

行政院國家科學委員會專題研究計畫 期中進度報告

膠體粒子對平面之電泳運動(1/3)

計畫類別：個別型計畫

計畫編號：NSC91-2214-E-002-013-

執行期間：91年08月01日至92年07月31日

執行單位：國立臺灣大學化學工程學系暨研究所

計畫主持人：李克強

計畫參與人員：唐于博，張佳正，周光廷

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 5 月 30 日

摘要

膠體粒子對平面的運動現象由於幾何形狀與主控方程式的耦合，一直以來是我們所不太瞭解的。作者在先前的研究中探討了球形膠體粒子對一平面的電泳現象，得到許多以往不為人知的結果。

在本篇報告中，作者將球形粒子推廣到長直圓柱形粒子，試圖模擬出更廣泛的膠體對平面的電泳行為。作者在這裡提出一套解決非線性耦合問題的方法，配合雙極圓柱座標以及假性光譜法的使用，來探討此一問題。我們也在本文中提出一些初步的結果。

關鍵字：膠體，雙極圓柱座標，電泳，假性光譜法。

Abstract

The electrophoretic motion of colloid particles related to a plane is not well understood, this is because of its complex geometry and the coupled governing equations. The author discussed the electrophoretic motion of a spherical particle normal to a plane in previous study, and obtained some interesting results.

In present work, the author attempted to extend the previous spherical case to a long cylindrical particle, a more general case. We propose here an approach to solve the coupled equations accompany with bipolar cylindrical coordinate and pseudo-spectral method to study this problem. Some primary result is also presented in this report.

Keywords: colloids, bipolar cylindrical coordinate, electrophoresis, pseudo-spectral method

緒論

本論文所探討為膠體粒子垂直於平板的電泳運動，膠體系統為一相當普遍的系統，一般而言膠體粒子的定義為介於 10^{-5} 到 10^{-9} m 粒徑大小的粒子。對於膠體的應用性而言穩定性為一相當重要的因素，而決定膠體粒子是否穩定可由以下幾個因素決定，粒子的形狀、大小、表面性質及作用力的大小。其中粒子的表面性質為一相當重要的條件。這些膠體粒子放在電解質溶液之中，因表面官能基解離(Ionization of surface groups)、同質物取代(Isomorphous substitution)、特定離子吸附(Specific ion adsorption)或是表面分解(Dissolution)等反應過程而使得粒子表面產生表面電荷(Surface electric charge)。此一表面電荷對於周圍的電解質離子分佈就會產生影響，使得和表面電性相反的離子向粒子表面靠近，而排斥帶同電性的離子。進一步使得溶液中有一部分的區域呈一電位分佈，此一區域稱之為電雙層(Double layer)。Helmholtz 首先提出電雙層理論，他假設在粒子帶電荷的表面會吸附一層相當均勻的反離子。但由於離子會進行熱運動(Thermal motion)的關係，而是呈一分佈關係。於是在 1900 時 Gouy 和 Chapman 提出了擴散電雙層(Diffusion double layer)理論(1-3)。

而根據 Gouy-Chapman 的電雙層理論，則電解質溶液之靜電力場可以使用 Poisson 方程式來描述。此一方程式再加上描述粒子運動的程式，則可組成一組偏微分方程來說明粒子帶電表面的電雙層受到外力作用，而造成電荷分佈及膠體粒子的運動行為產生影響。此一現象我們稱之為電動力學現象(Electrokinetic phenomena)，而此一方程組稱之為電動力學方程式(Electrokinetic equation)。膠體粒子的電動力學現象主要包含，電泳(Electrophoresis)、電滲透(Electro-osmosis)、沈降電位(Sedimentation potential)、流場電位(Streaming potential)。以上所述之電動現象行為和膠體粒子的表面電位有相當大關係，因此常常被拿來當做測量表面電位的方法，而又以電泳現象的應用最為廣泛。所謂的電泳運動指的是帶電膠體粒子存在一外加電場下，因此一外加電場而使得膠體粒子運動。而電泳速度(Electrophoretic mobility)即為在單位外加電場下膠體粒子的運動速度。(1-6)

一般而言，粒子的電泳速度會受到膠體本身的性質、孔隙度、邊界效應、表面電位、電雙層厚度及外加電場的強弱等多項因素而影響其大小。故完全考慮真實情況而直接求解電泳方程組是相當複雜及不太可能的事，因此很多對於電泳的研究都是做了相當程度的假設，或是考慮單一因素的變化。最早電泳現象的研究在 1918 年的時候由 Smoluchowski(7)所提出，他導出在電雙層在電雙層無窮薄、低表面電位、弱外加電場時任何形狀的單一膠體粒子其電泳速度為：

$$U = \frac{\epsilon\zeta}{4\pi\mu} \bar{E} \quad [1]$$

而接著 Hückel(8)在 1924 年時導出電泳速度在電雙層很厚的時候但在低表面電位及弱外加電場。之後 Henry(9)則進一步延伸了上述電泳理論的適用範圍，他推導

出單一膠體粒子在任意電雙層厚度下的電泳速度。到了 1950 年 Overbeek 和 Booth(10,11)提出了電雙層的極化效應(Polarization effect)及鬆弛效應(Relaxation effect)理論,他們發現隨著 Zeta 電位(Zeta-potential)的上升,則對於 Smoluchowski Eq.的修正也就越大。最早使用電腦來計算電泳的是 Wiersema(12),之後 O'Brien 和 White(13)提出了一有效的數值方法求解單一膠體粒子在弱外加電場下線性化電動方程式。他們表示當外加電場相對於粒子本身帶電所造成的電場很小時,可將外加電場對電位的影響所造成的方程式、兩個濃度方程式和流場方程式線性化,利用此特性,把電泳運動度的計算簡化,將電泳現象分為兩部分:(1)粒子不動,但受外加電場作用;(2)粒子以一定速度運動但無外加電場。再陸續有人對於單一膠體粒子在稀薄溶液的電泳運動之後(14-16),也有人對於其它系統中的電泳運動提出其相關的研究。

