中国科学 E辑：技术科学 2009 年 第 39 卷 第 2 期：249 ~ 255
www.scichina.com tech.scichina.com
《中国科学》杂志社
SCIENCE IN CHINA PRESS

纳米通道中离子输运机理的分子动力学仿真

陈敏[①], 陈云飞[①②*], 仲武[①], 杨决宽[①]

① 东南大学机械工程学院, 南京 210096
② MEMS 教育部重点实验室, 南京 210096
* E-mail: yunfeichen@seu.edu.cn

收稿日期: 2007-05-25; 接受日期: 2007-08-18
国家重点基础研究发展计划("973"计划)(批准号: 2006CB300404)、国家自然科学基金项目(批准号: 50475077, 50676019)、江苏省自然科学基金项目(批准号: BK2006510)、教育部博士点基金项目(批准号: 20050286019)和新世纪优秀人才支持计划项目(批准号: NCET-04-0470)资助

摘要 建立了一种两端带有缓冲液池的纳米通道流体电动输运的分子动力学模型, 仿真了纳米通道中的离子输运过程. 结果表明, 纳米通道的带电表面会引起双电层(EDL)域中反号离子的富余及同号离子的衰减, 在外加电场作用下, 通道中正负离子的定向移动将产生稳定的电泳电流, 该电流主要由 EDL 域中占主导地位的反号离子的定向移动产生; 当 EDL 域与外界有离子交换时, 电场的作用会导致 EDL 域内 Na^+和 Cl^-离子数量的减少, 平衡后, EDL 域的电中性将受到破坏, 对外显示的电性取决于表面电荷的特性; EDL 域内离子分布与连续理论预测的结果相差很大, 如壁面附近Na^+浓度峰值远低于理论预测值; 提高表面电荷密度可以有效提高反号离子在通道中的传输效率, 同时降低同号离子的传输效率. 仿真结果证实了经典扩散双电层理论模型无法准确描述纳米通道中的离子分布, 探明了相关实验现象的产生机理以及纳米通道中离子传输效率与表面电荷密度的关系, 为纳米泵的设计及应用提供了理论依据.

关键词
离子输运
纳米通道
分子动力学仿真
传输效率

多数固体物质在与水溶液接触时, 由于固体物质本身的离子化, 离子吸附以及离子溶解等机理, 固体表面上会获得电荷[1]. 通过带电表面对溶液中离子的作用, 在靠近表面的一个区域将形成双电层(EDL). EDL内的离子在外加电场的作用下将发生定向移动, 从而产生一系列电动现象, 如电泳、电渗等. 纳米尺度上的电动输运(electrokinetic transport)易于实现和控制, 在分析化学、生物医学以及微机电系统(MEMS)等领域具有广阔的应用前景, 如用于蛋白质、氨基酸及病毒等分子的分离、提取, 以及对其输运进行控制的纳米泵等[2~6]. 目前, 对纳米尺度电动输运机理的理论研究尚处于探索阶段, 纳米泵等生物纳机电系统(bio-NEMS)还未应用于实际[7].

近些年来, 对纳米通道中的电动输运现象开展了很多实验研究, 通道中的电流及电导率大小是描述离子输运效率的重要指标. 实验结果表明, 溶液的浓度和EDL的表面电荷密度是影响通道中电流及电导率大小的两个主要因素. Stein等人[2]测量了高度为70~1000 nm通道中的电导率, 观察到当溶液浓度低到一定程度时, 电导率远大于理论预测值, 此时溶液浓度和通道尺寸的变化不再影响电导率大小, 表面电荷密度成为影响电导率的主导因素; Dai等人[3]通过所建立的理论模型, 计算了直径为 30 nm的硅管中离子的传输速度及电流大小, 结果表明外电场作用下, 通道中的电流大小主要取决于表面电荷密度的高低, 但随着溶液浓度的增加, 电流大小受表面电荷

