

1. はじめに

マイクロ・ナノスケールの輸送システムは、バイオやエネルギー貯蔵などの幅広い分野への応用が期待されている技術で、小規模な流れに特有の現象を利用した様々なデバイスが提案されている。一般的なマイクロ・ナノ流体デバイスでは、固液界面に形成された電気二重層に電場や化学ポテンシャルなどの外場を印加することで動電現象が引き起こされ、界面において液体の流れを伴う。マイクロ・ナノスケールのシステムでは、体積に対する表面積の割合が大きくこのような現象が促進されるため、小規模な輸送システムの原動力として応用することが研究されている。

代表的な動電現象としては、外部電場により誘起される電気浸透流[1]が挙げられる。電気浸透流は電場によって直接誘起されるため、機械的な可動部がなく、ポンプを小型化するための重要な技術として認識されている。これまでの研究では、ナノサイズのシステムで流量を予測するための理論解析[2-5]や分子動力学 (MD) シミュレーション[6-9]、ガラス多孔質材料[10,11]やポリカーボネート膜を加工した実験[12]などが行われている。

電気浸透流の実用化に向けた課題の一つは、外場として直流電圧を長時間印加することにより生じる溶液の電気分解である。これを防ぐために、進行波電位の利用[13]や電気分解の特性時間スケールよりも短い周期の交流電圧を用いる[14,15]など、多くの試みがなされてきた。これらの方法では、順方向と逆方向の電気浸透流を整流して、正味の一方通行の流れを誘発することが重要な要素となる。

流れの整流と制御は、様々なタイプの小規模システムで幅広く研究されており、特に、ナノスケールでの整流は関心が高いトピックである。このような整流装置の例としては、円錐形の細孔[14-16]やラチェット形の流路[17]などの幾何学的に非対称な構造を用いたもの、固液界面の表面電荷分布の非対称性[18-21]、指向性印加電圧[22-24]、ナノ多孔質媒体とイオン交換膜の組み合わせによる非対称性[25]などが考えられている。また、古典的なバルブ構造もナノスケールシステムへの応用が検討されている[26]。このアプローチは、前方と後方の流れの間に大きな差を機械的に作り出すことができるので有望であるが、複雑なナノ加工法や、繊細な構造の機械的な誤作動が懸念点となっている。これを克服するシステムとして、例えば、アクティブフィルターの目詰まりに基づくマイクロスケールの整流[27,28]のような、自発的かつ機械的に逆流を防止できるより単純な構造のシステムであれば、ナノスケールの電気浸透流を効率的に整流することができ、応用の可能性が広がる。

本研究では、より簡易な構造で交流電圧下での整流が可能な電気浸透流ポンプとして、細孔密度の異なる2種類の膜と帯電したコロイド粒子からなる電気浸透流ダイオードを提案した。この電気浸透流ダイオードは、順方向に電場を印加する際は、コロイド粒子は細孔密度の高い膜に近づくと、発生する電気浸透流にはほとんど影響を与えない。一方で、逆方向に電場を印加したときにはコロイド粒子が細孔を閉塞するため、流れを準機械的に抑制する。この流れの非対称性から、周期がコロイド運動の緩和時間よりも十分に長ければ、交流電場で誘起される電気浸透流から正味の一方通行の流れを得ることが期待される。本研究では、まず、提案システムのMDシミュレーションを行い、電流と流量の両方について電場に対する強い非線形性、すなわち、電気浸透流ダイオードとしての性能を確認した。さらに、この現象を確認するために、電気浸透流ダイオードの数理モデルを構築し、シミュレーション結果との比較を行った。モデリングでは、コロイド粒子の存在確率に応じて変化する流路の有効径と呼ばれる新しいパラメータを導入し、有限長の円筒形細孔を通過する電気浸透流の理論モデルを拡張した。シミュ

レーション結果との比較より、提案したモデル方程式がシステムの振る舞いを再現することを示した。

2. 問題設定と分子動力学 (MD) シミュレーション

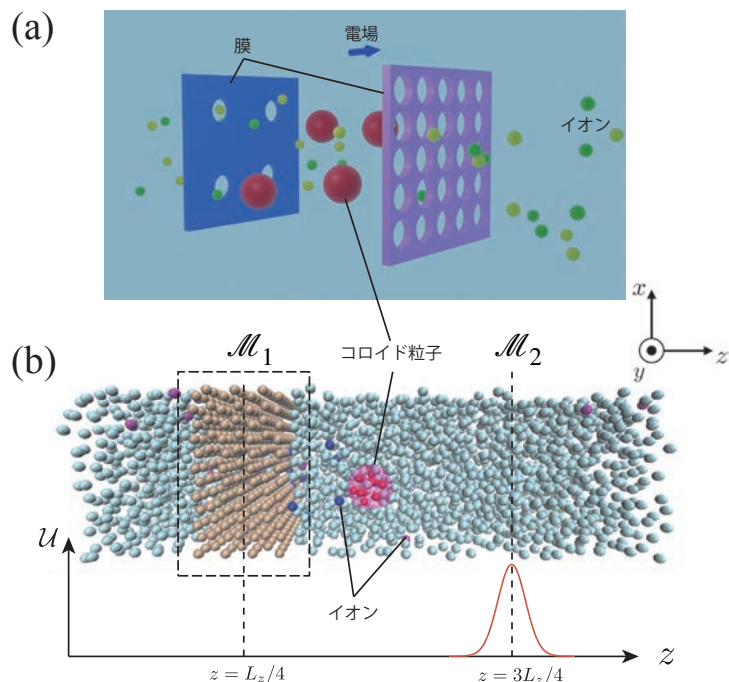


Fig. 1: 電気浸透流ダイオードの概要。

(a)は模式図、(b)はシミュレーションで検討したシステムである。シミュレーション系では、膜 \mathcal{M}_1 は物理的な細孔を持ち、膜 \mathcal{M}_2 はコロイド粒子のみに作用するエネルギー障壁としてモデル化されている（文献[29]より一部改変して転載; CC BY 4.0）。

