

# 行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

## 多尺度模擬在奈米膠粒的粒間作用研究(1/2)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2211-E-002-088-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學土木工程學系暨研究所

計畫主持人：陳俊杉

計畫參與人員：韋文誠，洪居萬，李劍鋒，游文淮

報告類型：精簡報告

處理方式：本計畫可公開查詢

中 華 民 國 92 年 6 月 2 日

## 目 錄

中文摘要 .....	II
英文摘要 .....	II
一、前言 .....	1
二、研究目的 .....	1
三、文獻探討 .....	2
3.1 凡得瓦力、靜電力與 DLVO 理論 .....	2
3.2 超短距離作用力 (very-short-range force) 與 JKR 理論 .....	5
3.3 溶液對顆粒的作用力與布朗運動 .....	6
四、研究方法 .....	7
4.1 膠體顆粒的粒間作用機制與其相對應數值模型 .....	7
4.2 整合布朗運動機制的離散元素模擬 .....	8
五、結果與討論.....	10
5.1 碳化矽在電鍍液中的聚結行為模擬 .....	10
5.2 後續研究計劃.....	13
六、參考文獻 .....	13
七、計畫成果自評.....	15

## 中文摘要

本研究主要目的在發展奈米膠粒粒間作用研究所需的多尺度模擬之理論方法與軟體工具。第一年研究的主要內容包括：(1) 膠體顆粒的粒間作用機制與其數值模型之探討，(2) 隨機布朗運動機制與離散元素模擬之整合。

在微觀的尺度下，顆粒的表面作用力主宰著顆粒與顆粒間的交互作用。而顆粒與顆粒的粒間作用力，可根據作用範圍分成：長距離、短距離和超短距離作用力。本年度研究案釐清文獻中重要的粒間作用力及其相關理論，並實作相對應之數值模型於離散元素模擬程式，探討這些作用力對顆粒運動行為的影響。

在懸浮液中，膠體顆粒的動態行為，亦受到溶液分子隨機碰撞所影響。本年度研究案亦整合隨機布朗運動的機制於離散元素模擬，更適切地模擬膠體粒子在溶液中的動態聚結行為。我們模擬鎳的電鍍溶液中奈米尺寸碳化矽 (SiC) 顆粒之聚結行為。加入布朗運動的模擬，明顯增加粒子在溶液中的碰撞機率，因而提高聚結率。

## 英文摘要

The main objective of this research is to develop multiscale modeling techniques and simulation toolkits for studying colloidal nanoparticle interactions. In the first year, we have studied: (1) inter-particle mechanisms and their corresponding numerical models for colloids, and (2) stochastic nature of Brownian dynamics and its integration with a deterministic discrete element method.

Surface forces dominate the particle interactions under microscopic scales. From the cut-off distances, the inter-particle forces can be classified into the long-ranged, short-ranged and very-short-ranged interaction forces. In the first year, we have studied theories for these interaction forces and implemented the corresponding numerical models in a discrete element simulation.

The effects of collisions with solvent molecules have also been studied in the first year. The stochastic nature of collisions has been incorporated through the machinery of Brownian dynamics. Integrating Brownian dynamics with a discrete element simulation improves the predictive abilities for colloidal particle dynamics. The nano-sized SiC particles in electro-plating solution were modeled. The simulation results indicated that Brownian dynamics primarily dominated the agglomeration processes of colloids.

## 一、前言

奈米結構科技 (nanostructure science and technology) 已漸漸成為當前國內、外相當重要的研究議題之一【1-3】。奈米結構科技包含許多跨領域的基礎與應用研發，依據【1】的建議，我們由圖 1 可約略一窺奈米結構科技中相關之研發課題。

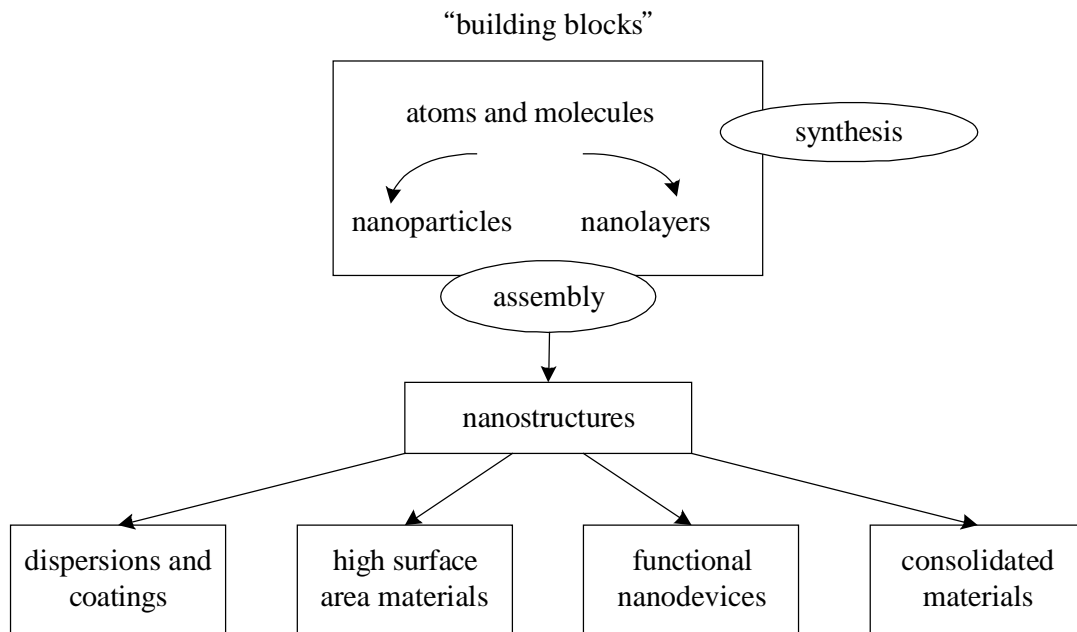


圖 1：奈米結構科技的研發課題關係表（修改自【1】）。

由圖 1 我們可以瞭解奈米結構科技基本上是透過由原子與分子合成的奈米積木 (building blocks)<sup>1</sup>，組成特殊的奈米結構 (nanostructures)；並由此奈米結構進一步製成各種應用領域所需的材料與元件。

