

# 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：	闫浩教授
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

中文摘要应该将学位论文的内容要点简短明了地表达出来，应该包含论文中的基本信息，体现科研工作的核心思想。摘要内容应涉及本项科研工作的目的和意义、研究方法、研究成果、结论及意义。注意突出学位论文中具有创新性的成果和新见解的部分。摘要中不宜使用公式、化学结构式、图表和非公知公用的符号和术语，不标注引用文献编号。硕士学位论文中文摘要字数为 500 字左右，博士学位论文中文摘要字数为 800 字左右。英文摘要内容应与中文摘要内容一致。

摘要页的下方注明本文的关键词（4~6 个）。

**关键词：**DNA 分子, COMSOL, 爱国荣校







# 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:** SJTU, master thesis, XeTeX/LaTeX template





## 目 录

第一章 引言 .....	1
1.1 分子通信概述 .....	1
1.1.1 分子通信的基本原理 .....	1
1.1.2 分子通信的发展现状 .....	1
1.1.3 一种 DNA 分子受控释放的实现方法 .....	2
1.2 课题研究意义及内容 .....	2
1.2.1 课题研究意义 .....	2
1.2.2 课题研究内容 .....	2
1.3 COMSOL Multiphysics 多物理场仿真介绍 .....	2
1.3.1 COMSOL Multiphysics 的优势 .....	2
1.3.2 COMSOL Multiphysics 的应用 .....	2
第二章 DNA 分子的释放过程简述 .....	3
2.1 DNA/ $Zr^{4+}$ 层层自组装结构 .....	3
2.1.1 组装过程 .....	3
2.1.2 理化性质 .....	3
2.2 层层自组装结构受控分解的原理 .....	4
2.2.1 电信号激励下的电化学反应 .....	4
2.2.2 $Zr^{4+}$ 水解过程 .....	4
2.2.3 电场影响下 DNA 分子运动 .....	5
2.2.4 反应过程总述 .....	5
2.3 基本控制方程 .....	5
2.3.1 扩散定律 .....	5
2.3.2 Nernst-Einstein 关系 .....	5
2.3.3 Nernst-Planck 方程 .....	6
2.3.4 离子迁移 .....	7
2.3.5 化学反应速率方程 .....	7
2.3.6 Arrhenius 方程 .....	8
2.3.7 Butler-Volmer 方程 .....	8
第三章 建模与仿真 .....	11
3.1 求解过程的简述 .....	11
3.2 反应容器物理模型 .....	11
3.3 电化学反应仿真 .....	12
3.3.1 计算流程 .....	12
3.3.2 结果与讨论 .....	12
3.4 $Zr^{4+}$ 水解反应仿真 .....	12



3.4.1	计算流程 .....	12
3.4.2	结果与讨论 .....	13
3.5	DNA 扩散过程仿真 .....	14
3.5.1	计算流程 .....	14
3.5.2	结果与讨论 .....	14
第四章	系统特征的研究与系统优化 .....	19
4.1	激励电压与激励时间的影响 .....	19
4.1.1	激励电压的影响 .....	19
4.1.2	激励时间的影响 .....	20
4.2	接收机位置与最大传输速度的关系 .....	20
4.3	阈值影响 .....	20
全文总结	.....	21
参考文献	.....	23
致 谢	.....	27

## 插图索引

图 1-1 分子通信示意图 <sup>[4]</sup> .....	1
图 2-1 DNA/ $Zr^{4+}$ 层层自组装结构组装过程 .....	3
图 2-2 吉布斯自由能 $\Delta G$ 与反应坐标 $\xi$ 及电极电势 $E$ 的关系 <sup>[30]</sup> .....	9
图 3-1 反应容器物理模型 .....	11
图 3-2 $c_{OH^-}$ 等值面与运行时间的关系 .....	13
图 3-3 运行 5s 时, 极板所在平面 $c_{OH^-}$ 浓度的分布情况 .....	14
图 3-4 极板表面平均 $c_{OH^-}$ 浓度与时间的关系 .....	15
图 3-5 第一次激励过程中 $Zr^{4+}$ 的消耗曲线 .....	16
图 3-6 第一次激励过程中 $Zr^{4+}$ 的消耗曲线 .....	16
图 3-7 DNA 浓度等值面与运行时间的关系 .....	17
图 3-8 探针处 DNA 浓度 .....	18
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 .....	19



## 表格索引

表 4-1 不同电压激励下抗码间干扰系数 .....	20
----------------------------	----







## 算法索引





## 主要符号对照表

$\epsilon$  介电常数

$\mu$  磁导率



## 第一章 引言

### 1.1 分子通信概述

#### 1.1.1 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<sup>[1]</sup>, 是地球上最古老、最普遍的通信机制之一。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, 以及协调其他各种行为。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。<sup>[2]</sup>

如图 1-1 所示, 在分子通信中, 我们将纳米级别的微小结构称为纳米机器 (nanomachine)。一个典型的分子通信的典型过程指的是由信息的发送方纳米机器 (简称发送器, Transmitter) 生成能被接收方纳米机器 (简称接收器, Receiver) 识别并接收的信息分子 (Information Molecule), 并基于信息分子的物理或化学特性编码信息。送器释放的信息分子通过流体 (液体或气体) 介质传送到接收器后, 由接收器接收并以特定的方式解码信息这一过程。<sup>[3]</sup>

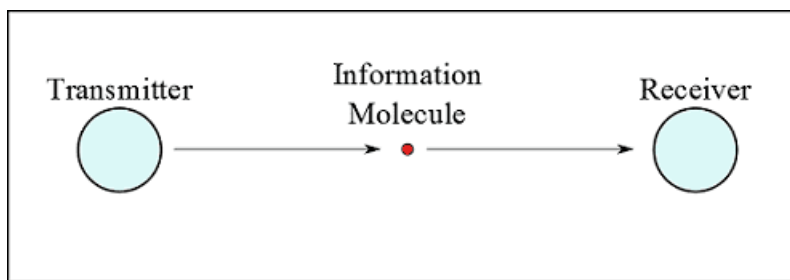


图 1-1 分子通信示意图<sup>[4]</sup>

#### 1.1.2 分子通信的发展现状

分子通信这个概念在 2005 年被提出之后<sup>[5]</sup>, 经过十多年的发展, 已经在国际上成为了一个相当受关注的科研领域。

纳米技术与合成生物学的高速发展为纳米机器的设计与实现提供了新的思路。纳米技术能帮助研究者在微小的尺度范围内制造能完成复杂功能的结构, 如纳米碳管制造的能在细胞内进行药物输送的精细结构<sup>[6]</sup>。合成生物学的目标是利用生物的基因表达功能, 像计算