若考慮一膠體受一平板之邊界效應, Morrison 和 Stukel(17)發表了一篇球形膠體粒子垂直於一平板之電泳運動,文中提到他們主要之目的為修正 Smoluchowski Eq.在邊界時的應用,之後 Keh 和 Lien(18)指出 Morrison 所求之解有錯誤存在,故 Keh 使用了相同的方法求解相同的問題來修正此一錯誤。另外 Keh 和 Anderson(19)出了一篇文章中主要內容為討論膠體粒子之電泳運動受邊界效應之影響,其中有膠體粒子垂直於平板之電泳、膠體粒子平行於平板之電泳及膠體粒子在一圓柱形孔洞中之電泳行為,文章仍是以無窮小之電雙層厚度及低表面電位,使用 Reflection 方法求得解析解,文中指出有邊界之影響有三種基本效應分別是邊界對於流力部分會造成其速度下降,其二為邊界會改變粒子和外加電場之間的作用力,其三為若邊界帶一電位則會引發電滲透效應。

本研究主要之目的為探討當一圓柱形膠體粒子其表面在固定電位下,垂直於不帶電平板之電泳行為。而不同於以往的研究,在本文中我們考慮了粒子的極化效應。去除低表面電位的限制,即求解非線性的平衡電位方程式。可適用於任意電雙層厚度。一般而言此一系統通常運用在表面吸附上,另外常見的是長鏈高分子,如蛋白質等的吸附現象。這種現象的應用通常是在收集器,沈積程序,過濾及分離程序上。若相對於收集器或是薄膜而言粒子非常的小,則就可視為粒子相對於一平面的邊界。而對於粒子沈積到一平面上的吸附速度已有不同的理論模型可以推測,而影響粒子的吸附速度和粒子的表面電位有相當大的關係(2,4)。因而本文探討不同電位下的電泳速度可以提供在計算吸附速度上的參考。

理論

若考慮系統為一球形帶電非導體膠體粒子其半徑為 a 在一電價比為 $z_1:z_2$ 的電解質溶液中, z_1, z_2 分別表示為陽離子和陰離子的電價數。為了表示溶液的電

中性故陽陰離子之濃度比為 $n_{20}=n_{10}/\alpha$ ， α 為離子價數比 (z_2/z_1)。而此一膠體粒子和平板之距離為 h ，如圖 2-1 所示。在此一系統中我們採用雙球座標 (η, ξ, ϕ) 來求解主控方程式，其定義範圍為 $0 \leq \eta \leq \eta_0$ ， $0 \leq \xi \leq \pi$ ， $0 \leq \phi \leq 2\pi$ (20)。其中 $\eta=\eta_0$ 表示為膠體粒子表面 (η_0 的定義為 $\cos^{-1}(h/a)$)， $\eta=0$ 表示為平板而 $\xi=0, \pi$ 代表對稱軸。其和極座標的關係為

$$z = c \frac{\sinh \eta}{\cosh \eta - \cos \xi} \quad y = c \frac{\sin \xi}{\cosh \eta - \cos \xi}$$

其中 c 為焦距。在 z 方向有一外加電場 E 使得此膠體粒子以一速度 U 運動。

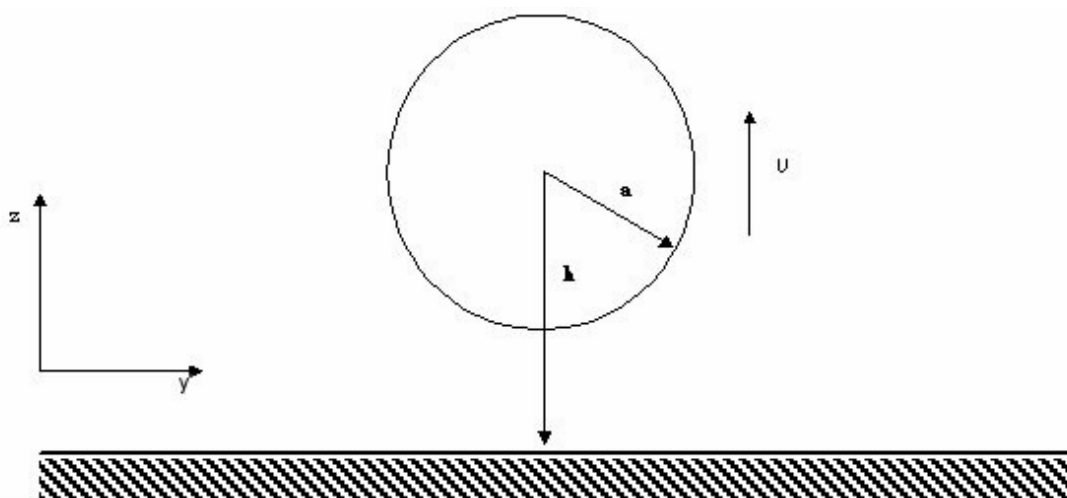


Fig.1 Geometric configuration of the system in this study

此外此一系統必須滿足以下的假設：

- (1) 此一溶液為不可壓縮牛頓流體。
- (2) 流體的物性如黏度、介電常數為固定值。
- (3) 整個系統已達到了擬穩態(quasi-steady state)的狀態，故可忽略方程式中的時間項。
- (4) 其粒子移動緩慢故可忽略對流項。

主控方程式

計算膠體粒子受外加電場所產生的電泳運動須考慮電場、流場及電解質濃度場其隨位置的變化和相互影響。故需電位方程式，流場方程式以及離子守恆式等非線性耦合之電動方程組(Electrokinetic Equations)。其內容詳述如下：