隨著電腦軟、硬體的快速成長，計算與模擬 (modeling and simulation) 也已成爲從事奈米結構科技研究時，不可或缺的工具。而上述奈米結構科技的研究，更需要進一步結合跨領域的多尺度模擬 (multiscale modeling)。舉例而言，原子的互動狀況及其聚集行爲 (collective behavior) 決定奈米積木間的交互作用。而這些交互作用更進一步決定了由奈米積木組成的奈米結構。長度尺度 (length scales) 在此例中便牽涉到原子 (10<sup>-1</sup> nm)、奈米積木 (1-100 nm) 及奈米結構 (10-1000 nm)。由於其高重要性，多尺度模擬在奈米結構科技研究的綜合報告

<sup>1</sup> 這些奈米積木包括奈米顆粒 (nanoparticles)、奈米層 (nanolayers)、奈米管 (nanotubes) 等。

中【1】被進一步指明為未來研發時必須克服的主要挑戰。

## 二、研究目的

本研究的遠程目標即在發展從事奈米結構材料 (nanostructured materials) 研究所需的多尺度模擬之理論方法與軟體工具。目前將重點放在奈米陶瓷膠粒間作用之研究。第一年研究的主要內容包括：

1. **膠體顆粒的粒間作用機制與其數值模型之探討**：對於模擬顆粒動態行為，最關鍵的就是要了解每個顆粒在溶液中所受到的各種作用力。這些包括顆粒與顆粒、顆粒與介質、以及空間中各種力場的作用。在模擬中，各種作用力均需利用相對的數值模式來表示其定量的作用，因此我們需要探討重要的膠體顆粒粒間作用力之相關理論與計算模式。
2. **隨機布朗運動機制與離散元素模擬之整合**：應用離散元素分析法，來協助我們了解膠體粒子在溶液中的動態行為，已有相當成功的研究案例【4】。然而，這些模擬並未整合具有隨機特性的布朗運動。在奈米尺度下，布朗運動的影響力相對顯著，因此我們需要延伸既有的離散元素模擬程式，整合布朗運動的機制。

## 三、文獻探討

在微觀的尺度下，顆粒的表面作用力 (surface forces) 主宰著顆粒與顆粒間的交互作用。當二個顆粒相距甚遠時，顆粒間的距離，通常可以用心對心 (center to center) 的距離來代表。然而，當二個顆粒相當接近時，表面距離 (surface separation) 就變成較重要的參數。同時，顆粒間的介質 (medium) 也扮演了更重要的角色，不但影響顆粒的表面性質，更是顆粒間傳遞作用力的媒介。顆粒與顆粒的粒間作用力，可根據作用範圍加以分類。例如：庫倫力 (Coulombic forces) 屬於長距離作用力；凡得瓦力 (van der Waals forces) 在原子尺度屬於長距離作用力，而在巨觀尺度則屬於短距離作用力；共價鍵 (covalent bonding)、氫鍵 (hydrogen bonding) 等透過場電子交換或共用形成的作用力，則屬於超短距離作用力 (very-short-ranged forces)。在以下 3.1 與 3.2 節，我們分別就文獻中【5-11】所提及的重要粒間作用力 (或表面作用力) 與相關理論作一描述。

微顆粒在溶液中動態行為顯著的受到布朗運動所影響。英國植物學家 Robert Brown 於利用顯微鏡觀察懸浮於水中的花粉時，發現這些花粉會做連續快速而不規則的隨機移動，這種移動稱為布朗運動【12】。一般認為布朗運動是由於膠體顆粒在溶液中，受到其微小分子隨機碰撞所產生。此種動態行為具有下列主要特性：(1) 顆粒的運動是非常不規則的，由平移及轉移所構成，而且其軌跡無法以平滑曲線表示。(2) 顆粒間之移動相互獨立，甚至於當粒子互相接近至比其直徑小的距離時也是如此。(3) 粒徑愈小的顆粒，其運動愈活潑。(4) 顆粒的組成及

密度對其運動沒有影響。(5) 顆粒所存在液體之粘性愈低或溫度愈高時，顆粒的運動愈活潑。(6) 顆粒的運動是永遠不會停止的。在以下 3.3 節，我們就文獻中【13-15】所提及模擬布朗運動之相關理論與計算模式作一描述。