机程序一样，通过编程实现预定的功能。目前 MIT 的 BioBrick 项目已经建立了工程化的生物不见标准库<sup>[7]</sup>。

分子传输系统的设计与实现也是分子通信领域的研究重点。主要分为：1) 基于自由扩散的传输系统。这种方式主要利用溶液体系里的浓度梯度力来驱使信息分子自由扩散，不需要外加的能量源，系统简单，适用于小尺度范围。2) 基于分子马达的传输系统。这种方式使用了细胞内用于搬运特定物质的马达蛋白，已实现物质的定向主动运输。类似的系统已经在人工环境下被广泛研究，如实现微管蛋白在预置的显微光刻轨道网络上的可控运动<sup>[8, 9]</sup>。3) 长距离运输系统。高等动物体内的神经元细胞可以在体内完成长距离的信号传递，如往返于膝盖与脊神经的膝跳反射信号。目前已经有研究设计了用于激活跨膜离子信号传输的纳米机器以及用于连接不同神经元细胞的接口。

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，但还处于理论性研究阶段，技术水平较低<sup>[10]</sup>，还有很多的挑战等待研究人员，主要有：1) 如何使纳米机器达到一个较高的性能水平，使其能精确释放与接收信息分子。2) 如何有效地传输信息分子，如控制分子马达的运动等。3) 如何扩大分子通信的通信距离与抗干扰能力<sup>[11]</sup>。

### 1.1.3 一种 DNA 分子受控释放的实现方法

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/ $Zr^{4+}$  层层自组装结构<sup>[112]</sup>。文献 [13, 14] 中研究了电场控制下的 DNA/ $Zr^{4+}$  层层自组装结构分解，实现了 DNA 的可控释放。去除电势后电溶解过程停止，重新施加电势后电溶解过程重新激活。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。

## 1.2 课题研究意义及内容

### 1.2.1 课题研究意义

——引出本课题组的先前工作，指出为了更好地了解电压与 DNA 释放速度和释放浓度的关系，本课题开展对电压控 DNA 释放过程的建模。

### 1.2.2 课题研究内容

——详细说明课题的研究内容：对 DNA 分子通信系统的 DNA 释放过程进行理论建模。

## 1.3 COMSOL Multiphysics 多物理场仿真介绍

### 1.3.1 COMSOL Multiphysics 的优势

——简单介绍 COMSOL 是什么，它的优势，为什么拿它来做仿真。

### 1.3.2 COMSOL Multiphysics 的应用

——国内外一些用 COMSOL 做仿真的例子，增强说服力。

---

<sup>1</sup> layer-by-layer film(LBL film)

## 第二章 DNA 分子的释放过程简述

### 2.1 DNA/ $Zr^{4+}$ 层层自组装结构

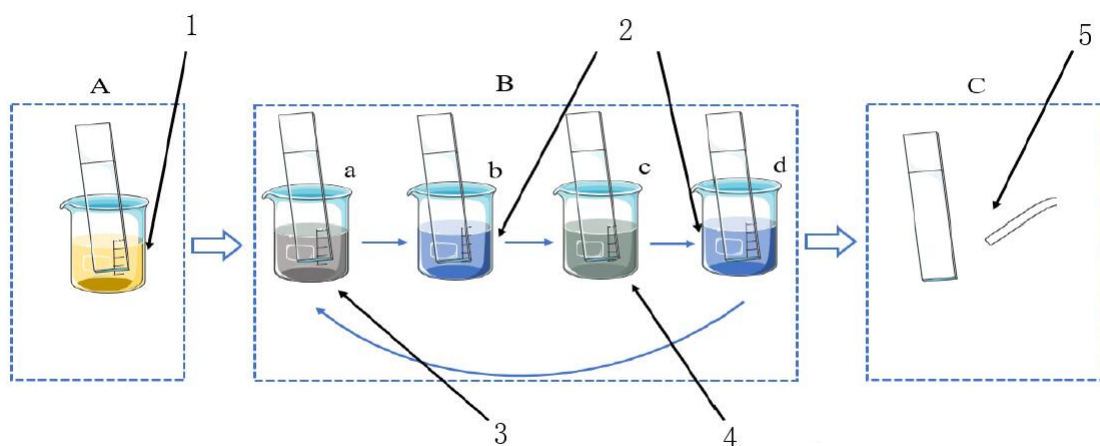
#### 2.1.1 组装过程

多层膜的制造过程包括三步：清洗金薄膜，孵化金薄膜和  $Zr^{4+}$ /ssDNA 的循环沉积直到达到所需的层数为止，如图 2-1 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 2-1 DNA/ $Zr^{4+}$  层层自组装结构组装过程

#### 2.1.2 理化性质

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 3.4nm， $Zr^{4+}$ /ssDNA 的厚度约为 5nm<sup>[15]</sup>。

电化学特性方面，根据实验测定<sup>[16]</sup> 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 层层自组装结构受控分解的原理

### 2.2.1 电信号激励下的电化学反应

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<sup>[17]</sup>。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<sup>[18]</sup><sup>1</sup>：



在施加电信号的时，阴极处， $\text{H}_2\text{O}$  分子的氧化性强于  $\text{Zr}^{4+}$  离子与  $\text{Na}^+$  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  $\text{H}_2\text{O}$  分子获取，反应生成  $\text{H}_2$  气体与  $\text{OH}^-$  离子；阳极处， $\text{Cl}^-$  离子的还原性强于  $\text{H}_2\text{O}$  分子（ $E^\circ = -1.35827\text{V} < -1.229\text{V}$ ），所以  $\text{Cl}^-$  离子会优先释放电子，反应生成  $\text{Cl}_2$  气体。

