

Theory of Electrokinetic Movement
for the Particle in Micro/nanofluidics

微纳通道内颗粒 在电动力驱动下的运动机理

钱诗智 周 腾 史留勇 袁成宇 著



北京邮电大学出版社
www.buptpress.com

微纳通道内颗粒在电力驱动下的 运动机理

钱诗智 周 腾 著
史留勇 袁成宇

北京邮电大学出版社
· 北京 ·

内 容 简 介

本书针对微纳通道中,电场驱动下颗粒运动及电泳、电渗现象进行了讨论。本书重点阐述微纳尺度下颗粒流相关的数值模拟以及实验分析。数值仿真采用商用有限元工具包 COMSOL Multiphysics 完成,此软件是多物理场耦合的有效工具,可以在颗粒在微纳通道中的受力与应力分析方面为研究者提供帮助。

COMSOL Multiphysics 是以有限元法为基础,通过求解偏微分方程(单场)或偏微分方程组(多场)来实现真实物理现象的仿真,进而达到用数学方法求解真实世界物理现象的目的。然而微流控芯片是一个多学科交叉的领域,部分研究者并不擅长 COMSOL 程序编写,本书特意提供每一个案例的源程序,读者在使用时可以根据研究需求进行扩展。

图书在版编目(CIP)数据

微纳通道内颗粒在电动力驱动下的运动机理 / 钱诗智等著. -- 北京: 北京邮电大学出版社, 2017.5

ISBN 978-7-5635-5079-1

I. ①微… II. ①钱… III. ①数据通道—电动力学—研究 IV. ①TP336②O442

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 079218 号

书 名 微纳通道内颗粒在电动力驱动下的运动机理

著 者 钱诗智 周 腾 史留勇 袁成宇

责任编辑 沙一飞

出版发行 北京邮电大学出版社

社 址 北京市海淀区西土城路 10 号(100876)

电话传真 010-82333010 62282185(发行部) 010-82333009 62283578(传真)

网 址 www.buptpress3.com

电子信箱 ctrd@buptpress.com

经 销 各地新华书店

印 刷 北京九州迅驰传媒文化有限公司

开 本 787 mm×1 092 mm 1/16

印 张 19.25

字 数 491 千字

版 次 2017 年 5 月第 1 版 2017 年 5 月第 1 次印刷

ISBN 978-7-5635-5079-1

定价: 58.00 元

如有质量问题请与发行部联系

版权所有 侵权必究

前 言

本书针对微纳通道中,电场驱动下的颗粒运动及电泳、电渗现象进行了讨论。本书重点阐述微纳尺度下颗粒流相关的数值模拟以及实验分析。数值仿真采用商用有限元工具包 COMSOL Multiphysics 完成,此软件是多物理场耦合的有效工具,可以在颗粒在微纳通道中的受力与应力分析方面为研究者提供帮助。COMSOL Multiphysics 是以有限元法为基础,通过求解偏微分方程(单场)或偏微分方程组(多场)来实现真实物理现象的仿真,进而达到用数学方法求解真实世界物理现象的目的。然而微流控芯片是一个多学科交叉的领域,部分研究者并不擅长 COMSOL 程序编写,本书特意提供每一个案例的源程序代码,读者在使用时可以根据研究需求进行扩展以获得更深层次的思考和感悟。

本书的正文部分包括了对微/纳流控芯片和直流电动基础理论的回顾(第 1 章),带电平面附近双电层和带电纳米孔中电渗流的数值模拟(第 2 章),微流控芯片中使用 EDL 薄层假设下动电粒子运输的直接数值模拟(第 3~6 章),纳流控芯片中结合有限 EDL 效应下动电粒子运输的直接数值模拟(第 7~10 章)。值得注意的是,本书并不是当前基于动电学的微/纳米芯片的研究综述,并且未详细讲解有关交直流电学的讨论和微/纳米加工设备制造技术。

本书主要基于著者的一些期刊文章来撰写,因此,在本书的开始,我们对这些期刊文章的合著者表示感谢。包括欧道明大学的 Ali Beskok 教授、克莱姆森大学 Xiangchun Xuan 教授、岭南大学的 Sang Woo Joo 教授、印度坎普尔理工学院的 Ashutosh Sharma 教授、巴黎第七大学的 Benjamin Mauroy 教授以及华中科技大学的刘晶教授。另外,宾夕法尼亚大学的 Howard H. Hu 教授也对本书的第 5 章提出了一些建议。

感谢在读硕士葛鉴、王瀚林等研究生及本科生在书稿整理、绘图等工作当中所给予的大力支持;感谢汝绍锋、张先满、张燕、王爱华、廖宇兰等中青年教师对本书部分内容的编写,以及架构所提出的宝贵意见。