密度的影响将越来越小，在此基础上，他们根据场效应管控制电流的原理，提出通过控制EDL的表面电荷密度亦可以控制通道中的电流. Dai等人的工作开拓性地提出了流体场效应管纳米泵的雏形，其后，Karnik等人[4]制作出了类似于电子器件中MOSFET的流体场效应管纳米泵，通过实验测量及理论计算，得出溶液浓度较小时，表面电荷密度大小决定通道中的电导率及离子输运效率的高低，随着流体场效应管门电压的升高，通道中的反号离子浓度降低，电导率下降. 门电压高低决定通道中的离子浓度和电流大小，通过这一控制思想，成功地实现了对纳米通道中蛋白质分子输运的控制[3~6,8]. Pu等人[9]在通道中加入带电的荧光染料，通过实验首次观察到溶液的浓度较小时，通道两端施加外电场后，EDL的作用将导致正负离子同时在阴极区集结、同时在阳极区衰竭，Pu等人进一步分析了该现象的产生机理，推测双电层中反号离子的富余及同号离子的衰减是该现象发生的根本原因. 随着实验手段的提高，特别是大量先进测量设备(如CCD摄影机)的问世，对纳米通道中流体及离子传输过程的直接观察已成为了现实[9]. 实验观察虽直观而有效，却不能精确而定量地得到纳米通道中的很多指标，如电渗速度、EDL域中的离子浓度等. 分子动力学模拟(MD)是一种数字实验，通过求解系统中各个粒子的运动方程，可得到离子不同时刻的空间位置和速度状态，从而可以定量地统计出各项宏观指标. MD已成为一种有效的工具，广泛应用于纳米流体的研究工作中. Freund等人[10]模拟了纳米通道中浓度为 0.01 M仅含Cl^-的水溶液的电渗流，发现壁面附近的粘度值约为通道中心区域的 6 倍. Qiao等人[11,12]改进了Freund的模型，在溶液中同时加入正负离子，模拟高度为 0.95~10 nm通道内离子的浓度和电渗速度分布，结果表明，基于传统Poisson-Boltzmann和Navier-Stokes方程的连续理论预测与模拟结果偏差很大，譬如通道壁附近的反号离子浓度峰值远大于理论预测值，模拟得到的电渗速度远小于理论预测等. Ziarani等人[13]模拟了外力形式为正弦波和脉冲情况时，通道中的电渗流大小，通过求解Navier-Stokes方程，得出了电渗流的模拟值与理论值基本吻合的结论，这与Qiao等人的模拟结果相反. Kim等人[14,15]讨论了壁面粗糙情形下，通道中的离子分布以及电渗流大小，观察到粗糙表面会对固体表面附近的液体产生较平滑表面更大的粘滞力，从而降低电渗流. 此外，纳米尺度发生的很多现象甚至与连续理论完全相悖，如电荷倒置、逆流等现象[16].

实验结果已经证实，纳米通道中的离子传输效率主要取决于EDL的表面电荷密度和溶液浓度，然而，目前很多有关离子输运现象的实验观察只是定性的，纳米通道中离子输运机理的理论尚未建立，值得深入研究. 基于传统Poisson-Boltzmann及Navier-Stokes方程的连续体理论忽略离子之间、离子与水分子之间以及离子与管壁间的相互作用，亦不考虑通道中溶液的粘度变化，而当纳米通道的尺度与Debye长度处于同一量级时，分子间的作用已不容忽视，且相关报道也显示纳米通道中溶液的粘度不是常值[10,11]，因此，连续体理论模型还能否描述纳米通道中的离子分布及流体运动特性值得探讨. 近年来，通过MD这一有效的工具，研究者们模拟得到了不同壁面、不同外力形式等多种情形下，纳米通道中的流形、离子分布等，然而，通过MD研究纳米通道中的离子分布和流体运动特性时，目前所建立的模拟模型过于简单，均是根据系统呈电中性这一假设，人为给定一定数目的正负离子及表面元电荷，或者将一定数目的元电荷所带电量平均分配到各壁面原子上，且不考虑EDL域内的离子与外界的交换过程. 该假设可能会导致EDL域内的浓度及离子分布与实际情况不符；另外，由于这一假设，也无法清晰地获得纳米通道中离子输运过程的物理图象. 本文建立了一种两端带有缓冲液池的纳米通道流体电动输运的分子动力学模型，考察表面电荷密度对通道中正负离子传输过程的影响；模型中考虑了EDL域内的离子与外界存在离子交换，给出了符合工程实际的纳米通道EDL域内的离子分布，仿真结果表明，EDL域内离子分布与简化的分子动力学模型的模拟结果和连续理论预测的结果均相差较大，如Na^+浓度峰值仅为理论预测值的一半左右，沿着通道高度方向Na^+浓度曲线产生的波动等；在带电表面作用下，纳米通道EDL域中的反号离子数增多，而同号离子数减少，当施加外加电场时，EDL域中的电泳电流主要是由该域中占主导地位的反号离子的定向移动产生的；提高表面电荷密度可以有效提高反号离子在通道中的传输效率，同

时降低同号离子的传输效率. 通过对纳米通道中离子输运过程的模拟, 探明了相关实验现象[2,4,9]的产生机理以及纳米通道中离子传输效率与表面电荷密度的关系, 为纳米泵的设计及应用提供了理论依据.