### 2.2.2 $\text{Zr}^{4+}$ 水解过程

考虑如下的反应式：

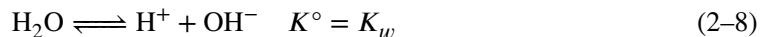


对某一可逆反应，在一定温度下，反应达到平衡状态后，反应物与生成物热力学活性的系数次方的比是一个常数，称为化学反应的平衡常数  $K^\circ$ （equilibrium constant）：

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

其中， $\{\text{X}\}$  表示的是物质  $\text{X}$  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<sup>[19]</sup>。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  $25^\circ\text{C}$  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  $c_{\text{OH}^-}$  与  $c_{\text{H}^+}$  的乘积是一个定值。

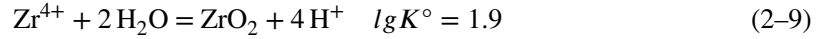
如反应式 2-3 所示，随着电化学反应的进行，在阴极区域会不断产生  $\text{OH}^-$  离子，从而抑制水的电离，降低了  $c_{\text{H}^+}$ 。

<sup>1</sup>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  $\text{OH}^-$  与  $\text{H}^+$  的浓度处于一个极低的水平，我们认为  $\text{H}_2\text{O}$  参与了反应，所以采用了  $\text{H}_2\text{O}$  的标准电极电位。





考虑  $Zr^{4+}$  的水解反应<sup>[20]</sup>:



$c_{H^+}$  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。

### 2.2.3 电场影响下 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<sup>[21]</sup>。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。

### 2.2.4 反应过程总述

——总结反应过程, 插入反应过程图等

## 2.3 基本控制方程

### 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:

$$N_i = -D_i \nabla c_i \quad (2-10)$$

对于物质  $i$ ,  $N_i$  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:

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

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。<sup>[22]</sup>

### 2.3.2 Nernst-Einstein 关系

考虑外力作用于扩散粒子:

$$v_d = m_{abs} F \quad (2-13)$$

在这一本构关系中,  $v_d$  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  $N_i$  可以表达为:

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

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。<sup>[23, 24]</sup>

### 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， $\phi$  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。<sup>[23]</sup>

### 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  $\kappa$ ，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。<sup>[25]</sup>

### 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<sup>[26]</sup>，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<sup>1</sup>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。<sup>[27]</sup>

<sup>1</sup>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。<sup>[28]</sup>

### 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 2-2 绘制了不同物质吉布斯能量曲线。反应坐标  $\xi$  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<sup>1</sup> (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 (势垒)。 $\Delta^\ddagger G_{oc}$  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 (势垒)<sup>[29]</sup>。

假设反应的速率常数由式 2-33 Arrhenius 方程确定：

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

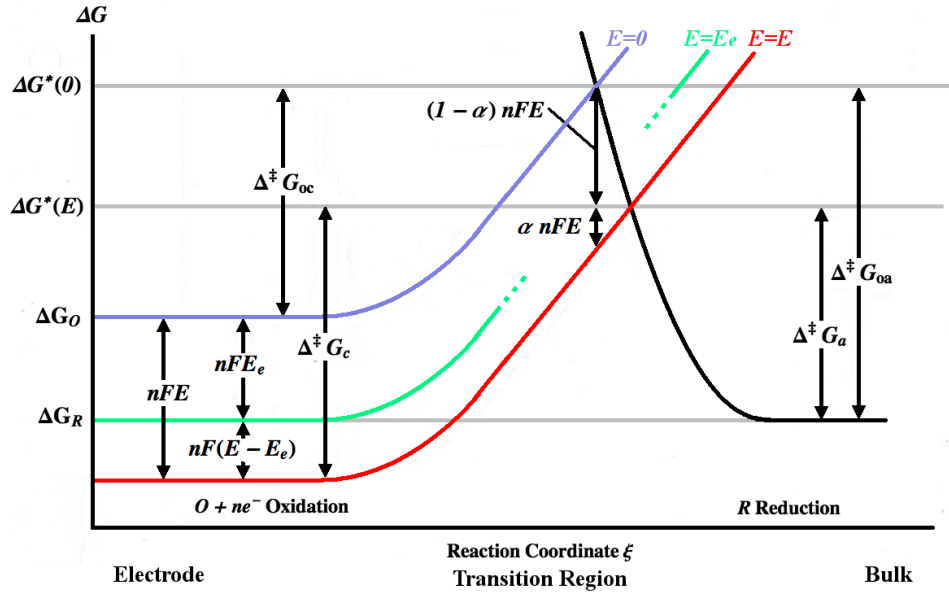
其中  $A_f$  与  $A_b$  是与反应速度有关的常数。假设能量曲线在过渡区域中几乎是线性的，则可以用以下方式表示：

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

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：

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

<sup>1</sup>将离子的电位从 0 增加到  $E$  将会使得它们的  $\Delta G$  增加  $E\Delta q$ ， $\Delta q$  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  $\Delta G$



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 2-2 吉布斯自由能  $\Delta G$  与反应坐标  $\xi$  及电极电势  $E$  的关系<sup>[30]</sup>

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<sup>[29]</sup>：

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

在一定的电压  $E_{eq}$  下，反应达到平衡， $v_f$  和  $v_b$  相等（如图 2-2 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 求解过程的简述

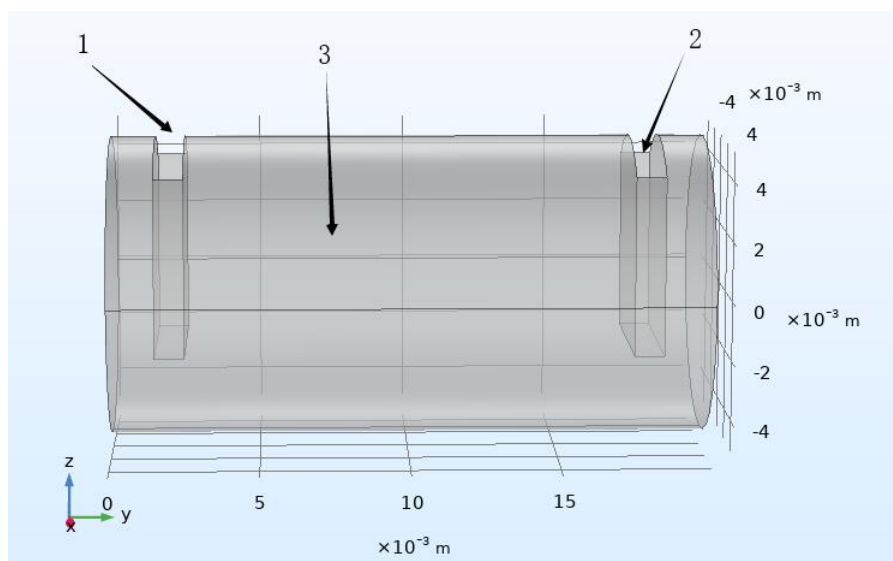
根据第二章中推导的反应过程，仿真的过程主要分为以下三步：

- 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  $\text{OH}^-$  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  $\text{Zr}^{4+}$  的水解程度随时间的变化关系，再根据  $\text{Zr}^{4+}$  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。