(i) 電位方程式

因流動緩慢時間項可以忽略，故電位方程式可以用 Poisson 方程式來表示

$$\nabla^2 \phi = -\frac{\rho}{\varepsilon} = -\sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_j}{\varepsilon} \quad [2]$$

其中 ρ 、 ε 分別為空間電荷密度(space charge density)及介電常數(permittivity)，而 z_j 為電解質之物種 j 之電荷數、 e 為單一電子帶電量、 n_j 為電解質之物種 j 之濃度。

(ii) 流場方程式

在緩流的假設之下流場可由 Navier-Stokes Equation 表示，且此一流體須滿足不可壓縮之牛頓流體，故可表示如下

$$\nabla \cdot \mathbf{v} = 0 \quad [3]$$

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p - \rho \nabla \phi = 0 \quad [4]$$

其中 p 和 η 分別表示流體之壓力和流體之黏度，而 ρ 之定義和式[2]相同

(iii) 離子守恆方程式

在擬穩態的情況下，離子的守恆式可以下式表示

$$\nabla \cdot \mathbf{J}_j = 0 \quad [5]$$

其中 \mathbf{J}_j 為物種 j 之密度通量，可表示成

$$\mathbf{J}_j = -D_j \left[\nabla n_j + \frac{z_j e n_j}{k_B T} \nabla \phi \right] + n_j \mathbf{v} \quad [6]$$

等號右邊第一項表示為擴散(diffusion)通量的貢獻、第二項表示為傳導(migration)通量貢獻，而第三項表示為對流(convection)通量的貢獻。合併上述兩方程式，即可得 j 物種的濃度守恆方程式為

$$\nabla \cdot \left[D_j \left[\nabla n_j + \frac{z_j e n_j}{k_B T} \nabla \phi \right] - n_j \mathbf{v} \right] = 0 \quad j=1,2 \quad [7]$$

其中 D_j 是物種 j 的擴散係數(Diffusion coefficient)。 k_B 為 Boltzmann 常數， T 為絕對溫度。

在本研究中，我們可以將系統的電位 ϕ 視為兩分量的線性相加(13)，分別是沒有外加電場影響時的平衡電位 ϕ_1 以及由外加電場所造成的電位 ϕ_2 ，即 $\phi = \phi_1 + \phi_2$ 。綜合以上之敘述我們知道系統為一二維軸對稱系統，和時間無關。而系統待求解之變數有平衡電位(ϕ_1)、外加電位(ϕ_2)、系統速度(v)、系統壓力(p)和電解質濃度(n_j)，直接求解這些變數有一定困難度。故為了簡化求解之複雜度及快速得到合理之解，我們探討不同情形下的電泳運動時，系根據以上之主控方程式做不同的簡化和推導而得。

我們考慮當外加電場相較於膠體粒子本身可視為一擾動項，以及粒子表面電

位不高。不考慮極化效應對濃度分佈的影響，故濃度分佈滿足平下式：

$$n_j = n_{j0} \exp\left(-\frac{z_j e \phi_1}{k_B T}\right) \quad [8]$$

因假設膠體粒子表面電位相當的低，則上式可用級數展開而線性化成下式

$$n_j = n_{j0} \left(1 - \frac{z_j e \phi_1}{k_B T}\right) \quad [9]$$

將上式代入[2]則變成

$$\nabla^2 \phi = -\sum_{j=1}^2 \frac{z_j e n_{j0}}{\epsilon} \left(1 - \frac{z_j e \phi_1}{k_B T}\right) \quad [10]$$

膠體粒子表面為低電位時，上述[10]式為系統電位方程式。在先前我們有提到可以將系統電位分成平衡電位和外加電位，即 $\phi = \phi_1 + \phi_2$ (13)。若將此式取 Laplace 則

$$\nabla^2 \phi = \nabla^2 \phi_1 + \nabla^2 \phi_2 \quad [11]$$

改寫上式

$$\nabla^2 \phi_2 = \nabla^2 \phi - \nabla^2 \phi_1 = 0 \quad [12]$$

上式即是外加擾動電位方程式。

若令 $\phi_j^* = \phi_j / (k_B T / z_j e)$ ， $n_j^* = n_j / n_{j0}$ ，將[11]及[12]式無因次化之，則平衡電位方程式 ϕ_1 變成

$$\nabla^2 \phi_1^* = (\kappa a)^2 \phi_1^* \quad [13]$$

其中 inverse Debye length κ 和運算子 ∇^2 分別表示如下

$$\kappa = \left[\sum_{j=1}^2 n_{j0} (e z_j)^2 / \epsilon k_B T \right]^{1/2} \quad [14]$$

$$\nabla^2 = \frac{x^2}{c^{*2}} \left[\frac{\partial^2}{\partial \eta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \xi^2} \right] \quad [15]$$

$$c^* = c/a \quad x = \cosh \eta - \cos \xi$$

而擾動電位方程式 ϕ_2 則可寫成

$$\nabla^2 \phi_2^* = \nabla^2 \phi^* - \nabla^2 \phi_1^* = 0 \quad [16]$$

其中運算子之定義同平衡電位方程式

若將[3]式 take curl 及合併[4]式，之後代入流線函數表示式則流場方程式可以改寫成下式

$$\mu \frac{\mathbf{i}_\varphi}{\omega} \nabla^4 \psi - \nabla \times (\rho \nabla \phi) = 0 \quad [17]$$

若令 $\psi^* = \psi / [(kT/z_1 e)^2 \epsilon a / \mu]$ ，則可得無因次化流線方程式為

$$\nabla^4 \psi^* = -(\kappa a)^2 \left(\frac{x}{c^*} \right)^2 \left(\frac{\partial \phi_1^*}{\partial \xi} \frac{\partial \phi_2^*}{\partial \eta} - \frac{\partial \phi_1^*}{\partial \eta} \frac{\partial \phi_2^*}{\partial \xi} \right) \quad [18]$$