1 扩散双电层理论模型

根据经典 Gouy-Chapman-Stern(GCS)扩散双电层理论模型, 在图 1 模型里, EDL 域内的电势与离子分布应遵守 Poisson-Boltzmann 方程, 即

$$\frac{\mathrm{d}^2\psi(z)}{\mathrm{d}z^2}=-\frac{e}{\varepsilon_r\varepsilon_0}\sum_{i=1}^{N}c_0\tilde{z}\mathrm{e}^{-e\tilde{z}\psi(z)/k_BT}, \quad (1)$$

其中 $\psi(z)$ 为 EDL 域沿通道高度方向的电势分布, 由表面电荷及通道中的带电离子产生. z 为通道高度方向坐标. k_B 为 Boltzmann 常数, e 为元电荷所带电量 (1.6×10^{-19} C), N 为通道中离子的种类, 此处为 2, c_0 为离子的体态浓度, $\tilde{z}$ 为离子的化合价, T 为系统的温度, ε_0 为真空介电常数, ε_r 为溶液的相对介电常数.

(1)式的边界条件为

$$\frac{\mathrm{d}\psi(z)}{\mathrm{d}z}\Big|_{z=\pm h/2}=\mp\frac{\sigma_s}{\varepsilon_0\varepsilon_r}, \quad (2)$$

其中 $z=\pm h/2$ 对应通道的上壁与下壁的坐标位置. σ_s 为表面电荷密度. σ_s 与表面电势 $\psi_{\pm h/2}$ 满足Grahame公式[17], 即

$$\sigma_s=\sqrt{8\varepsilon_r\varepsilon_0kT}\sinh(e\psi_{\pm h/2}/2k_BT)\{[\mathrm{NaCl}]\}^{1/2}. \quad (3)$$

由(1)~(3)式可求得EDL域的电势分布. 该区域内的离子服从Boltzmann分布[17], 即

$$c_z=c_0\,\mathrm{e}^{-\tilde{z}e\psi(z)/k_BT}. \quad (4)$$

将电势分布代入(4)式, 可解得 EDL 域内的离子分布.

本文通过数值方法求解上述理论模型[17,18]. 在计算过程中, 选择溶液的相对介电常数 ε_r 为常数 81[11].

双电层理论模型的很多问题尚未解决, 双电层理论还在不断改进中. 上述GCS模型作为目前广泛认同的一种理论模型, 虽然可以很好地解释很多电动现象, 但在定量地描述双电层区域内的离子分布时, 该理论建立在以下假设的基础上. 1) 扩散层中的反号离子为服从Boltzmann分布的点电荷; 2) 液相中的介电常数处处相同; 3) 系统成电中性. 事实上, 离子具有一定大小, 而不是点电荷, 如Cl^-离子的有效半径约为 0.18 nm[11], 与纳米通道的尺寸已处于同一量级, 不容忽视. 同时, 双电层自身形成的电场足以使介电常数发生显著改变, 双电层中的离子浓度亦足以使得扩散层中的介电常数远远偏离体态值[17]. 此外, 双电层区域是否呈电中性仍需进一步论证. 因此, GCS双电层理论模型能否准确描述纳米通道双电层区域的离子分布还有待检验.

2 分子动力学模型建立及模拟细节

图 1 为所建立的纳米通道流体电动输运模型示意图. 整个通道沿 x 方向分为左液池 A, EDL 域 C 及右液池 B 三部分. x 向长度为 8.46 nm, y 向宽度为 2.82 nm, z 向高度为 3.26 nm, 区域 A, B 和 C 的 x 向尺寸均为 2.82 nm. EDL 域中的离子在模拟过程中, 可在整个通道内自由穿梭, 外界液池的离子也可以自由进入 EDL 域, 这样, EDL 域与外界便有了离子交换过程, 整个模型符合工程实际. 图 1 中 E 表示外加切向电场, 符号“+”, “–”表明了其方向. 上下平板均由四层硅原子按照〈100〉方向排列组成, 这些 Si 原子在整个模拟过程中固定不动. 两对称平板间充满了一定浓度的 NaCl 水溶液. z 向为通道的高度方向, $z=\pm h/2$ 对应上下两板最里层 Si 原子位置. 上下两板最贴近溶液的两层 Si 原子之间的垂直距离即通道的高度. 模拟时, 在 x, y 方向施加周期性边界条件.