### 3.2 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  $2\text{cm}$ ，直径为  $1\text{cm}$  的圆柱体。作为电极的金薄膜的规格为  $20\text{mm} \times 6\text{mm} \times 1\text{mm}$ 。

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。



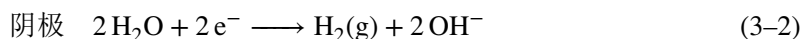
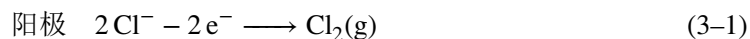
1) 阳极 (Anode) 2) 阴极 (Cathode) 3) 电解液 (Electrolyte)

图 3-1 反应容器物理模型

### 3.3 电化学反应仿真

#### 3.3.1 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，添加电化学生理场，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<sup>1</sup>，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。

#### 3.3.2 结果与讨论

图 3-2 显示了运行一段时间后，反应容器内  $\text{OH}^-$  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  $\text{OH}^-$  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  $c_{\text{OH}^-}$  分布基本均匀，可以近似认为极板上  $c_{\text{OH}^-}$  处处相等。

如图 3-4 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  $c_{\text{OH}^-}$  迅速增加，但由于电荷堆积，行程双电层，抑制反应发生，所以  $c_{\text{OH}^-}$  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  $\text{OH}^-$  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。

### 3.4 $\text{Zr}^{4+}$ 水解反应仿真

#### 3.4.1 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。

松井光二教授与大貝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  $\text{Zr}^{4+}$  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  $c_{\text{OH}^-}$  浓度与时间的关系的数据导出至 txt 文档中，采样周期为 10ms。

<sup>1</sup>使用标准电极电位值



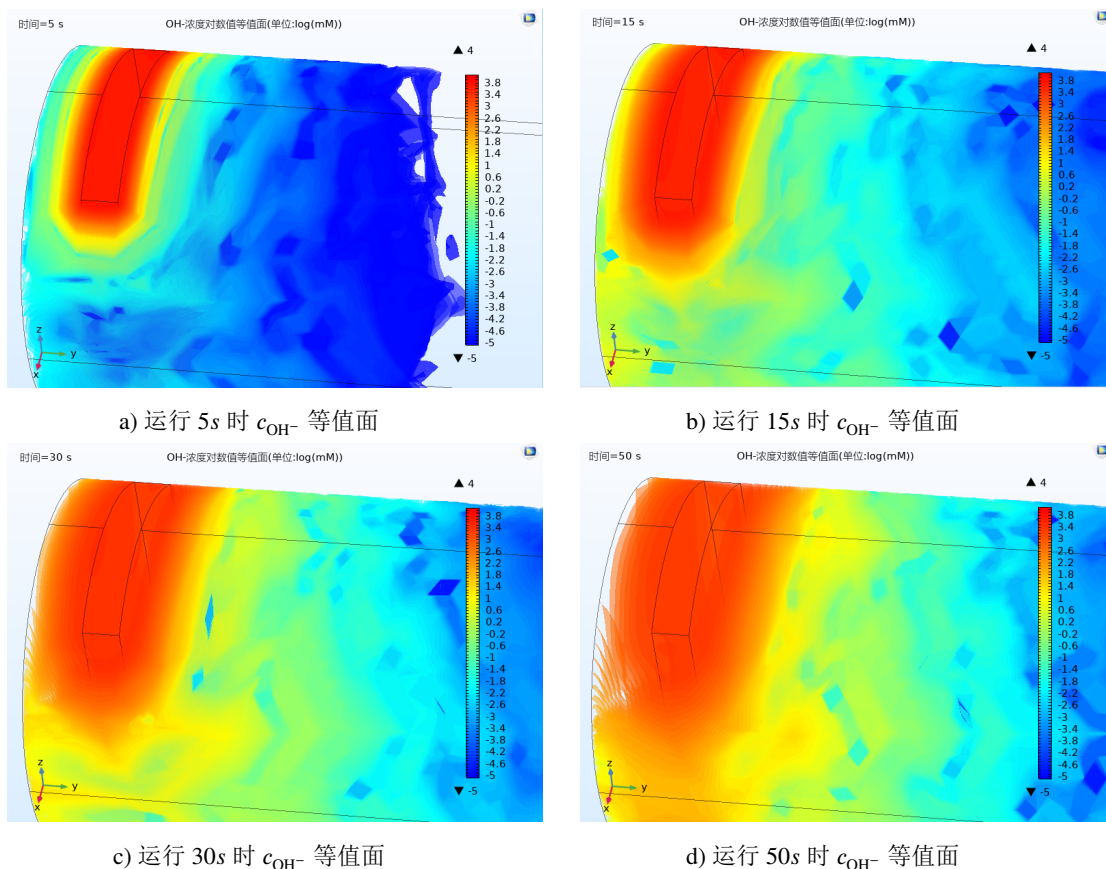


图 3-2  $c_{OH^-}$  等值面与运行时间的关系

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。

### 3.4.2 结果与讨论

图 3-5 显示了, 在第一次激励过程中 ( $0 < t < 60s$ ),  $Zr^{4+}$  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  $Zr^{4+}$ 。