Fig.1(a)のように、 z 軸に垂直な方向に平行に置かれた2種類の膜 \mathcal{M}_1 と \mathcal{M}_2 に帯電したコロイド粒子が挟まれた電気浸透流ダイオードを考える。コロイド粒子の大きさは膜の孔径 D よりもわずかに大きく、1粒子あたり電荷 $q > 0$ に帯電している。膜が有する細孔の数は膜 \mathcal{M}_1 がコロイド粒子の数と同程度、膜 \mathcal{M}_2 が \mathcal{M}_1 に比べてはるかに多いとし、細孔壁は負に帯電している。ここに z 方向の電場 E_z を印加すると、コロイド粒子は電場の向きに応じて \mathcal{M}_1 あるいは \mathcal{M}_2 側に電気泳動する。 $E_z < 0$ ではコロイド粒子は \mathcal{M}_1 の近くに移動するため、誘起された電流や電気浸透流は細孔近傍の粒子によって遮断されると予想される。

本研究では、膜、コロイド粒子、溶媒を理想的な粒子でモデル化し、分子動力学 (MD) シミュレーションを行った。粒子間の相互作用には、粒子間相互作用のポテンシャルエネルギーが $r_* < r_c$ で $\mathcal{V} = 4\epsilon [(\sigma/r_*)^{12} - (\sigma/r_*)^6]$ 、それ以外で0となるLennard-Jones (LJ) ポテンシャルを用いた。ここで、 r_* は相互作用する粒子の中心間の距離、 ϵ と σ はそれぞれ粒子のポテンシャル深さと直径に対応するパラメータ、 r_c はカットオフパラメータである。本研究では、すべてのLJ粒子についてLJパラメータを ϵ_0 と σ_0 とし、カットオフ距離は $r_c = 2.5\sigma_0$ とした。本研究では、物理量を以下の特徴量を用いてスケージングした；長さ σ_0 、質量 m_0 、時間 $\tau_0 = \sigma_0\sqrt{m_0/\epsilon_0}$ 、エネルギー

ギ- ϵ_0 , 温度 $T_0 = \epsilon_0/k_B$, 電荷 $q_0 = \sqrt{4\pi\epsilon_0\sigma_0\epsilon_0}$, 電場 $E_0 = \epsilon_0/\sqrt{4\pi\epsilon_0\sigma_0^3\epsilon_0}$ 。ここで k_B はボルツマン定数, ϵ_0 は真空の誘電率である。

実際の計算でのMDシミュレーションのスナップショットをFig.1(b)に示す。膜 \mathcal{M}_1 は z 方向に六角密着構造を7層積層し, 膜面中心から $1.2\sigma_0$ 以下の距離にある粒子を除去して細孔としたものを作成し, その中間層が $z = L_z/4$ となるように配置した (L_z は z 方向のシステムサイズ)。細孔壁には12個の一価の陰イオン (電荷 $-q_0$) を一様に分布させた。細孔密度の高い膜 \mathcal{M}_2 は, コロイド粒子のみに作用する仮想的なエネルギー障壁でモデル化し, 具体的にはガウスポテンシャル障壁 $\mathcal{U} = U_0 \exp[-a_0(z-z_0)^2]$, $z < \sigma_0$ を仮定した。ここで, ポテンシャル高さ U_0 はコロイド粒子が \mathcal{M}_1 を通過しないために十分な大きさである $30\epsilon_0$ に設定し, \mathcal{M}_2 の中心は $z_0 = 3L_z/4$, ポテンシャルの幅, すなわち膜厚を決めるパラメータ a_0 は $10\sigma_0^{-2}$ とした。コロイド粒子は, 対角線の長さが $2\sigma_0$ の正二十面体の頂点に12個の陽イオンが位置するように構成され, コロイド粒子の正味の電荷は q , すなわち, 各イオンの電荷は $q/12$ とした。電解質溶液は, 20個の一価の陰イオンと $32-q$ 個の一価の陽イオンを含む2410個の粒子から構成されており, 陽イオンの数は, 系全体の電荷 (細孔壁の表面電荷を含む) がゼロになるように決定した。MDシミュレーションには, オープンソースパッケージであるLAMMPSを使用した。各粒子のニュートン方程式の時間積分には速度Verlet法, 長距離のクーロン相互作用の取り扱いには, particle-particle-mesh (PPPM) 法を採用した。また, すべての方向に周期境界条件を適用し, NVTアンサンブルを用いて系の温度を T_0 に維持した。シミュレーションの時間ステップは $dt = 0.002\tau_0$ とした。系のサイズは x, y 方向が $L_x = L_y = 10\sigma_0$, z 方向は $L_z \sim 40\sigma_0$ で, L_z の正確な値は, z 方向の圧力が $1.0 \pm 0.1\epsilon_0/\sigma_0^3$ となるように決定した。