邊界條件

求解電泳運動除了主控方程式[13]、[16]及[18]式外，在不同的系統下需要有其相關之邊界條件。描述如下：

對於平衡電位 ϕ_1 而言，我們假定若假定膠體球面上電位為均勻分佈，則膠體粒子表面電位為一固定表面電位。以數學表示再加以無因次化即為[19]式。在無窮遠處我們假設平衡電位為零，而我們考慮平板為不帶電故其邊界條件可寫成[20]式，而式[21]表示軸對稱邊界條件。

$$\phi_1^* = 1 \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad [19]$$

$$\phi_1^* = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } \xi = \pi \text{ or } \eta = 0 \quad [20]$$

$$\frac{\partial \phi_1^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ or } \xi = \pi \quad [21]$$

對於擾動電位 ϕ_2 而言，我們假設膠體粒子的表面傳導可以忽略。且一般而言膠體粒子的介電常數通常小於流體，故可以假定膠體粒子為一非導體粒子。所以電場效應不可穿透，故膠體粒表面上之邊界條件就可以寫成[22]式。此外我們從無窮遠處沿著 z 軸外加了一擾動電場，故其邊界條件為[23]式所示。而式[24]表示軸對稱邊界條件。

$$\frac{\partial \phi_2^*}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad [22]$$

$$\frac{\partial \phi_2^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ or } \xi = \pi \quad [23]$$

$$\phi_2^* = -\mathbf{E}_z^* \cdot \mathbf{r}^* \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } \xi = 0 \text{ or } \eta = 0 \quad [24]$$

其中 \mathbf{E}_z^* 為外加於 z 方向之電場， \mathbf{r} 為方向向量定義為 $r^* \cdot \mathbf{i}_r$ 而 r 在雙球座標為

$$r^* = c^* \left(\frac{\cosh \eta + \cos \xi}{x} \right)^{1/2} \quad [25]$$

對於流場方程式之邊界條件而言，我們考慮一個膠體粒子垂直於一平板以一

速度 U 運動。根據 Happel(20) 書中指出，在一軸對稱的運動中粒子的表面之邊界條件有二種型式(kinematical 及 dynamical)：

$$(\mathbf{v} - \mathbf{U}) \cdot \mathbf{n} = 0 \quad \text{kinematical condition} \quad [26]$$

$$(\mathbf{v} - \mathbf{U}) \cdot \mathbf{s} = 0 \quad \text{dynamical condition} \quad [27]$$

若將上二式轉成流線函數，並無因此化之則可轉變成以下表示式：

$$\psi^* = \frac{-1}{2} \omega^{*2} U^* \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} = \frac{c^{*2}}{x^3} \sin \xi \sinh \eta U^* \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad [28]$$

而無遠處溶液以及平板都靜止不動，因可表示成

$$\psi^* = 0 \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta = 0 \quad [29]$$

$$\frac{\psi^*}{r^{*2}} \rightarrow 0 \quad \text{at } \eta = 0 \text{ and } \xi = 0 [30]$$

軸對稱邊界條件可表示成

$$\psi^* = 0 \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ or } \xi = \pi [31]$$

其中 $\omega^* = c^* \sin \xi / x$ 而 $U^* = U / (kT / ez_1)^2 \varepsilon / \mu a$

Mobility 的計算

因 mobility 之計算為計算施於膠體粒子上之作用力為零，而施於膠體上之力可以分成電力 F_{Ez} 和流力 F_{Dz} 其表示如下

$$F_{Ez} = 2\pi \int_0^\pi \sigma (-\nabla \phi) \delta s \quad [32]$$

$$F_{Dz} = \mu \pi \int_0^\pi \omega^3 \frac{\partial}{\partial n} \frac{E^2 \psi}{\omega^2} \delta s - \pi \int_0^\pi \omega^2 \rho \frac{\partial \phi}{\partial s} \delta s \quad [33]$$

其中 σ 為表面電荷密度，定義為 $\varepsilon (-\nabla \phi) \cdot \mathbf{n}$

根據 O'Brien and White(13)之理論，因為主控方程式[13]、[16]及[18]式皆為線性方程式，故可以將其分成兩子問題。第一個子問題為粒子在無外加電場下以一定速度運動，第二個子問題為粒子不動在有一外加電場下(13)。即是在第一個問題時其外加電位和流場之邊界條件為

$$\frac{\partial \phi_2^*}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta = \eta_0 \quad [34]$$

$$\frac{\partial \phi_2^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi = 0 \text{ or } \xi = \pi \quad [35]$$

$$\phi_2^* = 0 \quad \text{at } \eta=0 \text{ and } \xi=0 \text{ or } \eta=0 \text{ [36]}$$

$$\psi^* = \frac{-1}{2} \omega^{*2} U^* \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} = \frac{c^{*2}}{x^3} \sin^2 \xi \sinh \eta U^* \quad \text{at } \eta=\eta_0 \quad [37]$$

$$\psi^* = 0 \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta=0 \quad [38]$$

$$\frac{\psi^*}{r^{*2}} \rightarrow 0 \quad \text{at } \eta=0 \text{ and } \xi=0 \quad [39]$$

$$\psi^* = 0 \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi=0 \text{ or } \xi=\pi \quad [40]$$