本书得到了海南大学机电工程学院和北京邮电大学出版社的关心与支持,我们表示深切的谢意。

目 录

第 1 章 微纳流体中电动力学基础	1
1.1 微纳流体简介	1
1.2 微纳流体力学中的粒子运输和处理	2
1.3 电动力学基础知识	3
1.3.1 双电层	3
1.3.2 电渗	4
1.3.3 电泳	6
1.3.4 介电泳	8
1.3.5 感生电荷电动力学	9
1.4 本章小结	10
本章参考文献	10
第 2 章 在纳米孔中双电层和电渗流的数值仿真	19
2.1 双电层	19
2.2 纳米孔中的电渗流	30
2.3 本章小结	40
本章参考文献	40
第 3 章 圆形粒子在微通道中的瞬态动电运动	41
3.1 引言	41
3.2 数学模型	42
3.3 数学模型在 COMSOL 上的实现	45
3.4 结果和讨论	72
3.4.1 直微通道中	72
3.4.2 收缩-扩张微通道中	78
3.4.3 带障碍的 Y 形微通道	83
3.4.4 L 形微通道中	85
3.5 本章小结	93
本章参考文献	93

第 4 章 微直通道中柱状细胞的电动运输	97
4.1 引言	97
4.2 实验装置	98
4.3 数学模型	99
4.4 COMSOL 中的数值实现	101
4.5 结果与讨论	113
4.5.1 实验结果	113
4.5.2 通道壁的作用	114
4.5.3 电场的作用	117
4.5.4 Zeta 电势比例的作用	118
4.5.5 粒子纵横比的作用	119
4.5.6 粒子初始角度的影响	120
4.6 本章小结	121
拓展阅读	121
本章参考文献	123
第 5 章 狭缝内颗粒在剪切与电动力作用下的变形	126
5.1 引言	126
5.2 剪切变形	127
5.2.1 数学模型	127
5.2.2 数值实现	128
5.2.3 结果与讨论	133
5.3 电动力引起的颗粒变形	137
5.3.1 数学模型	137
5.3.2 数值实现和验证	138
5.3.3 结果和讨论	150
5.4 本章小结	156
本章参考文献	157
第 6 章 直流电场中胶体粒子之间的相互作用	159
6.1 引言	159
6.2 数学模型	160
6.3 Comsol 中的数值实现	162
6.4 结果与讨论	173
6.4.1 粒子-粒子交互作用及布朗运动的比较	173
6.4.2 平行方向, $\theta=0^\circ$	174
6.4.3 垂直方向, $\theta=90^\circ$	176
6.4.4 介于平行与垂直之间的方向, $0^\circ<\theta<90^\circ$	177
6.5 本章小结	180

本章参考文献	180
第 7 章 Poisson-Boltzmann 方法下圆柱形颗粒穿过纳米孔的动电输运	182
7.1 引言	182
7.2 数学模型	184
7.2.1 数学模型的尺寸形式	184
7.2.2 数学模型的无量纲形式	186
7.3 COMSOL 和代码验证的数值实现	187
7.4 结果和讨论	203
7.4.1 粒子初始位置的影响	203
7.4.2 粒子初始横向偏移的影响	206
7.4.3 纳米孔表面电荷密度的影响	210
7.5 本章小结	212
本章参考文献	213
第 8 章 Poisson-Nernst-Planck 多离子模型下圆柱形粒子通过纳米孔的动电输运	216
8.1 引言	216
8.2 数学模型	217
8.2.1 数学模型的尺寸形式	218
8.2.2 数学模型的无量纲形式	219
8.3 在 COMSOL 中的数值实现与代码验证	220
8.4 结果与讨论	235
8.4.1 PB 模型和 PNP 模型的比较	235
8.4.2 粒子半径与德拜长度比值的影响	236
8.4.3 粒子初始方向的影响	239
8.4.4 以纳米孔中心线为基准的横向偏移的影响	241
8.4.5 纳米孔表面电荷的影响	243
8.5 本章小结	246
本章参考文献	246
第 9 章 场效控制下的 DNA 通过纳米孔输运	250
9.1 引言	250
9.2 数学模型	252
9.3 COMSOL Multiphysics 软件的实现和代码验证	255
9.4 结果及讨论	267
9.4.1 门电势的影响	267
9.4.2 粒子半径与德拜长度比值的影响	272
9.4.3 纳米孔介电常数的影响	273
9.5 本章小结	274
本章参考文献	275

第 10 章 电动粒子通过带有浮动电极的纳米孔	279
10.1 引言	279
10.2 数学模型	279
10.3 COMSOL Multiphysics 的实现	282
10.4 结果及讨论	292
10.4.1 电场的影响	292
10.4.2 粒子半径和德拜长度比值的影响	296
10.5 本章小结	299
本章参考文献	299

第 1 章 微纳流体中电动力学基础

首先,本章将简要介绍微流体的起源、发展和应用以及从微流体到纳流体的演变。微纳流体在微米、纳米级通道中质点运动方面的许多应用是相关的。在微纳流体领域中,电动力学已经成为操纵指点方面最有前途的工具之一。因此,对质点在电动力下微纳级通道中运动的综合理解对于微流控装置的发展至关重要。

其次,本章还简要概述直流电场下电动力学的基础,包括 EDL、EOF、电泳、DEP 和 ICEK。

1.1 微纳流体简介

微流体是一种处理液体(包括液滴和悬浮颗粒)的技术,它在几何上局限于一个很小的范围内,通常大于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 、小于 1 mm 。最初发展微流体体系的目的是因为生物和化学领域的微量分析工具的需要,特别是由于 20 世纪 80 年代基因组学的爆炸式发展(Whitesides 2006)。同时,在精密加工技术上的重要发展,成功运用在微电子学上,这也推动了微流体发展(Vervoort, De Rooij 2003; Whitesides 2006)。类似于集成电路对计算和自动化的重要影响,微流体对各种生物和化学上的运用,有着同样重要的革新化的作用。狭小的微通道和高集成通信网络满足了生化领域的许多要求,例如样本体积小、花费低、响应快速、大规模并行和自动分析、灵敏度高和可携带性强,以及最小的交叉污染。