仿真系统中包含 2592 个水分子, Na^+和Cl^-离子的总数为 150, 将一定数目元电荷所带的电量平均分配到EDL域壁面上, 使壁面具有一定的表面电荷密度. 根据整个系统的电中性来确定Na^+和Cl^-的个数(Na^+和Cl^-离子总数维持恒定). 表 1 为本文模拟不同表面电荷密度时的 2 种工况, 其中工况 1 的表面电荷密度 (σ_s)为−0.303 C/m^2, 如此高的表面电荷密度在实际应用中是可以实现的[19].

通道中的水分子选择TIP4P模型[20], 模拟过程中采用SETTLE算法[21]保持水的几何形状. 使用L-J及Coulomb两种作用势来描述体系中相关原子间的相互作用力. 其中计算L-J作用势时, 除Si-Si原子间以及包含H原子的原子对外, 计算其他所有原子间的L-J作用, 各原子对间的L-J作用参数如表2所示[22], 势能截断半径取1.1 nm. 对于Coulomb静电作用势,

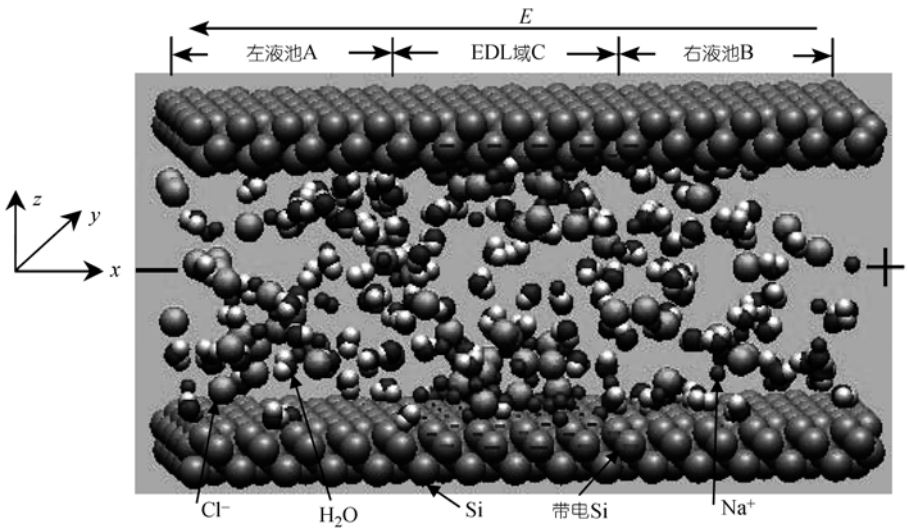

图 1　纳米通道流体电动输运模型示意图

表 1　模拟的 2 种工况

工况	σ_s/C·m^{-2}	Na^+/个	Cl^-/个	E_{ext}/V·nm^{-1}	模拟时间/ns
1	−0.303	90	60	2.5	6
2	−0.101	80	70	2.5	6

表 2　L-J 势作用参数 $U(r)=4\varepsilon[(\sigma/r_{ij})^{12}-(\sigma/r_{ij})^{6}]$

作用原子	σ/Å	ε/kJ·mol^{-1}
O -O	3.169	0.6502
O-Na^+	2.876	0.5216
O-Cl^-	3.785	0.5216
O-Si	3.278	0.3278
Na^+-Na^+	2.583	0.4184
Na^+-Cl^-	3.492	0.4184
Na^+-Si	2.985	1.0118
Cl^--Cl^-	4.401	0.4184
Cl^--Si	3.894	1.0118

计算所有带电粒子(包括Na^+, Cl^-, 带电Si原子以及TIP4P水分子中的带电原子)间的相互作用. 带电粒子之间的静电作用是长程力, 简单地采用截断半径的方法计算精度不高, 故静电势的计算按照带修正项的Ewald加和算法计算[23], 其中实空间静电力计算的截断半径取1.1 nm. 运动方程按照leap-frog算法[24]计算, 时间步长选择 2 fs. 通过Berendsen调温方法[25], 使系统温度保持在 298.0 K.