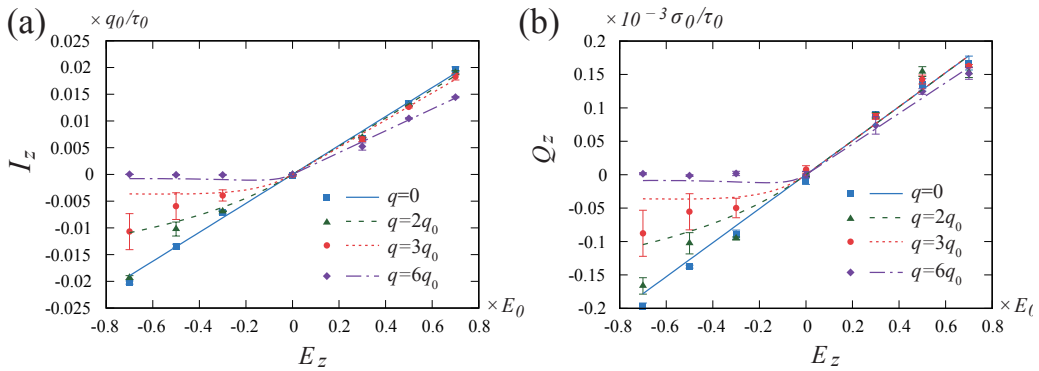


Fig. 2: MDシミュレーションから得られた電気浸透流ダイオードの非線形応答。

(a)が電流 I_z , (b)が電気浸透流 Q_z を示し, コロイド粒子の電荷 q に対する電場 E_z の関数としてプロットしている (文献[29]より転載; CC BY 4.0)。

コロイド粒子の電荷 q を様々な値に設定した場合のシミュレーション結果をFig.2に示す。ここでは, 電流 I_z と電気浸透流 Q_z を, $-0.7E_0 \leq E_z \leq 0.7E_0$ の範囲で電場 E_z の関数としてプロットした。シミュレーションは, まず 10^5 ステップの間, 圧力を ϵ_0/σ_0^3 , 温度を T_0 に保ったまま, 電場なしでシステムの平衡化を行い, その後, 電場を印加して, 10^7 ステップ以上の本計算を行っ

た。電流と流量は、それぞれ $I_z = (S/V) \sum_{\text{ions}} q_i v_{zi}$, $Q_z = (1/N) \sum_{\text{solution}} v_{zi}$ のように計算し、ここで、 q_i と v_{zi} は粒子の電荷と z 方向の速度、 S と V はそれぞれ x - y 平面上の面積と体積、 N は対象領域内の粒子の数である。これらの値は、本計算の最後の 8×10^6 ステップの平均値として算出した。計算は、各ケースについて異なる3種類の初期設定を用いて実行した。図中のシンボルとエラーバーはこれらの平均値と分散であり、線は後述するモデル方程式による予測値である（詳細は4.2節を参照）。

$q > 0$ の場合、電流 I_z と流量 Q_z はともに電場 E_z に対して明らかな非線形性を示した。 $E_z < 0$ の場合の流れ、つまり逆流は抑制され、 $q = 6q_0$ では流れは完全にブロックされる。 $E_z < 0$ の場合、コロイド粒子は \mathcal{M}_1 の細孔に接近し、細孔を流れる電流や流れを遮断するバルブの役割をする。この効果はコロイド粒子の電荷が大きいくほど高くなった。コロイド粒子の挙動を示すため、 $q = 6q_0$, $E_z = \pm 0.7E_0$ の場合について z 軸方向のコロイド粒子の確率分布関数を Fig.3 に示す。コロイド粒子は、電場が負 ($E_z = -0.7E_0$) の条件ではほとんどが膜 \mathcal{M}_1 の近くに存在するのに対し、電場が正 ($E_z = 0.7E_0$) の条件では \mathcal{M}_1 から十分に離れていることが確認された。これと MD の結果から、電流と流れの非線形な挙動は、コロイド粒子によって流路の実質的な径が小さくなることに起因することが示唆された。

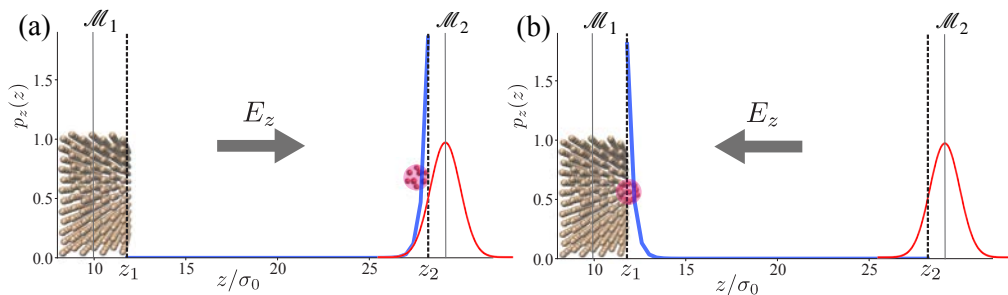


Fig. 3: 電場印加時のコロイド粒子の挙動。

(a) 順方向 ($E_z > 0$), (b) 逆方向 ($E_z < 0$) の電場に対する応答を示す。横軸は z 座標、縦軸は z 方向のコロイド粒子の存在確率 $p_z(z)$ を示す（文献[29]より一部改変して転載; CC BY 4.0）。