微流体系统有着广泛且潜在的运用,包括生物检测、化学和生物反应器、医药合成、临床诊断和环境监测(Dittrich, Manz 2006; Melin, Quake 2007; Gomez 2008; Teh et al. 2008; Ahmed et al. 2010; Lombardi, Dittrich 2010; Wang, Wong 2010)。

近年来,在单分子研究方面,人们对基于纳流体检测的兴趣逐渐上升,这要求至少一个典型尺寸的微管道在 100 nm 以下。从微流体向纳流体的演变过程中,伴随着新的物理现象(Sparreboom, van den Berg, Eijkel 2009; Schoch, Han, Renaud 2008; Daiguji 2010)。例如,离子在纳流体中的移动是通过表面电荷控制的,体离子浓度的独立是由于不断提高的面体比(Schoch, van Lintel, Renaud 2005; Stein, Kruithof, Dekker 2004; Karnik et al. 2005; Nam et al. 2009; Cheng, Guo 2010; Daiguji 2010; Daiguji, Yang, Majumdar 2003; Joshi et al. 2010)。这种独特的现象提供了一种可能性,即选择性地控制离子通过纳米孔来达到不同的目的(Baker, Choi, Martin 2006; Garcia-Gimenez et al. 2009; Schoch, Han, Renaud 2008; Vlassioux, Smirnov, Siwy 2008)。当这种典型的纳流体的长度变得可与德拜长度相比较时,这种电荷可控性变得更加重要(Schoch, Han, Renaud 2008)。

在纳米制造技术上的重要进步也带动了纳流体的研究和运用(Kimetal. 2007; Lathrop et al. 2010; Junget et al. 2009; Kalman et al. 2009; Nam et al. 2009; Zhang, Wood, Lee 2009; Joshi et al. 2010)。一个类似二极管的电流电压通过一个不对称的纳米孔,把这个称作离子电流整流现象,表明了纳流体逻辑电路中的潜在运用(Cheng, Guo 2009, 2010; Cruz-Chu, Aksimentiev, Schulten 2009; Howorka, Siwy 2009; Vlassiouk, Kozel, Siwy 2009; Yameen et al. 2009; Ai et al. 2010; Guo et al. 2010; Yusko, An, Mayer 2010)。类似于在微电子学中的金属氧化物半导体场效应晶体管(MOSFETs),纳米孔的表面电荷可以通过一个组装在沿着纳米孔外表面上的带电可寻址栅电极来控制。我们把这种概念称为纳流体场效应晶体管(FET),它为复杂的生化分析和计算创造了大规模的离子集成电路提供了一个机会。我们利用DNA分子在纳米孔的移动来检测在一个单一DNA分子中核苷酸的基本序列。基于纳米孔的DNA测序已经成为最权威的获取高产量且经济实惠的DNA序列的方法之一(Storm et al. 2005; Rhee Burns 2006; Healy, Schiedt, Morrison 2007; Dekker 2007; Griffiths 2008; Howorka Siwy 2009; Gupta 2008; Mukhopadhyay 2009; Derrington et al. 2010; Lathrop et al. 2010; McNally et al. 2010)。纳流体也在清洁能源的产生(van der Heyden et al. 2006; Pennathur, Eijkel, van denBerg 2007; Xie et al. 2008; Wang, Kang 2010)、水的净化和海水淡化方面提供了一种潜在的可能(Kim et al. 2010; Shannon 2010)。

1.2 微纳流体力学中的粒子运输和处理

微纳米合成粒子和应用于生物医学中生物微粒的运输及处理已经成为微纳米流体力学中至关重要的问题(Toner, Irimia 2005; Castillo, Dimaki, Svendsen 2009; Kang, Li 2009)。例如,血液是一个复杂的、涵盖各种细胞的混合物,包括红细胞、白细胞和血小板,如果只需要分析红细胞,就要先把它们从混合物中分离提纯出来,然后在微流体设备中进一步进行基因分析或临床诊断(Toner, Irimia 2005)。由于尺寸的影响,针对于宏观物体的传统处理技术并不适用于微纳米粒子。因此,人们开发了各种各样的微纳米粒子处理技术。

电动力学指电场对带电的或可极化的流体、悬浮粒子产生静电力,进而诱发流体和粒子的运动。随着纳制备技术的显著提高,电场可以很容易地按比例缩小到纳米尺度,于是,电动力学成为最有效的理论之一。电动力学也是微纳流体力学中最有前景的技术之一,它能够在只有电场而没有移动部件的条件下运输和处理粒子(Ramos et al. 1998; Hughes 2000; Wong et al. 2004; Kang, Li 2009; Karniadakis, Beskok, Aluru 2005),因此,基于电动力学的微流控设备比机械微流控设备可靠性更好,微型电极的制造比纳米级移动组件更容易。此外,基于电动力学的微流控设备更容易与外部微电子设备兼容。