模拟开始时, 将 TIP4P 水分子及 Na^+和 Cl^-离子随机排布在通道中, 并按照 Maxwelle 分布给每个粒子一定的初速度. 模拟 2000000 个时间步长(共 4 ns)以期整个体系达到平衡. 平衡后沿-x方向在通道两侧施加电场(如图1所示), 再模拟 1 ns, 模拟系统达到电场作用下的新的平衡. 此时, 由于正负离子的定向移动, 通道中将形成稳定的电泳电流. 统计出工况 1 和 2 两种情形下, 有无电场作用时 EDL 域中的正负离子个数及浓度分布情况, 同时统计出外加电场作用下, 一定时间内通过 EDL 域中心横截面的正负离子数目.

模拟程序具备并行计算功能, 通过多处理器并行计算大幅提高了计算效率. 本文使用东南大学 IBM1350 系列并行机群, 选择 16 个结点, 32 个进程计算, 计算速度较普通双核 PC 机提高将近 30 倍.

3　结果及讨论

3.1　双电层的离子分布

纳米通道中的带电离子、带电表面以及溶剂间的相互作用复杂, 基于连续假设的理论模型不能考虑纳米尺度上粒子间相互作用, 以GCS双电层理论模型描述纳米通道 EDL 域内的离子分布是目前电渗理论的基础, 采用分子动力学模型研究该区域双电层的离子分布具有重要的理论意义.

为考察纳米通道的带电表面对溶液中带电离子的作用和外加电场对EDL域内离子浓度的影响, 同时为了检验整个EDL域是否呈电中性, 本文研究 2 种表面电荷密度工况下, 如表 1, 在外加电场作用前后, 体系 EDL 域内正负离子总数及该域内的净电荷数,

统计结果如表 3 所示. 由表 3 可见: 1) 无论有无电场作用, EDL域中的反号离子数均大于同号离子数, 占主导地位, 纳米通道的带电表面与通道中正负离子的静电作用导致了EDL域中反号离子的富余及同号离子的衰减, 比较两种工况还可观察到, 由工况 2 到工况 1, 随着表面电荷密度的增加, EDL域内的反号离子富余及同号离子的衰减程度愈加显著; 2) 在电场的作用下, EDL域中的正负离子不断地与外界发生交换, 达到平衡后, 该区域正负离子数目大量减少, EDL域由施加电场前的电中性转化为电阴性. 如对于工况 1, 施加电场前, EDL域内的净电荷为+29*e*, 与壁面所带的–30*e*电量基本中和, 整个EDL域呈电中性, 而施加电场后, EDL域内净电荷减少为+22*e*, 此时EDL域呈电阴性. 工况 2 亦是如此. 由此可见, EDL域在外加电场作用下, 并不是电中性的, 以前模拟电渗流的MD模型[10~14]的电中性假设值得商榷.

表 3 EDL 域内离子个数统计

工况	壁面电荷	施加电场前后	离子个数		净电荷
			Na^+	Cl^-	
1	–30*e*	前	56	27	+29*e*
		后	31	9	+22*e*
2	–10*e*	前	34	25	+9*e*
		后	24	18	+6*e*

相关文献对简化模型纳米通道EDL域中的离子分布已有报道[11], 为进一步探究与外界有离子交换的EDL域中的离子分布, 同时检验GCS双电层理论模型对离子分布的描述是否准确, 统计电场作用下, 系统达到平衡后, 工况 1 条件下, EDL域中的Na^+和Cl^-离子浓度沿通道高度方向的分布情况, 如图 2 所示(工况 2 的离子分布特点与工况 1 类似). 图 2 中, 实线为MD模拟得到的结果, 虚线为Poisson- Boltzmann方程的预测值. 解Poisson-Boltzmann方程时, 体态区域的浓度选择MD模拟得到的结果, 取 1.5 M. 选取离子浓度最大值的位置也与MD模拟结果保持一致.

由图 2 可见, 在离壁面约 0.2 nm 处Na^+浓度达到最高峰值, 约为 17 M. 距离壁面 0.14~0.3 nm 区域, Na^+处于较高浓度. Cl^-, Na^+在 1.1~2.2 nm 区域与理论值基本一致, 其他区域浓度与理论预测相差很大.