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。

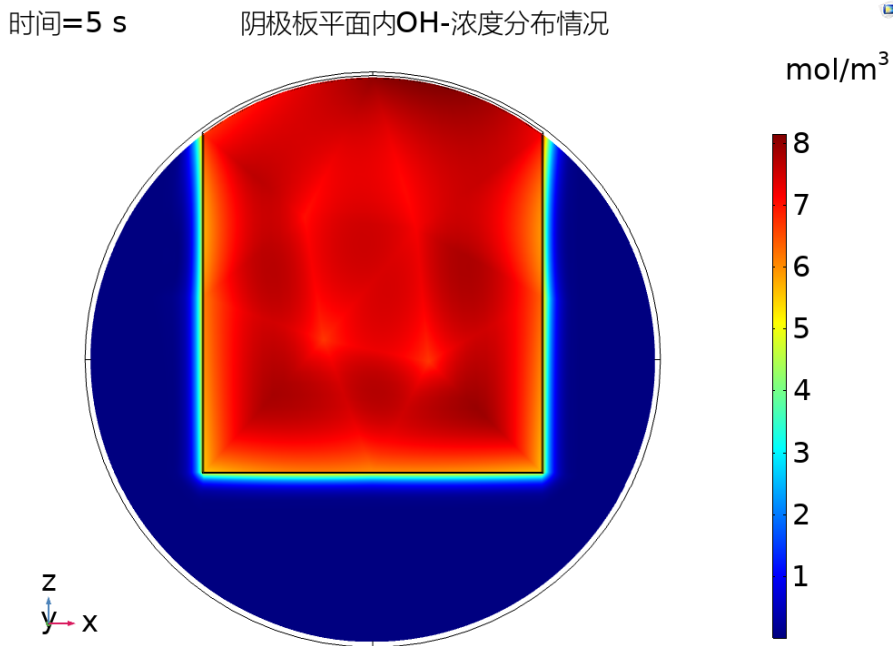


图 3-3 运行 5s 时，极板所在平面  $c_{OH^-}$  浓度的分布情况

### 3.5 DNA 扩散过程仿真

#### 3.5.1 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。

#### 3.5.2 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<sup>-</sup> 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。

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

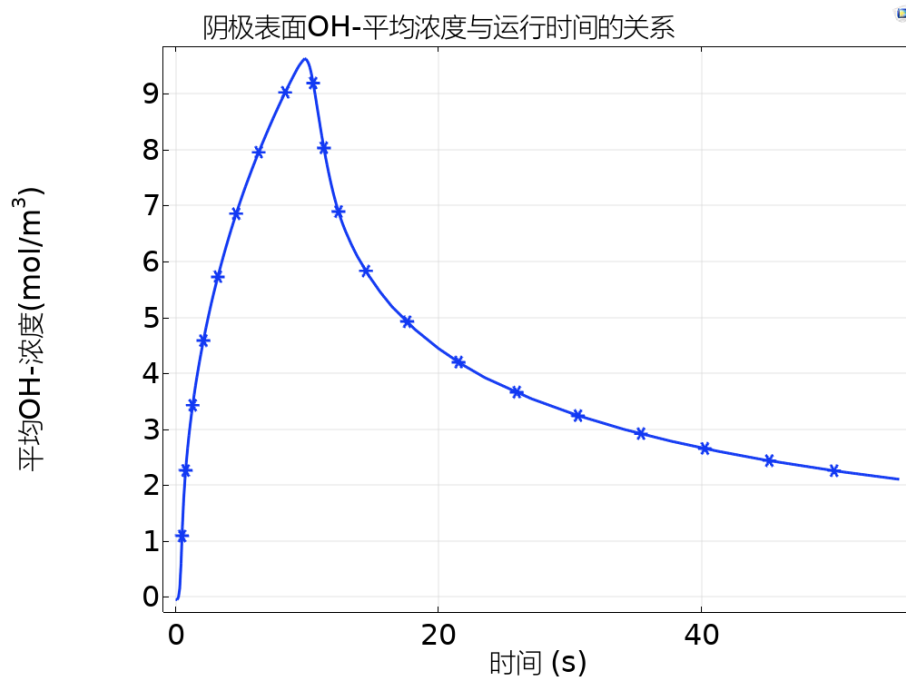


图 3-4 极板表面平均  $c_{OH^-}$  浓度与时间的关系

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。[34] 一文中也描述这一现象，在一个与物质释放并自由扩散的点有一定距离的观测点，观测到的该物质的浓度随时间的变化曲线，会在一个固定时间内达到峰值，随后缓慢下降。