### 3.1 凡得瓦力、靜電力與 DLVO 理論

#### 3.1.1 凡得瓦力 (van der Waals forces)

凡得瓦力通常以吸引力的模式存在於顆粒之間，是由於原子或分子表面所帶的極性產生，主要以下列三種形式存在：

1. Keesom interaction：二個具有極性的粒子相接近時，自然形成一種電場，使其個別依較適當的方向排列，從而互相吸引（圖 2）。

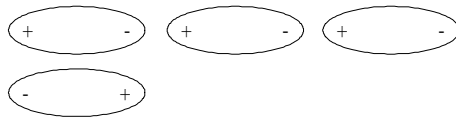


圖 2：Keesom interaction 示意圖。

2. Debye interaction：一個具有極性的粒子，激發另一可極化 (polarizable) 的粒子形成暫時的極性，自然形成一種電場，使其個別依較適當的方向排列，從而互相吸引（圖 3）。

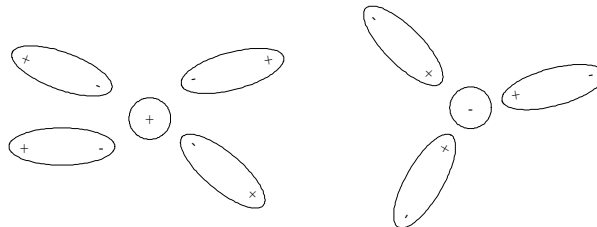


圖 3：Debye interaction 示意圖。

3. London or dispersion force：一個粒子因電子的波動產生暫時的極性，激發另一可極化 (polarizable) 的粒子形成暫時的極性，自然形成一種電場，使其個別依較適當的方向排列，從而互相吸引（圖 4）。

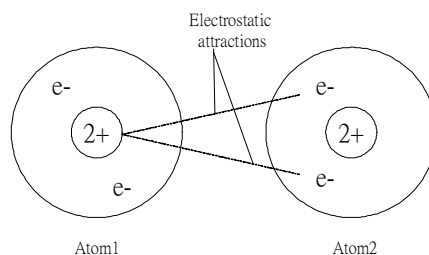


圖 4：London or dispersion force 示意圖。

### 3.1.2 靜電力 (electrostatic forces)

當粒子沉浸入具有極性的介質中，顆粒的表面會根據其與溶劑的化學平衡狀態，吸附或解離帶電的離子，而溶液帶有相反電荷的離子 (counterions)，因而會包圍在粒子表面形成表面吸附層 (adsorbed layer)；為了維持整個溶液的電中性，緊接著吸附層，溶液中相反電荷的離子濃度則漸漸減低，形成擴散層 (diffuse layer)，這就是所謂的電雙層理論 (double layer)。溶液中相同的顆粒會帶有相同的電雙層，因而以相對的庫倫作用力相斥；Gouy-Chapman 理論以數學模式描述溶液中兩兩顆粒的靜電斥力，是以指數函數的型態存在 (圖 5)。

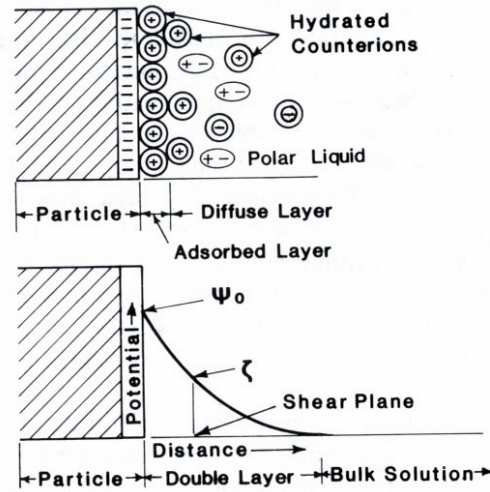


圖 5：電雙層理論示意圖【11】。

### 3.1.3 DLVO 理論

電雙層的靜電斥力與相吸引的凡得瓦力決定極性溶液中膠體粒子的穩定性 (stability)。根據 DLVO 理論，顆粒與顆粒間的總能量 (potential energy) 可以表示為 (圖 6)：

$$V_{total} = V_{vdw} + V_{ele}$$

(1)

$$V_{vdw} = -\frac{H}{6} \left[ \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2h(r_1 + r_2)} + \frac{2r_1 r_2}{h^2 + 2h(r_1 + r_2) + 4r_1 r_2} + \ln \left( \frac{h^2 + 2h(r_1 + r_2)}{h^2 + 2h(r_1 + r_2) + 4r_1 r_2} \right) \right] \quad (2)$$

$$V_{ele} = 64\pi\epsilon_r\epsilon_0 \left( \frac{RT}{zF} \right)^2 \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} \times \left[ \tanh \left( \frac{zF\zeta_1}{4RT} \right) \tanh \left( \frac{zF\zeta_2}{4RT} \right) \right] e^{-kh} \quad (3)$$

其中

$$\kappa = \sqrt{\frac{F^2 \sum z_i^2 c_i}{\varepsilon_r \varepsilon_0 RT}}$$

- $h$  : 粒子與粒子間的表面距離
- $r_1, r_2$  : 粒子半徑
- $\zeta_1, \zeta_2$  : 粒子表面電位
- $H$  : Hamaker 常數
- $\kappa$  : Debye-Huckel 參數,  $\kappa^{-1}$  代表電雙層厚度。
- $F$  : 法拉第常數
- $z$  : 電解質的價數
- $c$  : 電解質的莫爾濃度
- $\varepsilon_r$  : 相對介電係數
- $\varepsilon_0$  : 真空介電常數
- $R$  : 氣體常數
- $T$  : 絕對溫度

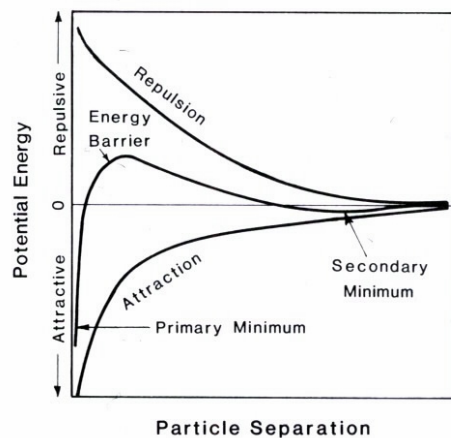


圖 6：DLVO 理論粒間能量變化曲線【11】。

### 3.2 超短距離作用力 (very-short-range force) 與 JKR 連體接觸理論

當原子、分子或膠體顆粒表面距離非常靠近時，因為電子雲的互相重疊，粒子間的交互作用變得相當複雜。此間的交互作用機制，有可能會產生化學鍵結(例如共價鍵、氫鍵)，也有可能會產生玻恩斥力 (Born repulsion)。我們嘗試以 JKR 理論的數值模型描述二個粒子從互相接近，到非常短的表面距離，再到完全相撞變形。

