由水溶液中存在水的电离, 将 H^+ 与 OH^- 的浓度相联系, 可以将上述式子变形为:

$$\frac{k_w^4}{c_{\text{Zr}^{4+}} c_{\text{OH}^-}^4} < K^\circ = 10^{1.9} \quad (4-3)$$

即当 c_{OH^-} 满足如下条件时, 水解反应才会开始:

$$c_{\text{OH}^-} > \frac{k_w}{(c_{\text{Zr}^{4+}} K^\circ)^{1/4}} \quad (4-4)$$

其中 $K^\circ = 10^{1.9}$, $K_w = 10^{-14}$. 考虑 Zr^{4+} 在 LbL 结构中的离子间间距为 3.4nm ¹, 由此计算其在阴极表面的活度¹:

$$c_{\text{Zr}^{4+}} = \left(\frac{1\text{dm}}{3.5\text{nm}}\right)^3 \cdot \frac{1}{N_A} \text{mM} = 0.0387\text{mM} \quad (4-5)$$

其中 N_A 为阿伏伽德罗常量, 取 6.022×10^{23} . 计算得到 c_{OH^-} 的阈值为 $7.55 \times 10^{-15} \text{mM}$, 该水解反应启动的浓度阈值非常小, 可以认为在 OH^- 存在时, 反应都会发生, 由于反应速度与 c_{OH^-} 的 4 次方成正比, 所以低浓度时, 反应速度极慢, 在所观测的时间尺度下, 可以认为不施加激励电压时反应不发生。

4.3.2 基于电化学反应的电压阈值

在式 2-45 中我们提到了, 在电化学反应中, 施加的电压必须超过平衡电压, 即过电位应大于 0 时, 反应才会正向发生。引用 [35] 一文的介绍, 对于本文中的溶液环境, 理论上电化学反应的开启电压为 1.229V , 考虑式 2-3 中水直接参与电极反应所需要的能量, 该电化学反应的电压阈值应为 2.17V , 但是在实际条件下, 由于电极阻抗、溶液电导率等因素的影响, 可能需要更大的电压来启动此反应², 如工业上电解食盐水的实际电压在 $3.5\text{--}4.0\text{V}$ 。

4.3.2.1 DNA/ Zr^{4+} 单层的释放次数

在激励电压为 5V 激励时长为 1s 的信号作用下, Zr^{4+} 的消耗曲线如图 4-6 所示。由于 Zr^{4+} 的消耗, DNA 也被释放进入溶液中, LbL 结构分解。我们可以得到在该激励信号的作业下, 每次激励消耗的 Zr^{4+} /DNA 单层会被消耗 16%。所以理论上, 在高电压、短时长激励信号的作用下, 每一层 Zr^{4+} /DNA 单层最多可以释放 6 次。

¹ 又称有效浓度, 有效摩尔分数

² <https://chemed.chem.purdue.edu/genchem/topicreview/bp/ch20/faraday.php#aq>

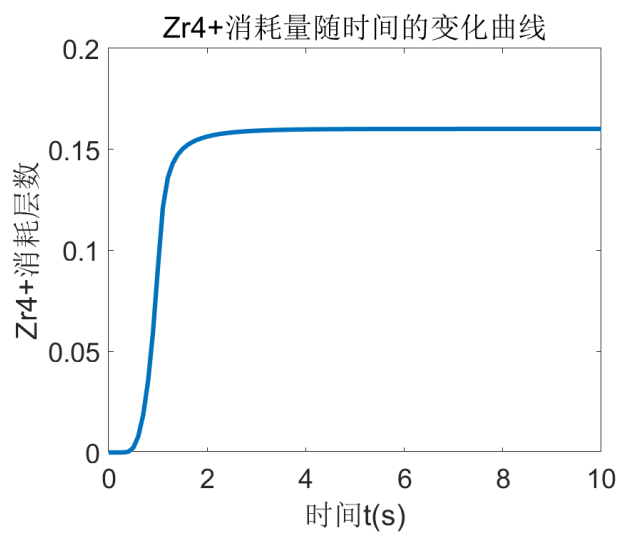


图 4-6 5V1s 激励下 Zr⁴⁺ 消耗曲线

全文总结

近年来,分子通信研究高速发展,诞生了很多新理论与新技术。一种基于 $\text{DNA}/\text{Zr}^{4+}$ 层层自组装结构在电信号控制下分解的技术,实现了 DNA 的可控释放。本文使用 COMSOL Multiphysics 与 MATLAB 软件,在课题组实验数据基础上,综合电化学反应原理、化学动力学原理、扩散原理等对 DNA 的受控释放过程进行了建模与仿真,重点对激励信号与接收机位置进行了研究,分析和总结了影响该系统通信速度、抗干扰能力、总发送量这三个因素的影响。本文主要研究结果如下:

1) 通过对分子通信的学习,了解了目前分子的发展现状:目前分子通信的系统领域已经有多种概念模型和基本框架被建立,但在如何提高纳米机器的性能水平,如何更有效地传输信号分子,如何提升通信距离以及抗干扰能力这三个方面,仍有很多挑战等待科研人员,

2) 通过对有关化学理论的查阅与理解,本文提出了一种 $\text{DNA}/\text{Zr}^{4+}$ 层层自组装结构的分解的原理。在电信号的激励下,阴极处会发生式 2-3 所描述的化学反应,这使得阴极处 OH^- 浓度增加,促使 Zr^{4+} 发生式 2-9 描述的水解反应, Zr^{4+} 的消耗导致了 $\text{DNA}/\text{Zr}^{4+}$ 层层自组装结构的分解,被释放到溶液中的 DNA 在浓度梯度力与电场力的共同作用下,在溶液中扩散。

3) 在 COMSOL Multiphysics 与 MATLAB 上对上述反应过程进行数值仿真,在引用课题组实验的模型、参数的情况下结果较好的还原了实验数据。验证了电极反应、水解反应、电泳过程共同作用的仿真可以适用于对该分子通信系统的研究。

4) 不考虑电解热效应的情况下,激励电压越高,系统的抗信道间干扰能力越强。激励时长越短,系统的抗码间干扰能力越强。激励信号应有持续时间较短、激励电压较高的特性,高电压的脉冲函数是一个理想的信号源。

5) 距离阴极越近的位置, DNA 浓度达到峰值的时间越短,峰值强度越大。系统通信距离越短,通信效果越好。短时长的信号的激励下,相同位置处, DNA 浓度峰值会更早到达,峰值相对于整条曲线也会更突出。在距离阴极 0.5mm 的地方,我们可以达到 0.909Hz 的最大通信频率;在距离阴极 4.5mm 处,我们可以达到 0.2778Hz 的最大通信频率,而在距离阴极 9.5mm 处,最大通信频率只有 0.05348Hz。数据说明了,基于自由扩散的通信系统,不适合远距离通信。接收机放置在距发送机 5mm 这一范围内时,能达到一个较快的通信速度,而且抗干扰能力强。在超过 7mm 这一范围后,通讯的间隔必须增加到数十秒,以抑制码间干扰,而且其抗信道间干扰能力也会下降。

6) 综合考虑平衡常数,在 OH^- 存在时, Zr^{4+} 水解反应都会发生,由于反应速度与 c_{OH^-} 的 4 次方成正比,所以低浓度时,反应速度极慢,在所观测的时间尺度下,可以认为不施加激励电压时反应不发生。电化学反应的电压阈值应为 2.17V,但实际条件下,由于电极阻抗、溶液电导率等因素的影响,可能需要更大的电压来启动此反应。通过对激励电压与时长的控制,一个 $\text{DNA}/\text{Zr}^{4+}$ 单层可以被多次释放,在激励电压为 5V 激励时长为 1s 的信号作用下每一层 $\text{Zr}^{4+}/\text{DNA}$ 单层最多可以释放 6 次。