基于应用电场的不同类型,电动力学现象可以分为直流(DC)和交流(AC)电动力学。在此项研究项目中,我们更致力于直流电动力学方面的研究,特别是电渗、电泳、双向电泳、ICEK。

1.3 电动力学基础知识

电动力学和胶体科学理论领域有许多有价值的书籍,例如, Hunter(2001)、Li(2004)、Masliyah 和 Bhattacharjee(2006)合著的书。在此部分,简要总结出了直流电动力学的基础知识。

1.3.1 双电层

通常情况下,当大多数固体表面与离子水溶液接触时,它们一般会获得表面电荷。表面电荷最初主要是由于化学组分的吸附或分解而形成的(Hunter 2001; Li 2004)。带电平面和周围的离子间的静电相互作用,使它从带电的表面吸引相反电荷离子以及排斥同种电荷离子。因此,在带电表面的附近形成了主要由相反电荷离子构成的一层薄膜,通常把它称为 EDL。这层薄膜由两层组成,分别为紧密层和扩散层,如图 1-1 所示。在紧密层内的离子由于强大的静电力作用,是固定不动的;而在扩散层内的离子是可以自由移动的。因此,我们主要关心扩散层。在扩散层里面,由净电荷产生的电势服从经典的 Poisson 方程:

$$-\epsilon_0\epsilon_f\nabla^2\phi=\sum_{i=1}^nFz_ic_i\tag{1-1}$$

该式中, ϵ_0 和 ϵ_f 分别表示真空中绝对的介电常数和流体中相对的介电常数; ϕ 表示是在流体中的电势; F 是法拉第常数; z_i 是第 i 个离子的(化合)价; c_i 是第 i 个离子的摩尔浓度; n 则是离子的总价数。

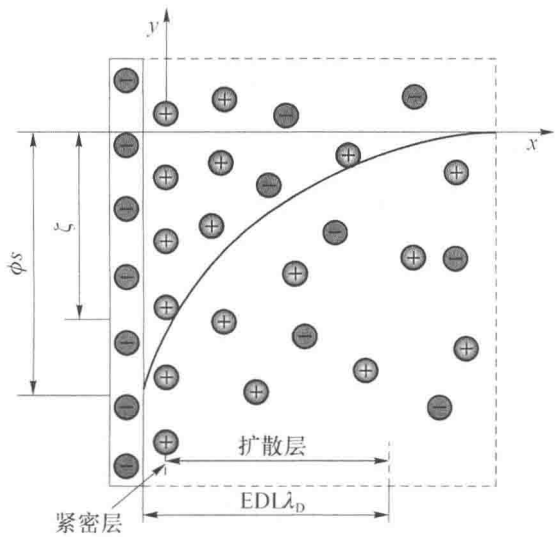


图 1-1 紧挨着一个带负电荷平面双电层(EDL)的示意图

离子通量包括扩散、电迁移和对流通量密度,写成如下公式:

$$N_i=-D_i\nabla c_i-z_i\frac{D_i}{RT}Fc_i\nabla\phi+uc_i\tag{1-2}$$

在缺乏流体移动和在稳定状态的情况下,离子通量满足简化了的 Nernst-Planck 方程:

$$\nabla \cdot N_i = \nabla \cdot (-D_i \nabla c_i - z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \phi) = 0 \quad (1-3)$$

该式中, D_i 是第 i 个离子的扩散率; R 是通用的气体常数; T 是电解质溶液的绝对温度。式(1-3)给出了离子浓度的解析解:

$$c_i = C_{i0} \exp\left(-z_i \frac{F\phi}{RT}\right) \quad (1-4)$$

c_{i0} 指第 i 个离子的体积浓度。式(1-4)就是著名的 Boltzmann 分布。通过把式(1-4)代入式(1-1)中, 在一维空间假定一个离子溶液, 就获得了 Poisson-Boltzmann 方程

$$\nabla^2 \frac{zF\phi}{RT} = \frac{1}{\lambda_D^2} \sinh\left(\frac{zF\phi}{RT}\right) \quad (1-5)$$

该式中, $z = |z_i|$ 和 $\lambda_D = \sqrt{\epsilon_0 \epsilon_f RT / \sum_{i=1}^2 F^2 z_i^2 C_{i0}}$ 是德拜长度, 描绘出了 EDL 的厚度。这表明德拜长度由离子溶液的体积浓度决定。例如, 在室温为 25 °C 时, 一个浸泡在 100 mM KCL 溶液的带电表面的德拜长度约为 1 nm。Poisson-Boltzmann 公式的使用, 说明了 EDL 在没有外部流场和电场的干扰下处于平衡状态。为了满足 Boltzmann 分布, 远场也是有要求的, 这样 EDL 和附近的 EDL 才不会相互干扰。

当 $\phi \ll \frac{RT}{zF}$, 我们使用 Debye-Hückel 近似法将式(1-5)线性化 (Masliyah, Bhattacharjee 2006)

$$\nabla^2 \frac{zF\phi}{RT} = \frac{1}{\lambda_D^2} \frac{zF\phi}{RT} \quad (1-6)$$