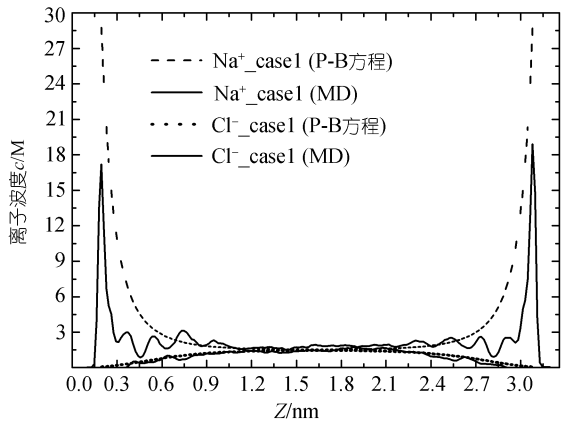

图 2 EDL 域中 Na^+, Cl^-离子的浓度沿通道高度方向的剖面图(图中横轴以图 1 中的下壁面为起点, 为通道高度方向, 纵轴对应离子浓度值, 字符 MD 表示分子动力学模拟结果, P-B 方程表示由连续理论的 Poisson-Boltzmann 方程计算得到的结果)

主要有二. 1) Na^+浓度最大峰值仅为理论预测值的一半左右. 文献中曾报道过EDL域中Na^+浓度的峰值远大于理论预测值[11], 而本文观察到事实并非如此. 原因在于文献[11]讨论的模型不考虑EDL域内部的离子与外界的交换过程, 认为该区域内的离子总数始终恒定, 而通过表 3 可知, EDL域内的正负离子个数在电场的作用下大量减少. 可见, 考虑与外界的离子交换后, 电场作用下, EDL域内反号离子浓度的最大值低于理论预测值. 2) 在距离壁面 0.3~1.1 nm区域, Na^+浓度出现了4个波动, 而不是按照理论预测, 由峰值浓度一直下降到体态浓度. 该现象的产生是由于正负离子与水分子间的相互作用所致. 事实上, 在距离壁面 0.3~1.1 nm区域, Na^+的四个波峰基本对应着水密度的四个波谷, Na^+与水分子的相互作用使得Na^+更容易进入水分子密度较小的波谷, 从而形成Na^+浓度的波峰, 此即图 2 中Na^+浓度出现波动的原因.

3.2 表面电荷密度对离子输运效率的影响

纳米通道中的离子输运效率是一个重要指标, 对其进行有效地控制在生物医学、药物学等领域具有重要的应用意义. 目前, 相关实验已定性地观察到表面电荷密度可以影响纳米通道中的离子输运效率[2,4], 实验[9]还观察到纳米通道中正负离子同在阴极集结、同在阳极衰竭这一特殊现象. 表面电荷密度是怎样

影响离子在纳米通道中的输运效率的? 如何有效地控制正负离子的传输效率? 正负离子同极集结、同极衰竭现象产生的机理是什么? 本文利用分子动力学模拟, 通过对通道中离子输运过程的监测, 探究上述疑问.

对于表 1 所示的工况 1 和 2, 外加电场作用下, 当模拟体系达到平衡后, 每隔 0.2 ns统计一次通过 EDL 域 C 的正负离子个数, 如图 3 所示, 横坐标为统计时间, 纵坐标为通过 EDL 域的离子数量. 根据图 3 的统计结果, 以箭头粗细表示通过的离子数量多少, 箭头方向表示离子的运动方向, 描绘出正负离子在 EDL 域中的传输效率示意图, 如图 4 所示. 图 3 和 4 中的 Φ_1^+和 Φ_1^-分别表示工况 1 情形时(σ_s= −0.303 C/m^2), 通过 EDL 域的正、负离子流量, Φ_2^+和 Φ_2^-分别表示工况 2 情形时(σ_s= −0.101 C/m^2), 相同时间内通过 EDL 域的正、负离子流量.

由图 3 和 4 可以观察到三点. 1) $\Phi_1^+>\Phi_1^-$, $\Phi_2^+>\Phi_2^-$. 这说明一定时间内, 通过纳米通道 EDL 域的正离子数大于负离子数. 需要指明的是, 为了保证整个系统呈电中性, 通道中加入的总的正离子数多于负离子数, 尽管如此, 相对正负离子流量的较大差异, 体系中总的正负离子数量差可以忽略. 如图 3 中 Φ_1^+约为 800 个左右, 而 Φ_1^-仅为 100 左右, Φ_1^+为 Φ_1^-的 8 倍, 而该情形下, 通道中加入的总的正离子数仅为负离子的 1.5 倍. 由 3.1 知, 纳米通道中的带电表面引起了 EDL 域内反号离子的富余及同号离子的衰减, 故在外加电场作用下, 单位时间内通过 EDL 域内的反号