在第二個問題時其外加電位和流場之邊界條件為

$$\frac{\partial \phi_2^*}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta=\eta_0 \quad [41]$$

$$\frac{\partial \phi_2^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi=0 \text{ and } \xi=\pi \quad [42]$$

$$\phi_2^* = -\mathbf{E}_z^* \cdot \mathbf{r}^* \quad \text{at } \eta=0 \text{ and } \xi=0 \text{ or } \eta=0 \quad [43]$$

$$\psi^* = 0 \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \eta} = 0 \quad \text{at } \eta=0 \text{ or } \eta=\eta_0 \quad [44]$$

$$\frac{\psi^*}{r^{*2}} \rightarrow 0 \quad \text{at } \eta=0 \text{ and } \xi=0 \quad [45]$$

$$\psi^* = 0 \quad \frac{\partial \psi^*}{\partial \xi} = 0 \quad \text{at } \xi=0 \text{ or } \xi=\pi \quad [46]$$

我們分別求解此二子問題，並將其分別帶入力積分。在第一個問題所得之總力若稱之為 f_1 ，其值和速度成正比可記成 $f_1 = \chi U^*$ ，在第二個問題所得之總力稱之為 f_2 ，其值和外加電場成正比可記成 $f_2 = \beta E^*$ ，根據此兩子問題所得之力總和為零 $f_1 + f_2 = 0$ ，則可得膠體粒子的 mobility 為

$$U^*/E^* = -\beta/\chi \quad [47]$$

結果與討論

先前我們有提到，求解粒子的電泳速度需須先求解數條主控方程式。首先是平衡電位方程式，再來是其它的外加擾動方程式。當外加擾動相對於平衡電位較小時，我們可以線性化方程式。由於方程式的線性再加上其邊界條件也是線性，則此時的問題具有加成性。因此我們可以將平衡電位以外的方程式在數學上分成

兩個子問題，分別是問題一：在無外加電場下粒子以一速度 U 運動。其二：在一外加電場 E 下粒子不動。了解問題的求解方法之後，則以下就分別敘平衡電位(即變數 ϕ_1)、外加電場電位(即變數 ϕ_2)、以及流線函數(即變數 ψ)在不同電雙層厚度下的變化。

I. 平衡電位

平衡電位方程式為一獨立之微分方程式，它和其它變數無關。其一變數所描述的是當無外加擾動時粒子本身所帶電位所產生的電位分佈，圖 2(a)(b)分別是在 $ka=0.01$ 以及 $ka=3.98$ 時之平衡電位分佈。在圖 2(b)中我們可以看到平衡電位的分佈為一對稱的同心圓向外擴張，而在圖 2(a)中平衡電位的分佈則失去其對稱性。由圖中很明顯地可以看出，平衡電位梯度隨著電雙層厚度變薄而上升。由於 ka 的定義為無因次化電雙層厚度的倒數，故在 ka 很小的時候，即電雙層厚度較厚。若其厚度大於粒子表面距平板的距離時，則電雙層形狀會受到平板的擠壓而變形，故平衡電位的分佈也隨之變形。若其厚度小於粒子表面距平板的距離時，電雙層形狀則較不受平板之影響，故平衡電位也較對稱。而對於不同的表面電位的變化，在第二章中我們將表面電位的改變定義在 ϕ_r 這一變數上。因此表面電位電若上昇，而其 ϕ_1 並不會有所變化，而將 ϕ_r 乘上 ϕ_1 就是真正平衡電位的分佈。

II. 流場

圖 3 是當無因次化表面電位 $\phi_r=1.0$ 時問題一之流場分佈(ψ_1)，(a)和(b)分別是 $ka=0.01$ 及 $ka=3.98$ 時的情形。首先我們先看流場分佈的行為，在問題一中，我們令膠體粒子以一速度 U 向上運動。因粒子的運動而帶動流體向上運動，而在粒子左右的流體因而流入，故在粒子周圍形成一順時鐘旋轉的渦流。再來比較不同電位及電雙層厚度下流場的變化，由圖中可以看到流場在定性上並不會改變，而定量上在表面電位小時也無太大的變化。

圖 4 則是在無因次化表面電位 $\phi_r=1.0$ 時問題二之流場分佈(ψ_2)，(a)和(b)分別是 $ka=0.01$ 及 $ka=3.98$ 時的情形。同樣我們先看流場分佈的行為，由於問題二中粒子是靜止不動的，而流體的流動是由於電位差及濃度差所造成的運動。其流動行為為由上方向下運動，在碰到平板之後向左右流動。再來我們可以看到表面電位及電雙層厚度的改變對於流動有所影響，由其以電雙層厚度的改變影響更大。主要原因應是電雙層變薄及表面電位上升，且會使得電位差上升，由其是電雙層的變薄。由於電位差變大導致電力也上升，因而流動也變化。

III. 外加電位

在問題一中雖沒有外加電場，但除非粒子的表面電位很低，否則粒子本身的電位分佈仍會和平衡電位有所差距。而此一差距的電位稱之為外加電位。圖 5

為問題一時之外加電位分佈圖。我們知道外加電位在沒有外加電位下主要受到極化電位的影響，又極化電位受流體流動的影響，故也可以說外加電位在此受到流體流動的影響。再我們探討表面電位及電雙層厚度的變化對於外加電位的影響，由於表面電位直接影響到平衡濃度，又外加電位和平衡濃度成線性正比，故可以看到增加表面電位會增加外加電位的。而外加電位和電雙層厚度的倒數二次方 $(\kappa a)^2$ 成一比例關係，故減少電雙層的厚度亦會增加外加電位之值。

IV. 電泳動度

有了電場與流場的分佈以後，我們嘗試計算膠體粒子的電泳動度。圖 6 為電泳動度對 κa 在的 $\eta_0=2.0$ 下做圖的初步結果。圖 6 中我們可以發現在電雙層厚度大過一定的程度時 (κa 小於一定值)，電泳動度會有反轉的現象。這個發現在定性上與球形粒子所得之結果一致，其造成的原因也可套用類似的方式說明。因為電雙層厚度大過一定程度以後將會受到平板的邊界所擠壓而變形，造成電雙層內電廠的變化，所以導致了電泳動度反轉的現象。