因此, 电势的分布可推导为

$$\phi = \zeta \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right) \quad (1-7)$$

该式中, ζ 是切平面的 Zeta 电势, 定义为在紧密层和扩散层之间的接口; x 是从切平面开始的距离。当 Zeta 电势相对较小时, 必须表明式(1-7)是有效。如果 $\phi \gg \frac{RT}{zF}$, 式(1-5)可以进一步推导出 Gouy-Chapman 分布 (Masliyah, Bhattacharjee 2006)

$$\phi = 4 \frac{RT}{zF} a \tanh\left[\tanh \frac{zF\zeta}{4RT} \exp\left(-\frac{x}{\lambda_D}\right)\right] \quad (1-8)$$

1.3.2 电渗

当一个外部电场平行作用于静止的带电表面时, 在带电表面 EDL 的内部, 多余的相反电荷离子将会移往带电电极的相对面, 用相反电荷离子来阻止黏性流体。在 EDL 内的静电荷和施加电场之间的由静电相互作用所引起的感应电流的移动称为电渗, 也称为电渗流 (EOF), 如图 1-2 所示。

作用在液体上的电力

$$F = E \sum_{i=1}^n F_{z_i, c_i} = -\epsilon_0 \epsilon_f \nabla^2 \phi E \quad (1-9)$$

该式中, E 是指外部施加的电场。因此, 流体的移动是通过改进了的 Navier-Stokes (NS) 方程式

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \cdot \nabla u \right) = -\nabla p + \mu \nabla^2 u - \epsilon_0 \epsilon_f \nabla^2 \phi E \quad (1-10)$$

和连续方程支配

$$\nabla \cdot u = 0 \quad (1-11)$$

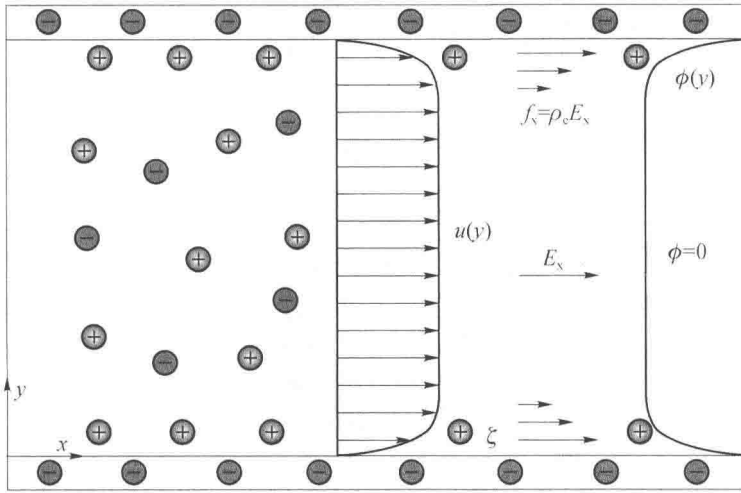


图 1-2 在一个管道狭缝中的 EOF 承受着一个带电表面的示意图

在式(1-10)和式(1-11)中, ρ 指流体密度; u 是指流体速度; p 是压力; μ 是指流体动力学黏度。

假设外部电场相对固体表面的表面电荷所引发的电场较弱,那么,在带电表面附近的离子浓度不会受到外部电场和诱发的 EOF 的影响。如果 EOF 完全成熟稳定,且没有穿过带电表面的外部压力梯度,则式(1-10)和式(1-11)可以推导出一个简化的方程

$$\mu \frac{d^2 u}{dy^2} = \epsilon_0 \epsilon_f \frac{d^2 \phi}{dy^2} E_x \quad (1-12)$$

该式中, u 和 E_x 分别表示为 x 方向的流体速度以及 x 方向所施加的电场。使用边界条件: $u(y=0)=0$, $\frac{du}{dy}(y \rightarrow \infty)=0$, $\phi(y=0)=\zeta$ 和 $\frac{d\phi}{dy}(y \rightarrow \infty)=0$, 式(1-12)可以很容易地整合成:

$$u = \frac{\epsilon_0 \epsilon_f E_x}{\mu} [\phi(y) - \zeta] \quad (1-13)$$

该式中, $\phi(y)$ 的精确解由式(1-8)给出。由于表面电荷的原因,电势在体区域内衰减为 0, 因此,在体区域内的速度保持为一个常量, $u = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_f E_x \zeta}{\mu}$ 。

EDL 的厚度是纳米级的,比传统微流体装置的长度要小很多。因此,在微通道里的 EOF 速度变化图几乎是一致的,称为柱塞流,如图 1-2 所示。因此,我们可以使用稳定的速度来描述在 EDL 外部的 EOF 的速度,这个就是著名的 Smoluchowski 滑移速度。

EOF 在微纳流体装置中被广泛运用于运输流体来达到不同的目的,包括微电子器件的冷却(Jiang et al. 2002; Berrouche et al. 2009)、高质量的液体色谱分离(Chen, Ma, Guan 2003, 2004)、药物输送(Hirvonen and, 1997; Pikal 2001; Chen, Choot, Yan 2007)、燃料电池的水处理(Buie et al. 2006, 2007)和显微镜下注射系统(Pu, Liu 2004; Wang, Chen, Chang 2006; Nie, Macka, Paull 2007; Gan et al. 2000)。由于内在的柱塞流配置,EOF 可以运输不同种类