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。

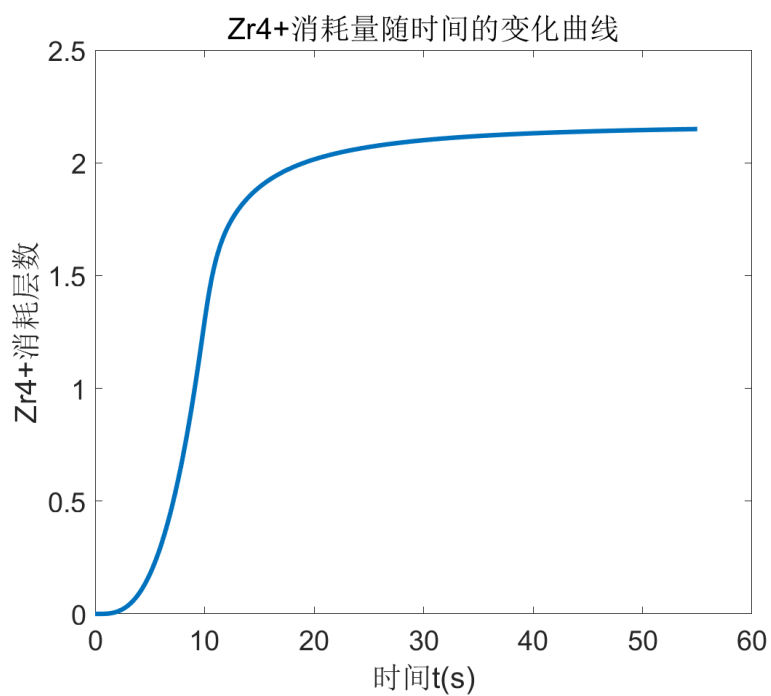


图 3-5 第一次激励过程中  $Zr^{4+}$  的消耗曲线

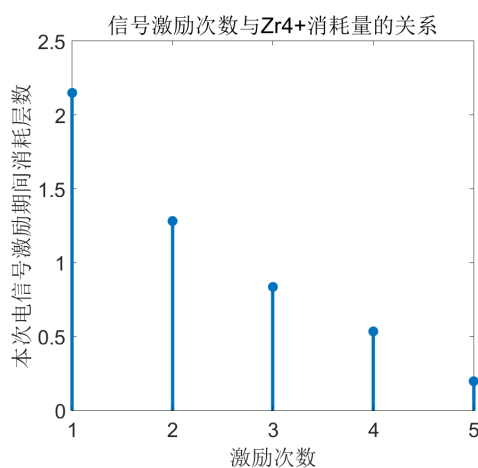


图 3-6 第一次激励过程中  $Zr^{4+}$  的消耗曲线

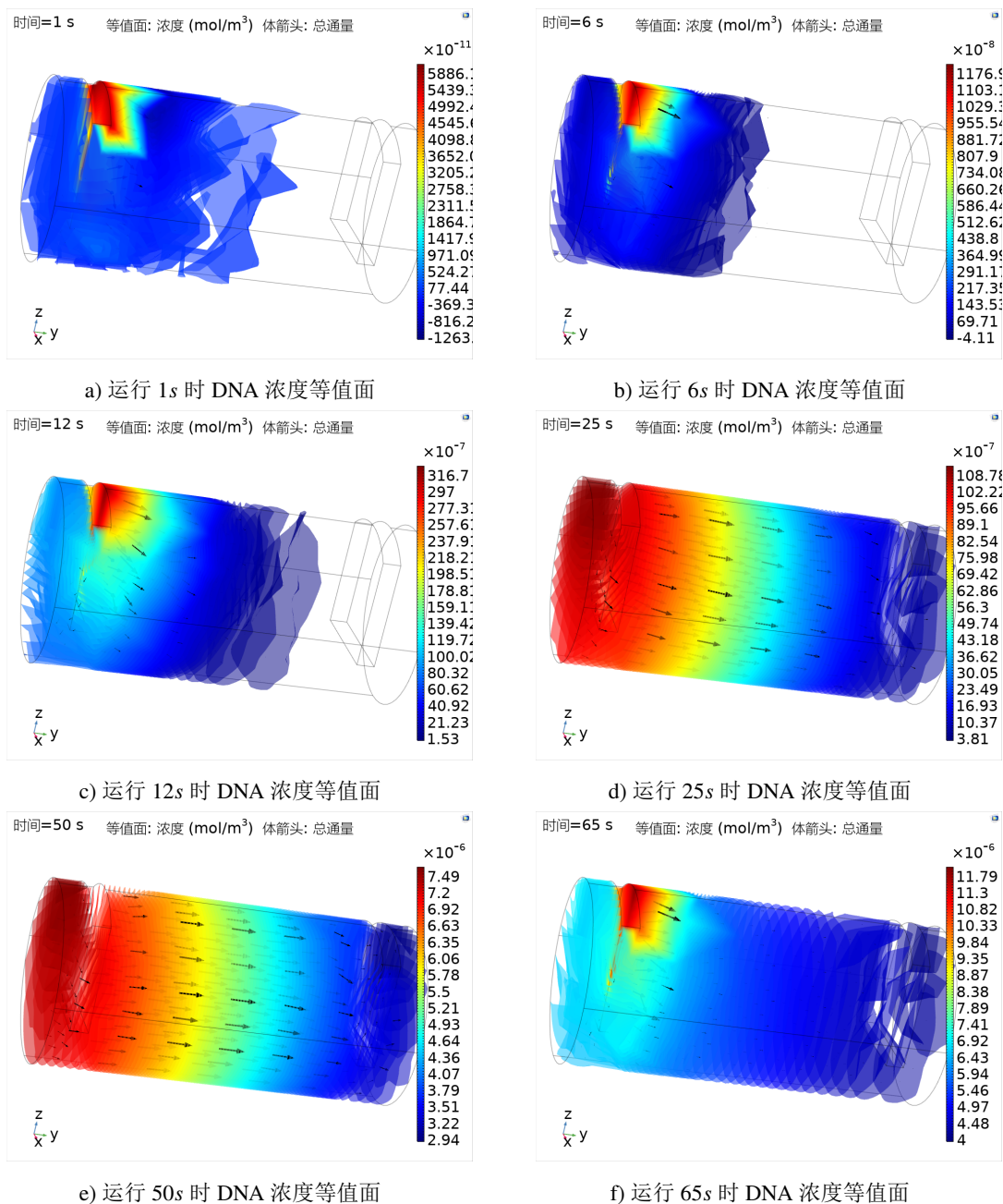


图 3-7 DNA 浓度等值面与运行时间的关系

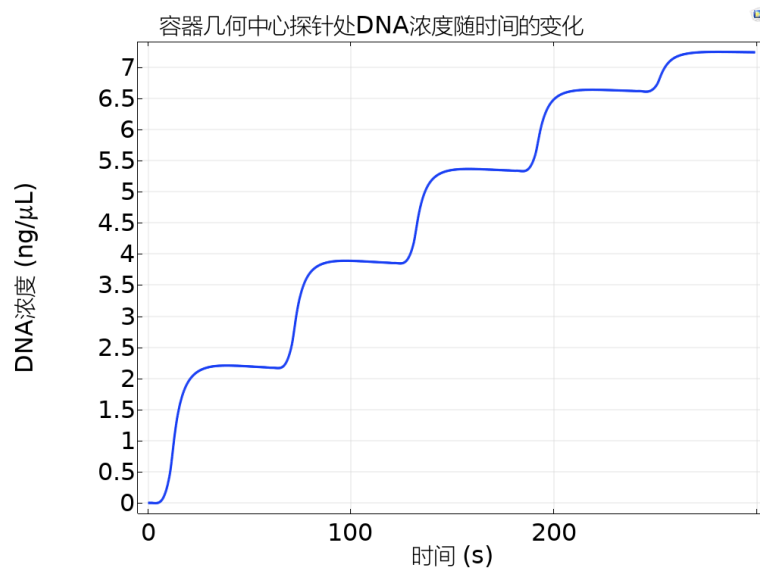


图 3-8 探针处 DNA 浓度

## 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， $\text{OH}^-$  浓度的峰值越高，相应的在去除激励之后， $\text{OH}^-$  浓度下降也越快。使用高电压信号可以降低信道间干扰。