結論與後續工作

根據先前的結果討論之後，我們可以做出以下的推論。當粒子表面為固定表面電位的時候，若 κa 值較小即電雙層相當的厚。此時的電雙層受平板的阻力相當的大，故其電泳速度取決於粒子相對於平板的距離。

接下來的後續工作，預期完成以下幾點

1. 比較粒子與平板間距離對電泳動度的影響以及表面電位對電泳動度的影響。
2. 將所得的結果與球形粒子對應於平板的電泳行為互相比較。
3. 預期在七月以前完成上述工作並進入下一年度的工作項目。

Reference

1. Hunter, R.J., “*Foundations of Colloid Science.*”, Vols. I and II, Clarendon Press, Oxford, 1989.
2. Masliyah, J. H., “*Electrokinetic Transport Phenomena*”, Edmonton, Alta. : Alberta Oil Sands Technology and Research Authority, c1994.
3. Hunter, R. J., “*Zeta Potential in Colloid Science : principles and applications*”, London ; New York : Academic Press, 1981.

4. Van de Ven, Theo G. M., "*Colloidal Hydrodynamics*", London ; San Diego : Academic Press, c1989.
5. Dukhin, S.S., and Derjaguin, B.V., "*Surface and Colloid Science.*" Vol.7, Wiley, New York, 1974.
6. Russel, W. B., "*The Dynamic of Colloidal Systems.*", Madison, Wis. : University of Wisconsin Press, (1987).
7. Von Smoluchowski, M., *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1918).
8. Huckel, E., *Phys. Z.* **25**, 204 (1924).
9. Henry, D.C., *Proc. R. Soc. London Ser. A* **133**, 106 (1931).
10. Overbeek, J. Th. G., *Adv. Colloid Sci.* **3**, 97 (1950).
11. Booth, F., *Proc. R. Soc. London Ser. A* **203** 514 (1950).
12. Wiersema, P.H., Loeb, A.L., and Overbeek, J.Th.G., *J. Coll. interface Sci.*, **22**, 78 (1966)
13. O'Brien, R.W., and White, L.R., *J. Chem. Soc. Faraday II.*, **74**, 1607(1978).
14. O'Brien, R.W., and Hunter, R.J., *Can. J. Chem.* **59**, 1878 (1981).
15. Ohshima, H., Healy, T.W., and White, L.R., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **79**, 1613 (1983).
16. Ohshima, H., *Adv. Colloid Interface Sci.* **62**, 189 (1995).
17. Morrison, F.A. and Stukel, J.J., *J. Colloid Interface Sci.* **33**, 88 (1969).
18. Keh, H.J. and Lien, L.C., *J. Chin. Inst. Chem. Engrs.* **20**, 283 (1989).
19. Keh, H.J. and Anderson, J.L., *J. Fluid Mech.* **153**, 417 (1985).
20. Happel, J. and Brenner, H. "*Low-Reynolds Number Hydrodynamics.*" Martinus Nijhoff. (1983).

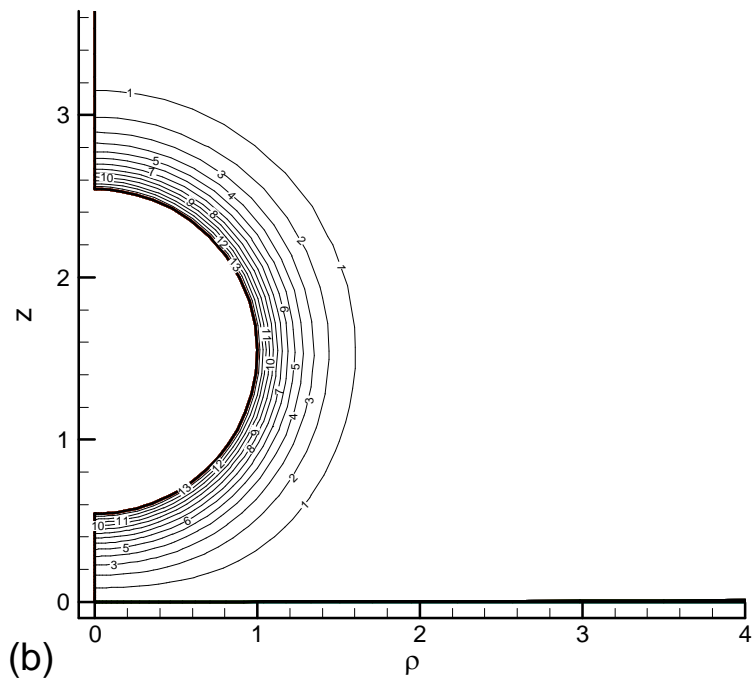
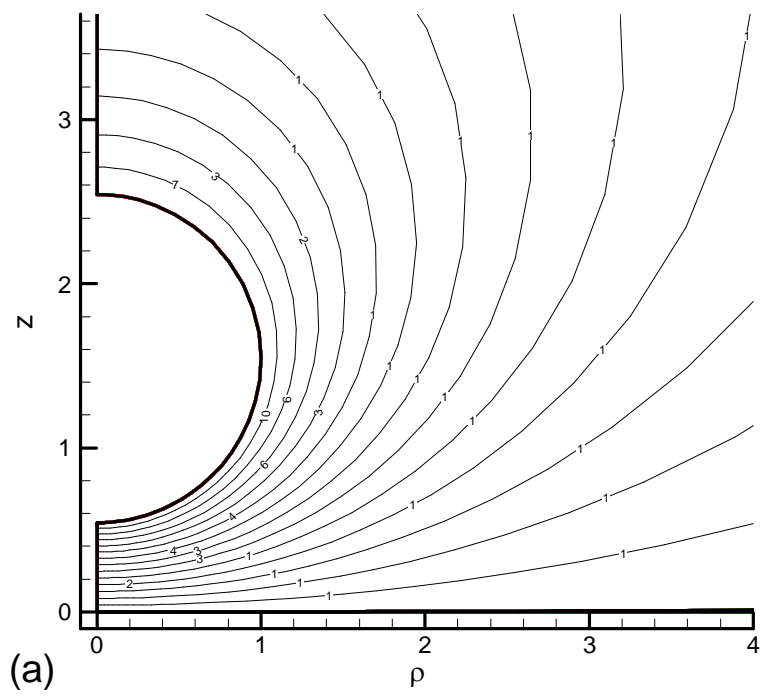