そこで、本研究ではコロイド粒子の存在確率に依存する流路の実質的なサイズ、すなわち有効径を導入することで、非線形応答を捉える理論モデルを構築した。この有効径を用いて、Sherwoodらによって提案された有限長の円筒形細孔に誘起される電流と電気浸透流を与える理論モデル[4]を拡張する。次節ではモデル方程式を構築し、モデルとMDシミュレーションの結果を比較する。

3. 電気浸透流ダイオードの数理モデルの構築

本節では、Fig.2のMDシミュレーションの結果を再現する電気浸透流ダイオードの数理モデルを構築する。

3. 1. ナノポアを通過する電気浸透流

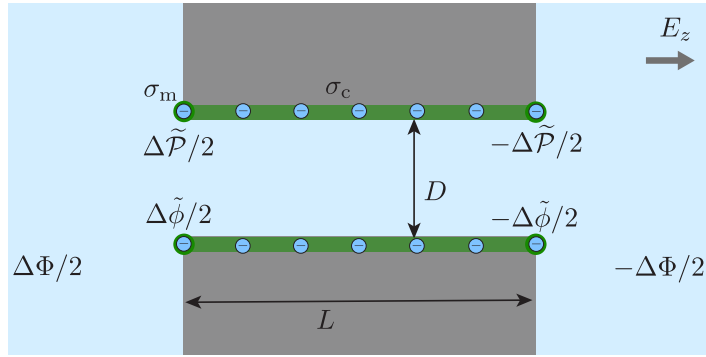


Fig. 4: 有限長さの円筒形細孔の模式図。

長さ L 、流路径 D で、電荷密度は細孔の淵が σ_m 、円筒壁面は σ_c である。細孔の両端で圧力差 $\Delta\tilde{\mathcal{P}}$ 、電位差 $\Delta\tilde{\phi}$ を持つ（文献[29]より転載; CC BY 4.0）。

まず、Sherwoodらが提案した有限長の円筒形細孔内の電流および電気浸透流のモデル式を概説し、コロイド粒子のない流れを表現するために採用する。ここでは、文献[3,4]を基に、Fig.4に示すような有限の長さ L 、直径 D の円筒形細孔を流れる電流と電気浸透流のモデル方程式の簡単な導出を行う。線形応答領域では、電流 I_z と電気浸透流 Q_z は次のように書ける：

$$I_z = -G\Delta\Phi, \quad (1)$$

$$Q_z = -H\Delta\Phi. \quad (2)$$

ここで、 G はコンダクタンス、 H は電気浸透流係数、 $\Delta\Phi$ は膜の両側の電位差である。有限長さの円筒形細孔に対する G と H の明示的な式を与える前に、非常に薄い膜（ $L \ll D$ ）と厚い膜（ $L \gg D$ ）という極端なケースを考える。

$L \ll D$ の場合、膜は孔のある厚さ0のシートとみなされ、入口効果が支配的となる。このとき、コンダクタンスは直径に比例し、 $G_m = \kappa D$ （ κ は溶液のバルク電気伝導度）となる。また、細孔径 D に比べてデバイ長 λ_d が十分に小さい領域（ $\lambda_d \ll D$ 、今回のMDシミュレーションではこれに相当）に限定すると、電気浸透流係数は $H_m \sim D\sigma_m\lambda_d/\mu$ となる。ここで、 μ は溶液粘度、 σ_m は細孔の縁に沿った電荷密度である。一方、膜厚が大きい $L \gg D$ の場合は円筒壁面の効果が支配的になり、コンダクタンスは $G_c = \pi D^2\kappa/(4L)$ 、 $\lambda_d \ll D$ の場合での電気浸透流係数は $H_c \sim \pi D^2\sigma_c\lambda_d/(4\mu L)$ （ σ_c は円筒壁面の表面電荷密度）となる。なお、以下では、 $L \ll D$ の場合の量を下付きのmで表し、 $L \gg D$ の場合の量を下付きのcで表す。

次に、有限長 L の円筒形細孔の G と H を上述の極限のケースの係数を用いて示す。コンダクタンス G は、単純に入口と円筒壁面の効果を直列に組み合わせることで得られる：

$$G = \left(G_m^{-1} + G_c^{-1}\right)^{-1} = \kappa \left(\frac{4L}{\pi D^2} + \frac{1}{D}\right)^{-1}. \quad (3)$$

電気浸透流係数 H の表現には、有限長の円筒の両端間に発生する圧力差 $\Delta\tilde{\mathcal{P}}$ の影響を考慮する

必要がある（例えば，文献[30]を参照）。以下の議論では，便宜上，円筒の両端間の電位差を $\Delta\tilde{\phi}$ と表す。 $\Delta\tilde{\mathcal{P}}$ と $\Delta\tilde{\phi}$ の値は電流と流量に関する2つの連続の式を用いて求められる。具体的には，膜を流れる電流の連続性は次のように書ける：

$$I_z = G_m(\Delta\Phi - \Delta\tilde{\phi}) = G_c\Delta\tilde{\phi}. \quad (4)$$