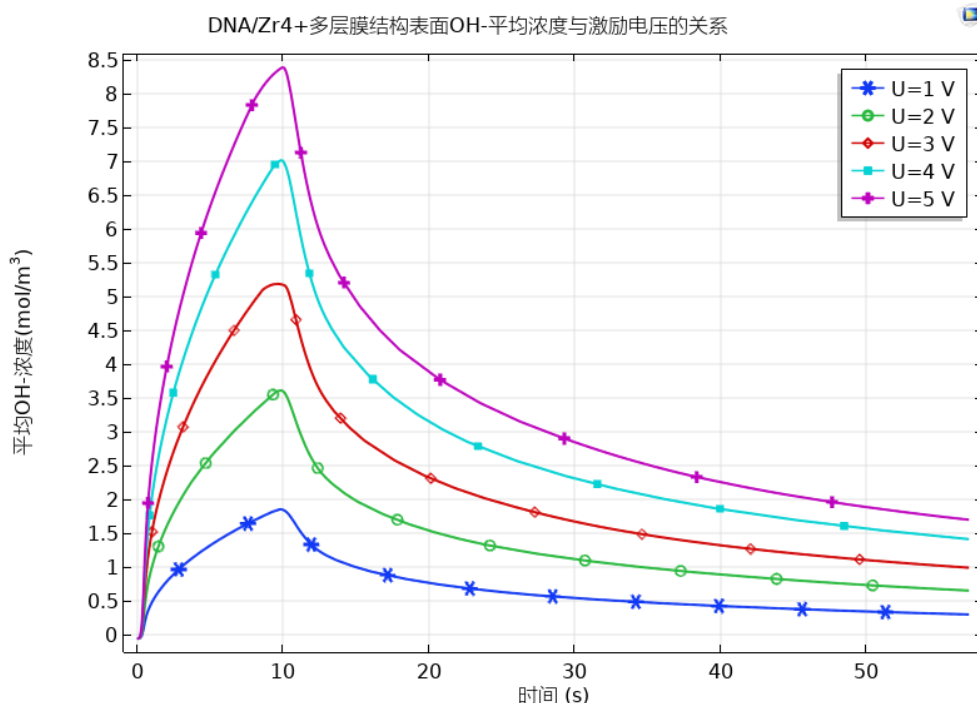


图 4-1 不同电压激励下阴极表面  $\text{OH}^-$  浓度随时间的变化曲线

这里定义抗码间干扰系数  $A$ ：将不同电压下的  $\text{OH}^-$  浓度曲线峰值除以一个信号周期内  $\text{OH}^-$  浓度的积分值，再取其 4 次方值作为码间抗干扰系数<sup>1</sup>：

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

抗码间干扰系数  $A$  考虑了在激励结束后滞后的  $c_{\text{OH}^-}$  曲线造成水解反应持续发生，对 DNA 浓度观测值造成的干扰，反映了该信号的抗码间干扰能力，越高越好。由表 4-1 可知，随着激励电压的增加，该系统的抗码间干扰也越强。

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，所以在不考虑热效应的情况下，激励电压越高越好。考虑电流的热效应，最高电压应该有个阈值，超过了会对系统的稳定性产生负面的影响，

<sup>1</sup> 由反应速率方程，水解反应的反应速率与  $\text{OH}^-$  浓度的 4 次方成正比。



表 4-1 不同电压激励下抗码间干扰系数

电压 ( $V$ )	抗码间干扰系数
1	0.1800
2	2.5830
3	10.946
4	36.692
5	74.967

#### 4.1.2 激励时间的影响

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。

### 4.2 接收机位置与最大传输速度的关系

——讨论接收机位置与传输速度的关系

### 4.3 阈值影响



## 全文总结

这里是全文总结内容。

2015 年 2 月 28 日,中央在北京召开全国精神文明建设工作表彰暨学雷锋志愿服务大会,公布全国文明城市(区)、文明村镇、文明单位名单。上海交通大学荣获全国文明单位称号。

全国文明单位这一荣誉是对交大人始终高度重视文明文化工作的肯定,是对交大长期以来文明创建工作成绩的褒奖。在学校党委、文明委的领导下,交大坚持将文明创建工作纳入学校建设世界一流大学的工作中,全体师生医护员工群策群力、积极开拓,落实国家和上海市有关文明创建的各项要求,以改革创新、科学发展为主线,以质量提升为目标,聚焦文明创建工作出现的重点和难点,优化文明创建工作机制,传播学校良好形象,提升社会美誉度,显著增强学校软实力。2007 至 2012 年间,上海交大连续三届荣获“上海市文明单位”称号,成为创建全国文明单位的新起点。

上海交大自启动争创全国文明单位工作以来,凝魂聚气、改革创新,积极培育和践行社会主义核心价值观。坚持统筹兼顾、多措并举,将争创全国文明单位与学校各项中心工作紧密结合,着力构建学校文明创建新格局,不断提升师生医护员工文明素养,以“冲击世界一流大学汇聚强大精神动力”为指导思想,以“聚焦改革、多元推进、以评促建、丰富内涵、彰显特色”为工作原则,并由全体校领导群策领衔“党的建设深化、思想教育深入、办学成绩显著、大学文化丰富、校园环境优化、社会责任担当”六大板块共 28 项重点突破工作,全面展现近年来交大文明创建工作的全貌和成就。

进入新阶段,学校将继续开拓文明创建工作新格局,不断深化工作理念和工作实践,创新工作载体、丰富活动内涵、凸显创建成效,积极服务于学校各项中心工作和改革发展的大局面,在上级党委、文明委的关心下,在学校党委的直接领导下,与时俱进、开拓创新,为深化内涵建设、加快建成世界一流大学、推动国家进步和社会发展而努力奋斗!