Fig. 2 The equilibrium potential(ϕ_1^*) for $\eta_0 = 1.0$ (a) $\kappa a = 0.01$ (b) $\kappa a = 3.98$

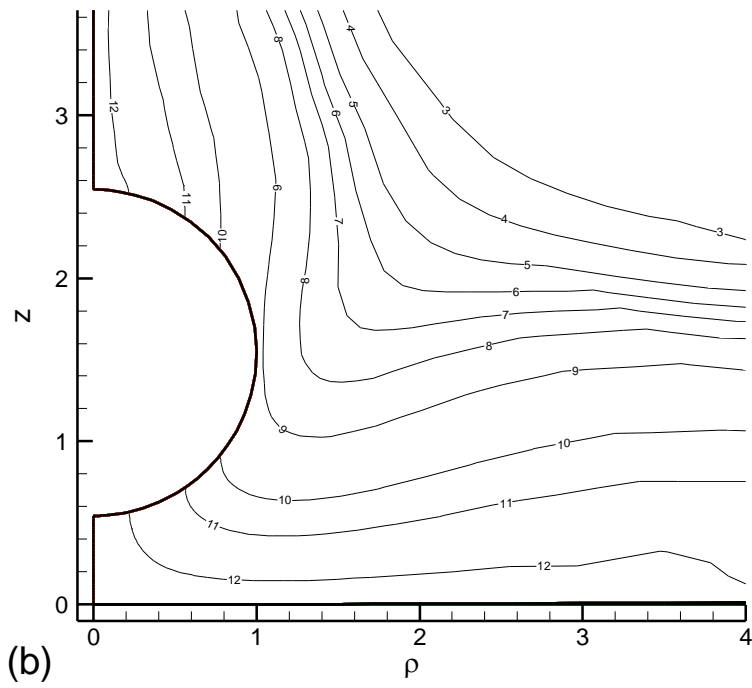
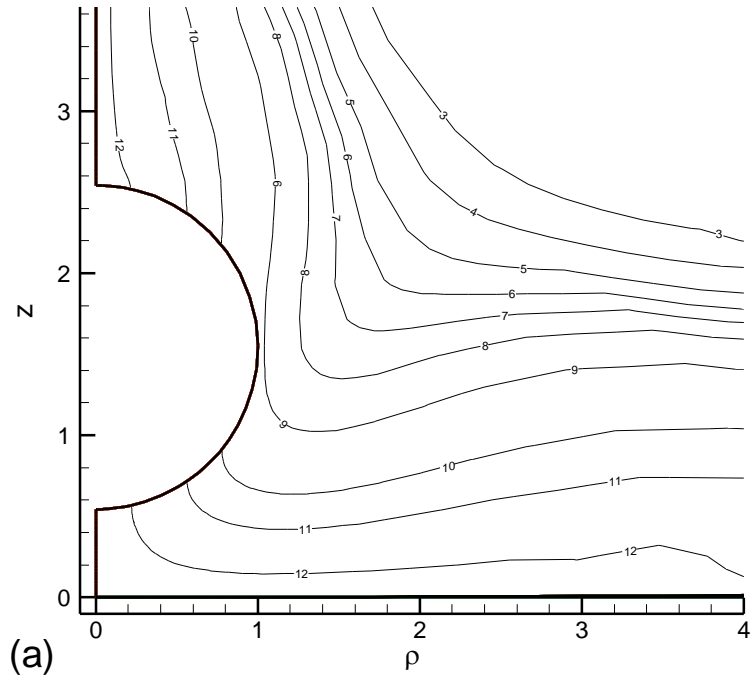
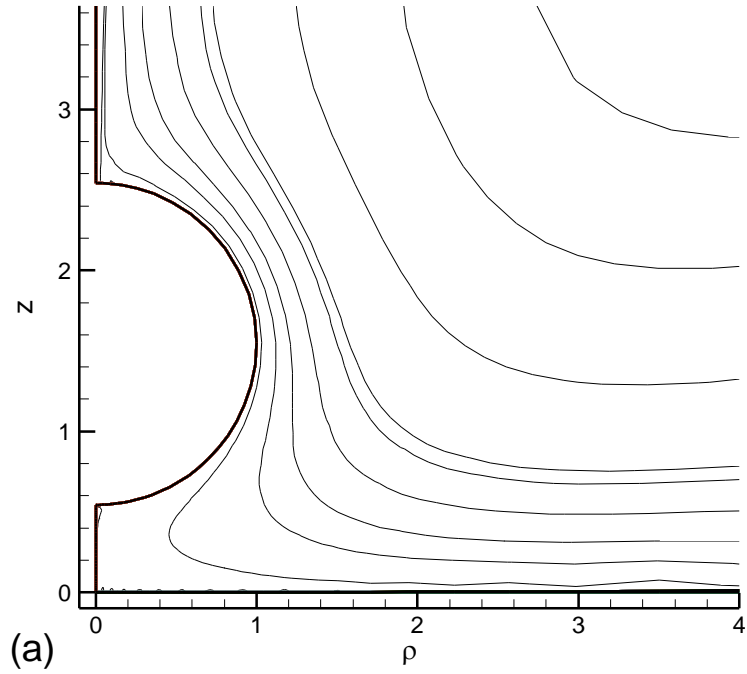
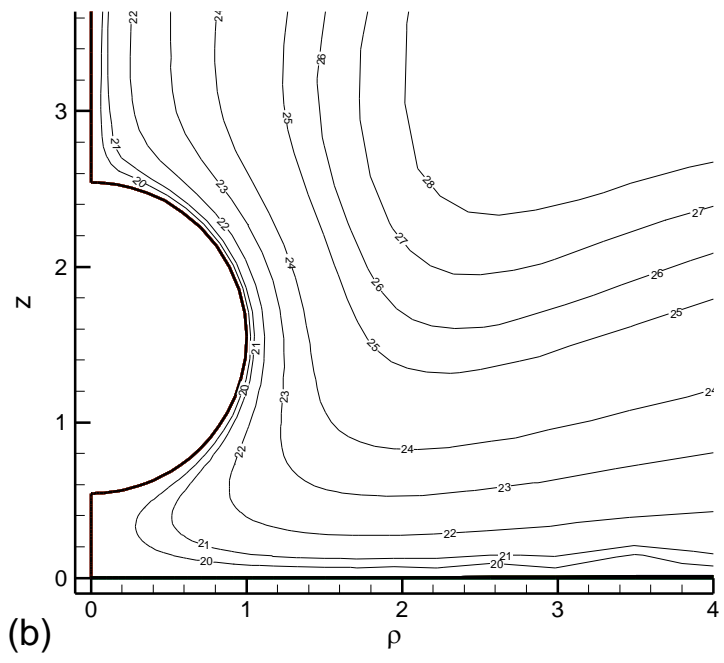