JKR 理論以連體力學為基礎，解釋兩顆粒發生碰撞時之力學行為。當碰撞發生時，兩顆粒間之接觸面會受到吸引力及表面電荷的影響，而產生如圖 7 所示之



彈性變形，其主要之性質有三：

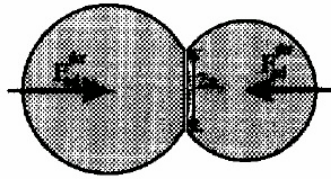


圖 7：顆粒碰撞時所產之彈性變形【8】。

1. 顆粒間之碰撞面積會隨著外加力  $F$  的增加而變大。
2. 當力量  $F$  消除時，此碰撞面積仍會維持，並不會因此而消失，而此碰撞面之半徑  $a$  與  $F$  之關係為：

$$a^3 = \frac{r^*}{k_e^*} \left[ F + 3\pi r^* W_{ad} + \sqrt{6\pi r^* W_{ad} F + (3\pi r^* W_{ad})^2} \right] \quad (4)$$

$$\text{式中： } r^* = \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2}$$

$$k_e^* = \frac{4}{3\pi \left( \frac{1-\nu_1^2}{\pi E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{\pi E_2} \right)}$$

$W_{ad}$  = adhesion work

$F$  = adhesion force

3. 我們必須施予一向外之拉力（如圖 8），才可將兩顆粒分開，此現象乃是因為此接觸面尚存在互相吸引的能量，所產生之黏著力（Adhesion）。

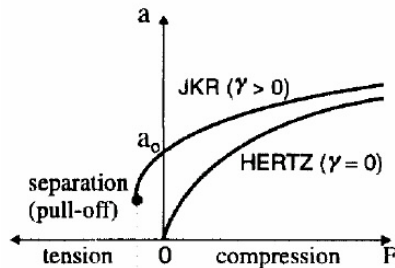


圖 8：兩顆粒所在之黏著力【8】。

而此黏著力與兩顆粒間作用力之關係，可以用 Derjaguin 近似式表示。當表

面距離  $h$  遠小於兩球形顆粒之半徑  $r_1$  及  $r_2$  時：

$$F(h)_{sphere} = 2\pi \frac{r_1 r_2}{r_1 + r_2} V(h)_{plane} \quad (5)$$

式中  $V(h)_{plane}$ ：單位面積顆粒間互相吸引的能量

### 3.3 溶液對顆粒的作用力與布朗運動

Ermak *et al.* 【13-14】發表一系列有關布朗運動之計算模式。當顆粒在溶液中處於熱平衡狀態下時，其運動平衡方程式可以由 Langevin 平衡方程式表示：

$$m\dot{v} + 6\pi\eta a v = F(t) + X(t) \quad (6)$$

式中  $\eta$  為溶液之黏滯係數， $F(t)$  為顆粒間作用力及外加力場之總合，而  $X(t)$  代表布朗運動引致的隨機合力。經由計算於時間點  $t$  之力量後，顆粒在下一個計算時間之位置可由下式計算而得：

$$r = r_0 + \frac{v_0}{\beta} \cdot (1 - e^{-\beta t}) + \frac{F_0}{m\beta} \cdot \left[ t - \frac{1}{\beta} (1 - e^{-\beta t}) \right] + R \quad (7)$$

其中  $\beta = \frac{6\pi\eta a}{m}$ ， $R$  代表布朗運動在一個時間間距內的隨機位移量，可透過具有

下列統計參數的高斯分佈取樣決定：

$$\mu = \langle R \rangle = 0$$

$$\sigma^2 = \langle R^2 \rangle - \langle R \rangle^2 = \frac{3kT}{m\beta^2} (2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})$$

顆粒下一個計算時間之速度可由下式計算而得：

$$v = v_0 \frac{(2\beta t e^{-\beta t} - 1 + e^{-2\beta t})}{(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} + \beta(r - r_0) \cdot \frac{(1 - e^{-\beta t})^2}{(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} + \frac{F_0}{m\beta} \cdot \frac{[\beta t(1 - e^{-2\beta t}) - 2(1 - e^{-\beta t})^2]}{(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})} + V \quad (8)$$

其中  $V$  代表在一個時間間距內的隨機速度變量，可透過具有下列統計參數之高斯分佈的取樣決定。

$$\mu = \langle V \rangle = 0$$

$$\sigma^2 = \langle V^2 \rangle - \langle V \rangle = \frac{6kT}{m} \cdot \frac{|\beta t(1 - e^{-2\beta t}) - 2(1 - e^{-\beta t})^2|}{(2\beta t - 3 + 4e^{-\beta t} - e^{-2\beta t})}$$

另外 van Gunsteren 與 Berendsen 【15】更進一步延伸上述的 Euler forward 計算模式，使 Brownian dynamics 有限差分運算亦能使用較準確的 Verlet 計算模式【16, 17】。

#### 四、研究方法

##### 4.1 膠體顆粒的粒間作用機制與其相對應數值模型

本研究案所應用之離散元素 (DEM) 分析程式，係根據協同主持人洪居萬博士所開發之膠體粒子模擬程式作進一步延伸。本程式以 C 語言開發，且具有視覺化的後處理工具，可以清楚地表現膠體粒子在模擬過程中的動態行為。其所整合的粒間作用力場如表 1 及圖 9 所示，相關之論文發表詳參考文獻【6-8】。