的物种样本并且可以很好地减少分散的问题,而这在压力驱动流体中仍然是一个大问题。

1.3.3 电泳

电泳是指悬浮在水溶液中的带电粒子在外电场作用下发生的移动,如图 1-3 所示。EOF 中带电表面是静止的,但在电泳中是移动的。

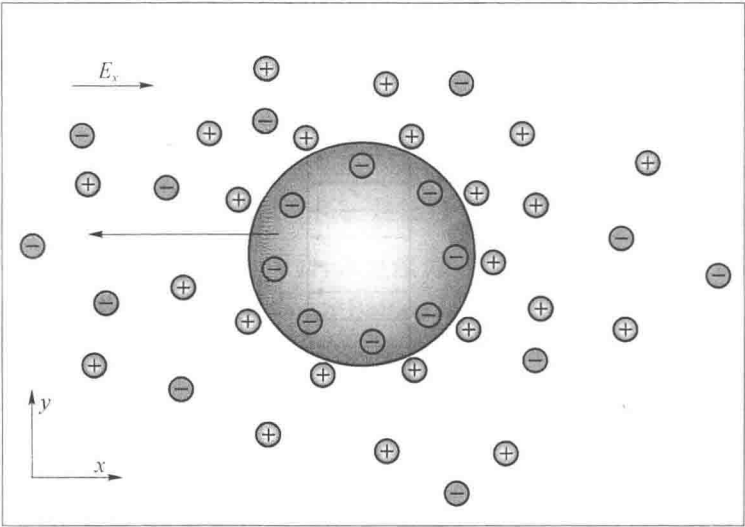


图 1-3 外加电场作用下带负电粒子的电泳运动示意图

粒子的电泳速度为

$$U_p = \eta E \tag{1-14}$$

该式中, η 是粒子的电泳迁移率。

稳定的流体运动、电势和离子运输的控制方程为

$$-\nabla p + \mu \nabla^2 u - \nabla \phi \sum_{i=1}^n F z_i c_i = 0 \tag{1-15}$$

$$\nabla u = 0 \tag{1-16}$$

$$-\epsilon_0 \epsilon_f \nabla^2 \phi = \sum_{i=1}^n F z_i c_i \tag{1-17}$$

$$\nabla_0 \left(-D_i \nabla c_i - z_i \frac{D_i}{RT} F c_i \nabla \phi + u c_i \right) = 0 \tag{1-18}$$

由于 Reynolds 数,人们忽略了 NS 方程中的惯性项,为了确定粒子的稳定电泳速度,必须用作用在粒子上的静电力来平衡作用在粒子上的流体动力。然而,强耦合方程并不会得到粒子电泳速度的简单解析解。

式(1-17)和式(1-18)在适当的条件下可以进一步简化为式(1-5)描述的 Poisson-Boltzmann 方程。当粒子的 Zeta 电势相对较小时 ($\zeta < \frac{RT}{zF}$), 双电层 (EDL) 的表面传导是微不足道的。在双电层 (EDL) 薄层假设下 ($\lambda_D \ll a$, a 是粒子的特征尺寸), 悬浮在无缚介质中的粒子的迁移率为 $\frac{\epsilon_0 \epsilon_f \zeta}{\mu}$, 这就是人们熟知的 Helmholtz-Smoluchowski 定律 (Masliyah, Bhattacharjee

2006)。在双电层(EDL)薄层假设下 Hückel 推导出粒子的迁移率为 $\frac{2\varepsilon_0\varepsilon_1\zeta}{3\mu}$ (Masliyah, Bhattnagarjee 2006)。后来, Henry 推导出著名的 Henry 函数, 以此来说明任意厚度的有限双电层(EDL)在无约束临界中对球体电泳的影响(Henry 1931)。所有这些分析结果都是基于平衡的双电层和低的 zeta 电势, 且不考虑边界效应。

在微流控设备中, 粒子通常被限制在微通道中, 微通道的长度尺寸和粒子大小具有可比性。因此, 边界效应对狭小通道中的粒子电泳起着重要的作用。基于双电层(EDL)薄层假设, Keh 和 Anderson (1985)推导出单平板壁附近、狭缝通道内和长圆形管内不导电刚性球体的速度。正如前面所讨论的那样, 通常在微纳流体力学中, 当通道或粒子的特征长度和德拜长度具有可比性时, 必须考虑有限双电层(EDL)对粒子电泳的影响。当 zeta 电势和施加电场相对较弱、粒子和带电边界的双电层不重叠时, 考虑到双电层的影响, Ennis 和 Anderson (1997)推导出单平板壁附近、狭缝通道中和长圆形管内带电球体速度的解析近似解。

完善的解析解对在微纳米通道中描述简单球体电泳的特征有很大的帮助。然而, 许多现存的粒子并不是球体的, 此外, 真正的微纳流控设备中通道的几何结构通常是复杂的。因此, 需要在数值上确定微纳通道中粒子的电动运动。在复杂微通道中粒子电泳的数值研究方面, 双电层(EDL)与带电表面合并为一个单一的实体, 称为双电层(EDL)薄层假设的近似值。用 Smoluchowski 滑移速度来描述带电表面附近的电渗流(EOF)。用已研制出的一种数学模型来追踪电泳和电渗流(EOF)下的粒子动态运动(Ye, Li 2004a, 2004b)。