Fig. 3 The stream function profile in problem1 for the case $\eta_0 = 1.0$ (a) $\kappa a = 0.01$
 (b) $\kappa a = 3.98$



(a)



(b)

Fig. 4 The stream function profile in problem2 for the case $\eta_0 = 1.0$ (a) $\kappa a = 0.01$
 (b) $\kappa a = 3.98$

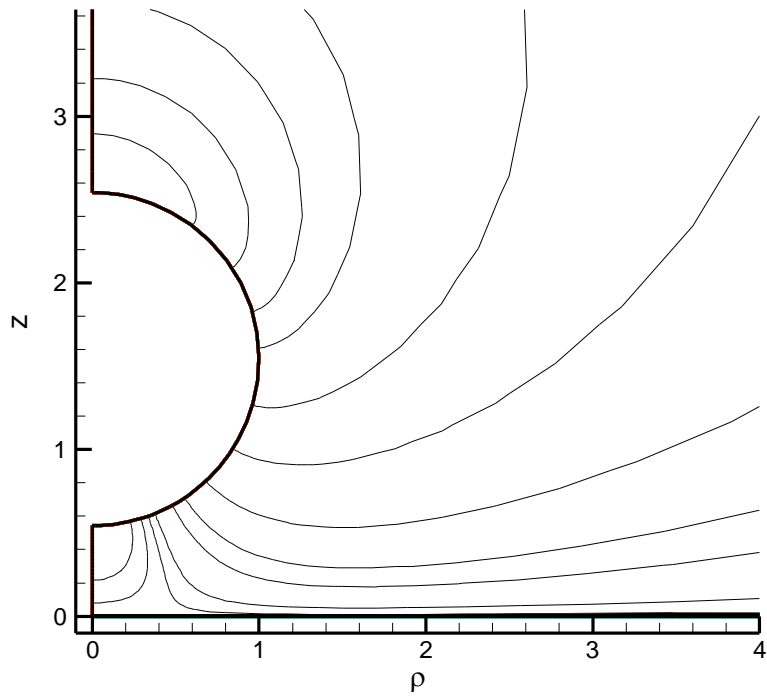


Fig. 5 The potential function related to applied electric field (ϕ_2^*) in problem for the case $\eta_0 = 1.0$, $\kappa a = 3.98$

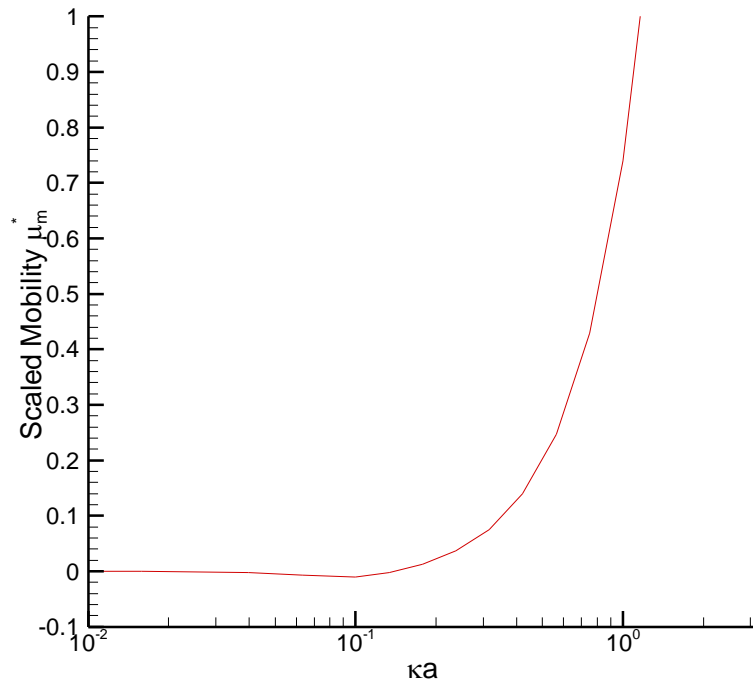


Fig. 6 Scaled Mobility as a function of κa at $\phi_r = 1.0$ and $\eta_0 = 0$