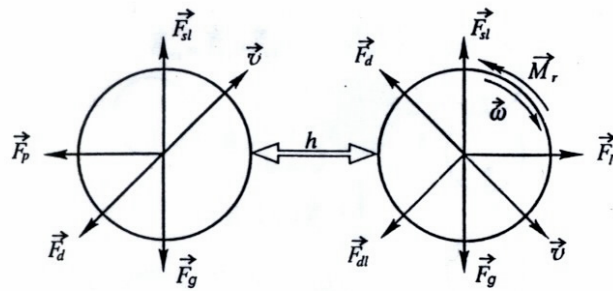


圖 9：DEM 程式整合顆粒間作用合力圖【9】。

表 1：DEM 程式整合力場一覽表

Characteristic Force	Functional Form	Symbol Explanation
Electrical force	$f(r, h, \varepsilon, \varepsilon_0, \zeta)$ Eq. (3)	$r$ : the radius of the particles $h$ : the surface-to-surface distance $\varepsilon$ : the dielectric constant $\varepsilon_0$ : the permittivity of vacuum $\zeta$ : the zeta potential
van der Waals attractive force	$f(r, h, A_H)$ Eq. (2)	$r$ : the radius of the particles $h$ : the surface to surface distance $A_H$ : the Hamaker constant
Stokes viscous force	$\vec{F}_d = -6\pi\eta r \vec{v}$	$\eta$ : the apparent viscosity $r$ : the radius of the particle $\vec{v}$ : the velocity of the particle
Buoyancy force	$\vec{F}_b = -(4/3)\pi r^3 \rho_f \vec{g}$	$r$ : the radius of the particle $\rho_f$ : the density of the flow media $\vec{g}$ : the gravity force

Gravitational force	$\vec{F}_b = -(4/3)\pi r^3 \rho_p \vec{g}$	$r$ : the radius of the particle $\rho_p$ : the density of the particle $\vec{g}$ : the gravity force
Rotational resistance (Inertial force)	$\vec{M}_r = -8\eta\pi r^3 \omega$	$\eta$ : the apparent viscosity $r$ : the radius of the particle $\omega$ : frequency
Hydrodynamic lift	$\vec{F}_h = \pi r^3 \rho_g \vec{\omega} \times \vec{v}$	$r$ : the radius of the particle $\vec{\omega}$ : the rotational vector $\vec{v}$ : the velocity of the particle

協同主持人韋文誠教授在【18】中，應用此 DEM 模擬程式模擬電鍍溶液中碳化矽 (SiC) 顆粒的聚結行為。從模擬結果發現，較大的顆粒在模型中較容易聚結，與一般認知的聚結行為不同。因此，在 DEM 程式中加入布朗運動的計算模組，應可進一步改進 DEM 程式模擬膠體顆粒動態行為的正確性。

## 4.2 整合布朗運動機制的離散元素 (DEM) 模擬

新開發的布朗運動模組與 DEM 程式的整合如圖 10 所示，相關細節詳見本計畫已發表的國際會議論文【19】。

在布朗運動模組的開發方面，在每個時間點，DEM 程式會根據每個粒子在空間中的位置，計算受到的所有作用力總合，再根據 Eq. (7) 與 Eq. (8) 推算粒子在下一個時間點的位置和速度。在每個時間點，必須根據每個粒子在空間中的相對位置，先判斷已經形成聚結的聚結顆粒 (cluster)。若粒子與粒子間的表面距離小於 DLVO 理論的平衡位置 (相吸能量等於相斥能量的位置)，則視為同一聚結顆粒 (圖 11)。對每個聚結顆粒，則以圖 12 的方式，決定代表此聚結顆粒的有效半徑。程式中，相同聚結顆粒內的每個粒子，在每個時間點，給定相同的布朗運動取樣。