参考文献

- [1] DIGGE M, MOON R, GATTANI S. Application of Carbon Nanotubes in Drug Delivery: A Review[J]. International Journal of PharmTech Research, 2011, 4.
- [2] HIYAMA S, MORITANI Y. Molecular communication: Harnessing biochemical materials to engineer biomimetic communication systems[J]. Nano Communication Networks, 2010, 1(1): 20-30.
- [3] ATAKAN B. Molecular Communications and Nanonetworks[M]. Springer New York, 2014: 1-13.
- [4] 彭木根, 艾元, 纪晓东. 基于扩散的分子通信与身体域纳米网络[J]. 北京邮电大学学报, 2016, 39: 1-9.
- [5] VARMA P. Molecular communication[EB/OL]. <https://alchetron.com/Molecular-communication#References>.
- [6] SUDA T, MOORE M, NAKANO T, et al. Exploratory research on molecular communication between nanomachines[C]. in: In: Genetic and Evolutionary Computation Conference (GECCO), Late Breaking Papers. 2005.
- [7] LIU M, YAMASHITA K. Layer by layer assembly of DNA film via Zr(IV) ion and its intercalation property[J/OL]. Science in China Series B: Chemistry, 1999, 42(6): 567-570. <https://doi.org/10.1007/BF02874320>. DOI: 10.1007/BF02874320.
- [8] WANG F, LI D, LI G, et al. Electrodissolution of Inorganic Ions/DNA Multilayer Film for Tunable DNA Release[J/OL]. Biomacromolecules, 2008, 9(10): 2645-2652. eprint: <https://doi.org/10.1021/bm800766t>. DOI: 10.1021/bm800766t.
- [9] WANG F, LIU X, LI G, et al. Selective electrodissolution of inorganic ions/DNA multilayer film for tunable DNA release[J]. Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM, 2009, 19. DOI: 10.1039/b812940a.
- [10] SHERVEDANI R K, POURBEYRAM S, SABZYAN H. Electrochemical probe of natural DNA attached onto the gold-thiol SAMs via Zr(IV) ion glue[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 2011, 660(1): 37-44.
- [11] KARIMI SHERVEDANI R, POURBEYRAM S. A modification free hybridization biosensor for detection of DNA sequence based on Zr(IV) ion glue mediated the adsorption on Au-MPA SAM electrode[J]. Sensors and Actuators B-chemical - SENSOR ACTUATOR B-CHEM, 2011, 160. DOI: 10.1016/j.snb.2011.07.025.
- [12] TRASATTI S. The Electrode Potential[M/OL]. in: BOCKRIS J O, CONWAY B E, YEAGER E. Comprehensive Treatise of Electrochemistry: The Double Layer. Boston, MA: Springer US, 1980: 45-81. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6684-7_2. DOI: 10.1007/978-1-4615-6684-7_2.



- [13] WEIK M H. Electrochemical series[M/OL]. in: Computer Science and Communications Dictionary. Boston, MA: Springer US, 2001: 489-489. https://doi.org/10.1007/1-4020-0613-6_5901. DOI: 10.1007/1-4020-0613-6_5901.
- [14] KÖNIGSBERGER E. Equilibrium Constant[M/OL]. in: WHITE W M. Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth. Cham: Springer International Publishing, 2017: 1-5. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_6-1. DOI: 10.1007/978-3-319-39193-9_6-1.
- [15] THOENEN T, BERNER U, CURTI E, et al. Development and application of the Nagra/PSI Chemical Thermodynamic Data Base 01/01[J]. Geological Society London Special Publications, 2004, 236(1): 541-565.
- [16] LIPFERT J, DONIACH S, DAS R, et al. Understanding nucleic acid-ion interactions[J/OL]. Annual review of biochemistry, 2014, 83: 813-841. <https://doi.org/10.1146/annurev-biochem-060409-092720>. DOI: 10.1146/annurev-biochem-060409-092720.
- [17] SAKAGUCHI I. Fick's Law[M/OL]. in: WHITE W M. Encyclopedia of Geochemistry: A Comprehensive Reference Source on the Chemistry of the Earth. Cham: Springer International Publishing, 2018: 483-484. https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_324. DOI: 10.1007/978-3-319-39312-4_324.
- [18] Diffusion and External Driving Forces[M/OL]. in: Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2007: 179-190. https://doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0_11. DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0_11.
- [19] CONWAY B. Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, 1972, 34(1): 250-251. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022072872805242>. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(72\)80524-2](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(72)80524-2).
- [20] SMEDLEY S I. Ionic Conductivity in Dilute Electrolyte Solutions[M/OL]. in: The Interpretation of Ionic Conductivity in Liquids. Boston, MA: Springer US, 1980: 11-74. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3818-5_2. DOI: 10.1007/978-1-4684-3818-5_2.
- [21] MULLER P. Glossary of terms used in physical organic chemistry (IUPAC Recommendations 1994)[J/OL]. Pure and Applied Chemistry, 1994, 66(5). <https://www.degruyter.com/view/journals/pac/66/5/article-p1077.xml>.
- [22] WITELSKI T, BOWEN M. Rate Equations[M/OL]. in: Methods of Mathematical Modelling: Continuous Systems and Differential Equations. Cham: Springer International Publishing, 2015: 3-21. https://doi.org/10.1007/978-3-319-23042-9_1. DOI: 10.1007/978-3-319-23042-9_1.
- [23] Arrhenius equation[M/OL]. in: GOOCH J W. Encyclopedic Dictionary of Polymers. New York, NY: Springer New York, 2007: 66-67. https://doi.org/10.1007/978-0-387-30160-0_786. DOI: 10.1007/978-0-387-30160-0_786.
- [24] NEWMAN JOHN K E, Thomas-Alyea. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [25] Wiki. ButlerVolmerGibbsPlot[EB/OL]. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ButlerVolmerGibbsPlot.png#/media/File:ButlerVolmerGibbsPlot.png>.