ここで，2つ目の等式の左辺は膜の外側の電流，右辺は膜の内側の電流である。流量 Q_z の連続性は，電位差と圧力差の両方で発生する流量を考慮して次のように書ける[30]：

$$Q_z = H_m(\Delta\Phi - \Delta\tilde{\phi}) - \mathcal{L}_m\Delta\tilde{\mathcal{P}} = H_c\Delta\phi + \mathcal{L}_c\Delta\tilde{\mathcal{P}}. \quad (5)$$

ここで， $\mathcal{L}_m = -D^3/(24\mu)$ は無限に薄いシート上の細孔の透過率に関するSampsonの公式[31]， $\mathcal{L}_c = -\pi D^4/(128L\mu)$ は円筒形流路の透過率に関するPoiseuilleの法則である。2つ目の等式の左辺は電位差と圧力差によって誘起された膜外の流量の和であり，右辺は円筒内の流量である。ここで， $\Delta\tilde{\phi}$ と $\Delta\tilde{\mathcal{P}}$ の明示的な表現は，式(4)，(5)を解くことで与えられ，続いて式(5)の第一等式を用いて，電気浸透流係数は次のように計算できる：

$$H = \left(\frac{Q_z}{\Delta\Phi} \right) = \frac{\mathcal{L}_m H_c G_c^{-1} + \mathcal{L}_c H_m G_m^{-1}}{(\mathcal{L}_m + \mathcal{L}_c)(G_m^{-1} + G_c^{-1})} = \frac{(\lambda_d/\mu)(D\sigma_m + 16L\sigma_c/3\pi)}{(1 + 4L/\pi D)(1 + 16L/3\pi D)}. \quad (6)$$

3. 2. 流路の有効径

電気浸透流ダイオードのモデルでは，電流と流量の変化を，式(3)および(6)において D に代わる有効径 D_{eff} を導入することで捉え，細孔の入り口付近にコロイド粒子が存在する場合の影響を考える。本研究では， D_{eff} のモデル方程式を以下の形で提案する：

$$D_{\text{eff}} = D \exp \left[-\alpha \left(P_z(q, E_z) - P_z^0 \right) \left(P_{xy}(q) - P_{xy}^0 \right) \right]. \quad (7)$$

ここで， $\alpha > 0$ はモデルパラメータ（定数）， $P_z(q, E_z)$ はコロイド粒子が膜 \mathcal{M}_1 に近づく確率（に比例する）量， $P_{xy}(q)$ はコロイド粒子が細孔の周りにある確率に関する量で， P_z^0 と P_{xy}^0 は $q = 0$ のときの値である。 P_{xy} は x - y 平面上のコロイド粒子の運動を表すので， E_z には依存しないと仮定する。この単純なモデル方程式を導出するにあたって， D_{eff} の微小変動に伴う確率 p^* (式(7)の指数関数の変数に対応する)の変化が， $dp^* \sim -(D_{\text{eff}} dD_{\text{eff}})/(\pi D_{\text{eff}}^2)$ のように見積もることができる，すなわち， p^* の変化が流路断面積の変化率に比例すると仮定する。この関係式を $p^* \rightarrow 0$ で $D_{\text{eff}} = D$ という条件で積分することで，式(7)は得られ，これは電気浸透流ダイオードの本質的な特徴を記述する。コロイド粒子が \mathcal{M}_1 から十分に離れている場合（ $P_z \sim 0$ ）は有効径は細孔径と等しく（ $D_{\text{eff}} \sim D$ ），コロイド粒子が \mathcal{M}_1 付近にあり（ $P_z \gg 0$ ），かつ細孔近傍に存在する場合（ $P_{xy} \gg 0$ ），流路は完全に閉塞する（ $D_{\text{eff}} \sim 0$ ）。次節では，Fokker-Planck方程式の解を用いて， P_z と P_{xy} の解析的な表現について説明する。

3. 3. コロイド粒子の運動に対するFokker-Planck方程式

ここでは、Fokker-Planck方程式を用いてコロイド粒子の運動を考察し、有効径のモデル方程式(7)に含まれるパラメータ P_z と P_{xy} の具体形を導出する。電場が印加された溶液中のコロイド粒子には、電気泳動による力と溶媒粒子からのランダム力が作用し、これにより粒子の移流・拡散が生じる。以下では、このような条件下での確率密度を支配するFokker-Planck方程式を、 \mathcal{M}_1 に対して垂直な方向（ z 軸方向）の運動と平行な方向（ x - y 平面内）の運動に分けて定式化する。まず、 z 軸方向の確率密度関数 p_z に関するFokker-Planck方程式は、

$$\frac{\partial p_z}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial z} \left[(A p_z) + \frac{\partial}{\partial z} (\mathcal{D} p_z) \right], \quad (8)$$

と書け、ここで、 $A(q, E_z)$ は移流速度、 \mathcal{D} は粒子の拡散係数で、 q と E_z には依存しないと仮定する。定常状態では、解析解は次のように得られる：

$$p_z(z) = p_0 \exp\left(-\frac{Az}{\mathcal{D}}\right), \quad p_0 = A \mathcal{D}^{-1} \left[\exp\left(-\frac{A}{\mathcal{D}} z_1\right) - \exp\left(-\frac{A}{\mathcal{D}} z_2\right) \right]^{-1}. \quad (9)$$