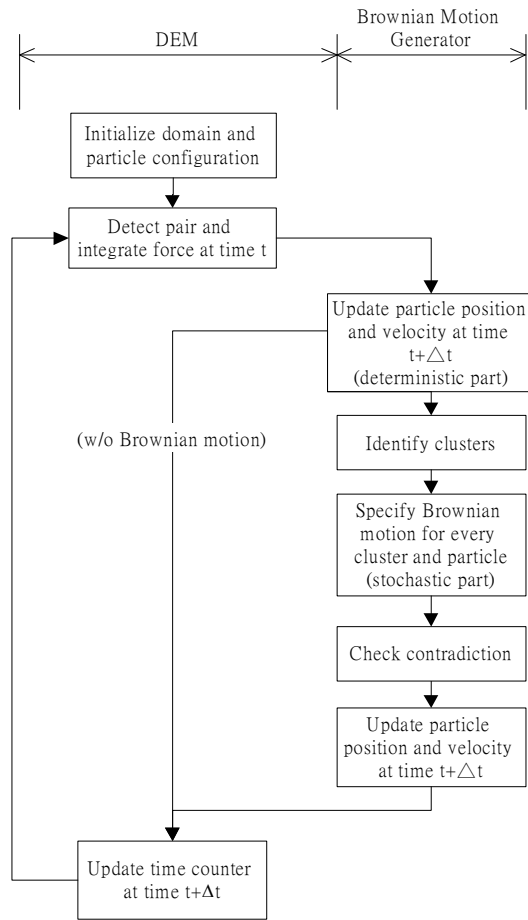


圖 10：布朗運動模組與 DEM 程式的整合方式。

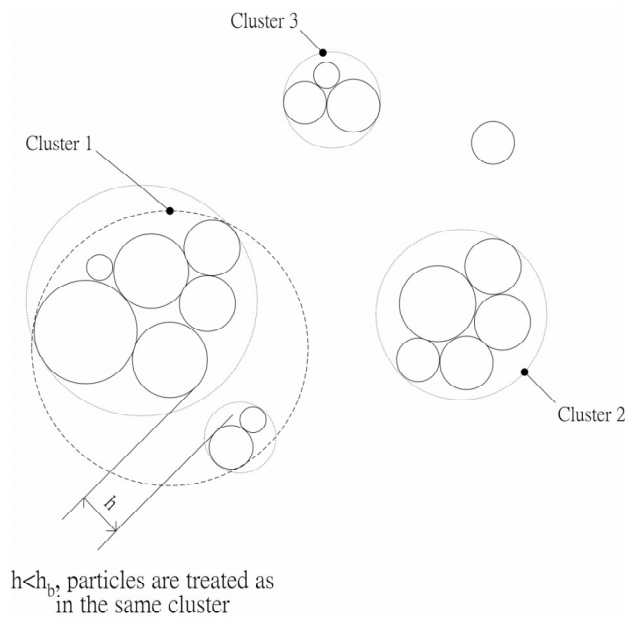


圖 11：聚結顆粒的判斷。

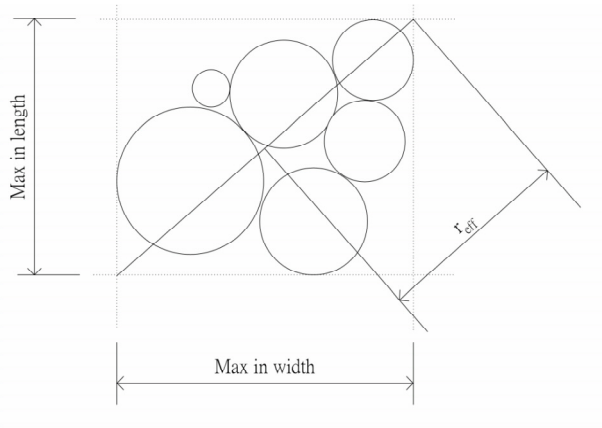


圖 12：聚結顆粒的有效半徑。

在程式模擬的過程中，因為布朗運動係由隨機取樣決定位移及速度，因此在空間中不同的粒子有可能會佔據同樣的位置，產生不合理的幾何矛盾；有關幾何矛盾的判斷與修正方式，如圖 13 所示。

## 五、結果與討論

### 5.1 碳化矽在電鍍液中的聚結行為模擬

Wang 與 Wei【18】在鎳的電鍍實驗中，加入奈米尺寸的碳化矽 (SiC) 顆粒。在弱酸性的電鍍液中，帶 2 價正電的鎳離子會包圍吸附在表面帶有負電荷的碳化矽顆粒上。碳化矽顆粒會隨著電鍍的電泳過程，均勻的分佈在陰極表面的鍍膜上，強化電鍍成品的性質。然而，在電鍍溶液中，部分碳化矽顆粒會產生聚結的現象，反而造成電鍍成品的瑕疵。我們應用加入布朗運動的 DEM 模擬程式模擬鎳的電鍍溶液中碳化矽 (SiC) 陶瓷顆粒的聚結行為，與未加入布朗運動模組的模擬結果作一比較，藉以評估加入布朗運動模組的模擬效用。為了觀察溶液中聚結的現象，我們以下列方法定義顆粒在二維空間之聚結率 (degree of agglomeration, DoA)：

$$\text{DoA} = \frac{A_g}{A} \times 100\% \quad (9)$$

其中  $A_g$  代表以聚結之顆粒面積總和， $A$  代表所有顆粒面積總和。模擬之材料參數如表 3 所示，模擬結果如圖 14 所示。

從模擬結果來看，溶液中碳化矽粒子的表面電位，影響粒子在溶液中的分散均勻程度。表面電位越高，粒子的分散程度越好。另外，加入布朗運動模組的模擬，明顯的增加粒子在溶液中的碰撞機率，因而提高聚結率。