许多微流体应用中的粒子是非球形的。如生物实体(Gomez 2008)和合成纳米棒(Appell 2002; Patolsky, Zheng, Lieber 2006), 微通道中非球形颗粒的电泳现象也得到人们越来越多的关注。Davison 和 Sharp 实现用瞬态模型预测通过狭缝通道(Davison, Sharp 2006, 2007)和 L 形微通道(Davison, Sharp 2008)柱状粒子的电动运动。据预测, 直通通道中的柱状粒子也可能产生振荡运动(Davison, Sharp 2007), L 形通道可以用来控制柱状粒子的方向(Davison, Sharp 2008)。但是, 上述数值研究均没有考虑到介电泳(DEP)在数值模拟中的影响, 这种影响对复杂微通道中的粒子运输可能发挥重要作用。研究微纳流体力学中介电泳(DEP)对电动粒子运输的影响是本书最重要的内容之一。

在对纳米通道中粒子电泳的数值研究中, 必须考虑有限双电层(EDL)对粒子运输的影响。假设所有粒子位置的物理场都处于平衡状态, 用准静态方法能预测粒子的平移速度(Liu, Bau, Hu 2004; Liu, Qian, Bau 2007; Hsu, Kuo 2006; Hsu, Kuo, Ku 2006, 2008; Hsu, Yeh, Ku 2006; Hsu et al. 2008)。需要强调的是: Poisson-Nernst-Planck 和 Navier-Stokes (PNP-NS)模型对任意双电层(EDL)厚度均是有效的; Poisson-Boltzmann 和 Navier-Stokes (PB-NS)模型在双电层(EDL)重叠时不是有效的(Liu, Qian, Bau 2007)。

电泳已广泛应用于在微流体中对胶质粒子和生物材料进行运输、分离和塑造(Hunter 2001; Li 2004; Kang, Li 2009)。在最近基于纳米孔的生物传感技术中, 纳米粒子可以通过电泳穿过纳米孔, 并在离子电流穿过纳米孔时产生可检测到的变化。这项技术进一步发展为经济实惠和高通量的基于纳米孔的 DNA 测序技术(Storm et al. 2005; Rhee, Burns 2006; Healy, Schiedt, Morrison 2007; Dekker 2007; Griffiths 2008; Howorka, Siwy 2009; Gupta 2008; Mukhopadhyay 2009; Derrington et al. 2010; Lathrop et al. 2010; McNally et al. 2010)。

1.3.4 介电泳

如图 1-4 所示,介电泳是指沉浸在水溶液中的可极化粒子在空间非均匀电场中被极化,并且受到电场力作用而发生泳动的现象(Pohl 1978)。粒子与电解液极化强度的比值决定了 DEP 力的方向。正(负)介电泳是指 DEP 力指向(远离)电场强度更高的方向。DEP 力的大小和电场的平方成正比,指示非线性电动力学,此外,还和颗粒大小的三次方成正比。

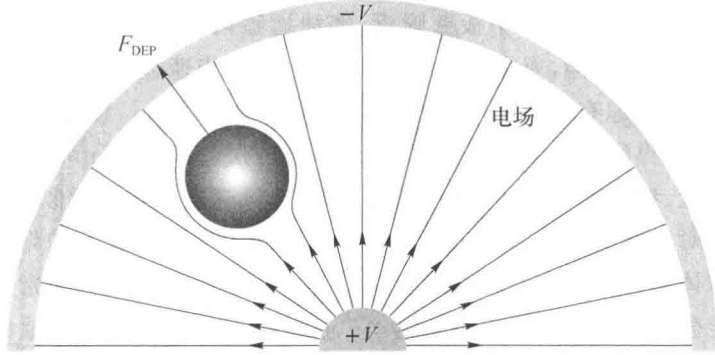


图 1-4 空间非均匀电场下中性颗粒的负介电泳示意图

点偶极子方法获得的半径为 r 的球形颗粒上的时均交流 DEP 力表示为

$$F_{\text{DEP}} = 2\pi r^3 \epsilon_0 \epsilon_f \text{Re}[k(\omega)] \nabla |E_{\text{rms}}|^2 \quad (1-19)$$

其中, ω 是交流电场的频率, E_{rms} 是均方根电场强度。应用电场为 $E = -\nabla\phi$, 其和电势有关, 并且满足 Laplace 方程

$$\nabla \cdot (-\epsilon \nabla \phi) = 0 \quad (1-20)$$

$E = -\nabla\phi$ 代表 Clausius-Mossotti 因子的实部, 由下列公式给出

$$K(\omega) = \frac{\overline{\epsilon_p} - \overline{\epsilon_f}}{\overline{\epsilon_p} + 2\overline{\epsilon_f}} \quad (1-21)$$