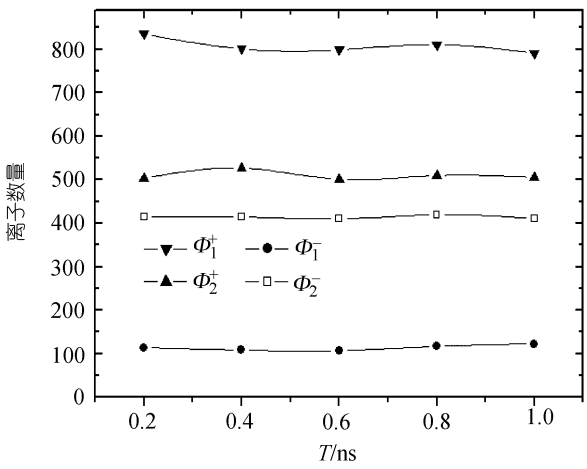

图 3　通过 EDL 域的正负离子数量统计图

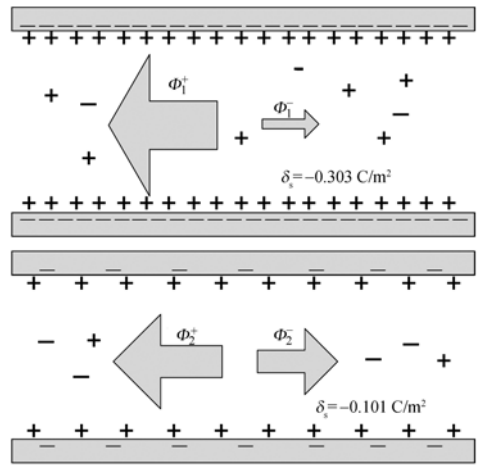

图 4　正负离子在 EDL 域中的传输效率示意图

离子数多于同号离子数, 该域中的电泳电流主要由占主导地位的反号离子产生. 这正是实验中观察到的正负离子同在阴极区集结、同在阳极区衰减的根源. 2) $\Phi_1^+>\Phi_2^+$, $\Phi_1^-<\Phi_2^-$. 如图 3 所示, 随着表面电荷密度由 −0.101 C/m^2 增加到−0.303 C/m^2, 0.2 ns内通过EDL域的正离子数由约 500个增加到800个左右, 而通过的负离子由约 400 个减少到100个左右. 可见, 表面电荷密度的增加使得EDL域内的反号离子的富余及同号离子的衰减程度增加, 外加电场作用下, 等时间内通过EDL域的反号离子数量增加, 而通过的同号离子减少. 因此, 提高表面电荷密度, 可以有效提高反号离子的传输效率, 同时降低同号离子的传输效率. 3) $\Phi_1^+ + \Phi_1^- \approx \Phi_2^+ + \Phi_2^-$. 说明在该浓度下, 通道中的电泳电流与表面电荷密度大小无关. 模拟体系中共有 150 个Na^+, Cl^-离子, 表 1 中的两种工况下, Na^+, Cl^-浓度均较高, 超过 1 mol/l. 实验中观察到当溶液的浓度较高时, 表面电荷密度与通道中的电导率大小无关[2], MD模拟结果与此亦有很好的吻合.

4　结论

本文建立了一种纳米通道流体电动输运的分子动力学模型, 给出了符合工程实际的纳米通道 EDL 域内的离子分布, 实现了对纳米通道中离子传输过程的模拟仿真. 通过考察不同表面电荷密度情形下, 纳米通道中正负离子的传输过程, 得出以下结论.

1) 当 EDL 域与外界有离子交换时, 电场的作用会导致 EDL 域内的 Na^+, Cl^-离子数量的减少; 平衡后,

EDL 域由不加电场时的电中性转化为明显的电阴性; 沿通道高度方向, EDL 域内的离子分布与简化模型的模拟结果及连续理论预测结果均相差很大, 如 Na^+浓度峰值低于理论值, 沿通道高度方向 Na^+浓度出现的波动等. 由此可见, 目前的 GCS 双电层理论模型不能准确描述双电层区域内的离子分布, 双电层理论仍需进一步完善.

2) 纳米通道的带电表面会引起 EDL 域中的反号离子富余和同号离子的衰减, 外加电场作用下, EDL 域中正负离子的定向移动产生稳定的电泳电流, 其中占主导地位的反号离子的定向移动对电泳电流的贡献较大. 这正是纳米通道中正负离子同极集结、同极衰竭现象产生的机理所在.