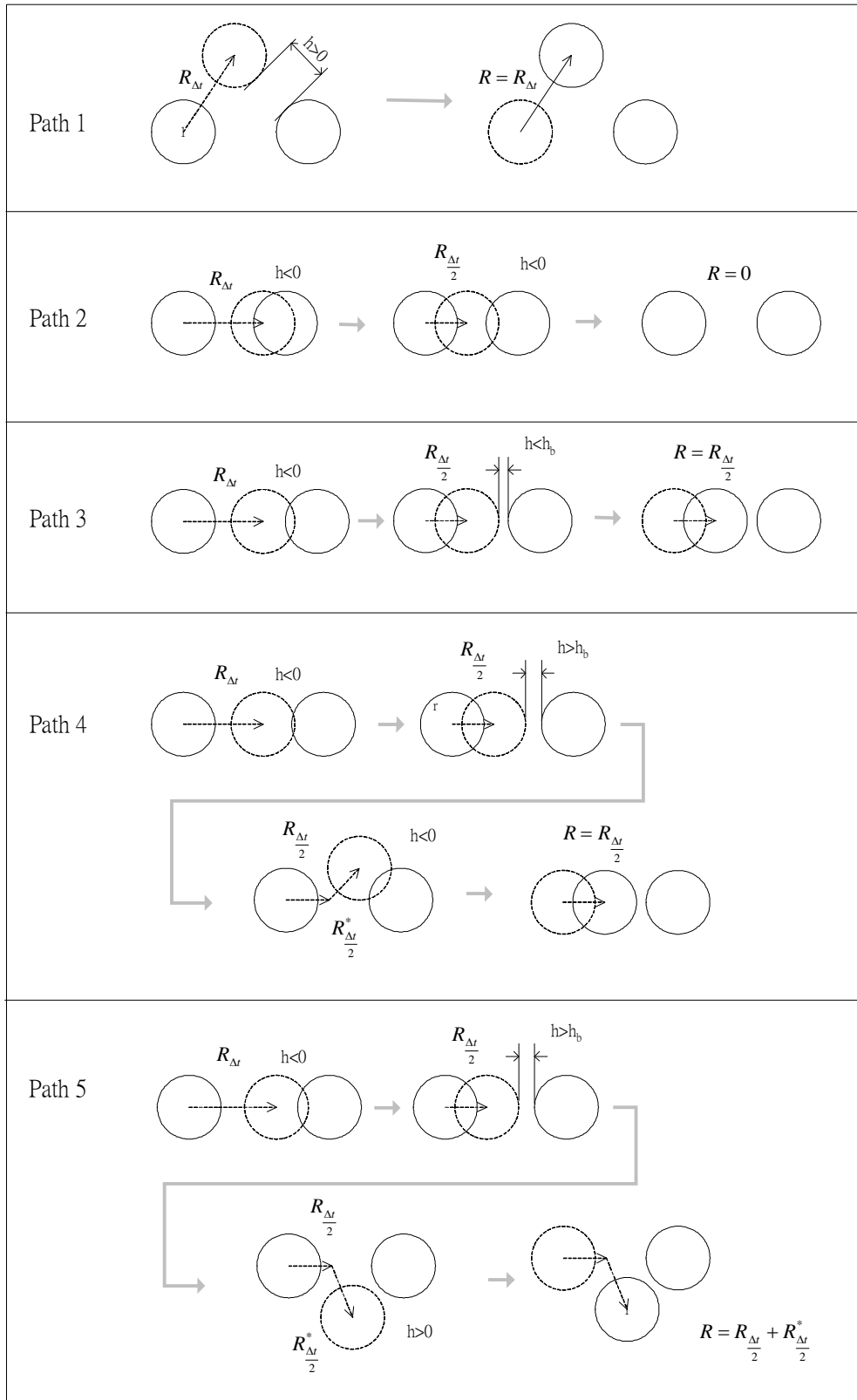


圖 13：幾何矛盾的判斷與修正方式。

表 3：材料參數一覽表

Properties of SiC particle		
density	$3.2 \times 10^3$	kg/m <sup>3</sup>
Hamaker const.	$10.9 \times 10^{-20}$	kg/m <sup>3</sup>
Young's modulus	$4.0 \times 10^{11}$	Gpa
Poisson ratio	0.16	
ζ potential	0 – 30	mV
Properties of medium (water)		
density	$1.0 \times 10^3$	kg/m <sup>3</sup>
viscosity	$1.0 \times 10^{-3}$	Pa.s
temperature	300	K
Debye length para. ( $\kappa$ )	$1.0 \times 10^8$	m
dielectric const.	80.1	
valence	2	
Operation conditions		
particle conc.	5.3 - 52.5	vol %
particle size dist.	10 – 100	nm

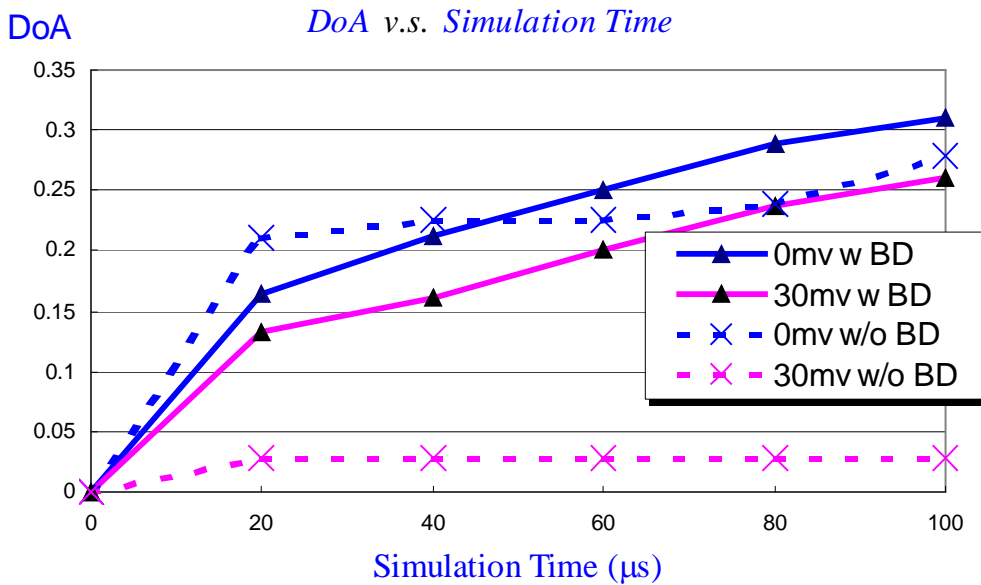




圖 14：模擬結果比較圖。

## 5.2 後續研究計劃

在後續一年的研究計畫中，我們將針對（1）膠體動態行為與粒間作用力之實驗驗證（2）膠體粒間作用之多尺度耦合理論與計算方法等兩大議題作進一步探討。

在膠體動態行為與粒間作用力之實驗驗證方面，本程式模擬碳化矽膠體顆粒在水溶液中的分散動態行為，從初步的模擬結果來看，可在實際進行材料試驗以前，提供定性的粒子動態行為預測，協助實驗參數的設定。然而，若更進一步要作定量的粒子動態行為預測，不可避免的要設計特殊的實驗，對模擬程式進行參數的校正。

實驗驗證上，用實驗的方法對溶液中的膠體顆粒的動態行為直接進行量測是非常困難。然而，觀察並量測溶液中膠體顆粒的聚結狀況，則較可行。根據【20-22】，單一顆粒光散射法（single particle light scattering, SPLS）或動靜同步光散射法（simultaneous static and dynamic light scattering, SLS+DLS）均可應用在膠體粒子聚結過程中，藉由觀察不同尺寸聚結體的數目，量測顆粒聚結的尺寸分佈。本研究案後續年度，將參照文獻之實驗方法，設計實驗並對理論方法與模擬結果進行驗證。

我們在後續一年亦將持續發展多尺度耦合理論與計算方法，來連結小尺度與大尺度下奈米膠粒之粒間作用行為。對於模擬顆粒動態行為，最關鍵的就是要了解每個顆粒在溶液中所受到的各種作用力。目前我們以離散元素法與平均有效作用位能（effective interaction potential）模擬奈米膠粒的動態行為。在後續一年我們將嘗試用分子動力（molecular dynamics）【16，17】或其與有限元素法（finite element method）【23，24】耦合之方法，來模擬分子或原子間的互動，由此取得系統內所有分子或原子的位置及速度（phase-space trajectories），並進一步瞭解奈米膠粒之粒間作用行為。