ここで、 z_1 と z_2 は、それぞれ \mathcal{M}_1 と \mathcal{M}_2 の表面における境界の位置である（Fig.3の破線参照）。

次に、コロイド粒子の x - y 方向の運動に注目する。円筒座標系において動径方向の存在確率分布 p_r を考えると、Fokker-Planck方程式は次のように書ける：

$$\frac{\partial p_r}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (A_r r p_r) + \mathcal{D} \left[\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) \right] p_r. \quad (10)$$

さらにここでは、コロイド粒子と細孔壁の電氣的相互作用による径方向の移流を考慮して、係数 A_r は r^2 に反比例する、すなわち $A_r(q, r) = C_A(q)/r^2$ と仮定する。このとき、次のような解析解が得られる：

$$p_r(r) = p_{r0} \exp\left(\frac{C_A}{\mathcal{D} r}\right), \quad p_{r0} = \left[\int_0^{r_{\max}} r \exp\left(\frac{C_A}{\mathcal{D} r}\right) dr \right]^{-1}. \quad (11)$$

以上から、有効径の式(7)のパラメータは、 $P_z = p_z(z_1)$ および $P_{xy} = \int_0^{\delta r} r' p_r(r') dr'$ （ δr は細孔近傍領域の半径）と定義した。これらのパラメータの具体的な値については、2章の問題設定に対応して独立して行った移流と拡散のMDシミュレーションの結果から推定した。

4. モデルとMDシミュレーションの比較

4. 1. モデルパラメータの決定

ここでは、MDシミュレーションに用いた系のモデルパラメータの具体的な値を決定する。

まず、溶液中のコロイド粒子の拡散係数 \mathcal{D} を推定するために、バルク電解質溶液中のコロイド粒子のブラウン運動について、独立したMDシミュレーションを実行した。コロイド粒子の平均二乗変位から拡散係数は $\mathcal{D} = 1.7 \times 10^{-2} \sigma_0^2 / \tau_0$ と求められた。コロイド粒子の電荷は拡散運動にほとんど影響しないため、以下の議論では全てのケースについてこの値を使用する。

次に z 方向の移流の影響を考える。この移流の効果は式(9)のパラメータ $A(q, E_z)$ を介してモデルに組み込まれている。(M₂と同様の)2つの仮想膜の間に電荷 q を持つコロイド粒子が挟まれた系に電場 E_z を印加するMDシミュレーションから、 z 軸に沿ったコロイド粒子の確率密度関数を求め、上記で得られた \mathcal{D} の値を用いて式(9)で与えられる解析解をフィッティングすることで、各 (q, E_z) における係数 A の値を決定した。その結果、 $A = \beta q E_z$ という関係が得られ、 $\beta = -1.3 \times 10^{-2} \sigma_0^2 / \epsilon_0 \tau_0$ と求められた。

最後に、式(11)の C_A の値を決定するために、 x - y 方向の移流の影響を調べた。ここでは、膜M₁の近傍でコロイド粒子の運動が2次元に限定される状況を考える。この制約は、M₂と同様の仮想的な膜をM₁からコロイド粒子の粒子径だけ離れた位置に配置することで実現した。 x - y 平面での運動に注目するため、物理的な細孔は考慮せず、M₁内の電荷は2章の問題設定と同様に分布させた。 z 方向のときと同様に \mathcal{D} の値を用いて、式(11)で与えられる解析解をこれらの制約付きMDシミュレーションで得られた確率密度関数にフィッティングすることで、 C_A の値を決定した。その結果、 C_A の値は $C_A = \gamma q$ の形で得られ、 $\gamma = 6.2 \times 10^{-4} \sigma_0^3 / \tau_0 q_0$ と求められた。

4. 2. モデル方程式の検証

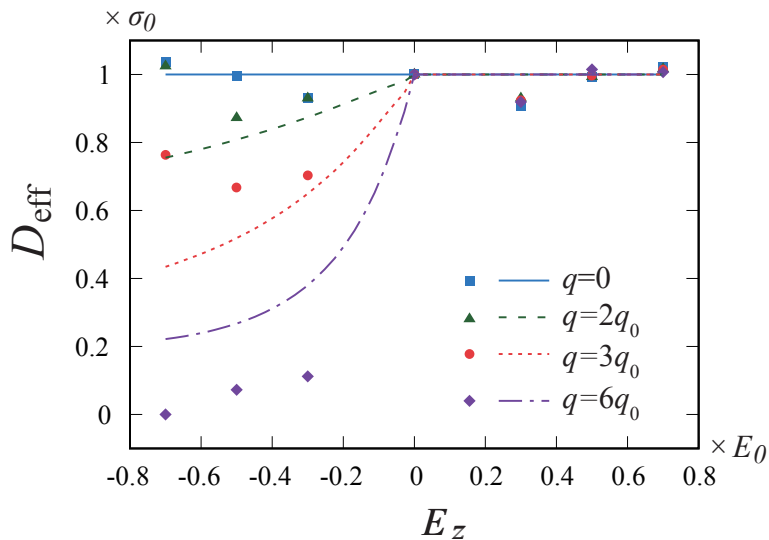


Fig. 5: 有効径 D_{eff} の比較。

様々な q に対して、電場 E_z の関数としてプロットしている。シンボルはシミュレーションから推定された値を、線はモデル方程式(9)で与えられた値を示す(文献[29]より転載; CC BY 4.0)。