3) 随着表面电荷密度的增加, EDL 域内的反号离子富余及同号离子的衰减程度愈加显著, 电场作用下, 反号离子在 EDL 域中的传输效率提高, 而同号离子的传输效率则降低. 可见, 控制表面电荷密度可以作为控制纳米通道中正负离子传输效率的有效手段. 这对纳米通道中离子的分离、提取等有重要的应用意义.

参考文献

1 Ronald F P. Physicochemical Hydrodynamics: An Introduction. New York: Wiley, 1994. 182—196
2 Stein D, Kruithof M, Dekker C. Surface-charge-governed ion transport in nanofluidic channels. Phys Rev Lett, 2004, 93: 035901[DOI]
3 Dai G J H, Yang P D, Majumdar A. Ion transport in nanofluidic channels. Nano Lett, 2004, 4(1): 137—142[DOI]
4 Karnik R, Fan R, Yue M, et al. Electrostatic control of ions and molecules in nanofluidic transistors. Nano Lett, 2005, 5(5): 943—948[DOI]
5 Karnik R, Castelino K, Fan R, et al. Effects of biological reactions and modifications on conductance of nanofluidic channels. Nano Lett, 2005, 5(9): 1638—1642[DOI]
6 Fan R, YueM, Karnik R, et al. Polarity switching and transient responses in single nanotube nanofluidic transistors. Phys Rev Lett, 2005, 95: 086607[DOI]
7 Taylor J, Carolyn L R. Application of continuum mechanics to fluid flow in nanochannels. Microfluid Nanofluid, 2005, 1(4): 356—363[DOI]
8 Karnik R, Castelino K. Field-effect control of protein transport in a nanofluidic transistor circuit. Appl Phys Lett, 2006, 88: 123114[DOI]
9 Pu Q S, Yun J S, Temkin H, et al. Ion-enrichment and ion-depletion effect of nanochannel structures. Nano Lett, 2004, 4(6): 1099—1103[DOI]
10 Freund J B. Electro-osmosis in a nanometer-scale channel studied by atomistic simulation. J Chem Phys, 2002, 116(5): 2194—2200[DOI]
11 Qiao R, Aluru N R. Ion concentrations and velocity profiles in nanochannel electroosmotic flows. J Chem Phys, 2003, 118(10): 4692—4701[DOI]
12 Qiao R, Aluru N R. Surface-charge-induced asymmetric electrokinetic transport in confined silicon nanochannels. Appl Phys Lett, 2005, 86: 143105[DOI]
13 Ziarani A S, Mohamad A A. A molecular dynamics study of perturbed poiseuille flow in a nanochannel. Microfluid Nanofluid, 2005, 2(1): 12—20[DOI]
14 Kim D, Darve E. Molecular dynamics simulation of electro-osmotic flows in rough wall nanochannels. Phys Rev E, 2006, 73: 051203[DOI]
15 Yang S C. Effects of surface roughness and interface wettability on nanoscale flow in a nanochannel. Microfluid Nanofluid, 2006, 2(6): 501—511[DOI]
16 Qiao R, Aluru N R. Charge inversion and flow reversal in a nanochannel electro-osmotic flow. Phys Rev Lett, 2004, 92: 198301[DOI]
17 Jacob N, Israelachvili. Intermolecular and Surface Force. 2nd ed. New York: Academic Press, 1992
18 Mitchell M J, Qiao R, Aluru N R. Meshless analisis of steady-state electro-osmotic transport. J Microelectromech S, 2000, 9(4): 435—449[DOI]
19 Poppe H, Cifuentes A, Kok W. Theoretical description of the influence of external radial fields on the electroosmotic flow in capillary electrophoresis. Anal Chem, 1996, 68(5): 888—893[DOI]
20 Jorgensen W L, Chandrasekhar J, Madura J D, et al. Comparison of simple potential functions for simulating liquid water. J Chem Phys, 1983, 79(2): 926—935[DOI]
21 Miyamoto S, Kollman P A. An analytical version of the shake and rattle algorithm for rigid water models. J Chem Phys, 1992, 13(8): 952—962
22 Koneshan S, Jayendran C R, Lynden-Bell R M, et al. Solvent structure, dynamics, and ion mobility in aqueous solution at 25℃. J Phys Chem B, 1998, 102(21): 4193—4204[DOI]
23 Yeh I, Berkowitz M. Ewald summation for systems with slab geometry. J Chem Phys, 1999, 111(7): 3155—3162[DOI]
24 Allen M P, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquids. Oxford: Clarendon Press, 1987. 78—82
25 Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath. J Chem Phys, 1984, 81(9): 3684—3690[DOI]