## 六、參考文獻

- [1] R. W. Siegel, E. Hu and M. C. Roco, “Nanostructure science and technology, a worldwide study,” WTEC panel on nanostructure science and technology, R&D status and trends in nanoparticles, nanostructured materials, and nanodevices, (1999).
- [2] M.C. Roco, S. Williams and P. Alivisatos eds., “Nanotechnology Research Directions: IWGN Workshop Report, Vision for Nanotechnology R&D in the Next Decade,” National Science and Technology Council, Committee on Technology, Interagency Working Group on Nanoscience, Engineering and

- Technology (IWGN), September, (1999).
- [3] H.-C. Meng, A. Balaguer, Y. Shyu, F.-T. Hwang, C.-Y. Chen, Y.-L. Luo eds., "Nanostructured Materials: The Materials for 21st Century," Science and Technology Information Center, National Science Council, Taiwan, August, (2001).
  - [4] C. J. Lin, W. J. Wei, T. Iwai, C. W. Hong and P. Greil, "Discrete element method (DEM) simulation and processing of Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> granules in a fluidizing bed," *Proc. National Science Council*, Part A: Phys. Sci. Eng., Vol. 24, No. 5, pp. 394-404, (2000).
  - [5] R. G. Horn, "Surface force and their action in ceramic materials," *J. Am. Ceram. Soc.*, 73(5), pp. 1117-1135, (1990).
  - [6] R. J. Hunter, *Foundations of Colloid Science*, 2<sup>nd</sup> Edition, Oxford University Press, New York, NY, USA, (2001).
  - [7] C. W. Hong, "New concept for simulating particle packing in colloidal forming processes," *J. Am. Ceram. Soc.*, 80(10), pp. 2517-2524, (1997).
  - [8] C. W. Hong, "From long-range interaction to solid-body contact between colloidal surfaces during forming," *J. Euro. Ceram. Soc.*, 18, pp. 2159-2167, (1997).
  - [9] C. W. Hong, "Discrete element modeling of colloidal packing dynamics during centrifugal casting," *J. Ceram. Soc. Jpn.*, 104(9), pp. 793-795, (1996).
  - [10] P. Greil, J. Cordelair, A. Benzold "Discrete Element Simulation of Ceramic Powder Processing,," *Z. Metallkd.*, 92, pp. 682-689, (2001).
  - [11] J. S. Reed, *Principles of Ceramic Processing 2<sup>nd</sup> ed.*, John Wiley & Sons, NY, (1995).
  - [12] W.B. Russel, D.A. Saville and W.R.Schowalter, *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, (1989).
  - [13] D.L. Ermak and Y. Yeh, "Equilibrium electrostatic effects on the behavior of polyions in solution: polyion-mobile ion interaction", *Chem. Phys. Lett.* 2(24), pp. 243-248, (1974).
  - [14] D.L. Ermak and H. Buckholz, "Numerical integration of the langevin equation: Monte Carlo simulation", *J. Comput. Phys.* 35, pp. 169-182, (1979).
  - [15] W.F. van Gunsteren and H.J.C. Berendsen, "Algorithms for Brownian dynamics", *Mol. Phys.* 45, pp. 637-647, (1982).
  - [16] M.P. Allen and D.J. Tildsley, *Computer Simulations of Liquids*, Oxford Science Publication, Oxford, UK, (1987).
  - [17] J.M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, John Wiley & Sons. Inc., New York, USA, (1992).
  - [18] S.C. Wang and W.C.Wei, "Characterization of electroplated with concentrated

- ultrafine ceramic inclusion”, *J. Am. Ceram. Soc.*, accepted, (2003).
- [19] J.-F. Li, W.-H. Yu, C.-S. Chen, W.-C. J. Wei, “Modeling nanosized colloidal particle interactions with Brownian dynamics using discrete element method,” *Nanotech 2003*, February, San Francisco, USA, (2003). (由本計畫支持)
- [20] H. Holthoff, A. Schmitt, A. Fernández-Barbero, M. Borkovec, M. A. Cabrerizo-Vílchez, P. Schurtenberger, and R. Higo-Alvarez, “Measurement of absolute coagulation rate constants for colloidal particles: comparison of single and multiparticle light scattering techniques,” *J. Coll. Interf. Sci.*, 192, pp. 463–470, (1997).
- [21] A. Fernández-Barbero, A. Schmitt, M. A. Cabrerizo-Vílchez, R. Martínez-García, “Cluster-size distribution in colloidal aggregation monitored by single-cluster scattering,” *Physica A.*, 230, pp. 53–74, (1996).
- [22] S.U. Egelhaaf, P. Schurtenberger, “A fiber-optics-based light scattering instrument for time-resolved simultaneous static and dynamic measurements,” *Rev. Sci. Instrum.*, 67(2), pp. 540–545, (1996).
- [23] O.C. Zienkiewicz and R. L. Taylor, *Finite Element Method: Volume 1, The Basis*, 5th edition, Butterworth-Heinemann, UK, (2000).
- [24] B. Szabo and I. Babuska: *Finite Element Analysis*, Wiley-Interscience, New York, USA, (1991).

## 七、研究成果自評

本計畫的研究內容與原計畫相符，旨在探討與發展從事奈米膠粒間作用研究所需的多尺度模擬之理論方法與計算方式。預期目標也符合原計畫第一年之目標，甚至在離散元素方面超前原計畫。

本計畫的研究成果適合在學術期刊發表，我們目前已發表有關布朗運動與膠體聚結行為初步的成果於國際會議論文【19】。另外也正在籌思將進一步的成果發表於國際期刊<sup>2</sup>。本計畫目前之主要發現之一為釐清與進一步發展膠粒間作用力在長、短、超短距離之相關理論與計算方式。另一主要發現為更適切地模擬奈米陶瓷顆粒的聚結行為。我們發現加入布朗運動的機制，明顯增加粒子在溶液中的碰撞機率，因而提高聚結率，符合實驗之觀察。

---

<sup>2</sup> 初步構想是將成果發表於 *Journal of the American Ceramic Society*。