ここまでで、独立したMDシミュレーションから得られたモデルパラメータ \mathcal{D} , A , C_A の値を用いて、コロイド粒子が存在する場合の流路の有効径 D_{eff} を推定することができた。式(1), (2), (3), (6)で与えられたモデルにより、式(7)で定義された有効径 D_{eff} を用いて推定した電流と流量をFig.2に線で示す。ここでは、自由パラメータ α は $\alpha = 6.7$ とした。電流、流量ともに、MDシミュレーションの結果とよく一致しており、モデル推定値は電気浸透流ダイオードの正しい非線形挙動を示した。この結果から、自由パラメータを適切に設定すれば、電気浸透流ダイオードの性能は、コロイド粒子の電荷 q と電場 E_z の関数として、モデル方程式から近似的に推定できることがわかった。

有効径 D_{eff} の値を直接比較したものをFig.5に示す。ここでは、MDシミュレーションの D_{eff} の値は、直径 D を未知のパラメータとして、式(1), (2), (3), (6)を用いて、Fig.2のMDの結果から逆算した。MDシミュレーションとモデル方程式の間には良好な一致が得られ、モデル方程式が電気浸透流ダイオードの特徴をよく捉えられていることが確認できた。モデルの他の物理パラメータに関して、表面電荷密度 σ_c や σ_m などのパラメータは、幾何学的な設定から決定でき、電解質溶液の特性に関連する電気伝導度 κ と粘度 μ も独立して測定することができる。しかし、上記の比較では、これらのパラメータの値を単独で測定することを回避するために、細孔近傍にコロイド粒子が存在せず純粋な電流と流量が近似的に得られる領域 $E_z \geq 0$ における電流と流量の線形近似から求めた。

5. おわりに

本研究では、細孔密度の異なる2種類の膜の間に帯電したコロイド粒子を配置した電気浸透流ダイオードを提案し、MDシミュレーションとモデル方程式の構築を行った。シミュレーションでは、2枚の膜の間の細孔密度の違いにより、コロイド粒子がナノバルブの役割を果たすことによる電流と電気浸透流の整流が観察された。モデル構築では、流路の有効径の概念を導入することで、提案した電気浸透流ダイオードの重要な特徴であるコロイドナノバルブ（コロイド粒子が流路を塞いで逆方向の電流と流れを防ぐ現象）を捉える数理モデルを確立した。有効径は、細孔周辺の存在確率密度関数に依存しており、式(7)で定義される。この有効径の考え方は、分子ふるい、ナノフィルトレーション、多孔質媒体中の輸送、交通システムの渋滞解析など、他の用途にも応用できる可能性がある。モデル方程式のパラメータはコロイド粒子の移流・拡散に関するFokker-Planck方程式の解析解から得られ、これらの値を用いて、MDシミュレーションの全結果をモデル方程式により再現することに成功した。これにより、提案したモデル方程式がコロイドナノバルブの本質的なメカニズムを記述できていることが確認された。比較の際には、自由パラメータ α を一度だけ校正する必要があるが、 α の値が特定できれば、同様の系に対して様々な条件下でのダイオードの性能を推定することができる。

実用面では、本ダイオードは、整流の特性緩和時間よりも十分に長い周期であれば、交流電圧下での流れの整流に応用できると期待される。さらに、このナノバルブは、物理的なパラメータを適切に選択すれば非対称な流れを可能にし、逆方向の流れをほぼ完全に遮断することができるため、既存の交流電気浸透流システムと比較して、より効率的な整流が実現できる可能性がある。本研究では、コロイド粒子、膜、電解質溶液は、抽象的な材料を想定していたが、これらは実用的な材料に置き換えて検討することができる。これらの実験的検討は今後の研究トピックである。

6. 謝辞

本研究は東京大学情報基盤センター若手・女性利用者推薦制度の助成を受けて実施された。

参 考 文 献

- [1] V. Pretorius, B. J. Hopkins, and J. D. Schieke, Electro-osmosis: A new concept for high-speed liquid chromatography, *J. Chromatogr. A* **99**, 23 (1974).
- [2] C.-Y. Wang, Y.-H. Liu, and C. C. Chang, Analytical solution of electro-osmotic flow in a semicircular microchannel, *Phys. Fluids* **20**, 063105 (2008).
- [3] M. Mao, J. D. Sherwood, and S. Ghosal, Electro-osmotic flow through a nanopore, *J. Fluid Mech.* **749**, 167 (2014).
- [4] J. D. Sherwood, M. Mao, and S. Ghosal, Electroosmosis in a finite cylindrical pore: Simple models of end effects, *Langmuir* **30**, 9261 (2014).