- [26] 李淑君, 王惠泉, 赵文玉, 等. 基于 COMSOL 多物理场耦合仿真建模方法研究[J]. 机械工程与自动化, 2014, 000(4): 19-20, 23.
- [27] 王瑞, 沈振中, 陈孝兵. 基于 COMSOL Multiphysics 的高拱坝渗流-应力全耦合分析[J]. 岩石力学与工程学报, 2013, 000(s2): 3197-3204.
- [28] DYUBO D, TSYBIN O Y. Nano Communication Device with an Embedded Molecular Film: Electromagnetic Signals Integration with Dynamic Operation Photodetector[C]. in: GALININA O, ANDREEV S, BALANDIN S, et al. Internet of Things, Smart Spaces, and Next Generation Networks and Systems. Cham: Springer International Publishing, 2017: 206-213.
- [29] MCCUTCHEON S, MAJESKA R, SCHAFFLER M, et al. A multiscale fluidic device for the study of dendrite-mediated cell to cell communication[J/OL]. Biomedical Microdevices, 2017, 19(3): 71. <https://doi.org/10.1007/s10544-017-0212-1>. DOI: 10.1007/s10544-017-0212-1.
- [30] PARTHIBAN D, ALAGAPPAN M, KANDASWAMY A. Resonant Frequency Analysis of Nanowire-Based Sensor and Its Applications Toward Ethanol Sensing[C]. in: SATHIYAMOORTHY S, CAROLINE B E, JAYANTHI J G. Emerging Trends in Science, Engineering and Technology. India: Springer India, 2012: 611-617.
- [31] 松井光二, 大貝理治. ZrOCl₂ 溶液の加水分解により生成する水和ジルコニア微粒子の生成メカニズム: 水和ジルコニア微粒子の生成速度に及ぼす ZrOCl₂ 濃度と反応温度の影響[J/OL]. Tosoh research & technology review, 2000, 44(81): 31-41. <https://ci.nii.ac.jp/naid/40005382310/en/>.
- [32] MATSUI K, OHGAI M. Formation Mechanism of Hydrous Zirconia Particles Produced by Hydrolysis of ZrOCl₂ Solutions: IV, Effects of ZrOCl₂ Concentration and Reaction Temperature[J/OL]. Journal of the American Ceramic Society, 2002, 85(3): 545-553. eprint: <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00131.x>. <https://ceramics.onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00131.x>. DOI: 10.1111/j.1151-2916.2002.tb00131.x.
- [33] STELLWAGEN E, Lu, STELLWAGEN N C. Unified Description of Electrophoresis and Diffusion for DNA and Other Polyions[J/OL]. Biochemistry, 2003, 42(40): 11745-11750. <https://doi.org/10.1021/bi035203p>. DOI: 10.1021/bi035203p.
- [34] YAN H, CHANG G, MA Z, et al. Derivative-Based Signal Detection for High Data Rate Molecular Communication System[J]. IEEE Communications Letters, 2018, 22(9): 1782-1785.
- [35] CHANG H, DUNCAN K, KIM K, et al. Electrolysis: What textbooks don't tell us[J/OL]. Chem. Educ. Res. Pract., 2020: -. <http://dx.doi.org/10.1039/C9RP00218A>. DOI: 10.1039/C9RP00218A.



致 谢

未完成。



A STUDY OF SYSTEMS MODELING IN DNA-BASED MOLECULAR COMMUNICATIONS

to do