该式中, $\overline{\epsilon_p} = \epsilon_0 \epsilon_k - i \frac{\delta_k}{\omega}$ 是复介电常数, δ_k 表示相应的电导率。计算 DEP 力的点偶极子法仅在粒子尺寸远小于系统的特征长度和粒子的存在并没有显著影响电场时才有效。但是, 当微纳流体设备的特征长度和颗粒大小相当时, 点偶极子法计算 DEP 力是不准确的。

先前的研究已经表明, 把 Maxwell 应力张量(MST)在颗粒表面积分是最严密的 DEP 力计算方法(Al-Jarro et al. 2007; Rosales, Lim 2005; Wang, Wang, and Gascoyne 1997), 公式为

$$F_{\text{DEP}} = \int T^E n d\Gamma = \int \epsilon \left[EE - \frac{1}{2} (E \cdot E) I \right] \cdot n d\Gamma \quad (1-22)$$

该式中, T^E 是 MST, Γ 表示颗粒表面系数。Wang, Wang 和 Gascoyne 的研究(1997)表明, 点偶极子法获得的 DEP 力只是来源于 MST 方法的一阶 DEP 力。

许多实验研究已经实现了交流介电泳操纵胶体粒子和生物细胞(Pethig 1996; Zhou, White, Tilton 2005; Lewpiriyawong, Yang, Lam 2010; Zhang, Zhu 2010; Koklu et al. 2010; Sabuncu et al. 2010; Park, Koklu, Beskok 2009), 精确地在电极上沉积已合成的纳米线(Krupke et al. 2003; Li et al. 2004, 2005; Kumar et al. 2010; Maruyama, Nakayama

2008; Monica et al. 2008; Chang, Hong 2009; Raychaudhuri et al. 2009)。此外,在交流电场中颗粒和颗粒之间产生的 DEP 力广泛应用于把生物细胞和已合成的纳米线组装成为功能结构 (Hoffman, Sarangapani, Zhu 2008; Seo et al. 2005; Tang et al. 2003; Wang et al. 2007; Gangwal, Cayre, Velez 2008; Velez, Gangwal, Petsev 2009)。

在交流介电泳中,电极通常用于在微流控设备中生成非均匀电场,依次诱发电极附近的粒子介电泳。在直流电泳中,直流介电泳通常被人们忽视。最近,人们已经发现,某些条件下,直流介电泳在直流电泳中也起着重要的作用,并且已经成功地实现了在微流控装置中连续流的颗粒分离 (Barbulovic-Nad et al. 2006; Kang, Kang, et al. 2006; Kang, Xuan, et al. 2006; Hawkins et al. 2007; Li et al. 2007; Kang et al. 2008; Lewpiriyawong, Yang, Lam 2008; Ozuna-Chacon et al. 2008; Parikesit et al. 2008) 和粒子聚焦 (Xuan, Raghizadeh, Li 2006; Thwar, Linderman, Burns 2007; Sabounchi et al. 2008; Zhu et al. 2009; Zhu, Xuan 2009a, 2009b)。然而,现有的数值模型忽略了直流介电泳在微纳流体力学中的电动力学粒子运输,这将会导致预测的不准确。

1.3.5 感生电荷电动力学

ICEK 是指应用电场和理想的、可极化的通道、粒子(如导电电路和粒子)之间产生的电动流,它在微纳流体力学方面吸引了很多关注 (Bazant, Squires 2004, 2010; Squires, Bazant 2004)。结构电动力学和 ICEK 之间的主要区别是表面电荷的来源。在传统电动力学中,表面电荷是由于特定化学基团的吸附或分离作用产生的,但在 ICEK 中,表面电荷来源于材料的极化。如图 1-5 所示,理想的极化材料诱发的表面电荷通常是两极的,其中,阳极产生负的表面电荷,阴极产生正的表面电荷。

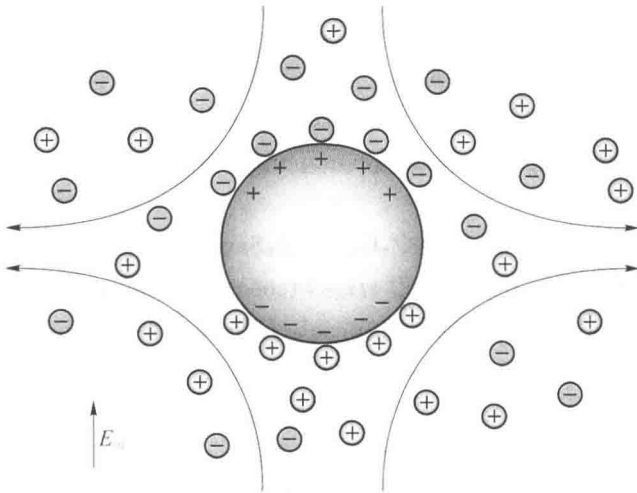


图 1-5 导电粒子周围的感生电荷电渗示意图

然而,诱导表面净电荷为零,导电材料的电势是一个常数。诱导表面电荷的特征时标近似为 $\frac{a\lambda_D}{D}$, 其中 a 是理想的极化材料的特征长度, D 是离子扩散系数。从图 1-5 中可以看出,一个圆形导电粒子周围的流场是一个四极 EOF,它沿着施加电场的方向靠近粒子,然后彻底地离开粒子。但是,诱导 Zeta 电势并不是一个常数,并且它随着表面的不同而变化,数量级为