- [5] D. V. Melnikov, Z. K. Hulings, and M. E. Gracheva, Electro-osmotic flow through nanopores in thin and ultrathin membranes, *Phys. Rev. E* **95**, 063105 (2017).
- [6] R. Qiao and N. R. Aluru, Charge Inversion and Flow Reversal in a Nanochannel Electro-Osmotic Flow, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 198301 (2004).
- [7] Y. Chen, Z. Ni, G. Wang, D. Xu, and D. Li, Electroosmotic flow in nanotubes with high surface charge densities, *Nano Lett.* **8**, 42 (2008).
- [8] B. Rotenberg and I. Pagonabarraga, Electrokinetics: Insights from simulation on the microscopic scale, *Mol. Phys.* **111**, 827 (2013).
- [9] H. Yoshida, H. Mizuno, T. Kinjo, H. Washizu, and J.-L. Barrat, Molecular dynamics simulation of electrokinetic flow of an aqueous electrolyte solution in nanochannels, *J. Chem. Phys.* **140**, 214701 (2014).
- [10] S. Yao and J. G. Santiago, Porous glass electroosmotic pumps: Theory, *J. Colloid Interface Sci.* **268**, 133 (2003).
- [11] S. Yao, D. E. Hertzog, S. Zeng, J. C. Mikkelsen, Jr., and J. G. Santiago, Porous glass electroosmotic pumps: Design and experiments, *J. Colloid Interface Sci.* **268**, 143 (2003).
- [12] K. Bengtsson and N. D. Robinson, A large-area, all-plastic, flexible electroosmotic pump, *Microfluid. Nanofluid.* **21**, 178 (2017).
- [13] A. Ramos, H. Morgan, N. G. Green, A. González, and A. Castellanos, Pumping of liquids with traveling-wave electroosmosis, *J. Appl. Phys.* **97**, 084906 (2005).
- [14] X. Wu, P. Ramiah Rajasekaran, and C. R. Martin, An alternating current electroosmotic pump based on conical nanopore membranes, *ACS Nano* **10**, 4637 (2016).
- [15] W. Li, W. Wang, Q. Hou, Y. Yan, C. Dai, and J. Zhang, Alternating electric field-induced ion current rectification and electroosmotic pump in ultranarrow charged carbon nanocones, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 27910 (2018).
- [16] L. Jubin, A. Poggioli, A. Siria, and L. Bocquet, Dramatic pressure-sensitive ion conduction in conical nanopores, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **115**, 4063 (2018).
- [17] H. Sugioka and S. Segawa, Effective symmetry breaking of flow in AC electro-osmotic pump using a ratchet structure, *J. Phys. Soc. Jpn.* **88**, 084602 (2019).
- [18] R. Karnik, C. Duan, K. Castelino, H. Daiguji, and A. Majumdar, Rectification of ionic current in a nanofluidic diode, *Nano Lett.* **7**, 547 (2007).
- [19] I. Vlassioug and Z. S. Siwy, Nanofluidic diode, *Nano Lett.* **7**, 552 (2007).
- [20] C. B. Picallo, S. Gravelle, L. Joly, E. Charlaix, and L. Bocquet, Nanofluidic Osmotic Diodes: Theory and Molecular Dynamics Simulations, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 244501 (2013).
- [21] S. Prakash, H. A. Zambrano, M. Fuest, C. Boone, E. Rosenthal-Kim, N. Vasquez, and A. T. Conlisk, Electrokinetic transport in silica nanochannels with asymmetric surface charge, *Microfluid. Nanofluid.* **19**, 1455 (2015).
- [22] W. Guan, R. Fan, and M. A. Reed, Field-effect reconfigurable nanofluidic ionic diodes, *Nat. Commun.* **2**, 506 (2011).
- [23] S. Wu, F. Wildhaber, O. Vazquez-Mena, A. Bertsch, J. Brugger, and P. Renaud, Facile fabrication of nanofluidic diode membranes using anodic aluminium oxide, *Nanoscale* **4**, 5718 (2012).
- [24] S. Wu, F. Wildhaber, A. Bertsch, J. Brugger, and P. Renaud, Field effect modulated nanofluidic diode membrane based on Al₂O₃/W heterogeneous nanopore arrays, *Appl. Phys. Lett.* **102**, 213108 (2013).
- [25] A. Yaroshchuk, E. E. Licón, E. K. Zholkovskiy, M. P. Bondarenko, and T. Haldal, Asymmetric electroosmotic pumping across porous media sandwiched with perforated ion-exchange membranes, *Faraday Discuss.* **199**, 175 (2017).
- [26] V. Tesař, Valve-less rectification pumps, in *Encyclopedia of Microfluidics and Nanofluidics*, edited by D. Li (Springer, Boston, MA, 2008).
- [27] S. M. McFaul, B. K. Lin, and H. Ma, Cell separation based on size and deformability using microfluidic funnel ratchets, *Lab Chip* **12**, 2369 (2012).
- [28] Y. Yoon, S. Kim, J. Lee, J. Choi, R.-K. Kim, S.-J. Lee, O. Sul, and S.-B. Lee, Clogging-free microfluidics for continuous size-based separation of microparticles, *Sci. Rep.* **6**, 26531 (2016).
- [29] S. Koyama, D. Inoue, A. Okada, and H. Yoshida, Electro-osmotic diode based on colloidal nanovalves between double membranes, *Phys. Rev. Res.* **3**, 033289 (2021).
- [30] H. Yoshida, T. Kinjo, and H. Washizu, Coupled lattice Boltzmann method for simulating electrokinetic flows: A localized scheme for the Nernst-Planck model, *Commun. Nonlinear Sci. Numer. Simulat.* **19**, 3570 (2014).
- [31] R. A. Sampson, XII. On Stokes's current function, *Philos. Trans. R. Soc. A* **182**, 449 (1891).