上海交通大学医学院附属仁济医院也获得全国文明单位称号。



## 参考文献

- [1] HIYAMA S, MORITANI Y. Molecular communication: Harnessing biochemical materials to engineer biomimetic communication systems[J]. Nano Communication Networks, 2010, 1(1): 20-30.
- [2] ATAKAN B. Molecular Communications and Nanonetworks[M]. Springer New York, 2014: 1-13.
- [3] 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.
- [4] VARMA P. Molecular communication[EB/OL]. <https://alchetron.com/Molecular-communication#References>.
- [5] 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.
- [6] DIGGE M, MOON R, GATTANI S. Application of Carbon Nanotubes in Drug Delivery: A Review[J]. International Journal of PharmTech Research, 2011, 4.
- [7] WEISS R, BASU S, HOOSHANGI S, et al. © 2003 Kluwer Academic Publishers. Printed in the Netherlands. Genetic circuit building blocks for cellular computation, communications, and signal processing[Z].
- [8] HIRATSUKA Y, TADA T, OIWA K, et al. Controlling the Direction of Kinesin-Driven Microtubule Movements along Microlithographic Tracks[J/OL]. Biophysical Journal, 2001, 81(3): 1555-1561. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0006349501758092>. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(01\)75809-2](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(01)75809-2).
- [9] FARSAD N, ECKFORD A, HIYAMA S, et al. Quick system design of vesicle-based active transport molecular communication by using a simple transport model[J]. Nano Communication Networks, 2011, 2: 175-188. DOI: 10.1016/j.nancom.2011.07.003.
- [10] LIN L, WU Q, LIU F, et al. Mutual Information and Maximum Achievable Rate for Mobile Molecular Communication Systems[J]. IEEE Transactions on NanoBioscience, 2018, PP: 1-1. DOI: 10.1109/TNB.2018.2870709.
- [11] ZUO-PENG L, JING Z, SHAO-BIN C, et al. Review on molecular communication[J]. Journal on Communications, 2013: 156-171.
- [12] 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.
- [13] 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.

- [14] WANG F, LIU X, LI G, et al. Selective electrodisolution of inorganic ions/DNA multilayer film for tunable DNA release[J]. *Journal of Materials Chemistry - J MATER CHEM*, 2009, 19. DOI: 10.1039/b812940a.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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](https://doi.org/10.1007/978-1-4615-6684-7_2). DOI: 10.1007/978-1-4615-6684-7\_2.
- [18] 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](https://doi.org/10.1007/1-4020-0613-6_5901). DOI: 10.1007/1-4020-0613-6\_5901.
- [19] 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](https://doi.org/10.1007/978-3-319-39193-9_6-1). DOI: 10.1007/978-3-319-39193-9\_6-1.
- [20] 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.
- [21] 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.
- [22] 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](https://doi.org/10.1007/978-3-319-39312-4_324). DOI: 10.1007/978-3-319-39312-4\_324.
- [23] 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](https://doi.org/10.1007/978-3-540-71488-0_11). DOI: 10.1007/978-3-540-71488-0\_11.
- [24] 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).

- [25] 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](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3818-5_2). DOI: 10.1007/978-1-4684-3818-5\_2.
- [26] 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>.
- [27] 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](https://doi.org/10.1007/978-3-319-23042-9_1). DOI: 10.1007/978-3-319-23042-9\_1.
- [28] 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](https://doi.org/10.1007/978-0-387-30160-0_786). DOI: 10.1007/978-0-387-30160-0\_786.
- [29] NEWMAN JOHN K E, Thomas-Alyea. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [30] Wiki. ButlerVolmerGibbsPlot[EB/OL]. <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:ButlerVolmerGibbsPlot.png#/media/File:ButlerVolmerGibbsPlot.png>.
- [31] 松井光二, 大貝理治. ZrOCl<sub>2</sub> 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 ZrOCl<sub>2</sub> 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 ZrOCl<sub>2</sub>Solutions: IV, Effects of ZrOCl<sub>2</sub>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.





## 致 谢

感谢那位最先制作出博士学位论文  $\text{\LaTeX}$  模板的交大物理系同学！

感谢 William Wang 同学对模板移植做出的巨大贡献！

感谢 @weijianwen 学长一直以来的开发和维护工作！

感谢 @sjtug 以及 @dyweb 对 0.9.5 之后版本的开发和维护工作！

感谢所有为模板贡献过代码的同学们, 以及所有测试和使用模板的各位同学！

感谢  $\text{\LaTeX}$  和 SJTUTHESES, 帮我节省了不少时间。





## A STUDY OF SYSTEMS MODELING IN DNA-BASED MOLECULAR COMMUNICATIONS

An imperial edict issued in 1896 by Emperor Guangxu, established Nanyang Public School in Shanghai. The normal school, school of foreign studies, middle school and a high school were established. Sheng Xuanhuai, the person responsible for proposing the idea to the emperor, became the first president and is regarded as the founder of the university.

During the 1930s, the university gained a reputation of nurturing top engineers. After the foundation of People's Republic, some faculties were transferred to other universities. A significant amount of its faculty were sent in 1956, by the national government, to Xi'an to help build up Xi'an Jiao Tong University in western China. Afterwards, the school was officially renamed Shanghai Jiao Tong University.

Since the reform and opening up policy in China, SJTU has taken the lead in management reform of institutions for higher education, regaining its vigor and vitality with an unprecedented momentum of growth. SJTU includes five beautiful campuses, Xuhui, Minhang, Luwan Qibao, and Fahu, taking up an area of about 3,225,833 m<sup>2</sup>. A number of disciplines have been advancing towards the top echelon internationally, and a batch of burgeoning branches of learning have taken an important position domestically.

Today SJTU has 31 schools (departments), 63 undergraduate programs, 250 masters-degree programs, 203 Ph.D. programs, 28 post-doctorate programs, and 11 state key laboratories and national engineering research centers.

SJTU boasts a large number of famous scientists and professors, including 35 academics of the Academy of Sciences and Academy of Engineering, 95 accredited professors and chair professors of the "Cheung Kong Scholars Program" and more than 2,000 professors and associate professors.

Its total enrollment of students amounts to 35,929, of which 1,564 are international students. There are 16,802 undergraduates, and 17,563 masters and Ph.D. candidates. After more than a century of operation, Jiao Tong University has inherited the old tradition of "high starting points, solid foundation, strict requirements and extensive practice." Students from SJTU have won top prizes in various competitions, including ACM International Collegiate Programming Contest, International Mathematical Contest in Modeling and Electronics Design Contests. Famous alumni include Jiang Zemin, Lu Dingyi, Ding Guangen, Wang Daohan, Qian Xuesen, Wu Wenjun, Zou Taofen, Mao Yisheng, Cai Er, Huang Yanpei, Shao Lizi, Wang An and many more. More than 200 of the academics of the Chinese Academy of Sciences and Chinese Academy of Engineering are alumni of Jiao Tong University.